

用恒压电解法制备光致发光的掺铽多孔硅^{*}

龚孟濂¹⁾ 曾春莲¹⁾ 黄伟国²⁾ 谢国伟²⁾ 郑婉华²⁾

(1) 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 2) 香港浸会大学化学系 物理系)

摘 要 报道多孔硅掺稀土的一种新的电化学方法——恒压电解法, 和一种新的稀土硝酸盐—支持电解质—有机溶剂的电解体系. 这种方法和体系除具有“恒流电解法”原有长处外, 还具有易于控制电解产物, 重现性好并显著增强多孔硅光致发光的优点. 优化了恒压电解法制备掺铽多孔硅的条件, 获得了光致发光强度高于多孔硅的掺铽多孔硅, 并讨论了多孔硅和掺铽多孔硅的光致发光机制.

关键词 多孔硅, 掺铽多孔硅, 恒压电解, 光致发光

分类号 O 649. 4, O 646. 51

1990年 Canham^[1]报道多孔硅 (porous silicon, PS) 在室温下发出光致荧光 (photoluminescence, PL), 这现象显示了硅用作光电子材料和显示技术材料的前景, 使多孔硅发光成为材料科学研究新的热点之一^[2~4]. 1994年 Zhang 等^[5]用“离子注入法”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. 但是, “离子注入法”掺入稀土需要高能量 ($> 4 \text{ MeV}$), 设备复杂、成本高、耗时长且注入的稀土离子浓度不够大. 稍后, Kimura^[6]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. 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, 在研究中发现, 由于 Kimura 采用“恒流电解”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, 发光稳定性不够. 本研究用一种新的电化学掺杂方法, 即恒压电解法和一种新的电解体系, 把稀土铽掺入多孔硅中, 改善了它的光致发光性能; 对多孔硅和掺铽多孔硅 (TbPS) 的光致发光机制, 也作了讨论.

1 实 验

1.1 试 剂

n -型硅片 (n -Si) 购自德国 Semiconductor Proc Comp, 电阻率 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度 0.5 mm . Tb_4O_7 , 纯度 99.9%, 珠江冶炼厂, 以 h 为 50% 硝酸加热溶解为相应硝酸盐, 并驱走过量的 HNO_3 . h 为 48% 的氢氟酸 (RG), 德国 Riedel-de Haen Comp. 其余试剂均为 AR.

* 广东省自然科学基金 (970163) 和香港浸会大学研究基金资助项目

收稿日期: 1997-10-14 龚孟濂, 男, 50岁, 副教授

1.2 多孔硅制备

多孔硅由 n -Si 的阳极电化学腐蚀方法制备, 铂片为阴极, 电解液为 h 为 24% HF-乙醇-水溶液或 h 为 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 50, 100, 200 或 $250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 通电时间分别为 10, 20, 30, 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 掺铽多孔硅制备

每块多孔硅片分为两半, 一半用于掺铽, 另一半留作发光测量参比. PS 片作阴极, 铂片为阳极, 浸入一定浓度的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ -0.05 mol/L LiClO_4 有机溶液中, 在一定的恒定外加电压和一定电解时间下, 对 PS 片施加相对于 Pt 电极的负偏压电流. 在电解过程中, 溶液中的 Tb^{3+} 离子趋向阴极 PS 片表面, 放电析出于 PS 间隙中. 电解后, 用去离子水冲洗掺铽多孔硅片表面, 室温下在空气中自然干燥.

1.4 光致发光测量方法

用岛津 RF-5000 荧光分光光度计 (波长精度优于 2 nm) 测定 PS 和 TbPS 样品, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, 测定在 500~750 nm 范围内的发射光谱和 250~500 nm 范围内的激发光谱.

1.5 样品表面 X 射线能谱 (EDS) 分析

在 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 $1 \mu\text{m}$ 深度的元素分析数据.

1.6 扫描电镜 (SEM) 观察

用 Hitachi S-520 扫描电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 n -Si 阳极腐蚀条件

n -Si 阳极腐蚀制备多孔硅的优化条件为: h 24% HF-乙醇-水溶液, 电流密度 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电解时间 30 min. 室温下多孔硅在紫外光激发下发出肉眼可见的强的橙红色荧光.

2.2 铽在掺铽多孔硅中存在的证据

EDS 分析表明: 在掺铽多孔硅表面约 $1 \mu\text{m}$ 深度内, Tb 的掺入量 x (Tb) 为 8.89%~15.86%. 而 ECD 方法掺稀土可深入多孔硅表面约 $10 \mu\text{m}$ ^[6]. SEM 照片 (图 1) 显示: 用本文方法掺入的 Tb 在 TbPS 表面均匀地分布.



图 1 TbPS 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photomicrograph for TbPS

2.3 掺铽条件对掺铽多孔硅光致发光的影响

2.3.1 电解方式 在恒流电解掺稀土过程中, 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)^[6,7], 导致电解产物无法控制, 这是造成掺稀土多孔硅发光不稳定的原因之一. 因此, 采用“恒压电解”方式, 并经过采用不同电压条件试验, 将外加电压恒定为 4.5 V, 能较好控制了电解产物, 使 TbPS 的光致发光强度显著比相应的 PS 提高 (图 2b).

2.3.2 电解体系 文献的电解体系都为 RECl_3 的乙醇 (或乙醇-水) 溶液^[6,7]. 而改用 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 作电解质时, 得到的掺稀土多孔硅发光增强效果较 RECl_3 为好, 这是由于 RECl_3 电离度较小, 且部分生成 $\text{RECl}_3^{(x-3)-}$ 配阴离子 ($x=4\sim6$), 在电解过程中移向阳极; 有水存在时, 氢气将优先于稀土在多孔硅阴极表面析出. 这一事实与 RE^{3+}/RE 标准电极电位比

H /Hb 负得多是一致的. 因此, 在恒压电解掺铽中, 用另一种有机溶剂 (简称为 S) 代替乙醇; 同时, 用电离度更高的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 代替 TbCl_3 , 并加入支持电解质 LiClO_4 (0.05 mol/L), 以增大电解溶液的离子强度和电导率. 应用这种电解体系和恒压电解方式所得到的 TbPS 显示出比 PS 强的光致发光, 并伴有发光波长的蓝移 (图 2b).

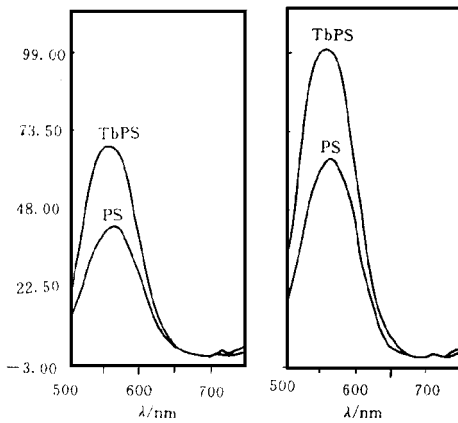


图 2 电解时间对 TbPS 发光的影响

Fig. 2 Effect of doping time on PL of TbPS

(a) 10 min; (b) 20 min; c($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$)= 0.2 mol/L , $V=4.5 \text{ V}$

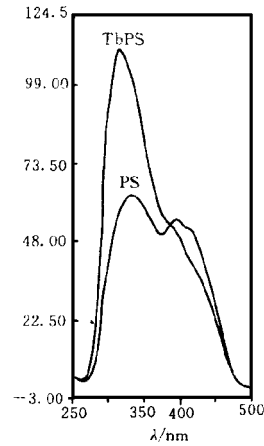


图 3 PS 和 TbPS 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra for PS and TbPS

2.3.3 电解时间 在一定 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 浓度, 恒定 4.5 V 外加电压条件下, 随着电解时间增加, TbPS 的发光强度增加, 波长蓝移 (图 2). 这是因为随着电解时间的增加, Tb 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 $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [18]. 对于 0.1 mol/L 和 0.01 mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 电解 10 min 后, 发光波长虽有蓝移, 但强度较低, 表明 Tb 掺入量不足.

2.3.4 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 浓度 在恒定外加电压 4.5 V 和一定时间条件下, 分别用 0.2 , 0.1 , 0.05 和 0.01 mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 作掺 Tb 试验, 发现在特定时间条件下 $0.2 \sim 0.01 \text{ mol/L}$ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 均可使 TbPS 发光强于相应的 PS 样品; 在电解 10 min 后, 对于 0.2 , 0.1 和 0.01 mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 掺 Tb, 光谱积分之比 (TbPS/PS) 依次为 1.61 , 0.74 和 0.61 ; 对于 0.2 mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 掺 Tb 所得 TbPS 的发光与相应 PS 样品相比, 发光强度显著增加 (图 2), 说明较高浓度 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 有利于 Tb 掺入 PS 中.

2.3.5 激发光谱 PS 和 TbPS 的激发光谱 (图 3) 在 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 范围都出现 1 个宽而强的谱带. 它表明约 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 的近紫外-可见光都可以激发 PS 和 TbPS 发光, 且掺 Tb 后激发光谱强度显著增加; 而谱带的形状基本不变.

综合以上讨论, 得到以恒压电解方式把 Tb 掺入 PS 中的优化条件为: 电解溶液为 0.2 mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ - 0.05 mol/L LiClO_4 -S, 外加电压 4.5 V , 电解时间 30 min .

2.4 多孔硅和掺铽多孔硅的光致发光机制

多孔硅的光致发光机制^[1,2,9], 主要有量子限制效应, 多硅烷发光, 硅氧烯发光等.

对于未掺杂的多孔硅, 可认为其发光机制是表面态帮助的限制效应^[10]. 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 TbPS, 假定铽作为 1 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 Tb^{3+} 被激活之前, Tb^{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 Tb^{3+} 被激活后, 通过光载流子复合和随后到 Tb^{3+} 的能量转移, 发生了有效的 Tb^{3+} 激发作用^[6], 因此 TbPS 在可见区的发光出现显著的蓝移; 当 TbPS 样品含有适量的、低浓度的 Tb^{3+} 离子时, Tb^{3+} 离子被氧原子、硅原子包围, 在可见光区起着发光中心的作用, 因此观察到 TbPS 发光比相应的 PS 增强.

参 考 文 献

- 1 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57 (10): 1046~ 1048
- 2 Prokes S M, Glembocki O J. Light emission properties of porous silicon. *Materials Chem & Phys*, 1993, 35 1~ 10
- 3 Tsai C, Li K H, Sarathy J, et al. Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1991, 59 (22): 2814~ 2816
- 4 王保辉, 王德军, 李铁津. 多孔硅的光电化学特性研究. *高等学校化学学报*, 1997, 18 (4): 621
- 5 Zhang B, Michel J, Kimerling L C, et al. Room-temperature sharp line electroluminescence at $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ from an erbium-doped, silicon light-emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1994, 64 (21): 2842
- 6 Kimura T, Yokoi A, Horiguchi H, et al. Electrochemical Er doping of porous silicon and its room-temperature luminescence at $1.54 \mu\text{m}$. *Appl Phys Lett*, 1994, 65 (8): 983~ 985
- 7 盛虎, 龚大卫, 樊永良, 等. 用电化学方法在硅中掺铽发光的研究. *自然科学进展——国家重点实验室通讯*, 1996, 6 (6): 746~ 750
- 8 Xie Y H, Fitzgerald E A, Mii Y J. Evaluation of erbium-doped silicon for optoelectronic applications. *J Appl Phys*, 1991, 70 (6): 3223~ 3228
- 9 李雪梅, 魏希文. 多孔硅的发光机制综述. *半导体杂志*, 1994, 19 (1): 24~ 29
- 10 Petrova-Koch V, Muschik T, Kux A, et al. Rapid-thermal-oxidized porous Si——The superior photoluminescent Si. *Appl Phys Lett*, 1992, 61 (8): 943~ 945

Photoluminescent Terbium-doped Porous Silicon Fabricated by a Novel Electrochemical Approach

Gong Menglian* Zeng Chunlian Huang Weiguo (Wong Waikwok)
Xie Guowei (Cheah Kokwai) Zheng Wanhua

Abstract A novel electrochemical approach, constant-voltage electrolysis, and a new electrolyte system for doping of porous silicon (PS) with terbium were reported. The effects of solvents, applied voltage, concentration of terbium nitrate and doping time on photoluminescence of Tb-doped PS (TbPS) were investigated. TbPS was found to emit much intenser visible photoluminescence with blue-shift in wavelength at room temperature than that for corresponding PS wafer. The photoluminescence mechanisms for PS and TbPS were discussed.

Keywords porous silicon, terbium-doped porous silicon, constant-voltage electrolysis, photoluminescence

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