

2002-02-28

Further Evidence for Surface Properties of Porous Silicon Resulting in Electroluminescence

Zhan-jun ZHANG

Bin WU

Jing-jian LI

Zhong-fan LIU

Sheng-min CAI

Recommended Citation

Zhan-jun ZHANG, Bin WU, Jing-jian LI, Zhong-fan LIU, Sheng-min CAI. Further Evidence for Surface Properties of Porous Silicon Resulting in Electroluminescence[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): Article 8.

DOI: 10.61558/2993-074X.3274

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/8>

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.

文章编号: 1006-3471(2002)01-0009-06

多孔硅表面性质导致电致发光的进一步论证

张占军^{1,2}, 李经建¹, 张波¹, 蔡生民^{1,*}

(1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; 2. 中国科学院研究生院化学学部, 北京, 100039)

摘要: 用荧光分光光度法现场监测多孔硅在阳极偏压于溶液中的电致发光行为, 该电致发光行为主要取决于多孔硅本身的表面性质. 将电致发光实验后的多孔硅样品再次电解, 并再次进行电致发光实验, 发现其发光性能明显改善; 实验表明, 多孔硅在阳极偏压下的液相电致发光机制是由表面的 Si-H 键氧化向导带注入电子, 并与阳极偏压注入的价带空穴进行复合而发光; 此外, 还发现了多孔硅于溶液中在阳极偏压下电压调制的可见光发射行为, 并以量子限制效应对该现象进行了解释.

关键词: 多孔硅; 电致发光; 甲酸-甲酸钠; 电解; 循环伏安

中图分类号: O 646

文献标识码: A

90 年代以来, 人们对硅发光材料的纳米晶体结构及其可能的技术应用产生了普遍兴趣, 多孔硅(Porous Silicon 以下简称 PS) 的发光性能即因此而受到世人瞩目^[1~6]. 1991 年 A. Richter^[7]报道了第一个电致发光器件, 但其外量子效率仅是光致发光的 10 万分之一. 这主要是由于 PS 表面层易氧化而与导电金属层接触不良, 加之表面的多孔结构与金属导电层的有效接触面积小所致. 为了解决这一问题, Kelly 等^[8]实现了在 $S_2O_8^{2-}$ 溶液中阴极极化 PS 的可见光发射, 从而开辟了 PS 液相电致发光研究的新领域. 我们的前期工作表明: 在 $S_2O_8^{2-}$ 等强氧化性的电解质溶液中, PS 的电致发光是空穴注入机制^[9~12], 伴随着 PS 的发光, 其表面不断的氧化^[9~20]而使 PS 发光寿命和量子效率大大降低. 为了避免由于注入空穴而导致多孔硅腐蚀, Sailor 等^[21]对 PS 在甲酸-甲酸钠溶液中的电致发光, 提出了甲酸电氧化反应诱导发光的机理, 而我们也开展了 PS 在 $HCOOH-NaOOC$ 溶液中电压调制的发光行为研究^[22], 并提出在该溶液中和阳极偏压下 PS 的电致发光乃与 PS 表面 Si-H 键氧化有关的发光机理(以下简称 Si-H 键机理). 本工作比较了不同电解质对于 PS 电致发光的影响; 并采用“循环电解制备 PS 的方法^[23]”、循环伏安法进一步证实了 n^+ -PS/ 电解液结的电致发光的 Si-H 键机理.

收稿日期: 2001-10-26

* 通讯联系人: E-mail: caism@pku.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(No. 29873004)、高等学校博士学科点专项科研基金(No. 98000117)、中国博士后科学基金(第 27 批)、厦门大学国家重点实验室开放基金资助项目

1 实验部分

1.1 样品制备

为了便于比较多孔硅在阳极极化与阴极极化两种条件下的电致发光现象,本实验选用 n 型硅材料,并保持与以前工作^[9~12]相同的制样条件,步骤如下:

采用(100)晶面抛光的 n 型高掺杂单晶硅,电阻率 $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$,硅片背面真空镀铝以利欧姆接触.将硅片裁成 $1 \times 0.8 \text{ cm}^2$ 的长方形样片,分别用三氯乙烯、丙酮、超纯水超声清洗,用铜导电胶带粘接铜电极导线,再用蜡封以防在制备 PS 过程中,Al 镀层受到 HF 的腐蚀.将经过如上处理的硅片置于 HF16% (wt. %) 的乙醇溶液,在 50 W 的卤钨灯照射下,于 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流条件下阳极氧化 10 min. 所制得的样品于紫外光照射下发出明亮的橙色光.

1.2 电致发光实验

采用 PE 公司 LS-50 型比率扫描式荧光分光光度计(波长分辨率为 0.1 nm),以日本北斗公司 HA-301 型恒电位仪控制槽压.两电极体系,以 PS 为工作电极,铂丝为对电极,分别在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$; $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$; $1.0, 0.50, 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCOOH}/\text{HCOONa}$ 溶液中,现场监测 PS 于不同阳极偏压下的电致发光(electroluminescence, 以下称 EL).

1.3 循环电解法

实验表明,延长制样电解腐蚀时间,可使 PS 样品的发光寿命延长但强度并无明显改变.原因是腐蚀时间延长,形成的多孔硅层厚度同时增加,参与发光的微粒也相应增多,故发光时间延长,但发光行为并无质的改变.经过多次实验,我们发现把做过 EL 实验的 PS 样品重新电解制样然后再进行 EL 实验,如此处理后的样品发光强度和持续时间都明显高于一次电解制样的结果.我们把这种处理方法称作“循环电解法”.

1.4 循环伏安实验

采用 PARC M283 电化学系统,以 PS 为工作电极,铂丝为对电极,在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲酸/甲酸钠溶液进行测试.

2 结果及讨论

2.1 PS 在阳极偏压下的电致发光谱

图 1 为 n^+ -PS 在不同阳极偏压下的电致发光谱.本工作分别使用了浓度为 $1.0, 0.50, 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCOOH}/\text{NaOOCH}$ 溶液,并未发现实验结果的明显改变;而且当用 H_2SO_4 、 KNO_3 等溶液替代甲酸-甲酸钠溶液体系时,所观察到的实验结果与甲酸-甲酸钠溶液中得到的基本一致.这表明“在

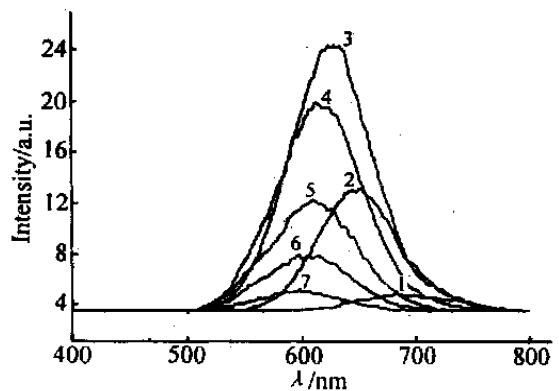


图 1 多孔硅在不同阳极偏压的电致发光谱

Fig. 1 EL spectra obtained at different positive biases
Solution: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOOCH}/\text{HCOOH}$.
Double electrode system
(1) 1.70 V, (2) 1.73 V, (3) 1.80 V, (4) 1.86 V, (5) 1.88 V, (6) 1.92 V, (7) 1.94 V

n^+ -PS/ 电解液结的电致发光过程中,起主要作用的似乎不在甲酸而是 PS 自身^[22].

经过循环电解制得的 PS 样品与一次电解制得的 PS 样品在紫外灯下均发出橙红色光,两种样品在同一阳极偏压下的电致发光峰位基本相同.然而前者的电致发光强度和持续时间都明显高于后者,结果如表 1 所示.

表 1 以常规和循环电解方式制得的 PS 样品在一定阳极偏压下的电致发光参数比较

Table 1 Comparison of properties of electroluminescence of PS prepared in different ways

Electrolysis way	Peak wavelength/ nm	luminous intensity/ a. u.
normal	604	12
cycled	610	62

我们认为循环电解后多孔硅样品的电致发光行为是 Si-H 键向 PS 注入电子并导致 PS 电致发光(Si-H 键机理)^[22]的又一证据.因为在发光后的 PS 样品再度电解制样过程中,可能存在两个平行步骤:一为发光过程中被氧化的 Si-H 键得以还原;二乃硅表面继续腐蚀形成新的 Si-H 键,PS 表面发光点增多,从而发光强度增大;由于二次腐蚀系一次腐蚀之继,多孔层厚度有所增加,发光持续时间因此增长.

2.2 PS 的伏安扫描曲线

在 PS 电致发光实验的电势范围内其循环伏安扫描曲线如图 2 所示.

实验表明,第 1 次扫描得到的循环伏安谱曲线于 1.5 V 只呈现一个氧化峰.在后续扫描中不再出现电流响应(见图 1).这是当表面存在吸附现象或其它表面特征时常见的情形.而在这里,很可能是由于 PS 表面的 Si-H 键被氧化,同时没有相应的电还原物质进行补充所致,因而响应电流很快就衰减为零.

2.3 PS/ 电解液结在阳极偏压下电致发光机理

综上所述,可确证:在 n^+ -PS/ 电解液结的电致发光过程中起主要作用的应为 PS 自身的性质,即 Si-H 键向 PS 注入电子并导致 PS 电致发光(Si-H 键机理)^[22].据此推断, n^+ -PS 在甲酸-甲酸钠溶液中于阳极偏压下的电致发光机理为:Si-H 先被在阳极偏压下产生的 PS 价带空穴所氧化而生成硅原子自由基 S·.

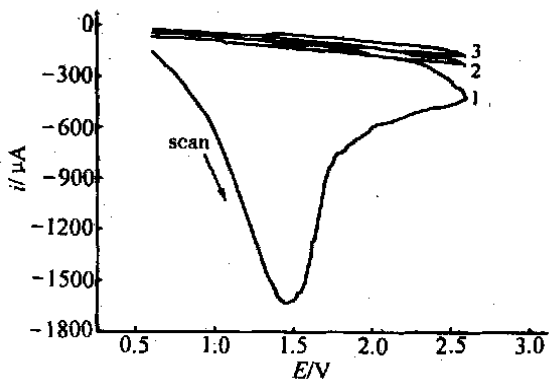


图 2 PS 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} / 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOONa}$ 中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammogram of PS in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH} / 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOONa}$ Scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$. Double electrodes system
1. 1st scan; 2. 2nd scan; 3. 3rd scan

Si 易继续氧化^[24]而向导带注入电子,然后再与在阳极偏压下产生的价带空穴复合而发光:



2.4 PS/ 电解液结电压调制发光机理

多孔硅是由量子尺度大小不同的纳米微晶组成,遵从量子限制效应.其能带分布决定于粒子粒径的分布,呈 Gauss 分布(如图 3 所示).在某一偏压下, Si-H 与 PS 价带点 a 相匹配(见图 3),发生 Si-H 的氧化,形成价带的空穴俘获;由此生成的 Si·自由基向导带注入电子并与由阳极偏压注入于价带的空穴复合而发出 $h\nu_1$ 的光.

增大阳极偏压,则 PS 能带中原来与点 a 匹配的 Si-H 键会由于其空间电荷层和 Helmholtz 层层间电势差的增大而与 PS 价带的点 b 相匹配.点 b 对应于较小的硅晶尺寸,具有较大的带隙,从而随着阳极偏压的增大而产生高能量($h\nu_2$)荧光峰.若电极电势移向更正,则最终会因 Si-H 的能级与 PS 最可几分布能级(图 3 点 c)相匹配而达到极限,此际波长不再被电压调节^[11,12].

3 结 论

循环电解制备 PS 是改善 PS 电致发光性能的有效方法;循环电解和循环伏安的实验结果都支持了 PS 在甲酸-甲酸钠溶液中阳极偏压下的电致发光机制是由表面的 Si-H 键氧化向导带注入电子,并与由阳极偏压注入的价带空穴进行复合发光的机理;

根据量子限制效应,在甲酸-甲酸钠溶液中于阳极偏压下通过电压调制选择激发不同粒径的多孔硅,可获得预期的荧光峰值,这对于制作全硅光电子器件带来福音.

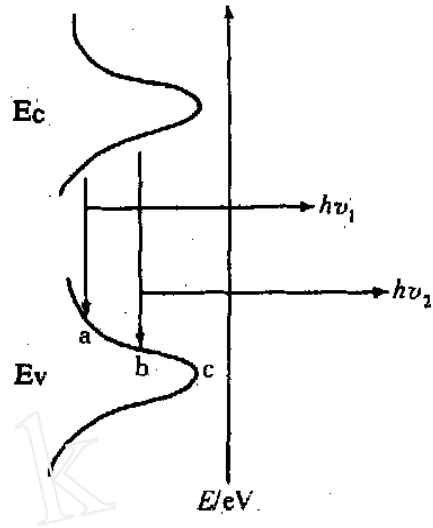


图 3 多孔硅中电子和空穴能带分布图

Fig. 3 Energy band diagram showing electron and hole energy and their distribution in porous silicon

Further Evidence for Surface Properties of Porous Silicon Resulting in Electroluminescence

ZHANG Zhan-jun^{1,2}, WU Bin¹, LI Jing-jian¹, LIU Zhong-fan¹, CAI Sheng-min¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871;

2. Chemistry Department of Graduate School of Chinese Academic Sciences, Beijing 100039)

Abstract: The electroluminescence of porous silicon in solutions at positive biases was investi-

gated by luminescence spectrometer. The electroluminescence of porous silicon in solutions mainly depended on its surface properties. The electroluminescence was much enhanced when the sample of porous silicon was electrolyzed once again which had undergone an electroluminescence test. The tests of both cyclic voltammetry and the luminescence of the sample of porous silicon prepared by repeated electrolysis provided further evidence that the electroluminescence of porous silicon in solutions at positive biases stemmed from the oxidation of Si-H on the surface of porous silicon. The voltage tunable emitting for porous silicon in formic acid-sodium formate solution at positive biases was revealed, which could be explained with the quantum confinement effect.

Key words: porous silicon, electroluminescence, formic acid-sodium formate, electrolysis, cyclic voltammetry

Correspondent: Cai Sheng-Min. (E-mail: caism@pku.edu.cn.)

References

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57:1 046.
- [2] Cullis A G, Canham L T. Visible-light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon [J]. *Nature*, 1991, 353:335.
- [3] Brus L E, Szajowski P F, Wilson W L, et al. Electronic spectroscopy and photophysics of Si nanocrystals relationship to bulk C-Si and porous si[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117:2 916.
- [4] Iyer S S, Xie Y H. Light-emission from silicon[J]. *Science*, 1993, 260:40.
- [5] Victor S Y Lin, Kianoush M, Keiki-Pua S D, et al. A porous silicon-based optical interferometric biosensor [J]. *Science*, 1997, 278(31):840.
- [6] Sailor M J, Kavanagh K L. Porous silicon-what is responsible for the visible luminescence[J]. *Adv. Mat.*, 1992, 4:432.
- [7] Richter A, Steiner P, Kozlowski F, et al. Current-induced light-emission from a porous silicon device[J]. *IEEE Electr Device Lett.*, 1991, 12:691.
- [8] Bressers P M M C, Knapen J W J, Meulenkamp E A, et al. Visible-light emission from a porous silicon solution diode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(1):108.
- [9] Wang R Q, Li J J, Cai S M, et al. Two-peak electroluminescence of porous silicon in persulphate solution[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(8):924.
- [10] LI Jingjian, WANG Rongqiu, LIU Zhongfan, et al. Investigation of the oxidation effect of porous silicon during electroluminescence by in situ FTIR[J]. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1999, 337:525.
- [11] Wang R Q, Li J J, Chen Y, et al. Quantum confinement effect in electroluminescent porous silicon[J]. *Science in China (Series B)*, 1998, 28(3):267.
- [12] Wang R Q, Li J J, Chen Y, et al. Mechanism of voltage tunable electroluminescence of porous silicon[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(8):648.
- [13] Zhang S L, Hou Y T, Ho K S, et al. Band-gap of a silicon quantum-wire[J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, 72

- (9) :4 469.
- [14] Zhang S L , He G S , Hou Y T , et al. Step-like behavior of photoluminescence peak energy and formation of p-type porous silicon[J]. Appl. Phys. Lett. , 1993 , 62(6) :642.
- [15] Zhang S L , Wang X , Ho G S , et al. Raman spectra in a broad frequency region of p-type porous silicon[J]. J. Appl. Phys. , 1994 ,76(5) :3 016.
- [16] Zhang Shulin , Huang Fumin , He Guoshan , et al. 2-peak photoluminescence and light-emitting mechanism of porous silican[J]. Review B , 1995 ,51(15) :11 194.
- [17] Zhang Shulin , Chen Yong , Jia Lin , et al. Multiple source quantum well model of porous silicon light emission[J]. Journal of Electrochemical Society , 1996 ,143(4) :1 394.
- [18] Jia Lin , Wang S P , Wilson I H , et al. Photoluminescence of ozone oxidized and HF etched porous silicon and the multiple source quantum well model[J]. Appl. Phys. Lett. ,1997 ,71(10) :1 391.
- [19] Jia L , Zhang S L , Wong S P , et al. Further evidence for the quantum confined electrochemistry model of the formation mechanism of p-type porous silicon [J]. Appl. Phys. Lett. ,1996 ,69(22) :3 399.
- [20] Wang Y. Studies on the electroluminescence of porous silicon at positive biases[D]. Peking: Peking University , 1997.
- [21] Will H Green , Eric J Lee , Jeffrey M Lauerhaas ,et al. Electrochemiluminescence from porous silicon in formic acid liquid junction-cells[J]. Appl. Phys. Lett. ,1995 ,67(10) :4.
- [22] ZHANG Z J , WU B ,L I J J ,et al. Studies on electroluminescence of porous silicon in formic acid-sodium formate solution at porous silicon[J]. Acta Chimica Sinica ,2001 ,10:1 587.
- [23] ZHANG Z J. Studies on the mechanism of electroluminescence and electroluminescence improvement of porous silicon[D]. Peking: Peking University 2001.
- [24] Prokes S M , Gemboki O J ,Bermudez V M ,et al. Sixh excitation-an alternate mechanism forporous si photoluminescence[J]. Phys. Rev. ,B ,1992 ,45 :13 778.