

多孔硅在液体中的两种电致发光光谱^{*}

廖良生[†] 袁泽亮 刘小兵¹⁾ 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 李政道物理学综合实验室, 上海 200433)

1)(长沙电力学院物理系, 长沙 410077)

(1996 年 7 月 3 日收到; 1996 年 9 月 19 日收到修改稿)

p-型硅片上制作的多孔硅在含有强氧化剂的酸液中处于正向偏压时, 可先后产生两种不同的电致发光光谱. 一种是红光发射, 所需的工作电压极小. 随着通电时间增加, 红光峰位发生蓝移. 这种发光可能与量子尺寸效应有关. 另一种是红光猝灭之后出现的白光发射, 所需的工作电压很高. 由于在酸液中红光猝灭之后, 多孔层中形成了一连续的 SiO_2 薄层, 因此在高电场作用下, 热电子注入该薄氧化层, 从而导致白光发射.

PACC: 7860F; 7840; 8245

1 引 言

多孔硅光致发光(PL)特性的发现^[1], 引起了人们的极大兴趣. 到目前为止, 人们已对多孔硅进行了广泛的研究. 多孔硅研究的主要目的之一是在硅材料上制作有源发光器件. 因此, 人们不仅研究了多孔硅的 PL 特性, 还研究了多孔硅的电致发光(EL)特性^[2-5]. 在对多孔硅的 EL 研究中, 发现固态电极的多孔硅发光效率很低(低于 0.0001%), 而以强氧化剂作为液态电极时, 发光效率就明显提高(约为 0.1%)^[6]. 因此人们希望通过对多孔硅在液体中的 EL 研究来进一步认识发光机理, 从而设法找到提高多孔硅固态发光二极管发光效率的有效途径.

Canham 小组^[6]以及其他小组^[2, 7-9]分别研究了多孔硅在含有氧化剂(例如, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Ce^{4+} , NO_3^- , Cl^- , CO_2^- 等)的酸液中的 EL, 观察到了峰值在 650—800 nm 范围内的红光发射. Canham 等^[2, 6]认为这一红光发射与多孔硅的量子尺寸效应有关, Searson 等^[7]认为与表面成分有关; Meulenkamp 等^[8]则认为可能与硅氧烯的发光有关. 由此可见, 人们对电致发光机理的认识还存在很大的差异. 另外, 在多孔硅 PL 的研究中, 发现存在两种发光机制不同的光谱^[10, 11]. 至于 EL 中是否也存在两种发光机制不同的光谱, 尚不清楚. 因此, 无论对 EL 的发光机理还是对发光现象, 都有必要进行深入探讨.

我们在实验中, 观察到了发光机制不同的两种 EL. 一种是与量子尺寸效应可能有关的红色发光, 其峰位可随通电时间的增加而蓝移; 另一种是红光猝灭之后产生的与 SiO_2 有关的白色发光, 它有一个很宽的发光谱带. 本文将报道这一实验结果并讨论其可能的发

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 李政道物理学综合实验室正大基金特邀研究员.

光机理.

2 实 验

采用直径为 5 cm 的 p-型<100>单晶 Si 片作为衬底材料,其电阻率为 5—8.5 $\Omega\cdot\text{cm}$,背面蒸上一层 Al 作为电极.衬底材料装在盛有 $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ 腐蚀液的反应槽中,正面与液体接触.以硅片作为阳极,铂丝作为阴极,进行电化学腐蚀.阳极电流密度为 10 mA/cm^2 ,腐蚀时间为 20 min.电化学腐蚀时,在距硅片上方约 40 cm 处,用功率为 50 W 的卤钨灯进行直接照射.经腐蚀后的硅片,用去离子水清洗干净,取出用 N_2 吹干,然后切成小片,分别在 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl , 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SnCl_4 和 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中,以硅片接正极作为正向偏置,在电流密度约为 5 mA/cm^2 的情况下观察 EL 现象.

采用 PC1000 型计算机内插式光谱仪(Ocean Optics. Inc.)对样品进行了 EL 谱的测量,并采用 Nicolet FT-IR 5D 型红外吸收光谱仪对样品进行了傅里叶红外(FTIR)吸收光谱的测量.

3 结 果

样品在 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 中处于正向偏置条件下的电致发光积分强度随时间的变化关系如图 1 所示.当 $I=5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($V_+ \approx 1.4 \text{ V}$) 时,通电时间 $t=1 \text{ min}$ 后,样品逐渐产生红色发光.在室内光线下,肉眼可以看到整个样品表面发出十分均匀明亮的红光;当 $t=3 \text{ min}$ 时,发光强度达到最大. $t=6 \text{ min}$ 时,红光猝灭.继续维持通电电流,当 $t \approx 7 \text{ min}$

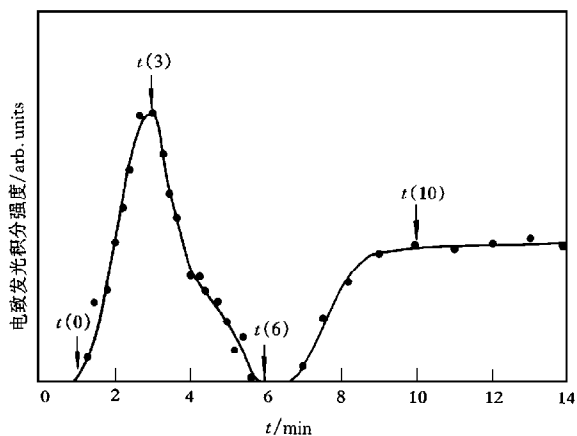


图 1 在正向偏压 ($I=5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 条件下,样品的 EL 积分强度随通电时间的变化

时,样品整个表面开始出现均匀的蓝白色发光,此时, $V_+ > 30 \text{ V}$.在保持 $I \geq 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下,白色发光可以一直持续下去(但此时 V_+ 逐渐增大).图中箭头所指的 $t(0)$,

$t(3)$, $t(6)$ 和 $t(10)$ 分别对应于 0, 3, 6 和 10 min 的通电时间。

图 2 是样品对应于不同通电时间的 EL 谱. 对应于 $t=3\text{ min}$, 谱线的发光峰位于 680 nm, 发光强度最大; 对应于 $t=10\text{ min}$, 谱线是一个极宽的发光带. 当 $t=0$ 和 $t=6\text{ min}$ 时, 观测不到发光。

实验中发现同一条件下制备的样品在不同液体中的发光有相同的变化规律. 表 1 是样品在不同液体中的发光情况. 从表中可知, p-型样品仅在正向偏置下才可以产生红光和白光发射, 且发光状况与液体的种类关系不大. 这说明只要不同液体在电化学反应的过程中均能向多孔硅提供电子, 多孔硅就有可能产生相同的 EL。

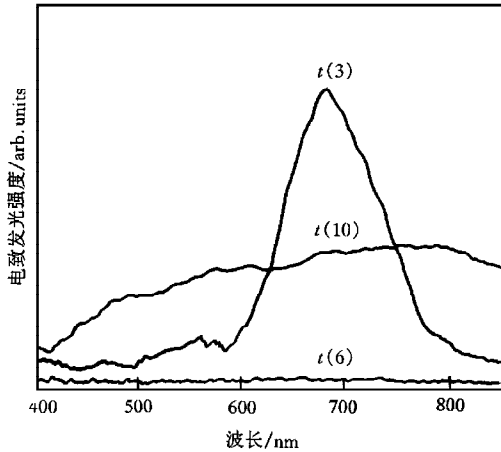


图 2 样品经过不同通电时间后的 EL 谱

表 1 多孔硅样品在几种液体中的发光情况

液体	红光		白光	
	正偏压	负偏压	正偏压	负偏压
$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$	+	-	+	-
$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{SnCl}_4$	+	-	+	-
$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	+	-	+	-

“+”表示发光;“-”表示不发光。

在发光过程中, 我们还观察到了红光峰逐渐蓝移的现象. 随着通电时间的增加, 发光颜色渐渐由深红色变至红色, 接着便快速地变至橙红色和黄色, 然后消失, 最后出现白色

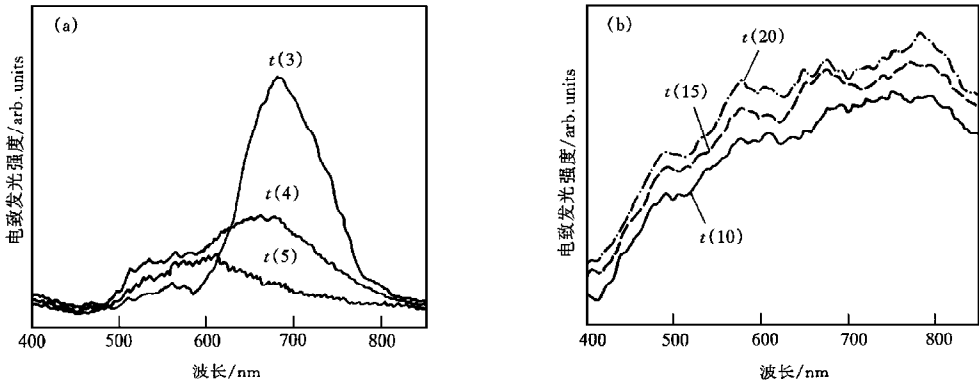


图 3 多孔硅样品 EL 的红光峰(a)和白光谱带(b)随通电时间的变化 (b)中谱线 $t(15)$ 和 $t(20)$ 的基线已经向上作了平移

发光. 图 3(a)为 t 在 3, 4 和 5 min 时所测得的 EL 谱, 从中可以看到红光峰的蓝移. 然而对

于白光发射,如图 3(b)所示,发光谱带基本没有变化.

图 4 是样品在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中分别通电 0, 3, 6 和 10 min 后的 FTIR 谱. 在不同的时间内,样品中主要存在 SiH_x 键($2115, 2094, 906 \text{ cm}^{-1}$), $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键($1109, 1056 \text{ cm}^{-1}$)以及 $\text{Si}-\text{Si}$ 键(618 cm^{-1}). 随着通电时间增加,FTIR 谱中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键强度和 SiH_x 键强度有所增加. $t(0)$, $t(3)$, $t(6)$ 和 $t(10)$ 分别对应于 0, 3, 6 和 10 min 的通电时间.

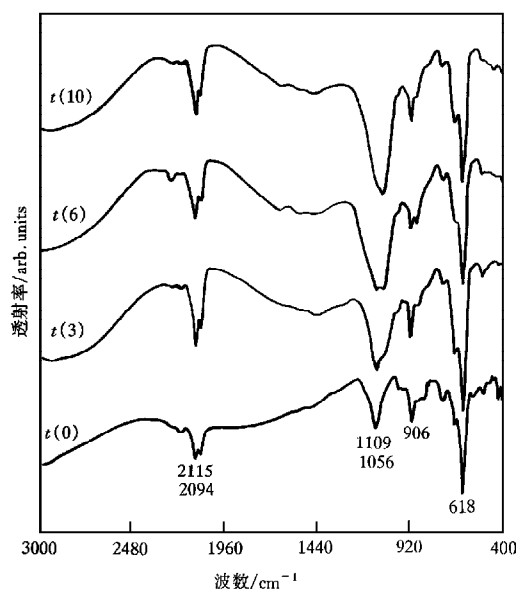
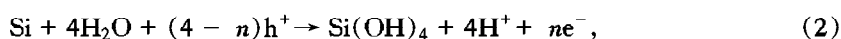
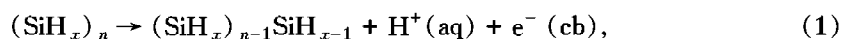


图 4 样品经过不同通电时间后的 FTIR 谱

4 讨 论

4.1 发光的变化过程

多孔硅在含有强氧化剂的酸液中的 EL 过程,是一种 Si 的钝化和氧化过程.在正向偏置的情况下,液体除了向多孔硅的导带注入电子外,还要在 Si 与多孔硅的界面以及多孔硅的孔壁上发生氧化反应形成 SiO_2 . 整个反应过程可以描述为^[7]



多孔硅在液体中开始加正向偏压时,由于液体在多孔硅底部孔隙处与硅衬底的连接有最小的电阻,因此,该界面处是电流的主要通道,也是首先形成 SiO_2 的地方.此时多孔硅并不产生 EL.随着通电时间增加,该处逐渐形成 SiO_2 层,电阻不断加大,电流通道发生改变.此后,电子便有可能向多孔硅中纳米 Si 颗粒的导带进行注入,空穴由衬底向纳米 Si

颗粒的价带注入,从而形成电流,并产生 EL.随着通电时间进一步增加,由于表面氧化钝化作用,非辐射复合中心减少,发光逐渐增强.同时由于氧化的原因,Si 颗粒尺寸变小,因此可观察到发光峰的蓝移.发光强度达到最大值后,由于硅颗粒不断被氧化掉,除了发光峰发生蓝移外,发光强度也在迅速下降,直到猝灭.当多孔硅层靠近 Si 界面处形成一连续的 SiO₂ 薄层后,电阻迅速增大.在保持电流不变的条件下,工作电压迅速增高,电压降主要落在 SiO₂ 薄层上,因而形成很高的电场,由此可导致热电子注入 SiO₂ 中,产生白色发光.随着 SiO₂ 层厚度不断增加,为了保持发光,工作电压也必须不断增加.图 1—图 3 正是描述了这一发光过程.

4.2 可能的发光机理

上述的红光发射要求工作电压低($V_{+} \approx 1.4 \text{ V}$),且发光峰可蓝移,而白光发射则要求很高的工作电压,谱带很宽,且不发生峰位移动.因此,红光发射和白光发射具有不同的发光机理.

Halimaoui 等^[2]和 Searson 等^[7]用多孔硅在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中进行 EL 研究,分别观察到了发光峰随时间增加而蓝移的现象.Halimaoui 等认为这与量子尺寸效应有关,而 Searson 等则认为这种蓝移不像是由量子尺寸效应导致能隙展宽而引起的,很可能是由于表面化学成分的变化或由于氧化导致的表面应力所产生的.在我们的实验中,为了检验表面成分对发光是否有影响,首先对图 1、图 2 和图 4 进行了比较.从图 1 和图 2 中可以看到,样品通电后经历了不发光、发红色光、发光猝灭和发白色光的过程.从图 4 中可以看到,对应于上述发光过程,Si—O—Si 键强度和 SiH_x 键强度也在发生变化.这说明样品的化学成分可能有所变化.但是,EL 谱的变化与 FTIR 谱的变化没有对应关系.假如发光与表面成分有关,那么 $t = 0 \text{ min}$ 和 $t = 6 \text{ min}$ 时对应的 FTIR 谱可能相同;假如 Si—O—Si 键(或 SiH_x 键)增多会导致红光发射,那么 $t > 6 \text{ min}$ 后,就可能不产生白色发光.所以,表面成分似乎与发光变化没有直接联系.其次,我们观察到样品在三种不同的液体中具有相同的发光过程(如表 1 所示).这一事实也可能说明,发光与表面成分的关系不大.此外,我们对红光已猝灭,并正在发白光的样品进行化学处理,即用 HF 溶液浸泡 1 min,以除去在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中形成的 SiO₂ 层.样品经过浸泡后,上表层被剥落,留下靠近 Si 衬底的极薄的多孔硅层.用去离子水清洗干净后,样品再次在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中观察是否有 EL.结果,我们先观察到了黄色的光,接着发光猝灭,之后又产生白光.虽然黄光持续时间很短,未能用光谱仪记录下来,但这一现象说明,如果发光与表面成分有关,那么第二次在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中就应该观察到红光而不是黄光.这一实验同时表明,发光峰的蓝移与氧化导致的表面应力是否存在似乎也没有直接的联系.因此,我们认为红光发射与量子尺寸效应可能有很大关系.在正偏压条件下,电子可由液体向纳米硅颗粒导带中注入,空穴可由硅衬底向硅颗粒的价带注入,从而进行辐射复合,即产生 EL.随着硅颗粒被腐蚀变小,能隙展宽,发光峰发生蓝移.

在发光过程的讨论中,我们已指出白光与 SiO₂ 有关.为了进一步验证白光发射与 SiO₂ 有关,当样品正在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中发白光时,滴入少许 HF 溶液,白光立即被猝灭.

HF 溶液的滴入,去除了在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 中已经形成的 SiO_2 层,从而说明白光的确与 SiO_2 有关.此外,未被制作成多孔硅的 p-型 Si 片在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 液体中加上正向偏压时,数分钟后在整个表面也可观察到极微弱的白光,只是其发光强度比多孔硅的要低 1—2 个数量级.

多孔硅中出现白光发射,标志着多孔硅层中靠近 Si 界面附近已经形成了连续的 SiO_2 薄层.正是这一薄层使得纳米硅颗粒的发光无法持续下去.假如在红光发射达到最大值时就可控制氧化的进一步进行,那么多孔硅高亮度的 EL 就可以持续下去.

5 结 论

p-型硅片上制作的多孔硅在含有强氧化剂的酸液中处于正向偏压时,可先后产生两种不同的电致发光光谱.一种是红光发射,所需的工作电压极小.随着通电时间增加,发光峰位发生蓝移.这种发光与量子尺寸效应可能有关.电子可由液体向纳米硅颗粒导带中注入,空穴可由硅衬底向硅颗粒的价带注入,从而产生辐射复合.另一种是红光猝灭之后出现的白光发射,所需的工作电压很高.由于在酸液中红光猝灭之后,多孔层中形成了一连续的 SiO_2 薄层,因此在高电场作用下,热电子可注入该薄氧化层,从而导致白光发射.

感谢王迅教授对本工作给予的指导.感谢范洪雷、陈华杰在工作中提供的帮助.

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),1046.
- [2] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991),304.
- [3] F. L. Zhang, P. H. Hao, G. Shi *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, **8**(1993),2015.
- [4] G. G. Qin, A. P. Li, B. R. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995),2006.
- [5] Libing Zhang, Jeffery L. Coffey, Bruce E. Gnade *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995),5936.
- [6] L. T. Canham, W. Y. Leong, M. I. J. Beale *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992),2563.
- [7] P. C. Searson, S. M. Prokes, P. J. Glembocki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993),3327.
- [8] E. A. Meulenkaamp, P. M. M. C. Bressers, J. J. Kelly, *Appl. Surf. Sci.*, **64**(1993),283.
- [9] Will H. Green, Eric J. Lee, Jeffery M. Lauerhaas *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995),1468.
- [10] S. Sinha, S. Banerjee, B. M. Arora, *Phys. Rev.*, **B49**(1994),5706.
- [11] 廖良生、鲍希茂、闵乃本等,半导体学报,**16**(1995),145.

TWO KINDS OF ELECTROLUMINESCENCE FROM POROUS SILICON IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

LIAO LIANG-SHENG YUAN ZE-LIANG LIU XIAO-BING^{a)} HOU XIAO-YUAN

(*State Key Laboratory of Surface Physics, T. D. Lee Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

a)(*Department of Physics, Changsha Electric Power University, Changsha 410077*)

(Received 3 July 1996; revised manuscript received 19 September 1996)

ABSTRACT

Two kinds of different electroluminescence from the porous silicon grown on p-type silicon wafers were observed by applying a forward bias to porous silicon in acidic aqueous system containing strong oxidizing agents (such as $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_4$, and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). One was the red emission with low applied voltage ($V_+ \approx 1.4 \text{ V}$). Its red peak shifted to shorter wavelength as the operation time increases. It is most possibly related to the quantum size effect. The other was the white emission exhibited after the red one was quenched and when high voltage was applied on ($V_+ > 30 \text{ V}$). It is resulted from the hot electron injection under high electric field to the thin and continuous SiO_2 sub-layer formed in the porous silicon after the red emission was quenched in the electrolyte.

PACC: 7860F; 7840; 8245