

doi:10.3788/gzxb20164509.0916001

CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅光致发光特性

邢正伟¹, 沈鸿烈^{1,2}, 李金泽¹, 张三洋¹, 杨家乐¹, 姚函好¹, 李玉芳^{1,2}

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 210016)

(2 常州大学 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 为了研究 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的光致发光特性, 选用电阻率为 $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型硅片, 先采用二步阳极氧化法制备自支撑多孔硅, 再利用电泳法将 CdS 纳米颗粒填充入该自支撑多孔硅中. 采用扫描电子显微镜、X 射线能谱分析、X 射线衍射分析、光致发光谱分析对所制备样品的形貌、相结构、组份及发光性能进行研究. 实验结果表明: 自支撑多孔硅内部成功填充了 CdS 纳米颗粒, 该 CdS 纳米颗粒衍射峰为 (210); CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅光致发光峰峰位发生红移, 且从 570 nm 转移到 740 nm; 电泳时间直接影响 CdS 纳米颗粒的填充量, 导致相关的发光峰强度及发光峰位明显不同.

关键词: CdS; 纳米颗粒; 阳极氧化法; 电泳法; 自支撑多孔硅; 光致发光

中图分类号: TG178.445

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)09-0916001-5

Photoluminescence Properties of Freestanding Porous Silicon Filled with CdS Nanoparticles

XING Zheng-wei¹, SHEN Hong-lie^{1,2}, LI Jin-ze¹, ZHANG San-yang¹,
YANG Jia-le¹, YAO Han-yu¹, LI Yu-fang^{1,2}

(1 College of Materials Science & Technology, Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2 Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: In order to study the photoluminescence properties of freestanding porous silicon filled with CdS nanoparticles, a freestanding porous silicon was prepared by using a p-type silicon wafer with a resistivity of $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ by two step anodic oxidation method as the first step, and then CdS nanoparticles were filled into the freestanding porous silicon by the electrophoresis method. The morphology, phase structure, composition and luminescence properties of the prepared samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray energy spectrum analysis, X-ray diffraction analysis and photoluminescence analysis. The results show that, the CdS nanoparticles are successfully filled into the freestanding porous silicon, and CdS nanoparticles present (210) diffraction peaks. The luminescence peak of CdS nanoparticles filled freestanding porous silicon is find red-shifted from 570 nm to 740 nm. The electrophoresis time directly affects the filling amount of CdS nanoparticles, resulting in the changes of the peak intensity and the peak position.

Key words: CdS; Nanoparticles; Anode oxidation method; Electrophoresis method; Freestanding porous silicon; Photoluminescence

OCIS Codes: 160.4236; 040.6040; 160.3380

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61176062)、江苏省前瞻性联合创新项目(No. BY2013003-08)、江苏高校优势学科建设工程资助项目和中央高校基本科研业务费(No. 3082015NJ20150024)资助

第一作者: 邢正伟(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光电材料. Email: 15105160570@163.com

导师(通讯作者): 沈鸿烈(1958-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电薄膜材料及器件. Email: hlshen@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2016-02-18; **录用日期:** 2016-06-02

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

硅作为一种重要的半导体及电子材料,是现代半导体和大规模集成电路的基础材料,其用量占整个电子材料的95%以上。但是硅又是一种间接带隙半导体,它的发光效率极低,不能直接制造如激光器、发光管等发光器件。研究人员一直在探索如何提高硅材料的发光效率,希望能在硅片上集成微电子器件和发光器件,实现光电子集成。

1990年,Canham^[1]发现阳极氧化腐蚀法制备的多孔硅在室温下能发出强烈的可见光,此后,关于多孔硅发光性能研究逐渐成为研究热点之一。而关于多孔硅发光机制依旧存在着很多争论,其中被大家接受的模型包括量子限制模型^[2]、表面态模型^[3]、非纯硅发光物质模型^[4]和表面化学键制约模型^[5]。目前,研究人员认为量子限制效应决定了多孔硅的光激发,而表面态发光中心是影响多孔硅辐射复合的主要因素之一。而对于多孔硅自身的光致发光性能,通过调节孔隙率得到从红光到蓝光的多孔硅发射,但其发光效率较低约为1%~10%,同时,多孔硅发光性能不稳定,对制备条件和存放环境的变化非常敏感,而制备自支撑多孔硅可消除单晶硅衬底的影响,既提高了硅材料本身的利用率又提高了多孔硅的发光稳定性^[6]。

纳米颗粒填充介孔材料技术是纳米科学的前沿领域之一^[7-8]。利用纳米颗粒填充自支撑多孔硅,可以提高自支撑多孔硅的发光效率。常见的填充方法包括电沉积法^[9]、溶胶凝胶法^[10]、吸附法^[11]、水热法^[12]等。其中电沉积法设备简单、操作方便而被广泛使用。

本文选择自支撑多孔硅作为介孔材料,通过电泳法将CdS纳米颗粒填充入其中,对它的形貌和光致发光性能等方面进行研究,并探讨自支撑多孔硅与纳米颗粒结合的发光机制。

1 实验

1.1 自支撑多孔硅的制备

采用p型(100)单面抛光单晶硅片,电阻率为 $0.01\sim 0.02\Omega\cdot\text{cm}$,厚度为 $525\mu\text{m}$ 。用标准RCA(Radio Corporation of America)法清洗单晶硅片,将清洗干净的硅片置于单槽电解池中进行阳极氧化腐蚀,腐蚀液体积比为 $\text{HF}(40\%):\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (分析纯)=1:1。阳极氧化在无光照条件下进行,在硅片抛光一侧形成多孔硅^[13]。实验中,调节IT6123型可编程高精度直流电源改变腐蚀电流密度和腐蚀时间,使形成的多孔硅从衬底上自动剥离形成自支撑多孔硅,衬底则可以重复使用^[14]。本实验采用典型二步法:1)腐蚀电流为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,时间为30min,这一层作为CdS纳米颗粒填充层;2)腐蚀电流为 $90\text{mA}/\text{cm}^2$,时间为70s,该

层用于剥离多孔硅。

1.2 CdS纳米颗粒的制备

硫化镉(CdS)属于II-VI族的直接带隙半导体材料,光学带隙约为 2.4eV ^[15]。常见的CdS薄膜生长方法包括真空蒸发、分子束外延、丝网印刷烧结、喷雾热解和化学水浴沉积等^[16-21]。其中,化学水浴沉积法所需的设备简单,成本低,适合大规模生产,因此被普遍采用。

本实验中均使用分析纯试剂。首先分别配制浓度为 $0.001\text{mol}/\text{L}$ 的 CdCl_2 溶液、 $0.04\text{mol}/\text{L}$ 的 NH_4Cl 溶液以及 $0.004\text{mol}/\text{L}$ 的硫脲溶液,在磁力搅拌器上搅拌均匀。然后将 NH_4Cl 溶液加入到 CdCl_2 溶液中,混合均匀,再加入氨水调节pH,使pH达到10,最后加入硫脲溶液,配制成混合溶液。然后,采用电泳法,将自支撑多孔硅放置在负极,铂电极放置在正极,分别研究不同时间和不同电流密度填充CdS纳米颗粒对自支撑多孔硅光致发光性能的影响。经上述工艺,将CdS纳米颗粒填充入自支撑多孔硅。图1为整个实验流程图。

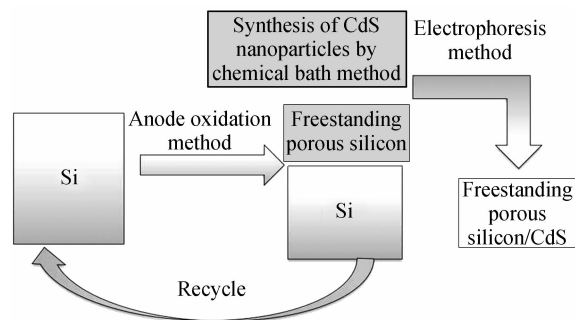


图1 CdS纳米颗粒填充的自支撑多孔硅实验流程

Fig.1 Schematic of the fabrication process of freestanding porous silicon filled with CdS nanoparticles

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(Scan Electron Microscope, Hitachi S4800, 3KV)观察CdS纳米颗粒填充前后的自支撑多孔硅的表面形貌和截面形貌;用X射线能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, Bruker, Cu-K α 辐射源)分析CdS纳米颗粒填充前后的自支撑多孔硅的元素组成;用X射线衍射仪(X-ray Diffraction, Bruker D8)观察CdS纳米颗粒填充前后的自支撑多孔硅的物相;采用光致发光测试仪(Photoluminescence Test Instrument, PTIQM40-NIR)分析CdS纳米颗粒填充前后的自支撑多孔硅的发光性能,光源为波长355nm的半导体激光器。

2 结果与讨论

2.1 自支撑多孔硅制备过程分析

图2是自支撑多孔硅制备过程中电压-时间曲线。实验中,首先记录了反应过程中电压-时间的数据,第一层电流密度为 $15\text{mA}/\text{cm}^2$,时间为1800s;第二层

电流密度为 90 mA/cm^2 , 时间为 70 s . 图 2 插图是腐蚀过程模拟图. 由图 2 可知, 腐蚀过程分为 3 个阶段: AB 段表示腐蚀形成第一层多孔硅的第一个阶段, 电压稳定在 1.6 V 左右, 属于稳定阶段; BC 段表示在第一层多孔硅下腐蚀形成第二层多孔硅的第二阶段, 初始点电压随着电流密度的增加而上升至 6.5 V , 这个过程维持短暂稳定, 属于抛光阶段, 这时硅片被严重腐蚀; C 以后为第三阶段, 即多孔硅自剥离阶段, 这时由于大量气泡积累和之前的腐蚀导致多孔硅自动剥离, 也就在剥离的瞬间影响了反应电压使其达到 6.6 V .

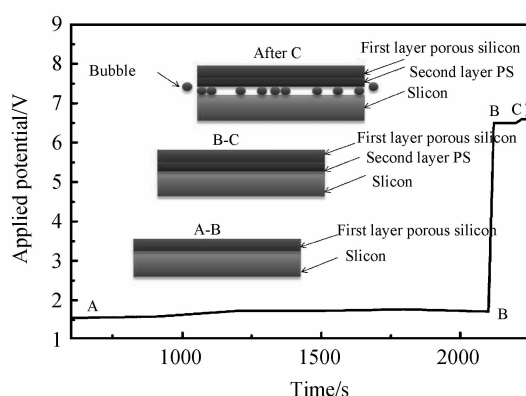


图 2 自支撑多孔硅制备中电压-时间曲线, 插图是腐蚀过程模拟

Fig. 2 Voltage-time curve in freestanding porous silicon preparation, illustration is the corrosion process simulation diagram

2.2 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的表面形貌及截面形貌

图 3 是填充 CdS 纳米颗粒(在电流密度为 10 mA/cm^2 时电泳 10 min)前后的自支撑多孔硅表面和截面的形貌. 图 3(a)是自支撑多孔硅的表面形貌, 可以看出表面均匀的分布着孔径约为 50 nm 的孔洞, 属于介孔硅范畴; 图 3(b)是采用电泳法填充了 CdS 后的自支撑多孔硅表面 SEM 图, 由图可知, 表面已没有明显的孔洞, 同时表面 EDS 元素分析(图 3(b)方框区域为测试区域)结果显示, 硅原子比例是 96.38% , 镉原子比例是 2.2% , 硫原子比例是 1.42% , 可见表面已附着了 CdS 纳米颗粒; 图 3(c)是自支撑多孔硅的截面图, 由图可知, 腐蚀形成一根根硅柱, 同时在硅柱之间有一些枝状物, 这是腐蚀过程中形成的硅柱的碎裂物; 图 3(d)是采用电泳法填充了 CdS 纳米颗粒的自支撑多孔硅, 由图可见, 纳米硅柱一根根地分立, 与电泳之前的多孔硅结构区别很大, 这主要由于配制的 CdS 溶液中存在氨水, 在电泳过程中进一步腐蚀多孔硅使其孔柱林立. 通过截面 EDS 元素分析(图 3(d)方框区域为测试区域), 硅原子比例是 96.20% , 镉原子比例是 1.41% , 硫原子比例是 2.39% , 也证实 CdS 纳米颗粒在自支撑多孔硅中存在.

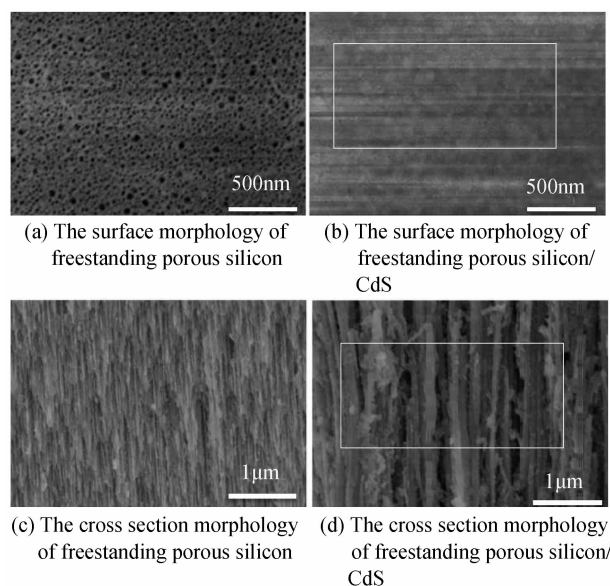


图 3 制备样品的 SEM

Fig. 3 SEM images of the samples

2.3 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅 XRD 分析

X 射线衍射图谱(X Ray Diffraction, XRD)是分析材料成分的重要手段, 图 4 是 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的 XRD 图谱. 从衍射图谱中可以看出: 在电泳法生长 CdS 前后, 自支撑多孔硅的衍射峰有明显区别. 电泳后, 衍射图谱的衍射峰较电泳前, 出现 CdS 的(210)峰, 即自支撑多孔硅中存在 CdS. 从衍射峰的形状上看, CdS 结晶性不是很好, 这可能由于该方法制备的 CdS 纳米颗粒未经过适当温度退火所致.

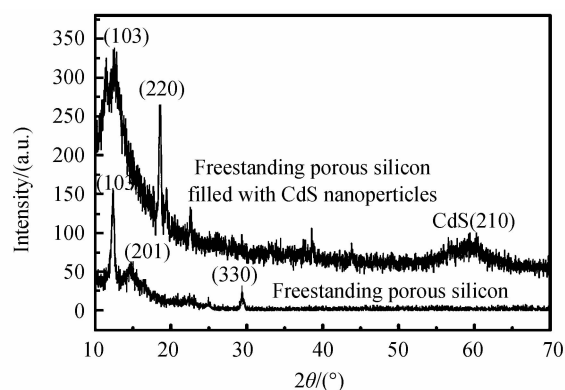


图 4 CdS 纳米颗粒填充前后的自支撑多孔硅的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of freestanding porous silicon before and after filling with CdS nanoparticles

2.4 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的光致发光谱分析

对 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的发光性能进行分析. 图 5 是不同电泳电流密度下 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的光致发光谱, 电流密度为 0 mA/cm^2 时即为自支撑多孔硅本身发光峰, 自支撑多孔硅发光峰在 570 nm 左右, 这主要是由于多孔硅中纳米硅颗粒的量子限域效应产生的. 由图可以明显看出,

采用电泳法将 CdS 纳米颗粒填充入自支撑多孔硅之后,发光峰峰位转移到 650 nm,相对于自支撑多孔硅发光峰发生了红移.对于 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的发光机制,可用激发电子在多孔硅和 CdS 之间的转移跃迁机制来解释.图 6 是其发光机理:由于紫外光的照射,多孔硅价带中电子受此激发下,跃迁到自支撑多孔硅的导带而处于激发态.由于多孔硅的导带高,部分多孔硅导带中处于激发态的电子转移到硫化镉的导带,然后与多孔硅价带中的空穴复合发光,导致 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的发光峰红移^[19].同时,随着电泳时电流密度提高,发光峰的强度明显增强.这主要是由于增大电泳电流密度会引起填充的 CdS 纳米颗粒量增加,发光强度也相应增强.

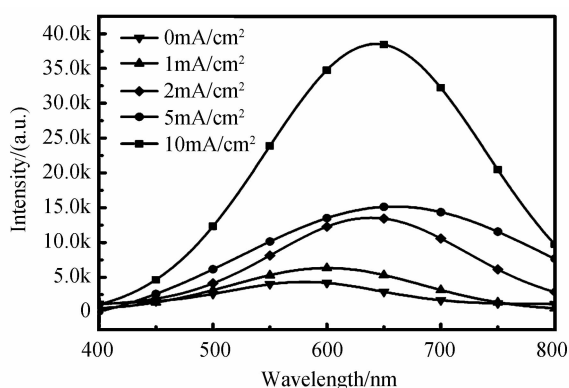


图 5 不同电泳电流密度下 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的光致发光谱

Fig. 5 The photoluminescence spectra of freestanding porous silicon filled with CdS nanoparticles prepared by different current densities

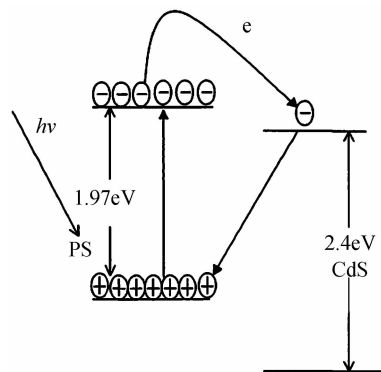


图 6 CdS 纳米颗粒填充的自支撑多孔硅的发光机理

Fig. 6 The luminescence mechanism of freestanding porous silicon filled with CdS nanoparticles

图 7 是不同时间填充 CdS 纳米颗粒的自支撑多孔硅的光致发光谱,电流密度为 10 mA/cm^2 .由图可以看出,随着填充时间的增加,光致发光谱有两个方面的变化.一方面,随着时间增加,发光峰峰位发生明显的红移,从 6 min 的 650 nm 到 24 min 的 740 nm,这主要原因是 CdS 纳米颗粒的加入引起了激发电子在多孔硅和 CdS 之间的转移跃迁,从而导致发光峰红移;另一个方

面,随着时间的增加,发光峰强度明显增强,这是由于时间的增加,自支撑多孔硅中的硫化镉纳米颗粒增加,激发电子在多孔硅和 CdS 之间的转移跃迁增加,从而导致峰强增强.

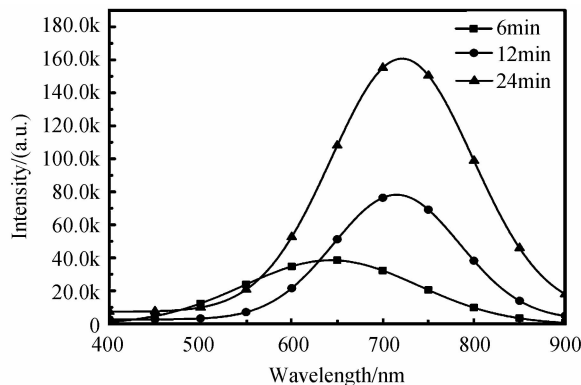


图 7 不同时间填充 CdS 纳米颗粒的自支撑多孔硅的光致发光谱

Fig. 7 The photoluminescence spectra of freestanding porous silicon filled with CdS nanoparticles prepared by different time

3 结论

采用二步阳极氧化腐蚀法成功制备了自支撑多孔硅,该方法操作简单、重复率好.在腐蚀过程中,电压由 1.6 V 上升至 6.6 V,共分为三个阶段,第一个是稳定阶段,第二个是抛光阶段,第三个是剥离阶段.同时,在制备自支撑多孔硅的基础上,采用电泳法将 CdS 纳米颗粒填充入自支撑多孔硅中,自支撑多孔硅发光峰位从 570 nm 移动到 740 nm,其机理是激发电子在多孔硅和 CdS 之间的转移跃迁,而随着电泳时间的增加,由于存在电场,CdS 纳米颗粒更容易进入自支撑多孔硅内部,从而提高自支撑多孔硅的光致发光强度.该方法可以有效地使自支撑多孔硅和纳米颗粒结合,改变其发光峰位以及提高其发光强度为自支撑多孔硅在发光器件中的应用奠定基础.

参考文献

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. *Applied Physics Letters*, 1990, **57**(10): 1046-1048.
- [2] YAN D T, GALKIN N G. On the mechanism of luminescence from porous silicon nanostructures[J]. *Optics & Spectroscopy*, 2015, **119**(5): 766-769.
- [3] RITTENHOUSE T L, BOHN P W, HOSSAINT K, *et al.* Surface-state origin for the blueshifted emission in anodically etched porous silicon carbide[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(2): 490-496.
- [4] BRANDT M S, FUCHS H D, STUTZMANN M, *et al.* The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation[J]. *Solid State Communications*, 1992, **81**(4): 307-312.
- [5] CHIHO H, AKIHIKO T, MASATERU T, *et al.* Kinetic and thermodynamic control by chemical bond rearrangement on a Si (001) surface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2004, **43**(11): 1349-52.
- [6] XU Dong-sheng, GUO Lin, GUI Lin-lin, *et al.* Optical properties and luminescence mechanism of oxidized free-standing porous silicon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**(4): 2066-2072.
- [7] LI Chun-liu, LI Zhi-xi, XUE Xiao-yu, *et al.* Holographic properties of modified and unmodified Fe₃O₄-nanoparticle dispersed acrylate photopolymer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(6): 0616006.
李春柳, 李贽玺, 薛晓渝, 等. 掺杂修饰与未修饰 FeO 纳米粒子的光致聚合物全息性能[J]. *光子学报*, 2014, **43**(6): 0616006.
- [8] YANG Hua, XIE Zi-li, DAI Jiang-ping, *et al.* Luminescence property of GaN nanorod[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(3): 279-282.
杨华, 谢自力, 戴姜平, 等. GaN 纳米柱发光特性[J]. *发光学报*, 2015, **36**(3): 279-282.
- [9] AMDOUNI S, RAHMANI M, ZAIBI M A, *et al.* Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, **157**: 93-97.
- [10] CAI Hong, SHEN Hong-lie, LU Lin-feng, *et al.* Properties of the ZnO/PS nanocomposites obtained by sol-gel method [J]. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2010, **4**(5): 650-653.
- [11] HU Xiao-hua, SHI Qiong-lin, WEI Xi-wen, *et al.* Theoretical study on the performance of porous silicon explosion[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, **43**(21): 3006-3009.
胡小华, 施琼玲, 魏锡文, 等. 多孔硅的表面吸附性能的研究[J]. *功能材料*, 2012, **43**(21): 3006-3009.
- [12] WANG Yin-zhen, DUAN Ping-ping, LI Ning, *et al.* Structure and properties of Eu³⁺ doped β -Ga₂O₃ powders by hydrothermal method[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(6): 605-609.
王银珍, 段萍萍, 李宁, 等. 水热法制备 Eu³⁺ 掺杂 β -Ga₂O₃ 粉体的结构及性能[J]. *发光学报*, 2015, **36**(6): 605-609.
- [13] YUE Zhi-hao, SHEN Hong-lie, ZHANG Lei, *et al.* Heterojunction solar cells produced by porous silicon layer transfer technology [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2012, **108**(4): 929-934.
- [14] THAKUR M, PERMITES R B, NITTA N, *et al.* Freestanding macroporous Silicon and pyrolyzed polyacrylonitrile as a composite anode for lithium ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, **24**(15): 2998-3003.
- [15] HAN Jun-feng, LIAO Cheng, JIANG Tao, *et al.* An optimized multilayer structure of CdS layer for CdTe solar cells application [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, **509**(17): 5285-5289.
- [16] ALEXANDER J N, HIGASHIYA S. Deposition and characterization of cadmium sulfide (CdS) by chemical bath deposition using an alternative chemistry cadmium precursor [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, **125**(125): 47-53.
- [17] CAO M, SUN Y, WU J, *et al.* Effects of cadmium salts on the structure, morphology and optical properties of acidic chemical bath deposited CdS thin films[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, **508**(2): 297-300.
- [18] XIONG Zhi-hua, ZHONG Du-du, WANG Jian-mn, *et al.* Density functional crystal structure and electronic structure calculations on Co and Ti-doped CdS [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(suppl): 99-102.
熊志华, 钟都都, 王建敏, 等. CdS 掺 Ti 和 Co 几何结构及电子结构的密度泛函理论研究[J]. *光子学报*, 2007, **36**(sup1): 99-102.
- [19] UDA H, YONEZAWA H, OHTSUBO Y, *et al.* Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **75**(s1-2): 219-226.
- [20] ABDELKADER O H, SHALTOUT A A. Characterization and antibacterial capabilities of nanocrystalline CdS thin films prepared by chemical bath deposition[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **35**: 132-138.
- [21] GUO Chen-hua. Photoluminescence properties of complex of porous silicon and ZnO and CdS nanometer particles [D]. *Shandong Normal University*, 2003.
郭成花. 多孔硅复合 ZnO 和 CdS 纳米粒子的光致发光特性 [D]. 山东师范大学, 2003.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China(No. 61176062), the Prospective Joint Innovation Project in Jiangsu Province(No. BY2013003-08), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions and the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No. 3082015NJ20150024)