

文章编号: 1001-3806(2008)02-0128-03

## 硫化锌 / 多孔硅复合体系光致发光特性的研究

王彩凤<sup>1</sup>, 李清山<sup>2,3\*</sup>

(1. 滨州学院 物理与电子科学系, 滨州 256603 2 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165 3 鲁东大学 物理系, 烟台 264025)

**摘要:** 为了研究硫化锌 / 多孔硅复合体系的光致发光特性, 通过电化学阳极氧化法制备了多孔硅样品, 然后用脉冲激光沉积的方法在其上沉积硫化锌薄膜, 测量了硫化锌 / 多孔硅复合体系的光致发光谱, 并对其进行了详细的理论分析和实验验证。结果表明, 在不同的激发波长 (340nm, 360nm, 390nm) 下, 硫化锌 / 多孔硅复合体系的光致发光谱不同, 硫化锌和多孔硅发光的相对 (蓝 / 红) 积分强度比值也不同; 硫化锌薄膜的生长温度不同 (100°C, 250°C, 350°C) 时, 硫化锌 / 多孔硅复合体系的发光不同, 随着生长温度的升高, 复合体系的发光谱中, 硫化锌的发光增强而多孔硅的发光减弱; 衬底多孔硅的制备电流密度不同 ( $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $11\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 时, 硫化锌 / 多孔硅复合体系的发光也有着不同的特点。在适当的多孔硅制备电流密度条件下, 把硫化锌的发光与多孔硅的发光叠加, 得到了可见光区较宽的光致发光谱带 (450nm ~ 700nm), 呈现较强的白光发射, 这一结果为白光二极管的实现开辟了一条新的捷径。

**关键词:** 光学器件; 白光; 光致发光; 脉冲激光沉积; 硫化锌; 多孔硅

中图分类号: TN383+.2 文献标识码: A

## Study on photoluminescence characteristic of zinc sulfide/porous Si composites

WANG Caifeng<sup>1</sup>, LI Qing-shan<sup>2,3</sup>

(1. Department of Physics and Electronic Science Binzhou University, Binzhou 256603, China 2. College of Physics and Engineering Qufu Normal University, Qufu 273165, China 3. Department of Physics Ludong University, Yantai 264025, China)

**Abstract** In order to study the photoluminescence property of zinc sulfide/porous Si composites, porous Si samples were prepared by electrochemical anodization, and zinc sulfide films were deposited on porous Si substrates by pulsed laser deposition. The photoluminescence spectra were measured. The results showed that under different excitation wavelengths (340nm, 360nm, 390nm), the photoluminescence spectra of zinc sulfide/porous Si composites were different and the relative (blue/red) integrated intensities were also different. When zinc sulfide films were grown at different temperatures (100°C, 250°C, 350°C), zinc sulfide/porous Si composites also presented different photoluminescence property with the increase of growth temperature; the luminescence intensity of zinc sulfide increased but the luminescence intensity of porous Si decreased. When porous Si substrates were prepared at different current densities ( $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $11\text{mA}/\text{cm}^2$ ), the optical property of zinc sulfide/porous Si composites was also different. Under proper preparing current density conditions of porous Si, the blue-green emission from zinc sulfide combining with the red emission from porous Si, a broad photoluminescence band (450nm ~ 700nm) in the visible region was obtained, exhibiting intensively white light emission. This offers a cheap route for the realization of white light emitting diodes.

**Key words** optical devices; white light; photoluminescence; pulsed laser deposition; zinc sulfide; porous Si

### 引 言

金属硫化物具有优良的特性, 特别是硫化锌, 作为一种典型的 II-V 族化合物直接带隙半导体材料, 其禁带宽度为  $3.6\text{eV} \sim 3.8\text{eV}$ , 兼有立方结构和六角结构, 具有良好的光电性能, 广泛应用于各种光学和光电器

件中, 如薄膜电致发光显示器件、发光二极管、激光二极管、紫外光探测器件、太阳能电池等<sup>[1-4]</sup>。硫化锌基质的发光主要是缺陷中心发光和自激活发光<sup>[5]</sup>, 对可见光透明。

硫化锌薄膜在不同衬底上的制备与应用方面的报道有很多, 比如硅衬底上硫化锌薄膜发光器件的研制<sup>[6]</sup>; 在蓝宝石和砷化镓衬底上分别用分子束外延法和脉冲激光烧蚀法生长硫化锌薄膜并研究其结构性质<sup>[7-8]</sup>等。GOKARNA<sup>[9]</sup>等人曾利用液-液界面反应技术在多孔硅衬底上沉积了硫化锌薄膜并详细研究了硫化锌 / 多孔硅复合体系的电致发光特性; XING<sup>[10]</sup>等人

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2002A09)

作者简介: 王彩凤 (1982-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米薄膜材料的制备及光电器件研究。

\* 通讯联系人。E-mail: qsl@qfnu.edu.cn

收稿日期: 2007-01-17; 收到修改稿日期: 2007-03-29

利用化学方法,通过多相反应,在多孔硅基体的表面和纳米孔内制得纳米级的硫化锌,从而制备出硫化锌 / 多孔硅复合材料,并研究了纳米硫化锌的原位制备及其对多孔硅复合体系发光的调控。但迄今为止,在多孔硅衬底上用脉冲激光沉积法生长硫化锌薄膜并研究硫化锌 / 多孔硅复合体系的光致发光性质却鲜有报道。

自从 CANHAM 报道了多孔硅在室温下有强烈的光致发光现象以来,多孔硅就成为了一种重要的硅基发光材料而引起人们研究的兴趣<sup>[11]</sup>。迄今为止,人们对多孔硅的制备方法、表面形态、发光机理等方面做了深入研究<sup>[12]</sup>,多孔硅的发光也展示了硅在光学器件、光电子及显示技术等方面的应用前景<sup>[13-14]</sup>。多孔硅特殊的结构和大的比表面积,以及独特的光学、电学性质,使其成为衬底的良好选择<sup>[15-17]</sup>。通过调节制备参数可以获得最大发光效率和不同发光颜色的多孔硅<sup>[18]</sup>,且发射红光的多孔硅很容易制备。

作者用脉冲激光沉积的方法在电化学阳极氧化法制备的多孔硅衬底上沉积了硫化锌薄膜,研究了激发波长、硫化锌薄膜生长温度及衬底多孔硅的制备电流密度对硫化锌 / 多孔硅复合体系光致发光特性的影响。

## 1 实验

使用单面抛光的 p 型硅片,晶向为 (100),电阻率为  $7\Omega \cdot \text{cm} \sim 11.5\Omega \cdot \text{cm}$ ,用单池阳极氧化方法制备多孔硅。电解液由质量分数为 0.49 的氢氟酸和乙醇以 1:1 体积比混合,氧化电流密度分别为:  $4\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$  和  $11\text{mA}/\text{cm}^2$ ,时间均为 20min。氧化结束后,用大量去离子水把样品冲洗干净,在室温下干燥。把制备电流密度为  $4\text{mA}/\text{cm}^2$  的多孔硅样品切成 3 块,然后以其为衬底,用脉冲激光沉积法在不同温度  $100^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  下生长硫化锌薄膜,生长了硫化锌薄膜后的样品分别标记为 a, b, c。以制备电流密度为  $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$  和  $11\text{mA}/\text{cm}^2$  的多孔硅为衬底在  $250^\circ\text{C}$  下生长了硫化锌薄膜的样品分别标记为 A, B, C。KrF 准分子激光器 (波长为 248nm,脉宽为 10ns,德国 Tuilaser 公司) 的光源经平面反射镜、紫外聚焦透镜 (焦距 50cm) 后以  $45^\circ$  角聚焦在硫化锌陶瓷靶材 (质量分数为 0.9999) 上,激光脉冲能量为 250mJ,聚焦在陶瓷靶材上的面积为  $4\text{mm}^2$ ,能量密度  $6\text{J}/\text{cm}^2$ 。真空室背底真空为  $10^{-6}\text{Pa}$ 。硫化锌沉积时的源-基距为 5cm。激光脉冲重复频率前 10min 为 2Hz 后 20min 为 5Hz 以使硫化锌颗粒先填满多孔硅的孔隙,再在上面生长一层硫化锌薄膜。室温下的光致发光谱用 RF-530IPC 荧光分光光度计 (日本岛津) 测量,样品的表面形貌用 JSM6100 型扫描电子显微镜测量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 激发波长对硫化锌 / 多孔硅光致发光的影响

图 1 是样品 b 分别用 340nm, 360nm 和 390nm 波长的光激发得到的光致发光谱。很明显,样品的光致

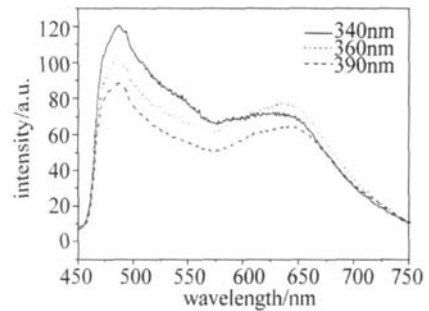


Fig 1 Photoluminescence spectra of sample b under different excitation wavelengths

发光谱是由两个很明显的发射带组成的,高能端的蓝光发射被认为是硫化锌的自激活发光<sup>[5]</sup>,低能端的红光发射是多孔硅的发光。用不同波长的光激发时,样品的光致发光谱不同,且硫化锌和多孔硅发光的相对积分强度比值也不同。在 340nm, 360nm 和 390nm 波长的光激发下,相对 (蓝 / 红) 积分强度比值分别为 1.66, 1.29 和 1.35。

### 2.2 硫化锌薄膜生长温度对硫化锌 / 多孔硅光致发光的影响

图 2 是样品 a, b, c 的光致发光谱,激发波长为

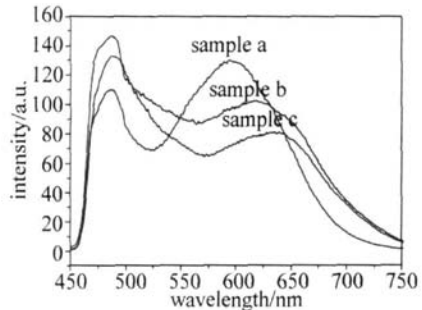


Fig 2 Photoluminescence spectra of samples a, b, and c excited by the wavelength of 360 nm

360nm。由图可以看出,随着硫化锌薄膜生长温度的升高,位于高能端的硫化锌的发光强度逐渐增强,而位于低能端的多孔硅的发光强度逐渐降低且峰位发生红移,由样品 a 的 600nm 红移到样品 c 的 635nm,这是由于在生长温度升高的过程中,硫化锌薄膜的晶粒生长变大使其发光增强,而多孔硅由于内部氢放出而引起带隙收缩致使其发光强度降低<sup>[19]</sup>。图 3 是样品 a, b, c 的表面形貌图。由图可见,硫化锌薄膜是由一些硫化锌的纳米晶粒组成的。随着硫化锌生长温度的升高,构成薄膜的纳米晶粒逐渐变大,由样品 a 的 50nm 左右增大到样品 c 的 100nm 左右,这与上面硫化锌的

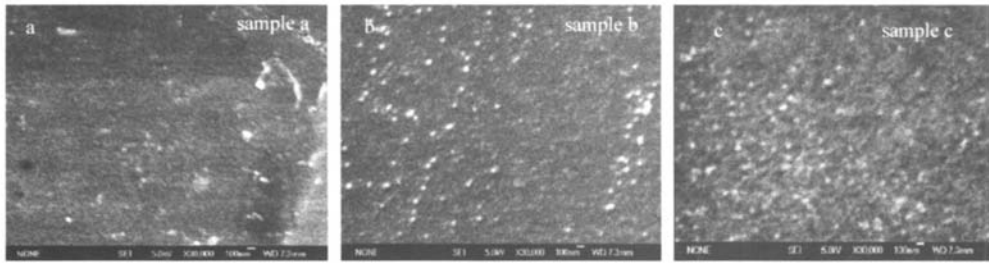


Fig 3 Surface morphology images of samples a b and c

光强度随生长温度的升高而增强一致。

### 2.3 多孔硅的制备电流密度对硫化锌/多孔硅光致发光的影响

图 4 是样品 A, B, C 的光致发光谱, 激发波长为 360nm。从样品 A 的发射谱中可以看到两个明显的发

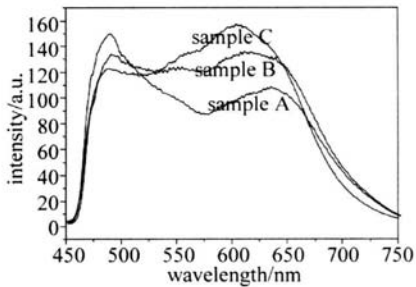


Fig 4 Photoluminescence spectra of samples A, B and C excited by the wavelength of 360nm

射带: 位于 635nm 处的多孔硅的红光发射带和 480nm

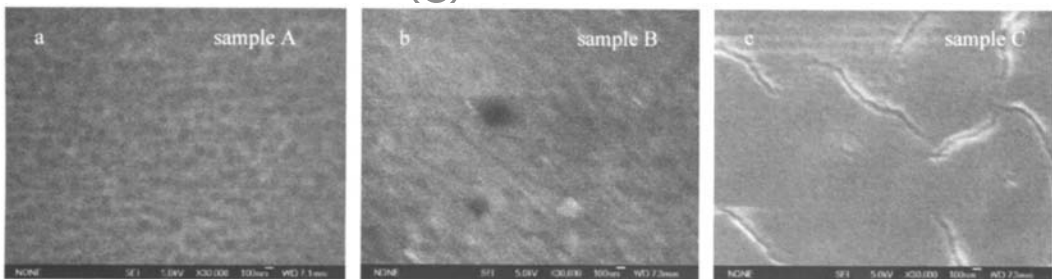


Fig 5 Surface morphology images of samples A, B and C

是样品 A, B, C 的表面形貌图。由图可见, 随着衬底多孔硅制备电流密度的增大, 硫化锌薄膜的表面出现一些空洞和裂缝, 这是由于衬底多孔硅表面的更加粗糙所致, 与上面所述一致。

### 3 结 论

用脉冲激光沉积的方法成功地在多孔硅衬底上制备了硫化锌薄膜。对硫化锌/多孔硅复合体系的光致发光性质研究表明, 激发波长、硫化锌薄膜的生长温度以及多孔硅的制备电流密度都会影响硫化锌/多孔硅复合体系的光致发光性质。在适当的多孔硅制备电流密度下, 硫化锌/多孔硅复合体系的发光谱中出现了一

处的硫化锌薄膜的蓝色发光带。且蓝光的积分强度高于红光, 这是由于制备多孔硅的氧化电流密度较小引起的。氧化电流密度较小, 孔隙率就会较小, 致使多孔硅的发光相对较弱, 多孔硅的表面相对来说比较平整, 在其表面生长的硫化锌薄膜的结晶质量就会较好, 因而硫化锌的自激活发光在复合体系的发光中就会起主导作用。随着多孔硅制备电流密度的增加, 在样品 B 和 C 的发光谱中, 在 550nm 附近都出现了一个新的绿色发光带, 可以归结为硫化锌的缺陷中心发光<sup>[5]</sup>。这是因为制备电流密度增大, 衬底多孔硅的孔隙率变大, 导致了在其表面生长的硫化锌薄膜中出现了一些缺陷, 从而在硫化锌的禁带中引入了相应的缺陷能级, 并由此成为发光中心, 进而出现了硫化锌的缺陷中心发光。把硫化锌的蓝、绿光与多孔硅的红光相叠加, 在可见光区形成了一个从 450nm 到 700nm 的较宽谱带, 整个硫化锌/多孔硅复合体系发射出较强的白光。图 5

个位于 550nm 附近的绿色发光峰, 归因于硫化锌的缺陷中心发光。把硫化锌的蓝、绿光与多孔硅的红光叠加, 得到了较强的白光发射。

### 参 考 文 献

- [1] NASRALIAH T B, AMLOUK M, BERNEDE J C, *et al*. Structure and morphology of sprayed ZnS thin films [J]. *Physics Status Solidi* 2004, 201(14): 3070-3076.
- [2] VEILUMANIS, ASCENCIO J A. Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique [J]. *Appl Phys* 2004, A79(1): 153-156.
- [3] MCLAUGHLIN M, SAKEEK H F, MAGUIRE P, *et al*. Properties of ZnS thin films prepared by 248nm pulsed laser deposition [J]. *A P L*, 1993, 63(14): 1865-1867.

### 3 结 论

作者总结了两种类型 FROG 测量超短脉冲的实验装置, 并利用矩阵方法数值模拟了两种类型的 FROG 光谱图, 对其进行了分析, 而且表明从 FROG 光谱图上能够反映出脉冲形状的复杂程度以及频率随时间的变化情况。并对数值模拟的 SHG-FROG 光谱图, 利用 PCGPA 对其进行脉冲的提取, 得到了超短脉冲的振幅和相位分布。在用 PCGPA 提取超短脉冲的过程中, 发现 PCGPA 是一种快速稳定的算法, 尤其对复杂脉冲的提取能够很快达到收敛的标准。在文献 [10] 中, 将 PCGPA 和数字信号处理技术结合, 实验上建立了一套飞秒示波器的装置, 对  $64 \times 64$  像素的 SHG-FROG 光谱图提取待测脉冲, 提取脉冲时间非常短, 只用  $0.8\text{s}$ , 光谱图误差小于  $0.5\%$ 。因此, 利用 PCGPA 可以完成对超短光脉冲进行精确实时地测量。

#### 参 考 文 献

- [1] YU Y L, MU C J, BAI J T, *et al*. The design of a new multilayer blazed reflective grating used in broadening femtosecond lasers [J]. *Laser Technology* 2005, 29(4): 358-360 (in Chinese).
- [2] CHILLA J L A, MARTNEZ O E. Analysis of a method of phase measurement of ultrashort pulses in the frequency domain [J]. *IEEE J Q E*, 1991, 27(5): 1228-1235.
- [3] RHEE J K, SOSNOWSKI T S, TIEN A C, *et al*. Real time dispersion analyzer of femtosecond laser pulses with use of a spectrally and temporally resolved upconversion technique [J]. *JO SA*, 1996, B13(8): 1780-1785.
- [4] TREBNO R, KANE D J. Using retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency resolved optical gating [J]. *JO SA*, 1993, A10(5): 1101-1111.
- [5] KANE D J, TREBNO R. Characterization of arbitrary femtosecond pulse using frequency-resolved optical gating [J]. *IEEE J Q E*, 1993, 29(2): 571-579.
- [6] LONG J H, GAO J H, JU Y F, *et al*. Measuring the amplitude and phase of ultrashort pulses using SHG-FROG [J]. *Acta Photonica Sinica* 2002, 31(10): 1293-1296 (in Chinese).
- [7] DELONG K W, TREBNO R, KANE D J. Comparison of ultrashort pulse frequency-resolved optical gating traces for three common beam geometries [J]. *JO SA*, 1994, B11(9): 1595-1608.
- [8] KANE D J, TREBNO R. Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating [J]. *Opt Lett* 1993, 18(10): 823-825.
- [9] KANE D J, TAYLOR A J, TREBNO R, *et al*. Single-shot measurement of the intensity and phase of femtosecond UV laser pulse using frequency-resolved optical gating [J]. *Opt Lett* 1994, 19(14): 1061-1063.
- [10] DELONG K W, FITTING O D N, TREBNO R. Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections [J]. *Opt Lett* 1994, 19(24): 2152-2154.
- [11] KANE D J. Real time measurement of ultrashort laser pulse using principal component generalized projections [J]. *IEEE Journal of Selected Topics In Quantum Electronics* 1998, 4(2): 278-283.
- [11] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *A P L*, 1990, 57(10): 1046-1048.
- [12] LAO L Sh, BAO X M, MIN N B. Two kinds of photoluminescence spectra in porous silicon [J]. *Journal of Semiconductor* 1995, 16(2): 145-148 (in Chinese).
- [13] LU Y L, LU Y C, YANG H, *et al*. The optical properties of ZnO films grown on porous Si templates [J]. *J Phys* 2003, D36(21): 2705-2708.
- [14] ZHANG P, KIM P S, SHAM T K. Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate: structure, electronic, and optical properties [J]. *JA P*, 2002, 91(9): 6038-6043.
- [15] XU D Sh, GUO G L, GUIL L. Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous silicon [J]. *A P L*, 1999, 75(4): 481-484.
- [16] FAN Sh Sh, CHAPLINE M G. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties [J]. *Science* 1999, 283(5401): 512-515.
- [17] GOKARNA A, BHORASKAR S V, PAVASKAR N R, *et al*. Optoelectronic characterization of porous silicon/CdS and ZnS systems [J]. *Physics Status Solidi* 2000, A182(1): 175-179.
- [18] CHEN Q W, ZHU D L, ZHU C. A way to obtain visible blue light emission in porous silicon [J]. *A P L*, 2003, 82(7): 1018-1020.
- [19] PROKES S M, FREITAS JA, JR, SEARSON P C. Microluminescence depth profiles and annealing effects in porous silicon [J]. *A P L*, 1992, 60(26): 3295-3297.

(上接第 130 页)

- [4] JU Zh X, ZHANG B L, YAO N. ZnS thin film deposited by pulsed lasers and its luminescent characteristic [J]. *Laser Technology*, 2004, 28(6): 620-624 (in Chinese).
- [5] MOROZOVA N K, KARETKOV IA, PLOTNIHENKO V G, *et al*. Transformation of luminescence centers in CVD ZnS films subjected to a high hydrostatic pressure [J]. *Semiconductors* 2004, 38(1): 36-41.
- [6] CHEN SY, ZENG M G, WANG Sh J, *et al*. Fabrication of the ZnS thin film electroluminescence devices on silicon substrate [J]. *Journal of Ximen University (Natural Science)*, 2003, 42(6): 723-726 (in Chinese).
- [7] BANDIC Z Z, PIQUETTE E C, MCCALDIN JO, *et al*. Solid phase recrystallization of ZnS thin films on sapphire [J]. *A P L*, 1998, 72(22): 2862-2864.
- [8] MCCAMY JW, LOWNDES D H, BUDA I J D, *et al*. Epitaxial ZnS films grown on GaAs(001) and(111) by pulsed laser ablation [J]. *J A P*, 1993, 73(11): 7818-7822.
- [9] GOKARNA A, PAVASKAR N R, SATHAYE S D, *et al*. Electroluminescence from heterojunctions of nanocrystalline CdS and ZnS with porous silicon [J]. *JA P*, 2002, 92(4): 2118-2124.
- [10] XING D S, SHI J X, GONG M L, *et al*. Luminescence modulation of porous silicon-zinc sulfide nanocomposite by in situ synthesis of zinc sulfide [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* 2004, 25(1): 24-26 (in Chinese).