

1996-05-28

Electroluminescent Property of n Type Porous Si and Its Characterization by XPS and LIMA

Guozheng Li

Chenqian Zhang

Recommended Citation

Guozheng Li, Chenqian Zhang. Electroluminescent Property of n Type Porous Si and Its Characterization by XPS and LIMA[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 6.

DOI: 10.61558/2993-074X.3066

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

n 型多孔硅的电发光性能及其 XPS 和LMA 表征

李国铮* 张承乾 张强
(山东大学化学系, 济南 250100) (厦门大学化学系, 厦门 361005)

多孔硅(PS)的发光性能与其化学组成和结构的关系已为人们所关注。曾有人认为, 发光是由于纳米级多孔硅的量子限制效应所引起, 但一些实验结果表明其原因是PS表面含有硅烷类发光化合物。本文研究光电化学刻蚀形成的n型多孔硅的电致发光性能以及用X-光电子能谱(XPS)和激光离子化微分析(LMA)方法对刻蚀产物进行表征, 试图寻找其相关性以理解电发光的原因并提供PS的组成和结构上的一些新信息。

1 实验

1.1 材料 单晶(100)n-Si, 电阻率为 $5 \Omega \cdot \text{cm}$, 德国Wacker-chemitronic GmbH产品

1.2 样品制备方法 将硅片在40% HF中刻蚀3 min, 经重蒸馏水冲洗放入2.5% HF水溶液, 在溴钨灯照射下(电极表面处光强度为 $60 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 于不同的电位进行恒电位极化(文中电位皆相对于饱和甘汞电极(SCE)), 控制通电量为10 C。样品取出后, 经水和无水乙醇依次冲洗, 制成的刻蚀n-Si电极在空气中存放, 备以下测定应用, 详见文献[1]。

1.3 发光光谱(ES)测定 用Hitachi 850荧光光谱仪, 光谱测定池为三电极体系, 溶液为 $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 刻蚀n-Si电极作工作电极, 铂片为对电极, SCE为参比电极, 恒电位控制用HDV-7恒电位仪, 在室温和不同的阴极极化电位下, 以 $450 \text{ nm}/\text{min}$ 的波长扫描速度记录500~850 nm范围内的ES。

1.4 XPS测定 用VG ESCA-LAB能谱仪, 激发源是 $\text{Al K}\alpha$ 射线, 通能量为50 eV, 用 C_{1s} 作内标校正。

1.5 LMA测定 用厦门大学研制的飞行时间质谱仪, 激光源为Q-Switched DCR-11 ND: YAG激光器, 波长取532 nm, 脉冲间隔为7 ns, 样品表面的激光功率约为 $10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$, 光点直径 $2 \mu\text{m}$, 样品深度是4~100 nm。

本文1995-11-10收到, 1995-12-25收到修改稿; 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助

2 结果和讨论

2.1 刻蚀 n-Si 的 ES

当将刻蚀 PS 电极置于 0.2 M Na₂SO₄+ 0.1 M (NH₄)₂S₂O₈ 溶液中阴极极化(电位控制: -1.2 ~ -2.5 V) vs SCE) 时, 可立即看到电极发出的强橙色或绿色光, 但随极化时间增加而减弱, 这一电发光现象已较成功地由载流子注入机制解释^[3].

图 1 是在不同电位下制备的刻蚀 n-Si 电极的 ES, 谱带较宽, 发光强度(峰高或谱线积分值)与样品制备电位有关, 图 2 示出了在 -0.05 V 下制得的样品发光最强. 图 1 还表明, ES 峰波长随制备电位的变化不大; 而当极化电位负移时, 峰的波长向短波方向移动, 在更负电位下峰值变化减小, 将另文讨论.

图 1 刻蚀 n-Si 电极在 0.2 M Na₂SO₄+ 0.1 M (NH₄)₂S₂O₈ 于 1.3 V 下极化时的发射光谱
1) -0.2 V, 2) -0.1 V, 3) 0.0 V, 4) 0.1 V, 5) -0.05 V

Fig. 1 The ES of etched n-Si electrodes during cathodic polarization

图 2 发光强度与 PS 制备电位的关系

Fig. 2 Relation between EL intensity and prepared potential of the samples

2.2 刻蚀 n-Si 的 XPS 和 LMA 表征

图 3 示出刻蚀 n-Si 的 XPS 图中, 谱线 0 的峰值结合能 $E = 99.6 \text{ eV}$, 表示化学刻蚀的硅表面仅存在零价 Si 或对应于 Si-Si; 谱线 1 的 $E = 102.7 \text{ eV}$, 表示在低极化下, II 价 Si 已经形成. 对谱线 2, $E_1 = 102.6 \text{ eV}$, $E_2 = 103.8 \text{ eV}$ 表示 II ~ IV 价含硅化物共存. 以上能谱结果也可说明 Mennig 的硅阳极溶解机构: 在较低阳极极化区, Si(II) 有积累,





图 3 刻蚀 n-Si 的光电子能谱

0) 未极化, 1) - 0.2 V, 2) - 0.1 V, 3) 0.0 V

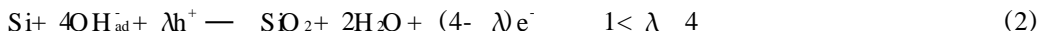
Fig 3 XPS of etched n-Si

图 4 刻蚀 n-Si 的质谱

1) - 0.2 V, 2) - 0.1 V, 3) 0.0 V, 4) 0.1 V

Fig 4 Mass spectra of etched n-Si

阳极电位正移时, 空穴浓度增加进而引发了更快的电化学反应:



此外, 从价态分析, 水在 PS 上吸附并发生如下化学反应也是可能的:



对谱线 3: 在 102~ 105 eV 之间, 可分解出 2~ 3 个峰, 表明 II~ IV 的硅共价化合物品种更多。上述谱线 2 和谱线 3 与 Yan 等^[2]测得的硅烷(Si₃O₃H₆) 谱图很近似, 揭示了刻蚀 n-Si 的表面含有 Si-O-H 类分子。

图 4 为刻蚀 n-Si 的 LMA 负离子质谱图, 图中对 m/e < 60 各种负离子, 除 28(Si⁻), 56(Si₂⁻) 外, 应归咎于碳质的表面沾染; 样品 1, 2 和 3 均被检测出种类较多和信号较强的团簇, 团簇的种类和强度, 取决于样品制备时的极化电位。其中 197(Si₃O₇H), 181(Si₃O₆H), 121(Si₃O₄H), 105(Si₃O₃H) 系类硅烷化合物, 符合通式: Si_nO_{2n-1}H, Si_nO_{2n}H, Si_nO_{2n+1}H, 上述团簇也曾在以 P-Si 为基的 PS 中检出过^[2]。出现在图 4-2 和图 4-3 中 m/e = 302(Si₅O₁₀H₂) 和 318(Si₅O₁₁H₂) 的团簇, 是检测到的最大团簇, 其分子式符合 Si_nO_{2n}H · Si_nO_{2n+1}H。由图 2 可知, 样品 2 和 3 的发光强度较大似乎应归结于多孔硅表面含有较多的 302 和 318 团簇。

Electroluminescent Property of n-Type Porous Si and Its Characterization by XPS and LMA

Li Guozheng Zhang Chenqian

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Zhang Qiang

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The chemical composition and structure of electroluminescent porous Si (PS) on n-Si, prepared by photoelectrochemical etching method, were investigated by using XPS and LMA. The results show that electroluminescence (EL) intensity depends on the formation potential of PS. The relation between EL property and the results of XPS and LMA is also discussed.

Key words Porous silicon, XPS, LMA, Electroluminescence

References

- 1 贾瑞宝, 王士勋, 李国铮 n⁺-Si 在 HF 溶液中的阳极极化行为和阻抗谱. 化学学报, 1995, 53: 417~ 424
- 2 Yau S, A rendt M, Bard A J et al. Study of the structure and chemical nature of porous Si and siloxene by STM, AFM, XPS, and LMA. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 402~ 409
- 3 Searson P C, Prokes S M, Glembocki O J. Luminescence at the porous silicon/electrolyte interface. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 3 327~ 3 331