

文章编号: 1001-3806(2007)02-0166-03

## 多孔硅异质结电致发光器件发光特性研究

杨亚军, 李清山\*, 刘宪云

(曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

**摘要:** 多孔硅电致发光性质的研究对于实现硅基光电集成具有重要的应用价值。采用蒸镀-阳极氧化法制备了多孔硅异质结 (ITO/PS/p-Si/A) 电致发光器件, 在 7.5V 较低电压下实现了数小时连续电致发光, 并给出了该器件的发光和电学性能的测量结果。结果表明, 要制备较好发光性能和伏安特性的多孔硅电致发光器件, 顶部电极应同时具有较高的透光率和电导率。

**关键词:** 光电子学; 电致发光; 蒸镀-阳极氧化法; 多孔硅

**中图分类号:** O472 **文献标识码:** A

### Study on properties of electroluminescence from porous silicon heterojunction device

YANG Ya-jun, LI Qing-shan, LIU Xian-yun

(Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

**Abstract** Study on electroluminescence from porous silicon (PS) has important application value in silicon-based photoelectron integration. Electrically induced visible light-emitting PS device with structure of ITO/PS/p-Si/A were fabricated by means of evaporation-anodic oxidation method. The light emission of the device lasted for a few hours under 7.5V forward bias conditions. Luminescent and electronic properties were investigated. Results suggest that ITO thin films should have both high electrical conductivity and optical transmittance in order to achieve light-emitting PS device with fine luminescent and current-voltage properties.

**Key words** optoelectronics; electroluminescence; evaporation-anodic oxidation method; porous silicon

## 引 言

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, 由于它的禁带宽度为 1.12eV, 且为间接带隙材料, 限制了它在光电子器件中的应用。1990年, CANHAM 等人<sup>[1]</sup>发现了多孔硅 (porous silicon, PS) 在室温下发射相当强的可见光。PS 的发光打破了硅作为间接带隙材料难于实现高效率发光的禁锢, 从此, 改变了硅不能用于光电子领域的传统观念, 展示了硅在光电集成中的诱人前景, 人们希望最终能生产硅基发光二极管以及其它一些可以大批量生产的光电材料。从应用器件角度来看, 电致发光 (electroluminescence, EL) 将比光致发光 (photoluminescence, PL) 更受人重视, 已经提出了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>、p-n 异质结

构<sup>[7]</sup>、PN 二极管结构<sup>[8-10]</sup>、MOS 型结构<sup>[11]</sup>。

作者实验制备了多孔硅异质结 (ITO/PS/p-Si/A) 电致发光器件, 实现了 PS 在 7.5V 较低电压下数小时连续电致发光, 并对该器件发光特性进行了研究。

## 1 实验与测量

### 1.1 样品制备

实验采用 p 型单晶 Si 片, 晶向 100, 单面抛光, 电阻率为  $5\Omega \cdot \text{cm} \sim 8\Omega \cdot \text{cm}$ , 先后使用丙酮和乙醇在超声波清洗器中清洗, 氮气吹干。使用 EB-500 电子束蒸发镀膜设备在 Si 片非抛光面上蒸镀厚为 200nm 的 Al 作为背电极, 镀膜过程中衬底温度控制在 150°C, 镀膜结束后在  $8 \times 10^{-5} \text{Pa}$  真空条件下 400°C 退火 30min, 使 Al 和 Si 片之间形成良好的欧姆接触。采用阳极氧化法对已镀有 Al 电极的 Si 片进行电化学腐蚀, 电解池为聚四氟乙烯材料, 铂 (Pt) 片做阴极, Si 片置于阳极, 电解液由氢氟酸 (质量分数为 0.4) 与无水乙醇 (质量分数为 0.997) 按体积比 1:1 配制而成, 阳极化电流密度为  $8 \text{mA}/\text{cm}^2$ , 腐蚀时间为 20min。采用脉冲激光沉积法 (pulsed laser deposition, PLD)<sup>[12,13]</sup> 在 PS 样品

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2002A09)

作者简介: 杨亚军 (1976-), 男, 硕士研究生, 主要从事发光材料光谱研究。

\* 通讯联系人。E-mail: qsl@mail.qfnu.edu.cn

收稿日期: 2006-02-20 收到修改稿日期: 2006-03-24

上蒸镀氧化铟锡透明电极 (indium tin oxide, ITO), 厚约 100nm。ITO 薄膜制备过程中, 为得到良好的透光率和电导率, 衬底温度控制在 300°C, 源基距为 5cm, ITO 靶材 ( $\text{In}_2\text{O}_3$  质量分数为 0.95,  $\text{SnO}_2$  质量分数为 0.05) 纯度为 99.99%, 激光器使用的是德国 Tu laser 公司生产的 ThinFilmStar-20 型 KrF 准分子激光器, 激光波长 248nm, 脉宽 40ns, 脉冲频率 10Hz, 激光光束经反射透镜和聚焦透镜后以 45° 角入射到 ITO 靶材表面, 镀膜过程中通入纯度为 99.99% 的高纯氧, 控制氧压在 1.3Pa, 激光束的能量密度控制在  $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ , 打激光脉冲 2000 次。最后用银胶分别从背部 Al 电极和顶部 ITO 电极上引出导线, 制备得到多孔硅异质结 (ITO/PS/p-Si/Al) 电致发光器件。

## 1.2 测量

样品 PL 谱和 EL 谱用 RF-5301PC 荧光分光光度计测量。使用 UV-3101PC (UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer) 测量了载波片上 ITO 薄膜的透光率, 使用 JSM-6700F Field Scanning Electron Microscope 观测了 ITO 电极和 PS 接触界面的截面形貌图。

## 2 结果与分析

### 2.1 ITO 顶部电极的透光率和方块电阻

ITO 电极作为顶部电极应具有较高的电导率和透光率<sup>[14]</sup>, 需满足以下条件: (1) ITO 和 PS 之间要形成良好的接触, 二者之间具有较高的载流子注入效率; (2) ITO 在可见光区有较高的透光率, 以保证能让光子透射出来; (3) 控制 ITO 渗透到 PS 孔中的深度, 不能形成 PS 短路; (4) ITO 与 PS 间的反应不能影响 PS 表面钝化, 这可能会导致发光的衰减。

实验中制备的 ITO 薄膜在可见光区具有很高的透光率, 平均为 80%, 方块电阻为  $100\Omega/\square \sim 200\Omega/\square$ 。为保证 ITO 电极和 PS 之间有高效率的载流子注入, 必须使二者接触良好, 所以应缓慢蒸镀 ITO 薄膜, 并在制备结束后对 ITO 薄膜作退火处理。

### 2.2 多孔硅异质结电致发光器件结构图

图 1 是作者制备的多孔硅异质结电致发光器件结构图, 共有 4 层, 从上至下依次是 ITO 电极、多孔硅层、

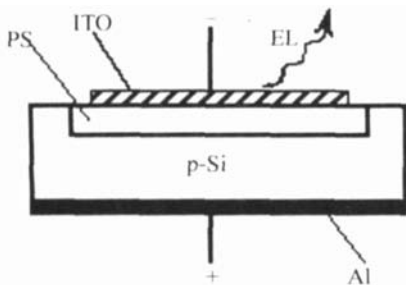


Fig 1 Structure of PS heterojunction device

p 型硅层和 Al 电极, 两个电极分别用银胶粘上铜丝。当 ITO 电极接直流电源负极, Al 电极接电源正极, 并且电压超过一定数值时, 就可以观察到器件电致发光现象。观察了样品在 7.5V 偏压下的电致发光现象, 在暗室中有明亮的黄光发射, 持续至少 2h, 但由于器件发光过程中温度有所升高, 电极发生脱落现象, 使用银胶再次粘上电极后, 发光仍可以继续, 但是不能保证器件的长时间连续发光。若将两个电极与电源反过来连接, 则观察不到电致发光现象。

该器件的电致发光原理是: 在一定偏压下, 电子通过隧道效应从 ITO 注入到多孔硅限制性 Si 微粒中, 与从 p 型 Si 衬底注入到多孔硅的空穴通过量子限制效应发生复合而产生可见光发射。

### 2.3 镀有 ITO 电极的 PS 截面扫描电镜图

图 2 是 ITO/PS/p-Si/Al 结构器件截面扫描电镜

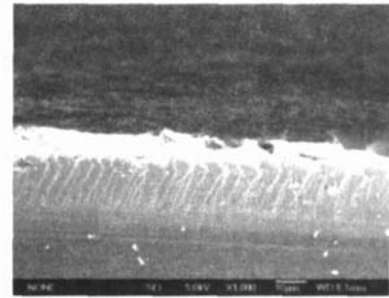


Fig 2 SEM of session of PS heterojunction device

图, 顶部为 ITO 表面电极, 背部为 Al 电极, 从图中还可以清晰地观察到树枝状的 PS 形貌。

### 2.4 同一 PS 样品的 PL 谱和 EL 谱

图 3 是同一 PS 样品的 PL 谱和 EL 谱。光致发光的峰位在 589nm 处, 而其电致发光的峰为在 556nm

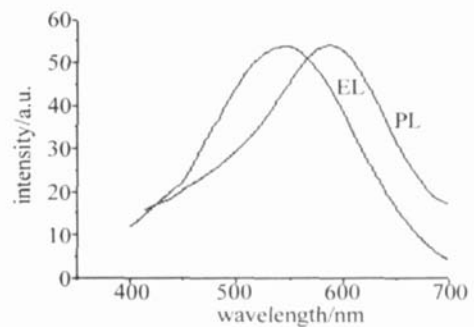


Fig 3 PL and EL spectra from the same PS sample

处, 电致发光的峰位比光致发光的峰位蓝移 33nm。实验中发现, 对于同一样品, 电致发光谱和光致发光谱中心峰位及谱峰范围基本一致, 但电致发光峰位较光致发光峰位蓝移。

### 2.5 多孔硅异质结电致发光器件能带模型

从该器件的结构可以看出, 多孔硅异质 p-n 结电致发光器件中存在两个接触界面: 多孔硅与 c-Si 之

间, ITO 与多孔硅之间。从多孔硅内部结构来进行分析, 多孔硅主要是由许多大小在几个纳米的硅柱和一些微小硅颗粒组成的纳米结构材料, 这些硅柱、硅颗粒的大小主要取决于实验制备条件及所采用的硅片材料, 另外, 多孔硅还具有很大的比表面积, 使得多孔硅中含有大量的表面态。根据量子限制效应, 这会导致多孔硅的带隙大于  $c\text{-Si}$  并且在带隙中内部包含着许多不同的能级。反映在多孔硅的发光谱图上, 表现为一个半峰全宽较大的可见光区域发光峰, 如图 3 所示。反映在能谱图上, 多孔硅与  $c\text{-Si}$  之间能带不连续, 出现了能带弯曲(势垒层), 如图 4 所示, 图中  $E_c$  表示导

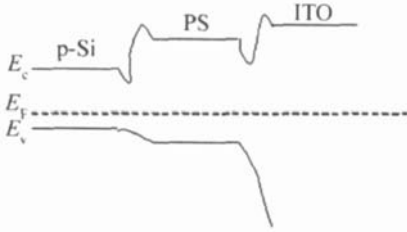


Fig 4 Model of band for the PS heterojunction device

带底能级,  $E_c$  表示价带顶能级,  $E_F$  表示费米能级。从图中可以看出, ITO 的带隙为  $3.8\text{eV}$ , 多孔硅的带隙为  $1.8\text{eV}$ , 多孔硅的电子亲和势为  $3.69\text{eV}$ , 但在带隙内还存在一些其它的小能级, 单晶硅的带隙为  $1.12\text{eV}$ , 电子亲和势为  $4.13\text{eV}$ 。ITO 沉积在多孔硅顶部, 也会在硅柱的顶部形成表面势垒。

## 2.6 多孔硅异质结电致发光器件伏安特性曲线

图 5 为多孔硅电致发光器件在室温下的  $I$ - $V$  特性曲线, 测量电源由 DH1722 型直流稳压稳流电源提供。

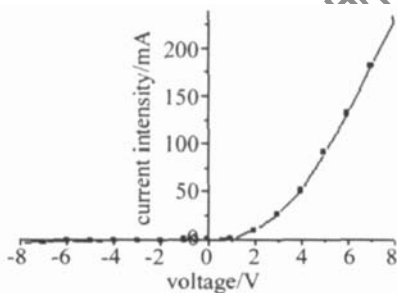


Fig 5  $I$ - $V$  characteristics of PS LED

器件外加正向电压时 (ITO 电极接电源负极, A1 电极接电源正极), 表现为正向导通, 并且电流随着电压的增加快速增大; 外加反向电压时 (ITO 电极接电源正极, A1 电极接电源负极), 表现为反向截止, 电流很小, 显示出单向导电性特点。

## 3 结 论

制备了多孔硅异质结电致发光器件, 在  $7.5\text{V}$  较

低电压下实现了数小时连续电致发光。分析了顶部电极的制备对 PS 电致发光的影响, 作为顶部电极应同时具有较高的透光率和电导率; 研究了该器件的电致发光性质, 并与其光致发光性质进行了对比, 发现对于同一样品 EL 谱和 PL 谱中心峰位及谱峰范围基本一致, 但 EL 谱峰位较 PL 谱峰位蓝移, 并且 EL 强度要远比 PL 小; 建立了器件的能带模型; 研究了其伏安特性, 器件表现出良好的整流特性。

## 参 考 文 献

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. A P L, 1990, 57(10): 1046~1048.
- [2] KOSHIDA N, KOYAMA H. Visible electroluminescence from porous silicon [J]. A P L, 1992, 60(3): 347~349.
- [3] SHIH, ZHENG Y, WANG Y *et al*. Electrically induced light emission and novel photocurrent response of a porous silicon device [J]. A P L, 1993, 63(6): 770~772.
- [4] KUZNETSOV V A, ANDRENKO I, HANEMAN D. High efficiency blue-green electroluminescence and scanning tunneling microscopy studies of porous silicon [J]. A P L, 1998, 72(25): 3323~3325.
- [5] TSUYOSHIO H, DEKIK, TSUYOSHIO *et al*. Mechanism of the visible electroluminescence from metal/porous silicon/n-Si devices [J]. J A P, 1997, 81(3): 1407~1412.
- [6] NOBUYOSHI K, HIDEKI K, YUKO Y. Visible electroluminescence from porous silicon diodes with an electropolymerized contact [J]. A P L, 1993, 63(19): 2655~2657.
- [7] FEREDDOON N, MARUSKA H P, KAIKHORAN N M. Visible electroluminescence from porous silicon np heterojunction diodes [J]. A P L, 1992, 60(20): 2514~2516.
- [8] LINNROS J, LALIC N. High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation [J]. A P L, 1995, 66(22): 3048~3050.
- [9] NISHIMURA K, NAGAO Y, KEDA N. High external quantum efficiency of electroluminescence from photoanodized porous silicon [J]. Japan JA P, 1998, 37(3): 303~305.
- [10] STENR P, KOZLOWSKI F, LANG W. Light-emitting porous silicon diode with increased electroluminescence quantum efficiency [J]. A P L, 1993, 62(21): 2700~2702.
- [11] BARRILARO G, DILGENTA, PIERIE. Integrated porous-silicon light-emitting diodes: a fabrication process using graded doping profiles [J]. A P L, 2001, 78(26): 4154~4156.
- [12] AOY H, HUSHI L, LONG H *et al*. Study on pulsed laser deposition technology [J]. Laser Technology, 2003, 27(5): 453~459 (in Chinese).
- [13] CHEN Ch Zh, BAO Q H, YAO Sh Sh *et al*. Pulsed laser deposition and its application [J]. Laser Technology, 2003, 27(5): 446~446 (in Chinese).
- [14] KM H, HORWITZ JS, PQUE A *et al*. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition [J]. Appl Phys, 1999, A69(S1): 447~450.