

⑤ 29-34

第1期
1999年1月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 1
Jan., 1999

多孔硅和掺镨多孔硅的光致发光

龚孟濂* 曾春莲 石建新

(中山大学化学与化工学院, 广州 510275)

黄伟国** 谢国伟 郑婉华

(香港浸会大学化学系**, 物理系, 香港九龙塘)

TN383.204

多孔硅在室温下发出光致荧光展现了硅用作光电子材料和显示技术材料的前景。掺入稀土元素可以改善硅的发光性能。本文首次报道多孔硅掺稀土的一种新的电化学掺杂方法——恒电位电解, 和一种稀土硝酸盐-支持电解质-有机溶剂的新电解体系。这一方法和体系的特点是通过采用适当外加电压来控制电解产物, 提高掺入的稀土浓度, 提高发光强度; 同时可避免析出使发光不稳定的产物, 提高发光稳定性。优化了阳极氧化制备多孔硅的条件和阴极还原制备掺镨多孔硅的条件(镨化合物浓度, 溶剂、离子强度、电解电压、时间), 获得了光致发光强度高于多孔硅的掺镨多孔硅, 并讨论了多孔硅和掺镨多孔硅的光致发光机制。

掺镨多孔硅

关键词: 多孔硅 掺镨多孔硅 恒电位电解 光致发光材料

分类号: O613.72

O616.51

PRPS

1990年, L. T. Canham 发现多孔硅(porous silicon, PS)在室温下发出光致荧光(photoluminescence, PL)^[1], 这一现象预示了硅在光电子领域应用的前景, 导致对多孔硅发光的大量研究^[2,3]。1994年 L. C. Kimerling 等首先报道用“离子注入法”(ion implantation)把稀土铒(Er)注入硅中, 并研究了掺铒硅(Si:Er)的电致发光(electroluminescence, EL)性能^[4]。稀土元素被认为可以形成发光中心, 并改善多孔硅的发光性能。但是, “离子注入法”掺入稀土需要高能量(>4 MeV), 设备复杂、成本高、耗时长且注入的稀土离子浓度不够大。同年稍后, T. Kimura 首次报道用电化学掺杂(electrochemical doping, ECD)方法把铒掺入多孔硅中并研究了它的光致发光性能^[5]。与离子注入法相比, ECD法具有条件温和、低能耗、设备简单、成本低、耗时短且可注入高浓度稀土的优点, 有利于大规模应用。然而, 我们在研究中发现, 由于 Kimura 采用“恒电流电解”(constant-current electrolysis)方式掺铒, 在电解过程中, 体系内阻增大导致外加电压升高, 不利于控制电解产物。这里, 我们报道用一种新的电化学掺杂方法——恒电位电解法(constant-potential electrolysis)和新的电解体系, 把镨掺入多孔硅中, 并修饰(指波长)和提高了它的光致发光性能, 对多孔硅和掺镨多孔硅(PRPS)的光致发光机制, 也作了讨论。

收稿日期: 1997-09-01。 收修改稿日期: 1998-03-26。

香港浸会大学研究基金(No. FRG/95-96/ I-31)和广东省自然科学基金(No. 970163)资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 龚孟濂, 男, 51岁, 副教授。研究方向: 稀土功能材料和生物无机化学。

1 实验部分

1.1 试剂

n -型硅片(n -Si)购自德国 Semiconductor Processing Company, 电阻率 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度 0.5 mm。 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是美国 Aldrich Chemical company 产品, 纯度 99.9%。氢氟酸(HF 48%, R. G.) 是德国 Riedel-de Haën Company 产品。其余试剂均为分析纯试剂。

1.2 多孔硅制备

多孔硅由 n -Si 的电化学腐蚀方法制备, 铂片为阴极, 电解液为 24% HF-乙醇-水(1:1)溶液或 48% HF-水溶液, 在恒定电流密度下电解一定时间; 试验过的电流密度分别为 5, 10, 20 或 25 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 采用过的通电时间分别为 10, 20, 30 或 60 min; 腐蚀后, 以去离子水冲洗 n -Si 表面多孔硅层, 室温下在空气中自然干燥。

1.3 掺镨多孔硅制备

制得的每个多孔硅片分为两半, 一半用于掺镨, 另一半留作发光测量参比。PS 片作阴极, 铂片为阳极, 两电极面积各为 1 cm^2 , 电极间距离 2.5 cm, 浸入一定浓度的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ -0.05 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ LiClO_4 有机溶液中, 在一定的恒定电压下, 对 PS 片施加相对于 Pt 电极的阴极电流; 试验过的通电时间分别为 10, 20 或 30 min, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 浓度分别为 0.2, 0.1, 0.05, 0.01 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。在电解过程中, 溶液中的 Pr^{3+} 离子趋向阴极 PS 片表面, 放电析出于 PS 间隙中。电解后, 用去离子水冲洗 PRPS 片表面, 室温下在空气中自然干燥。

1.4 光致发光测量方法

PS 和 PRPS 样品的光致发光测量室温下在一台日本岛津 RF-5000 荧光分光光度计上进行, 波长精度优于 2 nm, 固定激发波长为 350 nm, 测定样品在 500-750 nm 范围内的发射光谱。

1.5 X-射线能谱(EDS)分析

在一台 Oxford/Link ISIS 300 X-射线能谱仪上进行, 加速电压 25 kV, 得到样品表面约 1 μm 深度的元素分析数据。

1.6 扫描电镜(SEM)观察

在一台 Hitachi S-520 扫描电镜上进行。

2 结果与讨论

2.1 阳极腐蚀条件对多孔硅光致发光的影响

氢氟酸浓度和溶剂 使用 48% HF-水溶液为电解液时, 大量气泡产生, 附着于 n -Si 表面, 这导致腐蚀不均匀和 PS 片弱的光致发光。改用 24% HF-乙醇-水(1:1 体积比)溶液, 电解顺利进行, PS 片在紫外光激发下发出明亮的橙红荧光(见图 1)。这可能是阳极反应改变所致。

电解时间和电流密度 在一定电流密度下, 随着电解时间增加, PS 的光致发光强度增大并伴随发光波长蓝移(图 2)。在一定电解时间下, 随着电流密度的增大, PS 的光致发光强度增加(图 3)。

综合考虑以上 3 个因素, 得到 n -Si 阳极腐蚀制备多孔硅的优化条件为: 24% HF-乙醇-水溶液, 电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电解时间 30 min。

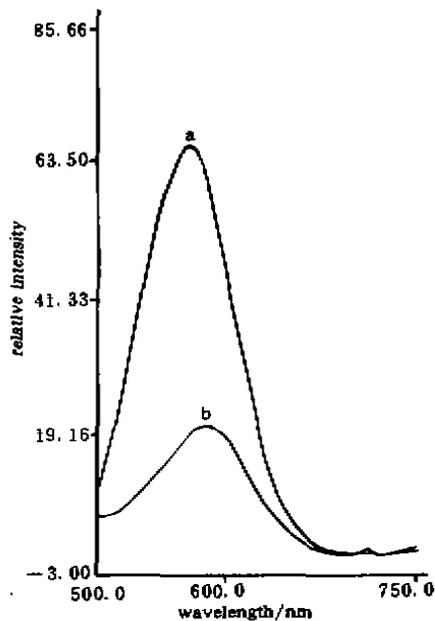
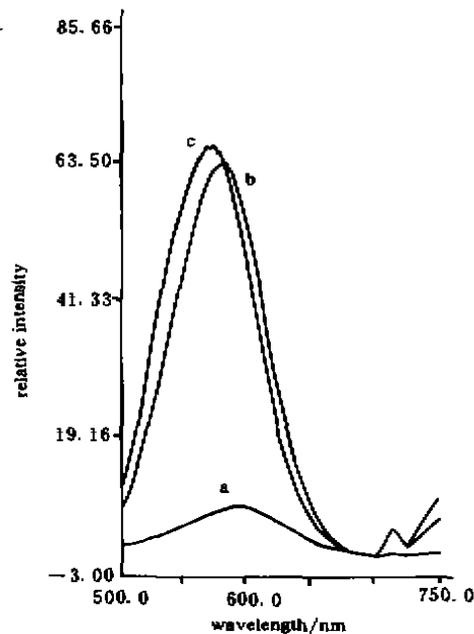
a: 24% HF-C₂H₅OH-H₂O; b: 48% HF-H₂O

图 1 HF 浓度和溶剂对 PS 发光的影响

Fig. 1 Effect of HF concentration and solvents on PL of PS (20 mA · cm⁻², 30 min)

a: 10; b: 20; c: 30 min

图 2 电解时间对 PS 发光的影响

Fig. 2 Effect of etching time on PL of PS (24% HF, 20 mA · cm⁻²)

2.2 镨在掺镨多孔硅中存在的证据

X-射线能谱(EDS)分析表明:在掺镨多孔硅表面约 1 μm 深度内,Pr 的掺入量为 $3.28 \times 10^{21}/\text{cm}^3 \sim 4.12 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 。Kimura 的研究指出,ECD 方法掺希土可深入多孔硅表面约 10 μm^[3]。扫描电镜照片显示:用本文恒电位电解法掺入的 Pr 在 PRPS 表面均匀地分布(图 4)。

2.3 掺镨条件对掺镨多孔硅光致发光的影响

2.3.1 新电解方式

先前的研究者都采用“恒电流电解”(constant-current electrolysis)方式,把希土掺入 PS 中^[5,6]。我们在实验中发现:在恒电流电解掺希土过程中,由于电解体系内阻逐渐增大,施加于两电极间的外加电压持续上升(可达 10 多 V),导致电解产物无法控制,这是造成掺希土多孔硅发光不稳定的原因之一。因此,我们首次把电解方式改为“恒电位电解”(constant-potential electrolysis),并经过试验,把外加电压恒定为 4.5 V,较好控制了电解产物,使 PRPS

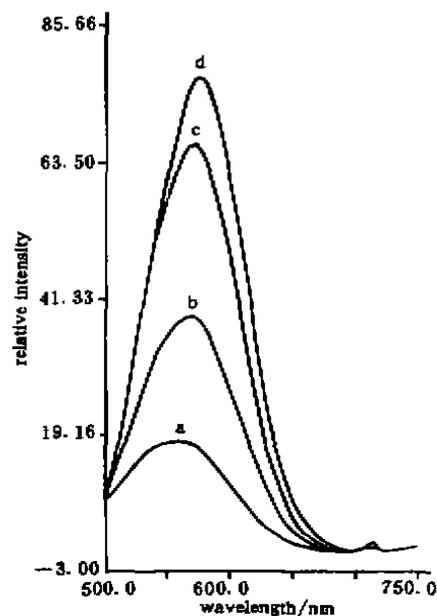
a: 5; b: 10; c: 20; d: 25 mA · cm⁻²

图 3 电流密度对 PS 发光的影响

Fig. 3 Effect of current density on PL of PS (24% HF, 30 min)

的光致发光强度显著比相应的 PS 片提高(图 5a 和 b)。“恒电位电解”的特点是通过采用适当的外加电压来控制锆的析出电位,提高掺入的锆浓度,从而导致发光强度增加;同时可避免析出使发光不稳定的产物,提高发光稳定性。这优于“恒电流电解”。

2.3.2 新电解体系

先前的研究者用于给 PS 掺稀土的体系都为 RECl_3 的乙醇(或乙醇-水)溶液^[5,6]。我们发现:在有水存在时,氢气,而不是稀土,将优先在多孔硅阴极表面析出。这一事实与 RE^{2+}/RE 标准电极电位比 H^+/H_2 负得多是一致的。因此,我们在恒电位电解掺锆中,用另一种有机溶剂(简称 S)代替乙醇;同时,用电离度更高的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 代替 PrCl_3 ,并加入支持电解质 LiClO_4 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),以增大电解溶液的导电率。应用这一新的电解体系和新的恒电位电解方式所得到的 PRPS 显示出比 PS 强的光致发光,并伴随有发光波长的蓝移(图 5a 和 b)。

2.3.3 电解时间

在一定 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 浓度、恒定 4.5 V 外加电压条件下,随着电解时间增加,与 PS 比较,PRPS 的发光强度增加,发光波长蓝移(图 5a 和 b)。这是因为随着电解时间的增加,Pr 在 PS 中的掺入量增加;而在多孔硅中,要使稀土成为发光中心,其浓度必须达到一个合适的数值,据 Xie 估算,认为需达 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。



图 4 PRPS 的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM photograph for PRPS

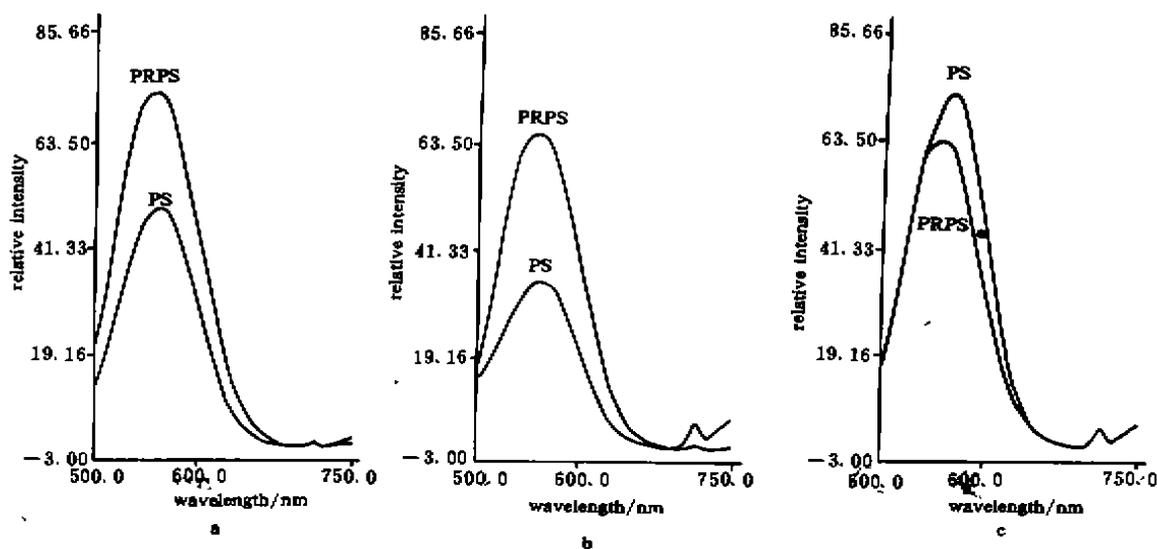


图 5 电解时间和 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 浓度对 PRPS 发光的影响

Fig. 5 Effect of electrolysis time and $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ concentration on PL of PRPS
a: 10 mins, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, b: 30 mins, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$,
c: 30 mins, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 浓度 在恒定外加电压 4.5 V 和一定电解时间条件下,分别用 0.2、0.1、0.05 和 0.01 mol · dm⁻³ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 作掺 Pr 试验,发现 0.2-0.05 mol · dm⁻³ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 均可使 PRPS 发光强于相应的 PS 样品(图 5a 和 b),而 0.01 mol · dm⁻³ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 掺 Pr 所得 PRPS 的发光与相应 PS 样品相比,发光波长虽有蓝移,但发光强度稍有下降,显示 Pr 掺入量不足(图 5c)。

综合以上讨论,得到以恒电位电解方式把 Pr 掺入 PS 中的优化条件为:电解溶液为 0.05 ~ 0.2 mol · dm⁻³ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ -0.05 mol · dm⁻³ LiClO_4 -S,外加电压 4.5 V,电解时间 30 min。

2.4 多孔硅和掺镨多孔硅的光致发光机制

对于未掺杂的多孔硅,我们认为其发光机制是表面态帮助的限制效应(surface states assisting confinement effect)^[2,9]。当光激励的电子-空穴对由激发作用产生时,它们首先驰豫到表面态,然后发生光学跃迁。

对于掺镨多孔硅,我们认为镨作为一种杂质,把它自己的能级导入多孔硅的禁带中,这些能级稍高于表面态。在 Pr^{3+} 被激活之前, Pr^{3+} 离子可视为载流子陷阱中心和发光中心。与“表面态”相比,这些中心具有更易于捕获载流子且被捕获的载流子有更高的光学跃迁几率的优点。在 Pr^{3+} 被激活后,通过光载流子复合(photocarriers recombination)和随后到 Pr^{3+} 的能量转移,发生了有效的 Pr^{3+} 激发作用^[3],因此 PRPS 在可见区的发光出现显著的蓝移;当 PRPS 样品含有适量的、低浓度的 Pr^{3+} 离子时,我们可以想象 Pr^{3+} 离子被氧原子、硅原子包围,能量传递更有效,因此观察到 PRPS 发光比相应的 PS 增强。

3 结 论

首次报道多孔硅掺希土的一种新的掺杂方法——恒电位电解,和一种希土硝酸盐-支持电解质-有机溶剂的新电解体系。这一方法和体系的特点是通过采用适当外加电压来控制电解产物,提高掺入的希土浓度,提高发光强度;同时可避免析出使发光不稳定的产物,提高发光稳定性。

优化了阳极氧化制备多孔硅的条件和阴极还原制备掺镨多孔硅的条件;获得了光致发光强度高于多孔硅的掺镨多孔硅,并讨论了多孔硅和掺镨多孔硅的光致发光机制。

参 考 文 献

- [1] Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(10), 1046.
- [2] Prokes S. M., Glembocki O. J. *Material Chem. & Phys.*, 1993, 35, 1.
- [3] Tsai C. et al *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(22), 2814.
- [4] Zhang B., Michel J., Ren F., Y. G., Kimerling L. C. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64, (21), 2842.
- [5] Kimura T. et al *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(8), 983.
- [6] SHENG Chi(盛 饒) et al *Zhuan Ke Xue Jizhan-Guo, jia Zhongdian Shiyanshi Tongxun(Progress in Natural Sciences, in Chinese)*, 1996, 6(6), 746.
- [7] Xie Y. H., Fitzgerald E. A., Mii Y. J. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(6), 3223.
- [8] Petrova-Koch V. et al *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61, 943.
- [9] Koch F. et al *J. Luminance*, 1993, 57, 271.

PHOTOLUMINESCENCE OF POROUS SILICON AND PRASEODYMIUM-DOPED POROUS SILICON

GONG Meng-Lian* ZENG Chun-Lian SHI Jian-Xin

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

WONG Wai-Kwok** CHEAH Kok-Wai ZHENG Wan-Hua

(*Department of Chemistry** , Department of Physics,
Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong*)

Porous silicon (PS) was prepared by anodically etching of *n*-type silicon in hydrofluoric acid solution. The optimum etching conditions were fixed. A new electrochemical doping (ECD) approach, constant-potential electrolysis, and a new electrolyte system, praseodymium nitrate-supporting electrolyte-organic solvent solution, for doping of porous silicon (PS) with praseodymium were reported. By this new ECD approach and new electrolyte system, the doping products were well controlled, and Pr-doped PS (PRPS) was found to emit much intenser visible photoluminescence with blue-shift in wavelength and higher luminescence stability at room temperature than that for corresponding PS wafer.

The effects of solvents, applied voltage, concentration of praseodymium nitrate and doping time on photoluminescence of PRPS were investigated, and the optimum doping conditions were fixed. The luminescence mechanisms for PS and PRPS were discussed.

Keywords: porous silicon praseodymium-doped porous silicon constant-potential electrolysis
photoluminescence