

# 多孔硅—导电聚酯材料 复合发光器的光学特性研究\*

董亚明\*\*, 钟菊花, 谢湘华  
(华东理工大学物理系, 上海 200237)

**摘要:** poly-4-dicyanomethylene-4H-cyclopent[2,1-b:3,4-b']lithiophene monolayer (PCDM)是一种导电、低导带聚酯材料。如果在多孔硅纳米结构中附上一层以自组方式生成的PCDM单分子层,就可以制成能够产生稳定电致发光的器件。发光器的结构是金/PCDM/多孔硅/硅/铝。发光器的电致发光,在白天可用肉眼观察到。有很宽的发光波长,几乎覆盖了整个可见光区域且峰值位于650 nm。发光器的面积为1 cm<sup>2</sup>,启动正向电压在14~30 V,电流约300 mA。经长时间测试,发光器的稳定性很好,在空气中放置3个月,在输入功率不变的情况下,发光强度也不发生变化。当施以反向电压时,样品仍可以发光而且稳定性较高,在250 h内I~V未发生明显变化。扫描电镜图像显示PCDM覆盖的表面要比多孔硅表面平整,而PCDM分子有可能进入到多孔硅纳米孔径当中去,起到了提高发光器稳定性和延长其寿命的作用。

**关键词:** 多孔硅;电致发光;导电聚合材料

中图分类号:O647 文献标识码:A

## 1 引言

1990年,首次观察到多孔硅可发出高效率的可见光以及伴随而来的量子限制效应<sup>[1]</sup>,引起了人们对这种材料的光电子特性的极大兴趣。从那时起,一个很重要的目标是制造出室温下工作稳定、长寿、高效率的光致/电致多孔硅发光器。如果能够找到一种使这种发光器稳定发光的办法,那么将提供一种把电子器件与光电子器件融于同一块芯片的技术。

在一开始,发光器的寿命以秒来计算,随之增长到小时<sup>[2]</sup>,近期达到数周<sup>[3,4]</sup>。Canham和他的研究小组<sup>[5-7]</sup>对发光器的稳定性能进行了系统的研究并研制了高效、稳定的氧化铟锡(ITO)为导电层的电致发光器(LED)。另外一些报道则采用导电聚合材料制成类似性能的电致发光器<sup>[8,9]</sup>。

为研制高质量的多孔硅发光器,已尝试过很多和多孔硅接触的方法,如使用金属、ITO以及导电聚合材料。同这种纳米结构接触要符合下列条件:必须具有很好的电接触以保证在任何位置都有载流子提供;多孔硅和接触物质之间的作用不能影响到表面的钝化,否则会导致发光衰变;接触材料不能使多孔硅短路,而且要求其透明至少是半透明以便光从导电接触层射出,最后要保证发光器发出可靠、稳定的光。

导电聚酯薄膜是一种研究高性能LED而且非常有前途的接触材料。自1993年以来,在这

\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 通讯联系人, Email: ymdonga6@online.sh.cn

收稿日期:2000-10-15;修回日期:2001-05-25。

一方面已经进行了很多的尝试,且取得了丰硕的成果<sup>[7-10]</sup>。在此将介绍一种接触层为低导带导电聚合材料 PCDM 的 LED 以及该材料对电致发光的影响。

## 2 实验方法

实验中所采用的是电阻率  $2 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$  (100)取向的 n 型硅片。为了清洗硅片的表面,首先要把硅片浸入到氢氟酸-酒精-水(1:1:1)体积比)溶液 5 min, 然后进行刻蚀。刻蚀过程是在室内普通光的情况下进行的,刻蚀通过的电流恒定为  $10 \text{ mA/cm}^2$ , 刻蚀时间为 10 min, 扫描电镜显示刻蚀的深度约为  $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 。刻蚀后的硅片要用大量的去离子水清洗,用氮气吹干,放在真空蒸发皿中备用。

导电聚酯材料 PCDM 是根据 Gunatunga 等人的方法<sup>[11]</sup>合成的。PCDM 以  $1 \text{ mmol/L}$  的浓度溶于硝基苯溶液当中。沉积薄膜时,溶液还需用等量的酒精来稀释。酒精的作用是浸润多孔硅表面使 PCDM 均匀分布并和表面紧密结合。沉积单分子层薄膜方式为自组式<sup>[12-14]</sup>, 沉积  $5 \sim 30 \text{ min}$ 。此后要用大量的水冲洗并用氮气使之干燥。

一旦样品干燥,就把它放到真空系统中去镀膜。PCDM 上要镀半透明的金膜,其厚度约为  $40 \text{ nm}$ , 面积  $1 \text{ cm}^2$ , 这就形成了金电极。样品的另一侧则要镀铝以保证欧姆接触。在镀好膜的样品上加上电压就可观察到电致发光的工作情况。

## 3 结果和讨论

图 1 是发光器的结构图,图 2 则给出发光器的  $I \sim V$  曲线。发光器光致发光光谱的测量是在英国国家同步辐射源实验室进行的,可以对纯多孔硅和附有 PCDM 的多孔硅样品的发光波长和峰值加以比较。电致发光波长是由 JY460 型光学光谱仪测定的。发光器连续工作状况是采用一个大面积光电监视器检测的,监视器则与 Tektronix TDS 350 示波器相连且把所有数据传送给计算机。上述测量全部是在室温和大气环境下进行的。

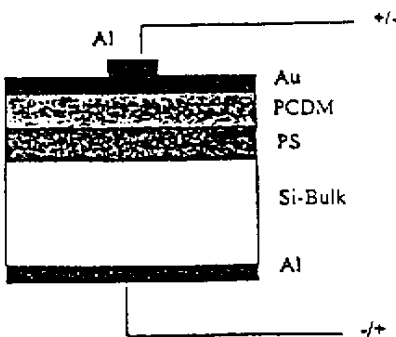


图 1 覆有导电聚酯薄膜 PCDM 的发光器示意图

Fig.1 Schematic structure of PCDM covered LED

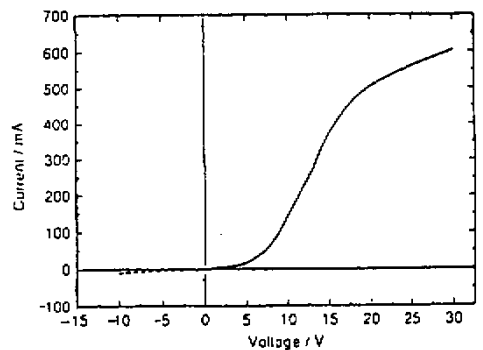


图 2 Au/PCDM/PS/Si/Al 发光器的典型  $I \sim V$  曲线

Fig.2 A typical  $I \sim V$  rectifying curve of Au/PCDM/PS/Si/Al device

如将电压加在沉积有聚酯膜的 LED 上,电流为  $0.3 \text{ A/cm}$ , 样品就能发出在白天用肉眼可以观察到的可见光,发光面积约为  $1 \text{ cm}^2$ 。电致发光谱(见图 3)覆盖了大部分的可见光区域,峰值在  $650 \text{ nm}$ 。而光致发光的峰值在  $670 \sim 680 \text{ nm}$ 。与光致发光相比(见图 4),电致发光的峰

值红移了近 40 nm。附有 PCDM 的样品在衰变方面受到了极大的限制。当样品在空气中时, 如果维持电流为 10 mA/cm<sup>2</sup>, 电压变化为 15.4 ~ 18.8 V。样品沉积 PCDM 的时间不影响电致发光的强度, 甚至将样品置于大气当中超过三个月, 电致发光的特性还是没有显著变化。该发光器的量子效率是 10<sup>-4</sup>量级。

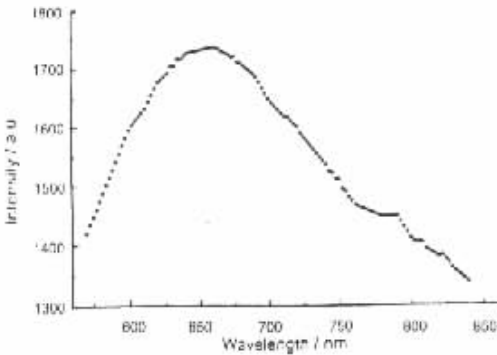


图 3 PCDM 发光器的电致发光曲线

Fig.3 EL characteristic curve of PCDM covered device

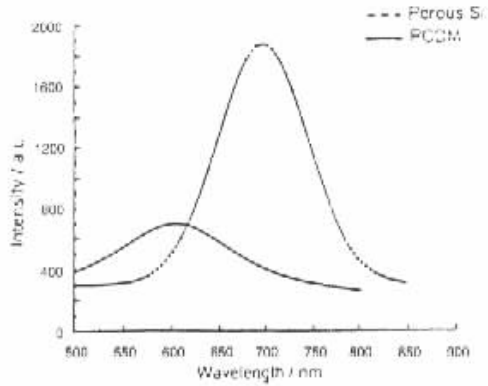
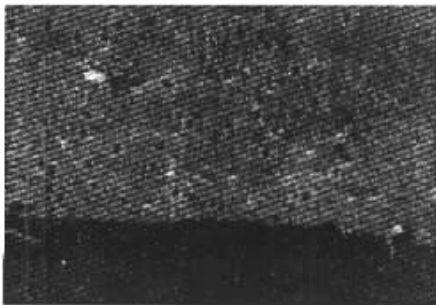


图 4 多孔硅(虚线)及覆有 PCDM 多孔硅(实线)的光致发光曲线。

Fig.4 PL curve of PCDM covered porous silicon device (solid line) compared with that of bare porous silicon (dotted line)

1996 年, Simons 在测量金/多孔硅/硅/铝结构时发现<sup>[7]</sup>, 氧气可以穿透 40 nm 厚的金层, 而且氧气导致了不可逆转的电致发光衰变。这一结论是在样品置于真空中和置于大气中分别观察而得出的。扫描电镜图像显示 PCDM 覆盖的表面要比多孔硅表面平整得多(见图 5)。而发光器稳定性提高还表明 PCDM 可能已深入到纳米级孔径当中去了。因而, PCDM 的使用在很大程度上防止了氧分子接触多孔硅表面。从而限制了不可逆转的电致发光衰变。



(a)

(b)

图 5 扫描电镜截面图(a)多孔硅(b)覆有 PCDM 多孔硅(相比之下(b)表面较为平滑)

Fig.5 SEM section view images of (a) bare porous silicon ; (b) PCDM covered porous silicon. The surface of (b) is smoother than that of (a).

从另一方面说,PCDM会与多孔硅表面发生作用。在成膜的时候,它可能取代多孔硅表面上极不稳定的Si-H键以及悬挂键。这会大幅度降低氧化几率提高稳定度。一种可能的解释是,PCDM单体上两个 $C\equiv N$ 集团正好适合进入到多孔硅的纳米结构当中,并且取代其表面上的不稳定原子形成表面钝化<sup>[15]</sup>。正因如此,PCDM发光器要比其他可查同类发光器要稳定得多。这一结论和附在多孔硅表面上的三价铟/锡所起的作用是完全相同的<sup>[2]</sup>。

对于镀有金薄膜的多孔硅,外部附加电场主要是用来产生处于激发态的电子和基态的孔穴。当电子空穴对耦合时,电子辐射即发生了。如果纳米结构起的作用是把电子和空穴孤立起来,对电子辐射是毫无用处的<sup>[16]</sup>,只能起到限制的作用。正因如此,由金薄膜和多孔硅构成的电致发光器通常只能观察到很小的发光点。由于其导电及低导带的特殊性质,PCDM覆盖层在外加电场的作用下不仅提供了激发态电子,同时产生了空穴。载流子的增多提高了电子-空穴的耦合几率,增加了光辐射强度并且扩大了发光面积。

以金和多孔硅构成的发光器,一般发光面积较小,光强也不高,这是由于彼此孤立的纳米导线的分布状况造成的<sup>[17,18]</sup>。而且电子在纳米导线附近发生散射。在使用了PCDM以后,使发光器的发光强度和发光面积得到提高,这主要归结于PCDM在纳米导线上形成了肖特基势垒或pn节,提供了大量的载流子流经纳米导线表面,并为更多的电子和空穴耦合提供了机会。这一现象将会显著提高纳米导线类型的发光器的发光亮度和发光面积。

对于附有PCDM的发光器而言,其光致发光光谱和电致发光光谱非常相似,波长的范围也几乎相同,都在600 nm附近有一峰值存在,这与附有导电聚苯胺发光器的光致发光峰值基本一致<sup>[7]</sup>。而电致发光峰值比光致发光仅红移了近50 nm,而不像聚苯胺发光器红移200 nm。这说明PCDM与多孔硅之间的化学相互作用不如聚苯胺那样强。

如果沉积PCDM时间较长,如30 min或更长,这对电致发光几乎没有什么影响。这说明PCDM以自组方式在多孔硅的表面上形成了一个非常好的单分子层,并不因为随着时间的推移而形成双分子层或多分子层。因此不会造成更多的吸收光,使发光稳定而且重复性好。

为了进行对比,在检测硅表面沉积了PCDM,形成金/PCDM/硅/铝结构,但没有观察到光致和电致发光现象。同时对溶剂进行检测,发现硝基苯在多孔硅中只能使发光器发出非常暗且不稳定的点状光来。由此可以得出结论,PCDM在发光器稳定性方面起着决定性的作用。

由图3可以看出PCDM发光器的电致发光峰值位于650 nm附近,如果将电致发光的机理归结为量子限制<sup>[12]</sup>,由于光致发光只能激发多孔硅的浅表层物质,因而观察到的波长就短些;对于电致发光而言,其激发得较深,导致了红移现象的产生。最后值得注意的是,多孔硅的光致发光光谱和PCDM发光器的电致发光光谱的峰值差距不大,其中一条重要原因是,由于PCDM的存在,使电致激发深度与没有PCDM覆盖的样品光致发光激发深度近乎相同。因而两种光谱峰值所对应的波长相差不大。

施以反向电压的样品制备略有不同,刻蚀电流恒定为 $3\text{ mA/cm}^2$ 、刻蚀时间为10 min。当所加电压为-19.5 V时,发光电流稳定在-150 mA,同时样品稳定发光250 h,在仪器精度范围内未发现明显的变化。关于反向电压仍能使样品发光的机理尚有许多争议。但有一点十分清楚,那就是由于PCDM的使用使得反向允许电流增加,否则击穿早就发生了。正如前面所讨论的,由于PCDM导电及低导带的特殊性质,PCDM在外加电场的作用下不仅提供了激发态电子,同时产生了空穴。载流子的增多便于反向电流的通过并使发光器发光成为可能。

## 4 结 论

金/PCDM/多孔硅/硅/铝结构的发光器可发出稳定的可见光,其稳定程度高于多孔硅制成

的其它发光器件。电致发光光谱比光致发光光谱稍有红移。白天就能观察到发光器发出的可见光。发光面积约为  $1 \text{ cm}^2$ 。尽管量子发光效率仅有  $10^{-4}$ 量级且衰变现象依然小幅度存在,PCDM 是一种非常有希望的材料,使多孔硅发光器得到最大程度上的稳定。当加上反向电压时,样品中有较大的反向电流通过,发光器仍可以发光而且稳定性较好,在 250 h 内未检测到明显的  $I \sim V$  变化(电流  $170 \text{ mA/cm}^2$ ,电压  $22.7 \text{ V}$ )。SEM 图像显示 PCDM 覆盖的表面要比多孔硅表面平整,因而 PCDM 分子有可能深入到多孔硅纳米孔径当中去,取代了不稳定的氢键或悬挂键,从而起到了提高发光器稳定性和延长其寿命的作用。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1046
- [ 2 ] Kozlowski F, Wiedenhofer A, Wafenseil W, et al. . *Thin Solid Films*, 1996, **276**:284
- [ 3 ] Lazarouk S, Jaguiro P, Katsouba S, et al. . *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**:1646
- [ 4 ] Lazarouk S, Jaguiro P, Katsouba S, et al. . *Thin Solid Films*, 1996, **276**:168
- [ 5 ] Loni A, Simons A J, Cox T I, et al. . *Electronics Letters*, 1995, **31** No15:1288
- [ 6 ] Canham L T, Cox T I, Calcott P D, et al. . *Appl. Surface Sci.*, 1996, **102**:436
- [ 7 ] Simons A H, Cox T I, Loni A, et al. . Presentation L. III2, Symposium L, 1997
- [ 8 ] Halliday D P, Holland E R, Eggleston J M, et al. . *Thin Solid Films*, 1996, **276**:299
- [ 9 ] Bsiesy A, Nieolau Y F, Ermolieff A, et al. . *Thin Solid Films*, 1995, **255**:43
- [ 10 ] Jung K F, Schultze J W, Thonissen M, et al. . *Thin Solid Films*, 1995, **255**:317
- [ 11 ] Auchet P M F. *Journal of Luminescence*, 1996, **70**:294
- [ 12 ] Dong Yaming(董亚明). *Thin Films and Surface Analysis(薄膜技术与表面分析)*, 2000, (9):71
- [ 13 ] Dong Yaming(董亚明). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:364
- [ 14 ] Dong Yaming(董亚明). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:726
- [ 15 ] Li Hongjian(李宏建), Qu Shu(瞿述), Jian Zijian(剪之渐), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **13**:492
- [ 16 ] Unal B, Bayliss S C. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**:3532
- [ 17 ] Vial J C, Derrien J. *Porous Silicon Science and Technology*, 1995, Springer-Verlag
- [ 18 ] Bayliss C S, Zhang Q, Harris P. *Applied Surface Science*, 1996, **102**:390

## Optical Characteristic Studies of Porous Silicon and Conducting Polymer ( PCDM ) Light Emitting Devices

Dong Yaming<sup>\*\*</sup> , Zhong Juhua , Xie Xianghua

( Department of Physics , East China University of Science & Technology , Shanghai 200237 )

**Abstract** For obtaining high quality LEDs , many different contacting schemes have been tried , e. g. , using metals , conducting polymers and indium tin oxide. The main goal for these is to produce long life , stable and high efficient photoluminescence ( PL )/electroluminescence ( EL ) from porous silicon at room temperature. A conducting polymer is a very promising contact for making high quality LEDs.

Porous silicon – based devices produce stable electro – luminescence ( EL ) by the deposition of PCDM monolayer , a low band gap conducting polymer , into the nano – structure of PS. The structure of these devices is Au/PCDM/PS/Si/Al. The EL emission is bright , visible by the naked eye under normal daylight , and broad in wavelength , covering the whole visible range with a peak at 650 nm. The emission area of the devices is  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . The EL starting voltage is in the range of 4 ~ 30V and the current is around 300mA. Since preventing oxygen molecules from approaching the PS surface , PCDM films largely increase the time stability of all the devices tested. After exposure to the air for more than 3 months , the PCDM coated samples show nearly the same emission intensity without increase of external power supplied. When a reversing bias is applied , the device can still emit stable light. There is no obvious change in  $I \sim V$  curve within 250h. The SEM image shows that the PCDM covered surface is smoother than that of bare porous silicon surface , which may imply that the PCDM may have penetrated into the nano – structure of PS. The substitution PCDM molecules for unstable molecules on the PS surface may results in the increasing the lifetime and stability of the LEDs.

**Key words** Porous silicon , Electro – luminescence , Conducting polymer

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : ymdonga6@online.sh.cn