

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0064-05

阳极腐蚀条件及单晶硅类型对 多孔硅光致发光性能的影响^{*}

石建新^{1,2}, 张晓霞^{1,2}, 龚孟谦¹, 曾春莲¹, 周建英²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室)

摘 要: 研究了阳极腐蚀条件及单晶硅的导电类型和掺杂原子浓度等多孔硅微结构与室温可见区光致发光性能的影响. 结果表明, 延长腐蚀时间、提高电流密度、降低腐蚀液中氢氟酸浓度, 都能引起多孔硅发光波长蓝移, 发光强度的变化则较复杂; 由轻掺杂硅制备的多孔硅不仅发光效率高, 而且波长蓝移, 硅片导电类型对多孔硅发光的影响不显著. 这些结果可根据量子限制效应与多孔硅的形成机制来解释.

关键词: 多孔硅; 阳极腐蚀条件; 微结构; 光致发光

中图分类号: O649. 4; O646. 51 **文献标识码:** A

1990 年, Canham^[1] 发现多孔硅 (porous silicon, PS) 在可见区具有较强的室温光致发光 (photoluminescence, PL), 展示了硅在光电器件与显示技术方面的应用前景, 使 PS 发光成为材料科学的研究热点之一^[2,3]. 理论方面, 量子限制效应 (quantum confinement effect, QCE)^[1] 已得到广泛认可, 但发光的具体过程尚不清楚^[3]; 实验方面, 虽然知道 PS 的发光性能强烈地依赖单晶硅的导电类型与电阻率、PS 的制备条件^[4,5], 但缺乏系统的研究, 不同报道之间互有矛盾^[4,5]. 对于 PS 在光电器件等方面的应用^[2] 而言, 必须懂得制备条件是如何影响 PS 的微结构和发光性能的, 从而可以根据应用的具体要求来制备具有相应结构与性能的 PS. 本工作系统地研究了阳极腐蚀时间、电流密度、腐蚀液中氢氟酸浓度及单晶硅导电类型与掺杂原子浓度等对 PS 微结构和可见区室温 PL 性能的影响, 并根据量子限制效应与 PS 的形成机制对此进行了解释.

1 实 验

1.1 实验材料与试剂

选择 3 种单面抛光、〈100〉晶面的硅片作为实验对象: ① n^+ -Si: 锑重掺杂, 厚 525 μm , 电阻率 $0.008 \sim 0.020 \Omega \cdot \text{cm}$, Wacker-Chemitronic GMBH 生产; ② n -Si: 磷掺杂, 厚

^{*} 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (980342; 970163)

收稿日期: 1999-12-21; 作者简介: 石建新 (1969~), 男, 助理研究员, 博士.

525 μm , 电阻率 $2.3 \sim 3.0 \Omega \cdot \text{cm}$, Mitsubishi Silicon America 生产; ③p-Si: 硼掺杂, 厚 475 μm , 电阻率 $6 \sim 9 \Omega \cdot \text{cm}$, Semiconductor Processing Company 生产. 氢氟酸 ($\varphi = 48\%$): 分析纯, 广州化学试剂厂. 其余试剂均为分析纯.

1.2 多孔硅的制备

PS 由阳极电化学腐蚀方法制备, 铂片为阴极, 电解液为 $\varphi = 48\%$ HF 水溶液-乙醇, 在恒定电流密度下腐蚀一定时间; 腐蚀结束后, 用去离子水冲洗硅片表面 PS 层, 室温下在空气中自然干燥.

1.3 测量方法

PS 样品的室温 PL 谱在 FL-Master 型荧光仪上测量, 波长精度优于 0.5 nm, 固定激发波长为 350 nm, 测量 500 ~ 800 nm 范围内的发射光谱; 然后, 选择最佳发射波长, 测定 250 ~ 500 nm 内的激发光谱. 在 Hitachi S-520 扫描电镜 (SEM) 上观察样品的表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 阳极腐蚀条件对 PS 微结构与可见区光致发光的影响

选择 n^+ -Si 来制备 PS, 研究阳极腐蚀条件对其微结构与可见区室温 PL 的影响.

2.1.1 腐蚀时间 固定电解液组成为 $V(\varphi = 48\% \text{ HF-H}_2\text{O}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 3$ 、电流

密度为 $4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, PS 的可见区室温 PL 谱随腐蚀时间变化规律如图 1 所示. 可见: 在实验条件下, PS 的可见区室温 PL 强度、发光波长与腐蚀时间密切相关. 当腐蚀时间从 3 min 增至 15 min 时, 发光相对强度增加 20 倍以上, 发光波长从 772.5 nm 蓝移至 636.7 nm; 此后, 随着腐蚀时间继续增加, 发光强度反而下降, 发光波长继续蓝移, 但已不那么明显. 这主要是因为腐蚀时间太大会在一定程度上破坏初期形成的 PS 孔结构与由硅量子线(或点)构成的硅壁, 使发光效率降低. 在硅壁中的空穴全部耗尽后, 电解腐蚀过程就会结束, 量子线(或点)的尺寸分布保持不变, 根据 QCE^[1], 发光波长不再蓝移. 这说明: 阳极腐蚀制备 PS 的过程是一个受硅量子线(或点)尺寸控制的自限制过程^[9].

利用 SEM 观察腐蚀时间对 PS 表面形貌的影响, 结果如图 2 所示. 可以发现: 制得的 PS 表面比较均匀, 且随着腐蚀时间的延长, 孔变大、残存的硅壁变小, 这与其发光波长蓝移规律是一致的.

2.1.2 电流密度 固定电解液组成为 $V(\varphi = 48\% \text{ HF-H}_2\text{O}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 3$ 、腐蚀时间 20 min, 电流密度对 PS 可见区室温 PL 的影响如图 3 所示. 当电流密度从 $2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, PS 的发光相对强度增加近 10 倍、发光波长略有蓝移; 电流密度继续增加使 PS 发光强度下降、发光波长继续蓝移. 实验中发现: 当电流密度增至 $20.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, n^+ -Si 在被腐蚀形成 PS 的同时伴随明显的电化学抛光.

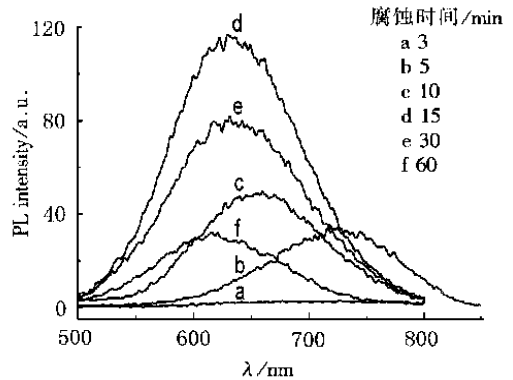


图1 腐蚀时间对多孔硅可见区光致发光的影响

Fig. 1 Effect of etching time on visible PL of PS

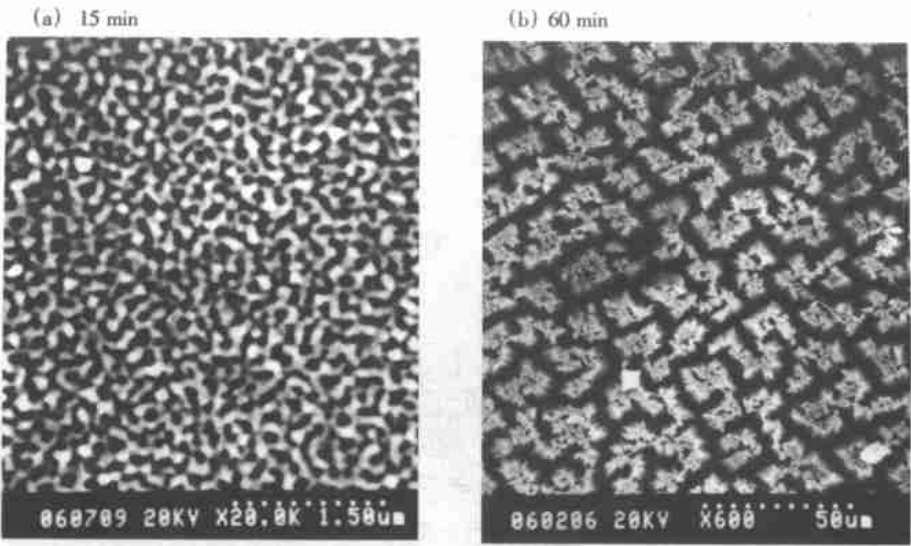


图 2 PS 的扫描电镜照片

Fig 2 SEM photographs for PS

单晶硅作为阳极能被 HF 酸溶液腐蚀的一个基本条件是：空穴从体硅的价带注入到表面，或电子从表面注入到体硅的导带^[7]。阳极腐蚀时，初期孔结构的形成是由硅/腐蚀液界面电流流动的随机非均匀性引起的。Smith 等^[8]的研究表明，对已掺杂其它原子的硅来说，掺杂原子易被电场激活，对腐蚀起诱导作用，在单晶硅表面形成极小的凹坑。电流密度较小时，腐蚀过程取决于空穴的扩散，空穴在电场作用下从硅基体内扩散至凹坑顶部，此处优先被腐蚀，逐渐变成大孔，最终形成的 PS 孔径较大。但由于孔的数量较少（即孔隙度较小），所以相邻孔之间的硅壁较厚。提高电流密度可以增加腐蚀初期形成的凹坑数量，从而有利于形成微孔、薄壁的 PS，即硅量子线（或点）平均尺寸变小，根据 QCE^[1]，带隙增加，所以 PL 谱峰移向高能处，发光表现为蓝移。电流密度的进一步增加使腐蚀过程转而受 F⁻ 扩散控制。若硅表面存在凸起，该处的电场比其它部位大，更易吸引 F⁻，从而腐蚀优先发生在凸起部位，使硅表面光滑化，即发生电化学抛光。

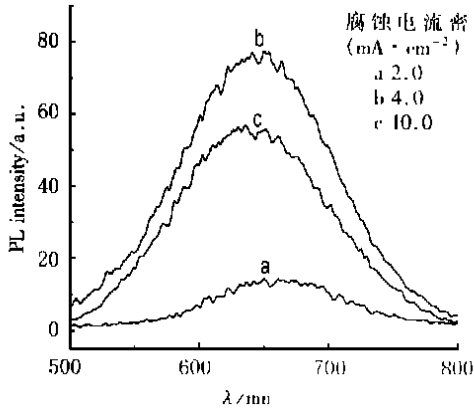


图 3 腐蚀电流密度对多孔硅可见区光致发光的影响

Fig 3 Effect of current densities on visible PL of PS

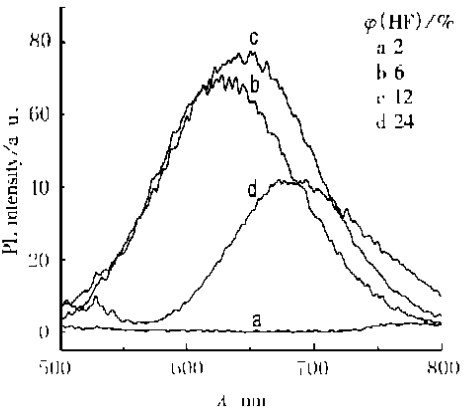


图 4 HF 浓度对多孔硅可见区光致发光的影响

Fig 4 Effect of HF concentration on visible PL of PS

2.1.3 电解液组成 电解液中 HF 的含量对 PS 可见区室温 PL 的影响如图 4 所示. 制备 PS 时固定电流密度为 $4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、腐蚀时间 20 min. 腐蚀过程中, 在硅阳极表面有气体产生, 若不及时除去, 会使 PS 不均匀, 所以常在电解液加入乙醇. 本实验中, 通过改变 $\varphi=48\%$ HF-H₂O 与无水乙醇的体积比来控制电解液中 HF 的含量. 从图 4 可以看出, 当电解液中 φ (HF) 为 2% 时, PS 基本不发光; 在 φ (HF) 增加到 12% 的过程中, PS 发光强度持续增加; 此后, PS 发光随 φ (HF) 的进一步增加而减弱. 另一方面, 随电解液中 φ (HF) 的增加, 多孔硅 PL 谱的半高宽增加、波长则明显红移.

依据半导体理论, 半导体/电解质系统是由肖特基势垒与电化学界面阻抗 (双电层) 串联而成的. 在电流密度和腐蚀时间不变的情况下, 随电解液中 HF 含量的增加, Si/HF 界面串联阻抗减小, 电流易于在孔底集中流过, 形成的 PS 层中孔的直径和孔隙率较小, 即孔壁的尺寸较大, 这已由透射电镜 (TEM) 实验^[3]证实. 根据 QCE^[1], 提高 φ (HF) 可使 PS 的发光波长红移. 考虑到在实验中提高 φ (HF) 的同时降低了 C₂H₅OH 含量, 所以也不排除后者对发光波长红移的贡献.

至此, 分析了阳极腐蚀制备 PS 过程中影响 PS 发光的主要因素, 综合这些讨论可得到 n^+ -Si 阳极氧化法制备 PS 的优化条件: $V(\varphi=48\% \text{ HF-H}_2\text{O}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 3$ 、电流密度 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、腐蚀时间 15 min. 这一条件对于其它类型的硅片而言, 并非最优条件.

2.2 硅片导电率及导电类型对 PS 光致发光的影响

选择 A、B、C 三种硅片进行实验, 腐蚀条件为: 电解液组成 $V(\varphi=48\% \text{ HF-H}_2\text{O}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 3$, 电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀时间 30 min. PS 样品的室温可见区 PL 激发谱 (250 ~ 500 nm) 与发射谱 (500 ~ 800 nm) 测量结果见图 5. 从该图可知, 与 n^+ -Si 制备的 PS 相比, 由轻掺杂 n -Si 制备的 PS 的发光要强 500 倍以上、发光波长也蓝移了 60 nm 左右; 而由轻掺杂 n -Si 与 p -Si 制备的 PS 的发光强度与波长则没有太大差别. 这表明, PS 的发光强度、波长与单晶硅的导电率密切相关, 单晶硅的导电类型 (n 或 p 型) 对其影响则不显著.

从前面的分析可知, 单晶硅中掺杂原子

浓度对腐蚀过程有明显影响. 在腐蚀条件相同的情况下, 与 n -Si 相比, n^+ -Si 因掺杂原子在表面的含量较高, 即表面“缺陷”浓度较大, 腐蚀反应初期形成的凹坑数量较多. 这样, 流过每个局部反应区的电流较小, 形成的孔相对较小. 由于掺杂原子浓度较高 (约 $1.019 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), n^+ -Si 在腐蚀过程中的反应速率相对也较快. 因此, n^+ -Si 倾向于形成孔径为 6 ~ 20 nm 的小孔, 硅残留体尺寸较大; n -Si 则相反, 形成孔的直径视腐蚀条件的不同而可以从 6 nm 变化到 1 000 nm^[7]. 根据 QCE, 由 n -Si 制备的 PS 的发光波长将发生蓝移. 正因为 n -Si 易形成大孔 PS, 腐蚀过程中有利于 HF 进入孔内, 从而在电化学腐蚀形成孔结构的同时伴随表层发生化学腐蚀. 这种化学腐蚀已被证明可以增强 PS 的发光^[1], 更

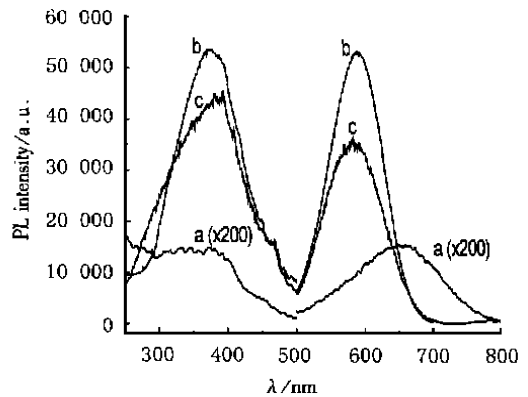


图5 硅片类型对多孔硅光致发光激发谱与发射谱的影响

Fig 5 Effect of silicon wafer types on PL excitation and emission spectra of PS

a n^+ -Si; b n -Si; c p -Si

重要的是, $n^+-\text{Si}$ 阳极腐蚀形成的 PS 中, 硅残留体的尺寸不仅分布较宽(从图 5 中 PL 发射谱的半高宽可以理解), 而且至少有 2 个不同的分布^[7], 只有少部分硅残留体因 QCE 而参与发光; $n-\text{Si}$ 形成的 PS 中, 大部分硅残留体的尺寸较小, 即发光粒子的“密度”大得多, 从而发光效率也高得多。

至于电阻率相近的 $n-\text{Si}$ 与 $p-\text{Si}$, 掺杂原子浓度均为 10^{16} cm^{-3} , 虽然掺杂原子种类不同, 但相同条件下制备的 PS 的微观结构十分相似^[8], 所以在发光性能方面也比较接近。

最后, 从图 5 的激发谱可知, 由不同类型硅片制备的 PS 均可以被 250 ~ 450 nm 范围内的紫外-可见光激发而发光。

参考文献:

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1046 ~ 1048.
- [2] PROKES S M, GLEBOCKI O J. Light emission properties of porous silicon[J]. Materials Chem and Phys, 1993, 35: 1 ~ 10.
- [3] CULLIS A G, CANHAM L T, CALCOTT P D J. The structural and luminescence properties of porous silicon[J]. J Appl Phys, 1997, 82(3): 909 ~ 965.
- [4] 张树霖, 侯永田, 何国山, 等. 多孔硅光致发光峰值能量随 HF 浓度变化的台阶行为[J]. 半导体学报, 1993, 14(2): 123 ~ 126.
- [5] DIMOVA-MALINOVSKA D, KAMENOVA M, SENDOVA-VASSILEVA M, et al. Photoluminescence and chemical bonding in porous silicon layers-dependence on the P concentration in the Si substrate[J]. Thin Solid Films, 1996, 276(1/2): 248 ~ 252.
- [6] LEHMANN V, GOSELE U. Porous silicon formation: A quantum wire effect[J]. Appl Phys Lett, 1991, 58(8): 856 ~ 858.
- [7] BOMCHIL G, HALIMAOU A, SAGNES I, et al. Porous silicon: material properties visible photo- and electroluminescence[J]. Appl Surf Sci, 1993, 65/66(2): 394 ~ 407.
- [8] SMITH R L, COLLINS S D. Porous silicon formation mechanism[J]. J Appl Phys, 1992, 71(8): R1 ~ R22.

Effects of Anodization Conditions and Types of Crystalline Silicon on Photoluminescence of Porous Silicon

SHI Jian-xin^{*}, ZHANG Xiao-xia, GONG Meng-lian, ZENG Chun-lian, ZHOU Jian-ying

Abstract: The dependence of room-temperature visible photoluminescence (PL) of porous silicon (PS) and its microstructure on the anodization conditions and conductivity types and the doping level of the substrate was studied systematically. The results showed that the increase of etching time and current density, and the decrease of HF concentration in etching solution resulted in a blue shift of luminescent wavelength and a complicated change of PL intensity of PS. The luminescence efficiency of $n-\text{PS}$ (fabricated with lightly doped $n-\text{Si}$) was higher than that of $n^+-\text{PS}$, and the wavelength of the former was shorter. And conductivity types of the substrate had no distinct effect on the luminescence of PS. All the results were explained with the quantum confinement effect and the formation mechanism of PS.

Keywords: porous silicon; anodization conditions; microstructure; photoluminescence

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China