Apr. , 2015

文章编号: 1000-7032(2015)04-0389-06

TiO₂ 薄膜的硼掺杂对 TiO₂ /p⁺ -Si 异质结器件电致发光的增强

沙一平,朱 辰,赵泽钢,李东升,马向阳*,杨德仁(浙江大学 硅材料国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘要:利用磁控溅射在重掺硼硅(p^+ -Si)衬底上分别沉积 TiO_2 薄膜和掺硼的 TiO_2 (TiO_2 : B)薄膜,并经过氧气氛下 600 ℃热处理,由此形成相应的 TiO_2/p^+ -Si 和 TiO_2 : B/ p^+ -Si 异质结。与 TiO_2/p^+ -Si 异质结器件相比, TiO_2 : B/ p^+ -Si 异质结器件的电致发光有明显的增强。分析认为: TiO_2 : B 薄膜经过热处理后,B 原子进入 TiO_2 晶格的间隙位,引入了额外的氧空位,而氧空位是 TiO_2/p^+ -Si 异质结器件电致发光的发光中心,所以上述由 B 掺杂引起的氧空位浓度的增加是 TiO_2 : B/ p^+ -Si 异质结器件电致发光增强的原因。

关 键 词: TiO,薄膜; 硼掺杂; 异质结; 电致发光

中图分类号: 0482.31; TN304 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153604.0389

Enhancement of Electroluminescence from TiO₂/p⁺-Si Heterostructured-based Devices Through Boron-doping of TiO₂ Films

SHA Yi-ping, ZHU Chen, ZHAO Ze-gang, LI Dong-sheng, MA Xiang-yang*, YANG De-ren (State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

* Corresponding Author, E-mail; mxyoung@ zju. edu. cn

Abstract: $\text{TiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ and $\text{TiO}_2\colon B/\text{p}^+\text{-Si}$ heterostructures were formed by sputtering TiO_2 films and boron-doped $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2\colon B)$ films on heavily boron-doped silicon $(\text{p}^+\text{-Si})$ substrates, respectively, followed by annealing at 600 °C in O_2 ambient. In contrast with the $\text{TiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ heterostructured devices, the $\text{TiO}_2\colon B/\text{p}^+\text{-Si}$ counterpart exhibits markedly enhanced electroluminescence (EL). It is derived that the doped B atoms in $\text{TiO}_2\colon B$ films enter into the interstitial sites of TiO_2 lattice after annealing at high temperature, which introduces excess oxygen vacancies. The increase of the concentration of oxygen vacancies due to B-doping leads to the enhancement of EL from the $\text{TiO}_2\colon B/\text{p}^+\text{-Si}$ heterostructured devices because oxygen vacancies are the light-emitting centers of the $\text{TiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ heterostructured devices.

Key words: TiO2 films; boron-doping; heterostructure; electroluminescence

1 引言

TiO, 作为化学性质稳定、成本低廉且制备容 易的氧化物半导体,被广泛应用于光催化和染料 敏化太阳能电池等领域[14]。TiO, 是间接禁带半 导体,其带边发光效率很低。因此,它很少被用作 发光材料。然而,TiO,中存在相当数量的点缺陷 (如氧空位)[5-8],它们在禁带中产生深能级,载流 子通过这些深能级的间接复合有可能产生发光。 事实上, Zhang 等[9] 通过直流溅射的方式在重掺 硼硅(p+Si)衬底上生长一层 Ti 薄膜,然后用热 氧化的方法将 Ti 薄膜转换成 TiO, 薄膜,从而形 成 TiO₃/p⁺-Si 异质结,基于该异质结的器件在 4 V以上的正偏压下即可产生显著的发光。进一步 地, Zhang 等[10] 利用氩等离子体处理 TiO₂/p+-Si 异质结,使器件的发光强度增大了4倍左右,而正 电子湮没谱表征指出氩等离子体处理使 TiO,薄 膜中的氧空位浓度提高了4倍左右。以上研究表 明:TiO₂/p⁺-Si 异质结器件的电致发光是以 TiO₂ 薄膜中的氧空位作为发光中心的,而提高氧空位 的浓度是增强器件发光的有效途径。

在光催化研究中,人们通常利用掺杂的方法 来提高 TiO₂ 的氧空位浓度[11-13],从而提高 TiO₂ 在可见光区的光催化效率。其中,TiO,的硼(B) 掺杂是受人关注的研究课题之一。Lu 等[14] 制备 了掺 B 的 TiO, 纳米管阵列, 与未掺杂的 TiO, 纳 米管阵列相比,它的紫外-可见吸收光谱的吸收边 发生了红移,在400~620 nm 波长的光照下显示 出更高的光催化效率。Moon 等[15]的研究也得到 类似的结果,即:B掺杂会增强可见光吸收,且光 吸收边的红移随着B掺杂浓度的提高而变得更 加显著。In 等[16] 通过化学气相沉积法制备得到 了 B 摩尔分数在 1.13% ~11.9% 之间的 B 掺杂 TiO,,研究发现当B的摩尔分数为1.13%时,光 催化剂的可见光活性最大。本文利用 B 掺杂来 提高 TiO, 薄膜中的氧空位浓度, 达到了增强 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件电致发光的目的。

2 实 验

利用含有 B_2O_3 的 TiO_2 陶瓷靶材(B 的摩尔分数是 1.0%),通过射频溅射法在 1.5 cm $\times 1.5$ cm 大小的 <100> 晶向、电阻率为 0.001 $\Omega \cdot$ cm

的重掺硼单晶硅 (p^+ -Si) 衬底上制备 TiO₂: B 薄膜。使用标准 RCA 工艺清洗 p^+ -Si 衬底。溅射薄膜前,先将腔体抽真空至 5×10^{-3} Pa,然后通入高纯氩气达到 1 Pa 的工作气压。溅射薄膜时, p^+ -Si 衬底温度保持在 $100 \, ^{\circ}$ C,施加在靶材上的功率为 $120 \, \text{W}$ 。为了对比,以 TiO₂ 陶瓷靶为靶材,用上述溅射工艺参数同样在 p^+ -Si 衬底上制备了TiO₂ 薄膜。经过 1 h 的溅射,两种薄膜的厚度约为 70 nm。将溅射的薄膜在氧气氛下 $600 \, ^{\circ}$ 热处理 2 h,以使薄膜进一步氧化并促进其晶化。随后,用直流溅射法分别在 TiO₂: B(或 TiO₂)薄膜表面和硅片背面沉积 $150 \, \text{nm}$ 的 ITO 薄膜和 $150 \, \text{nm}$ 的 Au 薄膜,作为器件的电极,电极的形状是直径为 1 cm 的圆形。通过上述步骤,分别获得了基于TiO₂: B/ p^+ -Si 和 TiO₂/ p^+ -Si 异质结的器件。

采用 Rigaku D/max-gA 型 X 射线衍射仪 $(XRD, \lambda = 0.154\ 06\ nm$ 的 Cu K α 辐射)表征薄膜 的晶相;通过 CAMECA IMS 4f 型二次离子质谱仪 (SIMS)表征 TiO_2 : B 薄膜中 B 的浓度;用 Bruker Senterra 型激光共聚焦显微镜(激光波长 $\lambda = 532\ nm$)获得 TiO_2 : B 薄膜和 TiO_2 薄膜的 Raman 光谱;使用 Keithley 4200 型半导体测试系统获得器件的电流-电压 (I-V) 特性;采用 Acton spectraPro 2500i 型光谱仪测试器件的电致发光(EL)谱,为使器件电致发光,在室温下给其施加正向直流偏压,即: Au 电极接电源的正极,而 ITO 电极接电源负极。

3 结果与讨论

图 1(a)是 TiO₂: B 薄膜和 TiO₂薄膜的 XRD 谱。各薄膜的 XRD 谱中的所有衍射峰都可标定为 TiO₂ 的锐钛矿相。这表明在 TiO₂: B 薄膜中,硼杂质没有分相而是很好地掺入多晶态的锐钛矿 TiO₂ 基体中。图 1(b)是由 SIMS 测得的 TiO₂: B 薄膜的各组分浓度的深度分布曲线。由图可见,薄膜的三组分 Ti、O 和 B 的浓度在纵向上分布相当均匀,其中 B 的浓度约为 6.8 × 10²⁰ atoms/cm³。在锐钛矿晶相 TiO₂中,Ti 的浓度约为 2.94 × 10²² atoms/cm³。由此可知,B 在薄膜中的摩尔分数约为 0.7%,略小于靶材中 B 的摩尔分数 1.0%。

图 2(a) 是 TiO₂: B 薄膜和 TiO₂薄膜的 Raman 光谱。二者在 521 cm⁻¹处均出现尖锐的 Raman 峰,

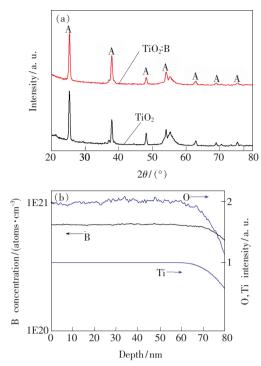


图 1 (a) TiO₂: B 薄膜和 TiO₂薄膜的 XRD 谱; (b) 由 SIMS 测得的 TiO₂: B 薄膜的各组分浓度的深度分布曲线。

Fig. 1 (a) XRD patterns of TiO_2 : B and TiO_2 films. (b) Concentration depth profiles for the components in TiO_2 : B films measured by SIMS.

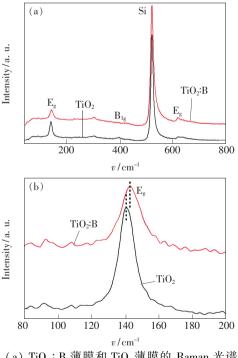


图 2 (a) TiO₂: B 薄膜和 TiO₂薄膜的 Raman 光谱;(b) TiO₂: B 薄膜和 TiO₂薄膜的 Raman 光谱中第一个 E_g 振动模式峰位的对比。

Fig. 2 (a) Raman spectra of TiO_2 : B and TiO_2 films. (b) Comparison on the first E_g mode peaks in Raman spectra of TiO_2 : B and TiO_2 films.

它是衬底 Si 的特征峰。对于 TiO_2 薄膜而言,在 144,399,639 cm $^{-1}$ 处出现的 Raman 峰对应于锐钛 矿相 TiO_2 的 E_g 、 B_{1g} 和 E_g 3 种振动模式 $^{[17-19]}$ 。 TiO_2 : B 薄膜的 Raman 光谱中振动模数量没有改变,只是各振动模对应的峰位与 TiO_2 薄膜的相比略有蓝移。为说明这一点,图 2(b) 给出了 TiO_2 : B 薄膜和 TiO_2 薄膜的 Raman 光谱中第一个 E_g 振动模式峰位的对比。从图中可以看到,掺硼使第一个 E_g 的 Raman 峰从 144 cm $^{-1}$ 蓝移至 147 cm $^{-1}$ 左右,且使 Raman 峰有所宽化,但其强度变小。这一结果表明:B 原子进入到 TiO_2 的晶格中,在一定程度上影响了 Ti-O-Ti 结构的对称性。

图 3 是 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件和 TiO,: B/ p+-Si 异质结器件的 I-V 特性曲线。从图中可以 看出,两种器件均没有表现出整流特性,这和我们 以前报道的以 Ti 薄膜热氧化形成的 TiO, 薄膜与 p+-Si 形成的 TiO₂/p+-Si 异质结器件的 I-V 特性 曲线的情形相似[9]。此外,关于非整流特性的原 因可参考我们以前的工作^[9]。在偏压不低于 4 V 时,TiO,/p+-Si 异质结器件的电流略大于 TiO,: B/p+Si 异质结器件,这很可能与 B 的掺入在一 定程度上引入额外的载流子散射从而使 TiO₅: B 薄膜的导电性比 TiO, 薄膜的稍差有关。需要指 出的是,器件仅在正向偏压(p+Si 接正电压)下 才表现出电致发光。正如下面即将指出的:在正 向偏压下,器件中的发光层(TiO,: B或TiO,薄膜) 中才会有足够高浓度的空穴和电子,从而产生电 致发光。

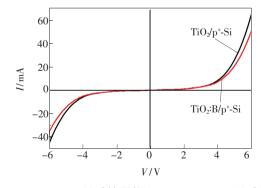
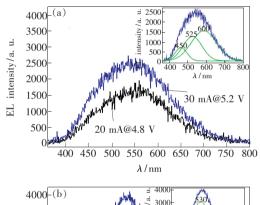


图 3 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件和 TiO₂: B/p⁺-Si 异质结器 件的 *I-V* 特性曲线

Fig. 3 $\it I-V$ characteristics of ${\rm TiO_2/p^+}$ -Si and ${\rm TiO_2}\colon B/p^+$ -Si heterostructured devices

图4是 TiO_2/p^+ -Si 异质结器件和 TiO_2 : B/p^+ -Si 异质结器件在不同注入电流下的 EL 谱。从图

中可以看到,两种器件的电致发光峰的形状相似, 主峰的中心波长都在550 nm 左右,而且在相同注 入电流下,TiO2: B/p+-Si 异质结器件的发光强度 与TiO₂/p⁺-Si 相比有明显的提高。图中右上角 的插图是两种器件在注入电流为 30 mA 时的 EL 谱的高斯分峰拟合。其中 TiO₂/p⁺-Si 异质结器 件的 EL 谱可以拟合成 3 个发光带,峰位分别在 450,525,600 nm;相应地,TiO2: B/p+-Si 异质结器 件的 EL 谱也可以拟合成3个发光带,峰位分别在 425,530,600 nm。两种器件的 3 个发光带的峰位 相当接近,由此可以认为两种器件的发光机制是 相同的。根据我们以前的研究结果可知,TiO,薄 膜中的氧空位是 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件的发光 中心[9-10]。根据插图所示的分峰拟合的结果可 知,峰位为530 nm 的发光带的强度明显增大,而 另外两个发光带的强度则有所减小。



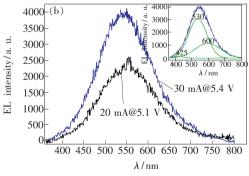


图 4 TiO₂/p⁺-Si (a)和TiO₂: B/p⁺-Si (b)异质结器件在 不同注入电流下的 EL 谱,右上角插图是注入电流 为 30 mA 时 EL 图谱的高斯分峰拟合。

Fig. 4 EL spectra of TiO₂/p⁺-Si (a) and TiO₂: B/p⁺-Si (b) heterostructured devices at different injection currents.

The top-right insets show the Gaussian deconvolution of EL spectrum at injection current of 30 mA.

图 5 是 TiO_2/p^+ -Si 异质结器件在足够大的 正向偏压下的能带结构示意图, E_{D1} 、 E_{D2} 和 E_{D3} 分 别代表 TiO_2 中的氧空位在禁带中产生的能级,它 们分别位于 $E_c - 0.27 \text{ eV}^{[6]}$ 、 $E_c - 0.75 \text{ eV}^{[7]}$ 和 E_c - 1.18 eV处^[8]。当然,氧空位能级的确切位置 还需从实验和理论两方面做更深入的工作加以确 定。需要指出的是,当 TiO, 薄膜在氧气中进行热 处理时,氧会扩散穿过 TiO2 薄膜到达硅衬底的表 面与之反应形成一层很薄的 SiO_x $(x \le 2)$ 层。在 正向偏压下,大部分电压加在了SiO, 层以及TiO, 薄膜上,使得SiO,附近的p+Si和TiO,的能带发 生弯曲;且当偏压足够大时,p+Si 的价带将与 TiO,的价带持平,甚至低于TiO,的价带。这时, p+Si 中的空穴可隧穿通过 SiO, 层进入到 TiO, 的价带。从ITO 电极进入到 TiO, 导带中的电子 一部分先弛豫到氧空位相关缺陷能级 E_{DI} 、 E_{D2} 和 $E_{\rm ps}$,然后再跃迁到价带中与空穴复合而产生发 光。若以上面给出的氧空位各能级位置的数值和 锐钛矿 TiO, 的禁带宽度为 3.2 eV 来计算,则以 氧空位为发光中心引起的发光峰位大约在420, 510,610 nm,这与图 4 中显示的经分峰处理获得 的3个发光带的峰位相近。这也表明将这里的两 种异质结器件的电致发光的发光中心指认为氧空 位是合理的。

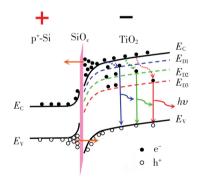


图 5 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件在足够大的正向偏压下的 能带结构示意图

Fig. 5 Schematic energy band structure of ${\rm TiO_2/p^+}\text{-Si}$ heterostructured device under sufficiently high forward bias

对于 TiO₂: B 薄膜而言,如上所述的 XRD、SIMS 和 Raman 等系列表征结果表明硼原子进入到了 TiO₂ 晶格中。关于其在 TiO₂ 晶格中的位置,目前主要存在两种观点:一种认为硼原子替代了氧原子的晶格位,另一种认为 B 原子处在晶格的间隙位。在实验上,目前因缺乏直接观察或者确认的表征手段,一般通过 X 光电子能谱(XPS)、电子顺磁共振谱(EPR)等方法间接推测,因而得到的结论存疑的可能性较大。在基于第一

性原理的计算上,如果仅采用纯密度泛函理论,所 得到的结论也存在较大的不确定性。Finazzi 等[20] 通过基于混合密度泛函理论的计算,并与 XPS 和 EPR 实验结果相结合,得出结论指出:硼 原子可以替代 TiO, 晶格中氧原子的位置而形成 [BTi,] 缺陷,但经过高温处理后,硼原子将进入 TiO, 晶格的间隙位,同时形成氧空位(V_a),这时 形成[BO4]-V。缺陷。根据这一观点,并结合图 4 所示的硼掺杂增强 TiO₃/p⁺-Si 异质结器件电致 发光的实验结果,我们认为:对本文中的 TiO,: B 薄膜来说,经过热处理后,硼原子进入 TiO, 晶格 的间隙位,并产生额外的氧空位。正是由于硼掺 杂使 TiO₂ 薄膜中的氧空位浓度增加,因而 TiO₂/ p+-Si 异质结器件的电致发光得到增强。不过, 我们的实验发现:当TiO,薄膜中B的摩尔分数提 高至3%以上时,器件的发光强度并没有随之增

大反而会显著减小。这主要是由于过量的 B 掺杂会使一部分 B 原子以 B_2O_3 的形式析出,增加了 TiO_3 薄膜中非辐射复合中心的数量。

4 结 论

TiO₂ 薄膜的硼掺杂可增强 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件的电致发光。XRD,SIMS 和 Raman 等系列表征结果表明硼原子进入到 TiO₂ 晶格中。分析认为, TiO₂: B 薄膜经过热处理后, 硼原子进入TiO₂ 晶格中的间隙位, 由此导致额外的氧空位。正是由于硼掺杂使 TiO₂ 薄膜中的氧空位浓度增加,使 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件的电致发光得到增强。在以后的工作中,需进一步优化硼的掺杂浓度以及薄膜的热处理条件等,以更好地发挥硼掺杂对 TiO₂/p⁺-Si 异质结器件电致发光的增强作用。

参考文献:

- [1] Mei L F, Liang K M, Wang H E. N-doping TiO₂ thin film prepared by heat treatment in electric field [J]. Catal. Commun., 2007, 8(8):1187-1190.
- [2] Li D D, She J B, Wang L L, et al. Research progress in fiber typed photocatalytic reactor with titanium dioxide loading [J]. Chin. Opt. (中国光学), 2013, 6(4):513-520 (in Chinese).
- [3] Cao L F, Bian F L, Wang Y X, et al. TiO₂ micro-structure and photocurrent characteristics based on AAC template [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2014, 35(1):79-83 (in Chinese).
- [4] Zhang W J, Li Y, Zhu S L, et al. Surface modification of TiO₂ film by iron doping using reactive magnetron sputtering [J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 373(3-4):333-337.
- [5] Na-Phattalung S, Smith MF, Kim K, et al. First-principles study of native defects in anatase TiO₂[J]. Phys. Rev. B, 2006, 73(12):125205-1-6.
- [6] Munnix S, Schmeits M. Origin of defect states on the surface of TiO₂[J]. Phys. Rev. B, 1985, 31(6):3369-3371.
- [7] Plugaru R, Cremades A, Piqueras J. The effect of annealing in different atmospheres on the luminescence of polycrystal-line TiO₂[J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2004, 16(2):S261-S268.
- [8] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, et al. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, 161(1-2):205-212.
- [9] Zhang Y Y, Ma X Y, Chen P L, et al. Electroluminescence from TiO₂/p⁺-Si heterostructure [J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94(6):061115-1-3.
- [10] Zhang Y Y, Ma X Y, Chen P L, et al. Enhancement of electroluminescence from TiO₂/p⁺-Si heterostructure based devices through engineering of oxygen vacancies in TiO₂[J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 95(25):252102-1-3.
- [11] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂[J]. *Phys. Rev.* B, 2009, 70(8):085116-1-4.
- [12] Livraghi S, Paganini M C, Giamello E. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light [J].

 J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(49):15666-15671.
- [13] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A. Theory of carbon doping of titanium dioxide [J]. Chem. Mater., 2005, 17(26): 6656-6665.
- [14] Lu N, Quan X, Li JY, et al. Fabrication of boron-doped TiO2 nanotube array electrode and investigation of its photoelec-

trochemical capability [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(32):11836-11842.

- [15] Moon S C, Mametsuka H, Tabata S, et al. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂[J]. Catal. Today, 2000, 58(2-3):125-132.
- [16] In S, Orlov A, Berg R, et al. Effective visible light-activated B-doped and B, N-codoped TiO₂ photocatalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(45):13790-13791.
- [17] Fittipaldia M, Gombac V, Montini T, et al. A high-frequency (95 GHz) electron paramagnetic resonance study of B-doped TiO, photocatalysts [J]. Inorg. Chim. Acta, 2008, 361(14-15):3980-3987.
- [18] Xu H, Picca R A, De Marco L, et al. Nonhydrolytic route to boron-doped TiO₂ nanocrystals [J]. Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 2013(3);364-374.
- [19] Gombac V, De Rogatis L, Gasparotto A, et al. TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications [J]. Chem. Phys., 2007, 339(1-3):111-123.
- [20] Finazzi E, Di Valentin C, Pacchioni G. Boron-doped anatase TiO₂: Pure and hybrid DFT calculations [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2009, 113(1):220-228.



沙一平(1989 -),男,江苏兴化人,硕士研究生,2011年于苏州大学获得学士学位,主要从事 TiO,薄膜电致发光的研究。

E-mail: szdxsyp@163.com



马向阳(1969 -),男,浙江东阳人,教授,1998年于浙江大学获得博士学位,主要从事半导体材料与器件的研究。

E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》) 收录为刊源。

EI 作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被 EI 收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙瑢院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自 1980 年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011 年度影响因子为 1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。