

新型湿法氧化对多孔硅发光强度的影响^{*}

蔡贝妮^{*}, 陈松岩, 曾明刚, 蔡加法

(厦门大学物理与机电工程学院, 厦门 361005)

摘要:在适当条件下氧化多孔硅是提高多孔硅发光强度的良好途径。首次采用含 CH_3CSNH_2 的 HF 酸水溶液作为氧化剂对初始多孔硅进行了湿法阳极氧化, 大大改善了多孔硅的发光强度, 并研究了氧化电流密度、氧化温度、氧化时间等一系列因素对氧化多孔硅光致发光强度的影响。实验发现, 在电流密度 1 mA/cm^2 , 氧化液温度 60°C , 氧化时间为 10 min 的条件下, 可以获得最强光致发光; 在此最优条件下得到的氧化样品较初始样品发光增强了 18 倍。

关键词:多孔硅(PS); 湿法氧化; 光致发光(PL)

中图分类号: TN305.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2004)08-0951-04

Effect on Photoluminescence Intensity of Porous Silicon Processing by a Wet Oxidized Technology

CAI Bei-ni^{*}, CHEN Song-yan, ZENG Ming-gang, CAI Jia-fa

(Academy of Physics and Mechanical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Oxidizing porous silicon in proper condition is a good approach to improve PS photoluminescence intensity. We for the first time using electrolyte containing CH_3CSNH_2 to oxidize initial PS, which boost up photoluminescence intensity of PS greatly. We also studied oxidizing current density, oxidizing temperature, oxidizing time etc. It is testified that the best intensity of PL can be obtained when oxidizing for 10 minutes in 60°C oxidizing solution using 1 mA/cm^2 current density. In these conditions we can obtain best photoluminescence intensity which is 18 times than that of original porous silicon.

Key words: porous silicon(PS); wet oxidized; photoluminescence

1 引言

将成熟的硅基微电子技术 with 光电子技术结合, 实现光电子集成, 是现代信息技术发展的主要方向。但 Si 间接能带结构决定其发光效率低下, 成为实现硅基光电子集成的主要障碍。室温下多孔硅可见光发光现象的发现为硅基光电领域提供了广阔前景, 1996 年以 PS 为基础材料的光电集成电路的实现使这种前景更加诱人, 不仅拓展了硅在光电子学领域的应用, 更为全硅光电子单片集成提供了可能。

在多孔硅之前, 人们利用缺陷工程和能带工程改善硅发光效率, 但效果不理想。纳米多孔硅不仅有效实现了硅发光, 更是硅基发光材料中工艺最简单, 室温下发光强度最强的材料。很强的光致发光是实现

有效电致发光的前提, 人们为提高多孔硅的发光强度做了大量研究, 如用正电子照射^[1]、氮钝化^[2]、铁钝化^[3]、微波等离子体钝化^[4]、氧化钝化等。氧化钝化中用得最多的是高温热氧化, 但易使多孔硅过分氧化, 产生发光蓝移。本文采用一种新型湿法对多孔硅进行氧化, 光谱强度明显增强。

新法采用硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)和 2% HF 酸水溶液为电解质, 在不同条件下进行阳极化学氧化, 就氧化电流密度、氧化温度、氧化持续时间等几个因素对氧化多孔硅光致发光强度的影响进行了实验分析。在理想参数范围内发现, 湿法氧化不仅使初始多孔硅的光谱强度明显增强, 增强幅度更是其它文献中少见的。

^{*} 收稿日期: 2004-01-12 修订日期: 2004-04-19

^{*} E-mail: caibeini@163.com

2 实验

选用的体硅是电阻率 $10 \Omega \cdot \text{cm}$,晶向 100,单面抛光的 P 型单晶硅。体硅经甲苯、丙酮、乙醇严格清洗,去离子水冲洗,然后依次用浓硫酸与王水经一定时间煮,去离子水冲洗,最后在真空中烘干。体硅背面蒸镀一层金膜形成电极。室温下将体硅放入电解槽中进行阳极腐蚀,以铂丝作阴极,电解液为 $40\% \text{HF} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1/2$ 。恒定电流 30 mA。该电流密度下载流子以热电子发射为主,制备的多孔硅以“海绵”状结构为主。经一定时间腐蚀后的样品仍置于电解槽中,用去离子水冲洗其多孔层表面 5 min,随后立即倒入含 1 mg CH_3CSNH_2 的电解溶液 ($\text{HF} / \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ mL} / 40 \text{ mL}$) 进行电化学氧化处理,氧化电流恒定,电解液保持一定温度。

PL 谱在室温下测得,所用光源为 325 nm 的 He-Cd 激光器,激光功率 25 mW,光斑直径约 2 mm。测试系统采用 FL920 瞬态荧光光谱仪,样品发出的光经单色仪分光,再经光电倍增管进行信号转换与放大,最后由计算机进行数据记录与处理。

3 实验结果

3.1 氧化电流对发光强度的影响

恒定氧化时间 (10 min) 与氧化温度 (60°C),改变氧化电流密度 (1, 3, 5, 10, 15, 20 mA) 制得一批样品,分别测光致发光,图 1 是不同电流密度制得的样品与光谱强度的比较。可见,1 mA 的氧化样品发光强度明显大于其它,充分体现了小电流氧化的优越性。图 2 是经 1 mA 小电流氧化前后多孔硅的发光谱对比图。a 为初始多孔硅光致发光谱,b 为 a 在 60°C 氧化液中经 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流氧化 10 min 后的发光谱,氧化后光谱积分强度比原始多孔硅增强了 18 倍。其原因可能由于:一方面因为氧化硅是一种多孔多缺陷结构,尤其是大电流迅速氧化形成的氧化硅存在结构缺陷多,小电流对微结构具有修复效果,修补了结构缺陷,减少了非辐射复合几率;另一方面,前面提到初始样品表面以“海绵”状结构为主,大氧化电流使“海绵”状多孔硅层表面迅速氧化,硅丝内很快空穴耗尽,量子效应的发光复合中心迅速消失,但“海绵”结构使得二氧化硅内的发光中心建立缓慢,发光效率反而下降;再者,初始样品孔率较高 ($> 80\%$),大电流容易造成 PS 层因过度氧化而剥落,导致发光猝灭。小电流强发光的机制假设需要进一步实验探索,它为获得多孔硅高效发光提供了线索。

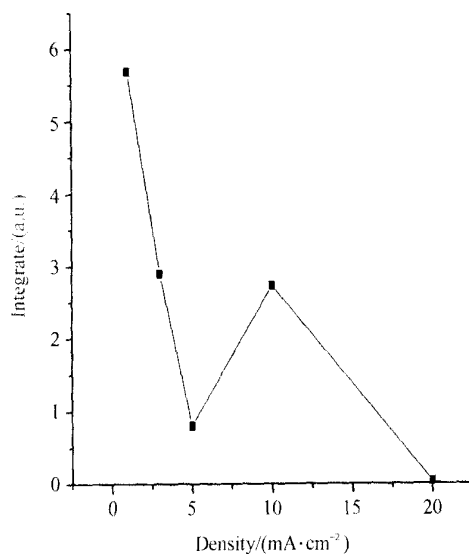


图 1 氧化电流密度与氧化 PS 光致发光强度相关性

Fig. 1 Relativity between oxidizing current density and the PL intensity of oxidized PS

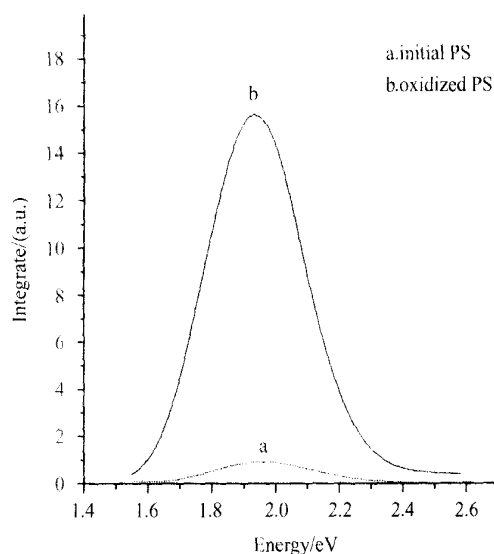


图 2 氧化 PS 与初始 PS 光致发光谱

Fig. 2 PL of oxidized PS sample and initial PS sample

3.2 氧化时间对发光强度的影响

图 3 是不同氧化时间得到的样品光谱比较。初始样品在相同条件下 (30 mA, 5 min, 室温) 获得,放入含 1 mg 硫代乙酰胺的 2% HF 电解液中,氧化液温度控制在 60°C ,并通以 1 mA 电流进行氧化。图中 a、b、c 分别代表氧化 3、5、8 min 得到多孔硅样品的发光谱。氧化 5 min 的样品较 3 min 的样品发光明显增强,但随着时间的延长,发光并不一味增强,8 min 的样品发光反而减弱,说明阳极氧化时间对发光强度也存在一个最优效应。刚开始氧化层较薄,在硅丝表面

呈少量不规则分布,硅丝量子效应增强不明显, SiO₂ 发光中心形成缓慢,而载流子穿过薄薄的氧化层到达非辐射复合中心的几率却很大;随着氧化时间增加,氧化面积扩大,氧化层增厚,一方面硅丝被氧化变细的面积增大使激子复合几率增强,同时 SiO₂ 发光中心数目增多,另一方面,正如 Vial^[5]等提出的,纳米硅粒外表面氧化层有阻挡电子与空穴隧穿到外面非辐射复合中心发生非辐射复合的作用,随着氧化层增厚氧化面积扩大,载流子穿越氧化硅层发生非辐射复合的几率大大减小,因此氧化多孔硅发光强度明显增强;随着氧化时间的进一步延长,发光强度下降,这一方面是由于初始样品本身孔隙率较高 (> 80%), 过分氧化使部分硅丝被击穿,被击穿处的量子限制效应丧失,另一方面也跟部分多孔硅层太厚从基底剥落有关。因此,氧化时间选择要适当,太长或者太短都不利于提高发光强度。

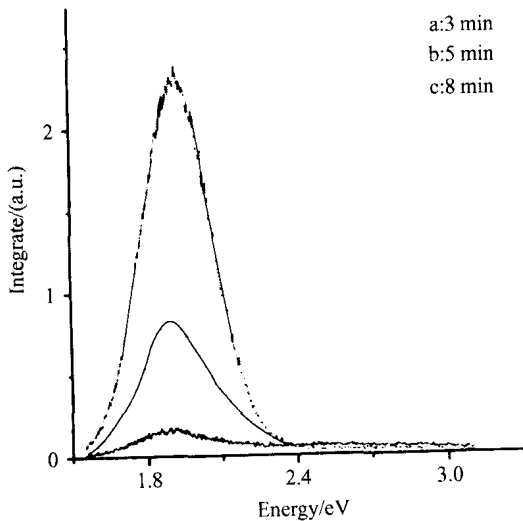


图 3 不同氧化时间的氧化样品的 PL 谱图
Fig. 3 PL of oxidized PS samples oxidized with different time

3.3 氧化温度对发光强度的影响

初始样品在相同条件下 (30 mA, 5 min, 室温) 获得,放入含 1 g 硫代乙酰胺的 2% HF 溶液中,通 1 mA 电流,氧化 10 min。氧化液温度分别控制在 50、60、70、80 。图 4 中 a、b、c、d 分别代表阳极氧化在不同温度下进行的三个样品的光致发光, initial 代表初始多孔硅样品。从图中看出,随着温度的升高,样品的发光强度先增强后减弱,尤其在 50~60 之间发光急剧增强,60~70 之间发光开始衰减,再从 70 升高到 80,发光强度几乎又回到了初始多孔硅的强度。

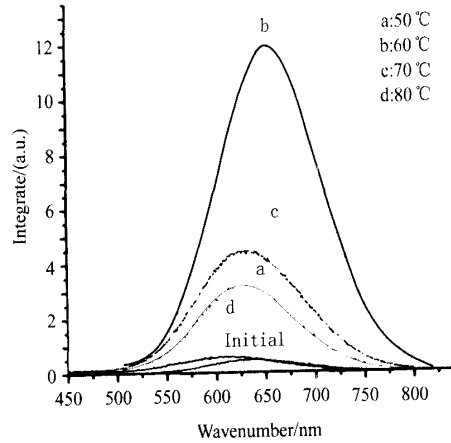


图 4 不同氧化温度的氧化样品的 PL 谱
Fig. 4 PL of PS samples oxidized in different temperature

小电流氧化时,相对电势较弱,氧化液与孔壁之间形成宽势垒,载流子以热电子发射为主,适当高的温度更有利于热电子发射;并且,适当的温度能加速孔周围电解液与其它地方电解液的分子热循环,使高浓度区及时补充硅表面低浓度区,加速反应进行,防止在孔底处形成高阻区阻碍氧化进行,因此适当高的温度能促进氧化反应。但温度太高(例如 60 以上)却不利于氧化,氧化层在高温下容易剥落,使发光中心数目减少甚至猝灭。因此温度太高或者太低都不能得到氧化多孔硅理想的光致发光,本文实验理想温度是 60 。

3.4 与其它钝化法改善发光强度的比较

图 5 为 4 组不同条件下制得氧化样品与初始多孔硅发光谱的比较,条件列于图中,初始样品谱图放大了 10 倍。其中 1 mA、10 min 样品的峰强是初始样品的 18 倍,如此强的发光是国内文献中少见的。图 6 列出了一组光致发光强度增幅的比较,1 为本文 1 mA、10 min 氧化样品相对原始多孔硅发光强度增强的倍数,2、3、4、5 为其它文献采用不同后处理方法所得的结果。其中,2 代表微波等离子体辅助 S 钝化法,该法使多孔硅发光强度增强 3.5 倍^[6];3 代表射频辉光放电法进行碳膜钝化,该法使 PS 发光强度增强 4~4.5 倍^[7,8];4 为镍钝化处理法,该法使 PS 发光强度增强 2.5 倍^[9],5 代表 Al₂O₃ 与 SiO_x 钝化法,该法使 PS 发光强度最大增强了 4 倍^[10],6 代表 S. Shih 等采用的湿法氧化钝化法,该法使 PS 发光增强 3.5 倍左右^[11]。

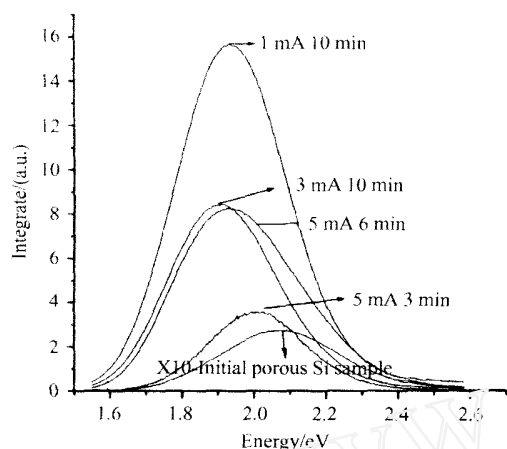


图5 不同条件制得氧化样品与初始样品发光谱

Fig.5 PL of oxidized PS samples made in different conditions and initial sample

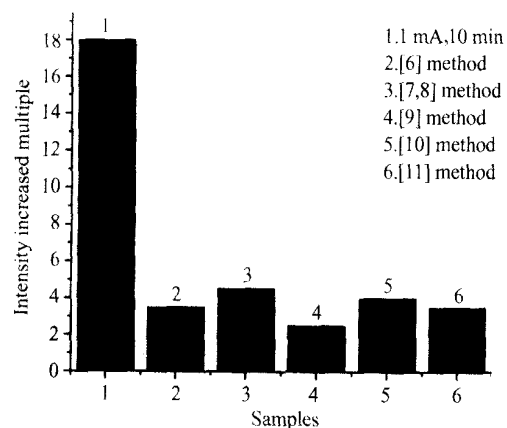


图6 不同方法发光强度增幅比较

Fig.6 Compare of PL intensity increased multiple

4 结论

本文介绍了一种新型的阳极氧化多孔硅的方法, 该法使初始多孔硅光强获得极大增强, 并进一步研究了初始样品厚度、氧化温度、氧化时间对阳极氧化多孔硅发光效果的影响, 给出了和量子限制效应与表面态模型一致的合理解释。研究表明, 小电流氧化增强发光强度, 原因可能来自于对微结构修复作用, 更多机理有待进一步研究; 氧化时间太短导致非辐射复合几率增加, 太长则容易使氧化层剥落, 因而发光中心猝灭; 氧化温度适中有利于载流子疏运, 促使电解液浓度平衡, 太高的温度反而会导致氧化层剥落。在以上确定理想参数范围内得到的氧化多孔硅样品, 光强增强最大达到 18 倍, 这是文献中不多见的。

参考文献:

- [1] Huang Y M. Photoluminescence of copper doped porous silicon[J]. Appl Phys Lett, 1996, **69**(19):2855-2857.
- [2] Li Gubo, et al. A new method to achieve the blue green light-emitting from porous silicon[J]. Acta Physica Sinica (物理学报), 1996, **45**(9):1586-1591. (in Chinese)
- [3] Li Xinjian, Zhu Deliang, Chen Qianwang, et al. Strong and nondegrading luminescent porous silicon prepared by hydrothermal etching[J]. Appl Phys Lett, 1999, **74**(3):389-391.
- [4] Liu Xiaobing, et al. A new method for post-treatment of porous silicon: sulfur passivation by microwave-plasma assistance[J]. Acta Physica Sinica (物理学报), 1997, **46**(10):2059-2065. (in Chinese)
- [5] Vial J C, Bsilesy A, Gaspard F, et al. Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon[J]. Phys Rev B, 1992, **45**(24):14171-14175.
- [6] Shi Xianghua, Liu Xiaobin. An effective method of improving stabilization of porous silicon in luminescence [J]. Journal of Changsha University of Electric Power (Natural Science) (长沙电力大学学报), 2001, **16**(2):74-76. (in Chinese)
- [7] Li Hongjian, Peng Jingcui, et al. Photoluminescence from passivation porous silicon[J]. Chinese Journal of Semiconductors (半导体杂志), 2002, **23**(1):34-37. (in Chinese)
- [8] Li Hong-jian, Zhao Churjun, et al. Influences of reation and pasivated conditions on the luminescence proerties of porous silicon[J]. Journal of Optoelectronics·Laser (光电子·激光), 2003, **14**(1):54-57. (in Chinese)
- [9] Zhou Guoyun, Gao Weidong, et al. Study on the photoluminescence spectrum of Nickel passivation treatment of porous silicon[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, **21**(4):441-442. (in Chinese)
- [10] Liu Xiaobin, Xiong Zuhong, et al. Surface passivation of porous silicon by SiO_x and Al₂O₃ films[J]. Chinese Journal of Semiconductors (半导体学报), 2000, **21**(1):38-43. (in Chinese)
- [11] Shih S, Jung K H, Yan J, et al. Rapid thermal oxidized porous Si-The superior photoluminescent Si [J]. Appl Phys Lett, 1992, **61**(8):943-945.

作者简介:

蔡贝妮 (1980 -), 女, 浙江省台州市人, 硕士, 主要研究方向是多孔硅发光研究和器件制备的探索。