

多孔硅表面钝化对其发光性能的影响*

李宏建^{**}, 瞿述, 剪之渐, 彭景翠, 向建南^a

(湖南大学电子材料研究所, a 化学化工学院 长沙 410082)

摘要: 报道多孔硅(PS)的表面钝化对其光致发光(PL)和电致发光(EL)的影响, PL和EL谱表明, 经钝化处理的PS的PL和EL强度明显增强, 且发光峰位较大蓝移; 存放实验表明, 经钝化处理的PS的PL和EL发光强度和发光峰位具有较好的稳定性; $I\sim V$ 曲线显示, 经钝化处理的PS发光器件具有较低的启动电压, 这些结果表明: 用钝化处理的方法是提高PS的PL和EL强度和稳定性及改善其器件性能的有效途径。

关键词: 多孔硅; 表面钝化; 光致发光; 电致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

1 引言

自从1990年Canham报道了多孔硅在室温下光致发光现象并给出了量子线约束效应的机理解释^[1], 此后有不少研究人员投入到有关的研究中。这不单是因为它打破了硅作为间接带隙材料难以实现高效率发光的禁锢, 更在于它能实现有效的硅可见光光电器件, 并将它和成熟的硅大规模超大规模集成工艺相结合, 就可实现完全的单一的光电集成。几年来, 在多孔硅发光领域中不断有新的发展, 就光致发光而言, Canham在1991年获得了多孔硅大面积的包括红、橙黄、黄、绿等各色可见光的光致发光, 发光面大且均匀, 效率达10%。后来又观察到多孔SiC蓝色的光致发光^[2], 从而在发光全色性方面有了新的突破。

尽管多孔硅光致发光效率较高, 但它的电致发光的量子效率却低得多^[3]。为了改善多孔硅电致发光行为, 一方面采用多种PS制备方法及后处理手段, 另一方面, 把多孔硅与有机材料结合起来构成复合结构的多孔硅电致发光器件^[4-6]。但实验发现, 不管采取何种途径, 在PS发光器件制备过程中, 在通过电化学腐蚀Si衬底以生成多孔硅之后, 若不作任何后处理, 而让其表面出现大量表面态, 必然不利于电致发光效率的提高, 因为这种表面态(在形成二极管结构后是界面态)都是非辐射发光中心^[7], 所以制备过程中尽量减少这种表(界)面态。因此, 人们提出了不少后处理的办法来达到这一目的, 如用氮、铁、硫钝化^[8-10]、快速热氧化^[11, 12]、低温干法氧化^[13]处理, 都取得了一定的效果。

本文报道选用正丁胺作碳源^[14]、采用射频辉光放电法制备碳膜(CF)钝化多孔硅(PS)的PL和EL的结果, 经过这种处理的多孔硅其PL和EL的强度均有所增强, 且具有发光稳定特征,

* 湖南省自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: lhjian@mail.hunu.edu.cn

收稿日期: 1999-10-05; 修回日期: 2000-06-05。

2 实验

2.1 PS 的制备

制备 PS 所用的材料为〈100〉晶向的 P 型单晶 Si, 电阻率为 $5.0 \sim 8.5 \Omega \text{cm}$, 制备 PS 用的 HF (大于 40%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ 的溶液, 电流密度 10mA , 在 25°C 下通电 10min , 制成的 PS 在紫外灯照射下发红橙光。

2.2 PS 的钝化及 EL 器件制备

选用含有胺基的正丁胺 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 作碳源, 采用射频辉光放电法, 在等离子体气氛中有胺基存在, 正丁胺经氢氧化钠干燥并蒸馏后, 由高纯氢气携带进入反应室, 碳膜沉积在刚制备的 PS 上, 沉积碳膜厚从 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 沉积条件为载气流量 500mL/min , 气压 266Pa , RF 放电功率 $150 \sim 300 \text{W}$ 。

ITO(氧化锡铟)层是用溅射的方法沉积到刚制备的 PS 表面及钝化 PS 表面, 其厚度约为 $0.2 \mu\text{m}$ 。制成 Si/PS/ITO 和 Si/PS/CF/ITO 结构的发光器件。

2.3 测量仪器

本实验所用驱动电源为量程 50V 的直流电源, 器件的 PL 和 EL 光谱用日立-F4010 荧光光度计测量, $I \sim V$ 特性由 X-Y 记录仪记录, 膜厚采用 IL-100 膜厚监测仪控制, 所有测量均在大气环境中进行。

3 结果

3.1 PL 谱

图 1 是 PS 未经处理的样品 a 和经钝化处理的样品的 b (钝化膜厚 $0.5 \mu\text{m}$) 的 PL 谱由样品 b 的 PL 谱可以看出, 其发光强度有较大的提高, 约为未经处理的样品 a 的发光强度的 $4 \sim 4.5$ 倍, 而其 PL 谱峰位蓝移约 30nm 。

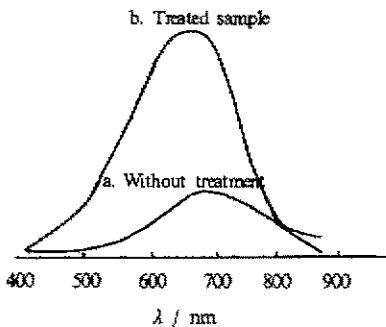


图 1 PS 样品的 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of the PS samples

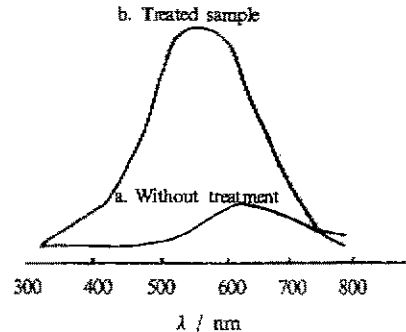


图 2 PS 器件的 EL 谱

Fig. 2 EL spectra of the PS devices

3.2 EL 谱

图 2 给出 PS 未经钝化的器件 a 和经钝化处理的器件 b 的 EL 谱。从器件 b 的 EL 谱可以看出, 其发光强度大大提高, 约为器件 a 的 10 倍以上, 其 EL 谱峰位 a 在 630nm , b 在 590nm 处, b 的峰位较 a 蓝移约 40nm 。

3.3 $I \sim V$ 曲线

未钝化处理的器件 a 和经钝化处理的器件 b (钝化膜厚 $0.5 \mu\text{m}$) 的 $I \sim V$ 特性如图 3, 从图可知, 两条曲线的变化趋势相近, 在启动电压以下, 电流随电压变化微小, 在阈值电压变化范围内, 电流随电压线性增加, 电压再增大, 电流则趋于饱和, 但器件 b 比器件 a 具有较低的启动电压, b 为 35 V, a 为 55 V.

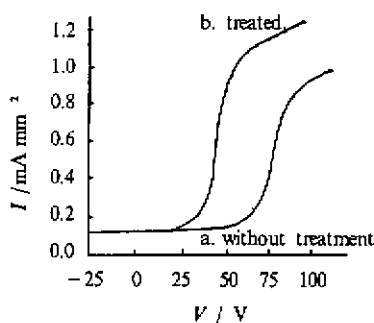


图 3 PS 器件的 $I \sim V$ 特性曲线

Fig. 3 $I \sim V$ characteristics of the PS devices

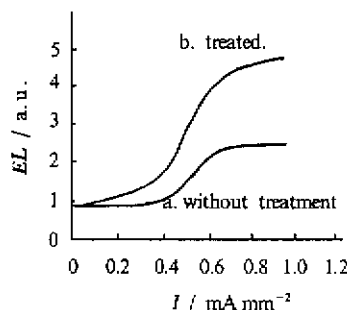


图 4 PS 器件的 $EL \sim I$ 曲线

Fig. 4 $EL \sim I$ dependence of the PS devices

发光强度是表征器件性能的一个主要参数, 我们测量了不同穿透电流下两种器件 a、b 的相对光强, 如图 4 所示。在低电流下, 光强与穿透电流近似成线性关系, 在高电流下, 光强与穿透电流偏离线性关系, 光强明显增大。通过钝化使器件的光强较未钝化器件有明显增加, 电流越大, 这种增加越明显。

当外加电压超过一定值时, 器件将会因热效应而被烧坏。实验中发现这种热效应会使钝化膜出现裂纹。对于未钝化的器件毁坏电压约 90 V, 而钝化的器件毁坏电压的为 65 V。毁坏电压

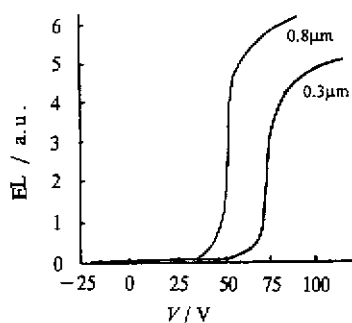


图 5 不同钝化层厚度的 $P_{EL} \sim V$ 关系

Fig. 5 $P_{EL} \sim V$ dependence of the devices with the different thickness of passivation layers

的不同是由于钝化使器件电阻明显降低从而穿透器件的电流大为增加, 造成热效应增加显著。

3.4 钝化层厚度不同器件的 $P_{EL} \sim V$ 关系

为了直接对比钝化层厚度对器件发光性能的影响, 我们在相同的实验条件下制备了钝化层厚度分别为 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.8 \mu\text{m}$ 的两种器件, 图 5 给出了它们的 $P_{EL} \sim V$ 关系。从图可知, 这两条曲线变化趋势接近, 在启动电压下, 两器件几乎都不发光, 在阈值电压变化范围内 P_{EL} 与 V 成线性增加, 再增加电压, 发光强度趋于稳定, 但钝化层厚为 $0.8 \mu\text{m}$ 的器件具有较低的启动电压, 且稳定的发光强度 P_{EL} 也较大。

实验发现, 钝化层太厚或太薄的器件启动电压偏高, 且稳定的 P_{EL} 偏低, 只有中等厚度的钝化层具有最佳效果 (约 $0.8 \mu\text{m}$), 对于这一点很容易理解。

3.5 存放实验

图 6 给出经钝化处理的 PS 样品 b 和器件 b 在大气中存放 50 天后的 PL 和 EL 谱。测量条件与图 1 和图 2 测量 PL 与 EL 谱时相同。曲线 A、B 为经钝化处理的 PS 样品 b 和器件 b 的 PL

和 EL 谱, 曲线 A' 和 B' 分别由样品 b 和器件 b 在大气中存放 50 天后的 PL 和 EL 谱。由图 6 可知, 经钝化处理的样品 b 在大气中存放 50 天后, 所测得的 PL 谱基本不衰减, 且 PL 谱峰位不变, 未钝化的 PS 样品存放 50 天后谱峰强度明显衰减, 峰位较大蓝移; 经钝化处理的器件 b 在大气中存放 50 天后所测得的 EL 谱衰减 15%, 且 EL 峰位蓝移 20 nm, 未钝化的 PS 器件存放 50 天后 EL 谱峰强度衰减 70% 以上, 峰位蓝移约 40 nm。

4 讨论

通过分析 PS 钝化前后的红外吸收峰, 我们发现在钝化膜中形成了较稳定的 Si-C 和 Si-N 键结构^[9]。这是因为: 在反应室中刚制备的 PS, 部分 Si-H 键中 H 脱附而形成悬挂键, 由于辉光放电使正丁胺中的 C-H 和 N-H 键断开, 使 C、N 和 Si 的悬挂键结合。这样饱和了硅的悬挂键, 有效地减少了非辐射发光中心。

PS 的红外吸收谱还表明, 比较钝化处理前后的 PS 层中的 Si-O 键数目, 可以看出经钝化处理的 PS 层中的 Si-O 键数目比处理前增多了。因此, 我们采用正丁胺钝化方法还兼有低温干法氧化功能。

PS 的 PL 和 EL 光谱表明, 经钝化处理的 PS 发光强度明显增强, 谱线峰位较大蓝移; 存放实验说明, 经钝化处理的多孔硅具有发光稳定性。我们认为: 发光强度和发光稳定性的明显提高是经正丁胺钝化的多孔硅中同时存在较稳定的 Si-C、Si-N 和 Si-O 键, 减少了非辐射发光的 Si 悬挂键及各种表面态。谱线峰位的较大蓝移是因为: ① 钝化膜 Raman 光谱显示, 其膜中存在胺基团和氢原子, 使 sp^3 和 sp^2 价键发生畸变, 从而引起钝化膜中 sp^3 和 sp^2 价键振动频率发生漂移, 导致发光谱线出现蓝移; ② 由于钝化过程中多孔硅表面生成 SiO_2 表面绝缘层 (SiO_2 有一个很宽的禁带, 对可见光发光无影响), 减小了多孔硅的尺寸, 由于量子受限效应, 随着尺寸的减小, 禁带宽度增大而引起了蓝移。

PS 发光器件的 $I \sim V$ 曲线显示, 经钝化处理的 PS 器件具有较低的启动电压。这是因为: 经钝化处理的多孔硅, 其表面平整度得到提高, 且部分 Si 悬挂键与 C、N、O 形成了较稳定的 Si-C、Si-N 和 Si-O 键结构, 减少了非辐射发光的表面态。

致谢: 本工作的完成得到中国科学院化学所钟发平教授的指导和帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 1046
- [2] Hou X Y, Shi G, Wang W, et al. *MRS Symp. Proc.*, 1993, 283: 89
- [3] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61: 2563
- [4] Sterner P. *MRS Symp. Proc.*, 1993, 283: 343
- [5] Maruska A. *MRS Symp. Proc.*, 1993, 283: 383

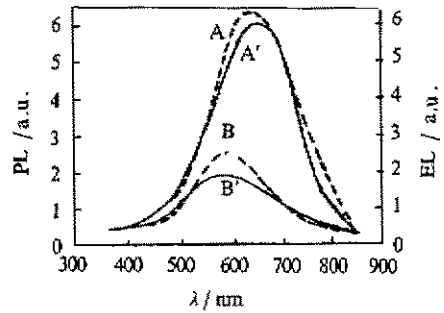


图 6 PS 样品未经钝化处理 (A、B) 和钝化处理后在大气中存放 50 天 (A'、B') 的 PL 和 EL 谱
Fig. 6 A(PL) and B(EL) spectra of the treated sample and A'(PL) and B'(EL) device while storing in atmosphere for 50 days

- [6] Futagi T. *MRS Symp. Proc.*, 1993, **283**: 389
- [7] Wang X, Shi G, Zhang F L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 2362
- [8] Li Gubo (李谷波), Zhang FuLong (张甫龙), Chen Huajie (陈华杰), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1996, **45**: 1232
- [9] Li Xinjian (李新建), Zhang Yuheng (张裕恒). *Physics* (物理), 1999, **28**: 195
- [10] Liu Ziaobing (刘小兵), Xiong Zuhong (熊祖洪), Yuan Shuai (袁帅), et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1997, **46**: 2059
- [11] Petrove-Koch V, Muschik T, Kux A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 943
- [12] Kancmitsu Y, Futagi T, Matsumoto T, et al. *Phys Rev.*, 1994, **B49**: 14732
- [13] Kupp E R, Drawl W R, Spear K E, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1994, **68/69**: 378
- [14] Yan Yonghong (颜永红), Zhen Yun (曾云), Xiang Jiannan (向建南), et al. *Sci. Bell.* (科学通报), 1998, **43**: 1672
- [15] Li Hongjian (李宏建), Peng Jingcui (彭景翠), Yan Yonghong (颜永红), et al. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2000, **21**: 104

The Influences of Surface Passivation on Luminescence Properties of Porous Silicon*

Li Hongjian**, Qu Shu, Jian Zhijian, Peng Jingcui, Xiang Jiannan*

(The Institute of Electronic Materials, a College of Chemistry
and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract By using *n*-butylamine as carbon resource, a layer of carbon film is covered on the porous silicon (PS) surface by means of radio frequency glow discharge. Raman spectra and IR spectra of the carbon film indicate that there are amino-groups and hydrogen atoms in the carbon film. IR spectra exhibits that the surface of the treated sample is mainly covered with Si-C, Si-N and Si-O. The influences of surface passivation of photoluminescence and electroluminescence properties of porous silicon have been presented. PL and EL spectra indicate that PL and EL intensity of the treated samples increase greatly and the blueshift of PL and EL peak compared with the samples without treatment and stable while storing in atmosphere. *I*~*V* characteristics reveal that the treated devices have a lower onset voltage. We present that the enhancement of the PL and EL intensity, stability and lower onset voltage of the treated sample is due to the existence of Si-C, Si-N and Si-O on the PS surface simultaneously, and blueshift of the PL and El peak are attributed to amino-groups and hydrogen atmos in the carbon film, As a result, carbon film passivation is a good way to enhance PS luminescent intensity and stability and improve the properties of PS devices.

Key words Porous silicon, Surface passivation, Photoluminescence, Electroluminescence

* Project supported by the National Natural Science Foundation of Hunan province.

** To whom correspondence should be addressed.