

# 多孔硅制备条件对其电致发光特性的影响

杨亚军\*, 李清山, 刘宪云, 张 宁, 赵 波,

郑学刚, 石明吉, 陈 达, 王璟璟

(曲阜师范大学物理工程学院, 山东 曲阜 273165)

**摘要:** 应用蒸镀 阳极氧化法制备结构为  $\text{ITO}/\text{PS}/\text{p-Si}/\text{Al}$  的多孔硅电致发光器件, 在 7.5V 电压下实现了数小时连续电致发光. 实验表明, 多孔硅电致发光峰位会随着阳极氧化电流密度的增大、腐蚀时间的延长以及 HF 酸浓度的降低而蓝移. 欲制备工作电压较低、发光时间较长、发光效率较高的电致发光样品, 则多孔硅制备时的阳极氧化应使用较低电流密度和较短的腐蚀时间.

**关键词:** 多孔硅 (PS); 电致发光 (EL); 光致发光 (PL); 氧化铟锡 (ITO)

**中图分类号:** O646; O644

**文献标识码:** A

单晶硅是现代半导体器件集成电路和微电子学领域中最主要的材料, 但因它的禁带宽度 1.12 eV, 且为间接带隙材料, 故而限制了它在光电子器件方面的应用. 1990 年, Canham 等人<sup>[1]</sup>发现了多孔硅 (PS) 能在室温下发射相当强的可见光, 从此打破了作为间接带隙材料的硅难于实现高效率发光的禁锢, 展示了硅在光电子领域应用中的诱人前景. 从应用器件角度看, 电致发光比光致发光更受人重视. 至今已有许多不同结构的电致发光设备操作模型, 如肖特基二极管结构<sup>[2-6]</sup>、pn 异质结二极管结构<sup>[7]</sup>、PN 二极管结构<sup>[8-10]</sup>、MOS 型结构<sup>[11]</sup>, 以及阳极偏压下的液相电致发光<sup>[12]</sup>. 本文应用蒸镀 阳极氧化法制得 pn 异质结二极管结构 ( $\text{ITO}/\text{PS}/\text{p-Si}/\text{Al}$ ) 多孔硅电致发光器件, 于 7.5 V 电压下观察到了均匀明亮的电致发光现象, 其发光表面均匀分布在氧化铟锡 (ITO) 覆盖的区域. 系统研究了 PS 制备条件, 如电流密度、腐蚀时间和溶液浓度等因素对其电致发光 (EL) 谱的影响.

## 1 实 验

### 1.1 Al 膜的蒸镀

取晶向 100, 电阻率为 5~8  $\Omega \cdot \text{cm}$  的 P 型

单晶 Si 片, 依次用丙酮和乙醇超声波清洗, 氮气吹干. 用 EB-500 电子束蒸发镀膜仪向 Si 片非抛光面上蒸镀厚为 200 nm 的 Al 作为背电极, 蒸镀过程衬底温度控制在 150  $^{\circ}\text{C}$ , 镀膜结束后于  $8 \times 10^{-5}$  真空条件下 400  $^{\circ}\text{C}$  退火 30 min, 使 Al 和 Si 片之间形成良好的欧姆接触.

### 1.2 阳极氧化形成多孔硅 (PS)

应用阳极氧化法氧化上述镀 Al 的 Si 片, 电解池为聚四氟乙烯材料, 铂片作阴极, Si 片为阳极, 电解液由氢氟酸 (40%) 与无水乙醇 (99.7%) 按不同的体积比配成, 在给定的电流密度下氧化腐蚀该 Si, 即成 PS 样品. 以不同的电流密度和阳极氧化腐蚀时间制得一系列不同实验条件下的 PS 样品.

### 1.3 氧化铟锡膜 (ITO) 蒸镀

使用 型激光分子束外延镀膜设备 (Thin-FilmStar-20 型 KrF 准分子激光器, 德国 Tuilaser) 向 PS 样品蒸镀氧化铟锡 (ITO), 厚约 100 nm. 为得到良好的透光率和电导率, 蒸镀时衬底温度控制 300  $^{\circ}\text{C}$ , 源基距 5 cm, ITO 靶材 (95%  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{SnO}_2$  (by mass), 纯度 99.99%), 激光波长 248 nm, 脉宽 40 ns, 脉冲频率 10 Hz, 激光光束经反射透镜和聚

焦透镜后以  $45^\circ$  角入射 ITO 靶材表面, 蒸镀过程通入 99.99% 的高纯氧, 控制氧压为 1.3 Pa, 激光束的能量密度  $1.2 \text{ J/cm}^2$ , 打激光脉冲 2000 次, 形成的 ITO 膜在可见光区的平均透光率为 80%, 方块电阻  $100 \sim 200 \text{ } \Omega/\square$ 。最后将以上制备的 PS 样品用银胶分别从背部 Al 膜和正面 ITO 膜引出导线, 即成 pn 异质结二极管结构 (ITO/PS/p-Si/Al) 多孔硅电致发光器件。

#### 1.4 光谱测量

用 RF-5301PC 荧光分光光度计测量样品的电致发光 (EL) 谱。

### 2 结果与讨论

图 1 示意 PS 电致发光器件结构。由本实验制备的该样品在 7.5V 电压下观察到了明亮均匀的发光, 其电致发光的原理是: 电子由 ITO 层注入 PS, 衬底硅层向 PS 注入空穴, 两者在 PS 中复合发光<sup>[7]</sup>。为了得到较低的开启电压, 要求降低整个器件的串联电阻, Al 电极与硅衬底应具有良好的欧姆接触, 同时 ITO 电极也应具有良好的电导率和透光率, 此外, 必须使用较低的电流密度和较短的阳极氧化时间, 才能得到厚度较小, 孔隙率较低的 PS, 有利于 ITO 层与 PS 表面良好接触, 以使两者之间能有较高效率的载流子注入。又因为 PS 的电阻率 (约  $10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) 甚大, 故厚度较小的 PS 层也可同时降低整个器件的串联电阻, 从而能在较低的电压下实现 PS 的电致发光。

图 2 为在  $(V(\text{HF}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 1)$  电解液中于不同电流密度下经阳极氧化 10 min 制成的 PS 样品的 EL 谱。如图可见, 该电致发光的谱峰随

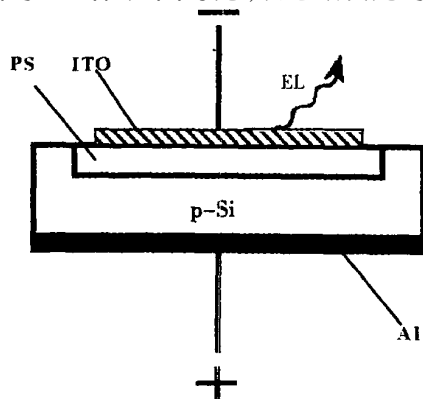


图 1 ITO/PS/p-Si/Al 电致发光器件结构示意图

Fig 1 Schematic diagram of the EL device of ITO/PS/p-Si/Al

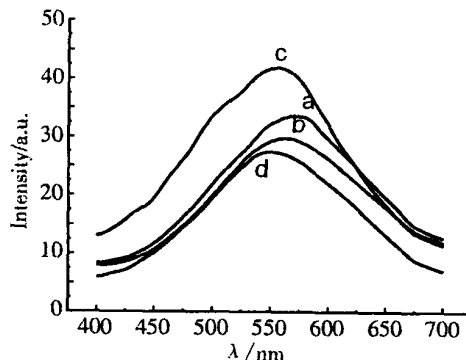


图 2 阳极氧化电流密度对 PS 的 EL 谱的影响

Fig 2 Influences of current density of anode oxidation on the EL spectra of PS  
current density/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ :  
a) 2, b) 4, c) 6, d) 8

着电流密度的增大而“蓝移”。原因是: 阳极氧化硅片时提高电流密度会使多孔硅的量子线变细, 这样由于量子限制效应引起的多孔硅层禁带宽度增大, 导致发光峰位移向高能波段 (蓝移)。

图 3 为在同一电解液浓度 ( $V(\text{HF}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 1$ ) 和  $8 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下, 改变阳极氧化时间得到的一组 PS 样品 EL 谱图。由图可知, 随着阳极氧化时间的延长, EL 谱的发光峰位“蓝移”。这一实验现象与前面提到的量子限制效应相一致。

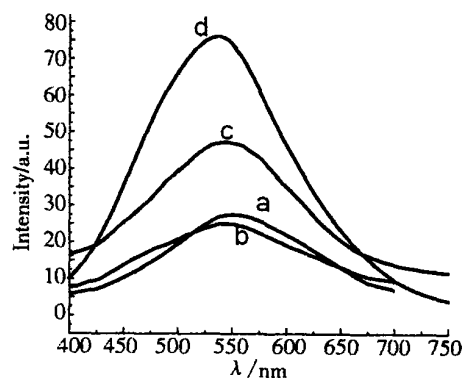


图 3 阳极氧化时间对 PS 的 EL 谱的影响

Fig 3 Influences of the anode oxidation time on the EL spectra of PS

在同一电流密度 ( $8 \text{ mA/cm}^2$ ) 和阳极氧化时间 (20 min) 下, 改变电解液浓度得到的一组 PS 样品 EL 谱图如图 4 所示。如图, 减小 HF 酸浓度, 发光

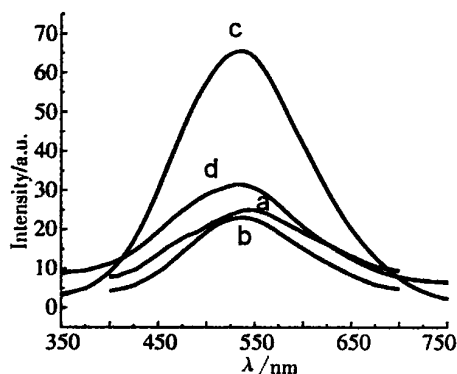


图 4 电解液浓度对 PS 的 EL 谱的影响

Fig 4 Effect of solution concentration on the EL spectra of PS

$V(HF):V(C_2H_5OH)$ : a) 2:5:1; b) 2:1:1; c) 1:5:1; d) 1:1:1

峰位呈蓝移趋势,参照量子限制效应模型,发光波长越短,纳米晶的尺寸越小,由此可知,使用高浓度的腐蚀液可形成较粗的硅线,而用较低浓度的腐蚀液则刻蚀出较细的硅线。这是因为:在 Si 片的腐蚀(阳极氧化)过程中,要打断表面硅原子相连的 Si—Si 键,需要来自 HF 腐蚀溶液中  $F^-$  的参与。但在硅片与电解液界面处由于双电层(电偶极层)的形成,致使腐蚀液中  $F^-$  向 Si 片表面的靠近受到了来自双电层同类电荷的排斥,或言之,在 Si/HF 界面存在一个  $F^-$  离子穿越的势垒。腐蚀液越浓,势垒越高,穿越此势垒到达硅表面的  $F^-$  离子机会也就越小,并因此而减少了硅线的横向腐蚀,形成较粗的硅线。

### 3 结 论

1) 应用蒸镀/阳极氧化法制取 pn 异质结二极管结构 (ITO/PS/p-Si/Al) 电致发光器件,要得到发光驱动电压较低、发光时间较长、发光效率较高的样品,则于硅片的阳极氧化过程应使用较低电流密度和较短的腐蚀时间。

2) 由阳极氧化制备的 PS 其 EL 谱发光峰位会随电流密度的增大、腐蚀时间的延长、HF 酸浓度的降低而蓝移。

### 参考文献 (References):

[1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046 ~ 1048

[2] Koshida N, Koyama H. Visible electroluminescence from porous silicon [J]. Appl Phys Lett, 1992, 60: 347 ~ 349.

[3] Shi H, Zheng Y, Wang Y, et al. Electrically induced light emission and novel photocurrent response of a porous silicon device [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63: 770 ~ 772.

[4] Kuznetsov V A, Andrienko I, Haneman D. High efficiency blue-green electroluminescence and scanning tunneling microscopy studies of porous silicon [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 3323 ~ 3325.

[5] Tsuyoshi O, Hideki K, Tsuyoshi O, et al. Mechanism of the visible electroluminescence from metal/porous silicon/n-Si devices [J]. J. Appl Phys, 1997, 81: 1407 ~ 1412.

[6] Nobuyoshi K, Hideki K, Yuko Y. Visible electroluminescence from porous silicon diodes with an electropolymerized contact [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63: 2655 ~ 2657.

[7] Fereydoon N, Maruska H P, Kalkhoran N M. Visible electroluminescence from porous silicon np heterojunction diodes [J]. Appl Phys Lett, 1992, 60: 2514 ~ 2516.

[8] Linnros J, Lalic N. High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66: 3048 ~ 3050.

[9] Nishimura K, Nagao Y, Ikeda N. High external quantum efficiency of electroluminescence from photoanodized porous silicon [J]. J. Appl Phys, 1998, 83: 303 ~ 305.

[10] Steinr P, Kozłowski F, Lang W. Light-emitting porous silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency [J]. Appl Phys Lett, 1993, 62: 2700 ~ 2702.

[11] Barillaro G, Diligent A, Pieri F. Integrated porous-silicon light-emitting diodes: A fabrication process using graded doping profiles [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 4154 ~ 4156.

[12] Zhang Z J (张占军), Li J J (李经建), Zhan B (张波). Further evidence for surface properties of porous silicon resulting in electroluminescence [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2002, 8(1): 9 ~ 14.

## Effect of Preparation Conditions on Electroluminescence of Porous Silicon

YANG Ya-jun<sup>\*</sup>, LI Qing-shan, LU Xian-yun, ZHANG Ning, ZHAO Bo,  
ZHENG Xue-gang, Shi Ming-ji, CHEN Da, WANG Jing-Jing

(College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China)

**Abstract:** Electrically induced visible light emitting porous silicon devices with the structure of  $\text{ITO}/\text{PS}/\text{p-Si}/\text{Al}$  were fabricated by evaporation-anodic oxidation method. The light emission last for a few hours under 7.5V forward bias conditions. It was shown that the electroluminescence (EL) peaks shifted to the blue with the increasing of current density, erosion time and solution concentration. In order to achieve samples with low driven voltage, long light emission time and high EL efficiency, porous silicon should be prepared under low current density and short erosion time.

**Key words:** Porous silicon, Electroluminescence, Photoluminescence, Indium tin oxide