

文章编号: 1001-3806(2010)06-0766-04

## 多孔硅的孔隙对硫化锌/多孔硅光电性质的影响

王彩凤<sup>1</sup>, 李清山<sup>2</sup>, 胡波<sup>3</sup>, 梁德春<sup>4</sup>

(1. 滨州学院 物理与电子科学系, 滨州 256603; 2. 鲁东大学 物理系, 烟台 264025; 3. 滨州学院 飞行学院, 滨州 256603; 4. 中国科学院 半导体研究所, 北京 100083)

**摘要:** 为了研究衬底多孔硅(PS)的孔隙对硫化锌/多孔硅(ZnS/PS)复合体系的光学性能和电学性质的影响, 采用脉冲激光沉积方法在不同孔隙度的PS衬底上沉积了硫化锌薄膜。利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、荧光分光光度计和*I-V*特性曲线分别研究了PS衬底上ZnS薄膜的晶体结构、表面形貌和ZnS/PS复合体系的光学和电学性质。结果表明, 沉积的ZnS薄膜呈立方相晶体结构, 沿 $\beta$ -ZnS(111)晶向择优取向生长。随着衬底PS孔隙的增多, ZnS薄膜衍射峰强度减小, 且薄膜表面出现一些空洞和裂缝; 在ZnS/PS复合体系的光致发光谱中, PS的发光相对于未沉积ZnS薄膜的PS有所蓝移, 随着PS孔隙的增多, 该蓝移量增大, 而且在光谱中间550nm左右出现了一个新的绿光发射, 归因于ZnS的缺陷中心发光。ZnS的蓝、绿光与PS的红光相叠加, 整个ZnS/PS复合体系呈现出较强的白光发射。ZnS/PS异质结的*I-V*特性曲线呈现出与普通二极管相似的整流特性, 在正向偏置下, 电流密度较大, 电压降较低; 在反向偏置下, 电流密度接近于0。随着衬底PS孔隙的增多, 正向电流增大。该项研究结果为固态白光发射器件的实现奠定了基础。

**关键词:** 材料; 白光; 光致发光; *I-V*特性曲线; 孔隙; 硫化锌/多孔硅

**中图分类号:** O734 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.06.013

## Influence of porous silicon porosity on optoelectronic property of ZnS/porous silicon

WANG Cai-feng<sup>1</sup>, LI Qing-shan<sup>2</sup>, HU Bo<sup>3</sup>, LIANG De-chun<sup>4</sup>

(1. Department of Physics and Electronic Science, Binzhou University, Binzhou 256603, China; 2. Department of Physics, Ludong University, Yantai 264025, China; 3. Flying College, Binzhou University, Binzhou 256603, China; 4. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to study effect of porous silicon (PS) porosity on the optical and electrical properties of ZnS/PS composites, ZnS film was deposited on PS substrates with different porosities by means of pulsed laser deposition. The crystalline structure, surface morphology of ZnS film on PS substrates and optical, electrical properties of ZnS/PS composites were studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope, photoluminescence (PL) spectra and *I-V* characteristics respectively. The results show that ZnS film deposited on PS substrates have a crystalline structure of cubic phase growing in preferred orientation along  $\beta$ -ZnS(111) direction. With the increase of PS substrate porosity, the intensity of diffraction peak of ZnS film decreases and some voids and cracks appears in ZnS film. In the PL spectra of ZnS/PS composites, the PL peak of PS has a blue shift compared with original PS. The larger the porosity of PS substrate, the greater the blue shift. With the increase of PS substrate porosity, a new green light emission at about 550nm appears which is attributed to defect-center luminescence of ZnS. The blue, green emission of ZnS combined with the red emission of PS, ZnS/PS composites exhibit intense white light emission. Based on the *I-V* characteristics, ZnS/PS heterojunctions exhibit the similar rectifying properties to the common diode. Under forward bias conditions, the current density is large and the voltage drop is small, on the contrary, under reverse bias conditions, the current density is nearly zero. With the increase of PS substrate porosity, the forward current increases. The research results lay a foundation for the realization of solid state white light emission devices.

**Key words:** materials; white light; photoluminescence; *I-V* characteristic; porosity; ZnS/PS

## 引言

近年来, 由于硫化锌(ZnS)在太阳能电池n型窗口、电致发光器件、光致发光器件和光电子器件如发光二极管、激光二极管诸多方面的应用, 而引起人们越来越广泛的研究<sup>[1-3]</sup>。ZnS是II-VI族宽带隙半导体材料, 带隙约为3.7eV, 激子结合能(38meV)高于室温下

基金项目: 滨州学院“青年人才创新工程”科研基金资助项目(BZXYQNLG200703); 滨州学院科研基金资助项目(BZX-YG1001)

作者简介: 王彩凤(1982-), 女, 硕士, 助教, 主要从事纳米发光薄膜的制备及光电器件。

E-mail: cfwang\_2004@163.com

收稿日期: 2010-01-27; 收到修改稿日期: 2010-02-26

的热能(25meV),因此,在室温下有较强的激子发射<sup>[1]</sup>。ZnS是一种性能很好的发光材料,基质的发光主要是自激活发光和缺陷中心发光<sup>[4]</sup>。自从多孔硅(porous silicon, PS)在室温下的光致发光现象发现以来<sup>[5]</sup>,人们对PS的制备方法、表面形态、发光机理等方面作了深入研究<sup>[6]</sup>,PS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>[7-8]</sup>。PS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>[9-10]</sup>。GOKARNA等人曾利用液-液界面反应技术(liquid-liquid interface reaction technique, LLIRT)在PS衬底上沉积了CdS, ZnS,先后报道了CdS/PS, ZnS/PS体系的光电子特性<sup>[11]</sup>和CdS/PS, ZnS/PS异质结的电致发光<sup>[12]</sup>。文献中极少有用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)的方法在PS衬底上生长ZnS薄膜并研究ZnS/PS复合体系的结构、光学和电学性质的。

本文中用PLD方法在不同孔隙度的PS衬底上沉积了ZnS薄膜,并研究了衬底PS的孔隙对ZnS薄膜的晶体结构、表面形貌和ZnS/PS复合体系的光学性能和电学性质的影响。把PS发射的红光与ZnS发射的蓝、绿光叠加,可以得到白光发射,这为白光二极管的实现提供了一种简单的途径,是显示技术领域的又一大进步。

## 1 实验

使用单面抛光的p型单晶硅片,晶向为(100),电阻率为 $7.5\Omega\cdot\text{cm}\sim 11.5\Omega\cdot\text{cm}$ ,首先用电子束蒸发镀膜设备(EB-500)在Si片背部镀1层Al膜(厚度约为200nm)作为电极。然后用单池阳极氧化方法制备PS。制备过程中,用1个200W的白炽灯在距离电解池上方20cm处进行光照激发。电解液由49%的HF和乙醇以1:1体积比混合,腐蚀电流密度分别为 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $14\text{mA}/\text{cm}^2$ ,时间均为20min。氧化结束后,用去离子水把样品冲洗干净,在室温下干燥。把新制备的PS样品都切成两块,一组用来测量PS的光致发光(photoluminescence, PL)谱,另一组用PLD在其表面沉积ZnS薄膜。真空室本底真空为微帕,ZnS沉积时的源-基距为5cm, 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ZnS陶瓷靶材(99.99%)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 $6\text{J}/\text{cm}^2$ ,激光脉冲重复频率前10min为2Hz,后20min为5Hz,以使ZnS颗粒先填满PS的孔隙,再在上面生长1层ZnS薄膜,ZnS的生长温度为 $250^\circ\text{C}$ 。最后再在ZnS薄膜上面用PLD法镀1层 $\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$ (indium tin oxide, ITO)

透明电极,厚度约为100nm。

用日本理学D/max-2500PC型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)(Cu 40kV, 200mA)测量薄膜样品的晶体结构,表面形貌用JSF6100型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测量,室温下的PL谱用RF-5301PC荧光分光光度计(日本岛津)测量,ZnS/PS异质结的I-V特性测量电源由DH1722型直流稳压稳流电源提供。

## 2 结果和讨论

图1是在不同孔隙度的PS衬底上沉积的ZnS薄

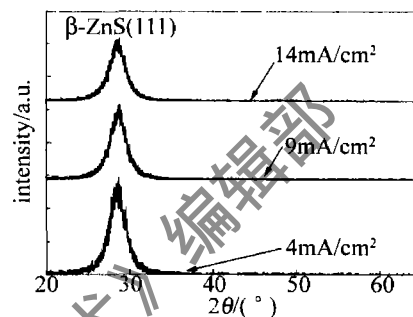


Fig. 1 XRD patterns of ZnS film deposited on PS substrates with different porosities

膜的XRD图。可以看到ZnS在 $28.5^\circ$ 附近有一个衍射峰,对应于立方 $\beta$ -ZnS结构的(111)晶向<sup>[13]</sup>,说明薄膜沿该方向高度择优取向生长,结晶质量较好。但由于衬底PS的粗糙结构,衍射峰的半峰全宽较大。这是由于PS易碎,以它作衬底沉积ZnS之前,仅能用大量去离子水冲洗,然后用 $\text{N}_2$ 吹干,其表面可能存在杂质,影响薄膜质量。另外,PS粗糙的表面结构也会造成ZnS薄膜结晶质量较差。从图中还可以发现,随着衬底PS孔隙的增多,衍射峰的强度减小。

图2是在不同孔隙度的PS衬底上沉积的ZnS薄膜的表面形貌图。从图2a可以看出,ZnS薄膜的表面很不平整,有很多凹坑,这是由衬底PS的粗糙结构引起的。由此可以推知,随着衬底PS孔隙的增多,PS的表面将变得更加粗糙,导致沉积在PS衬底上的ZnS薄膜表面出现空洞和裂缝(见图2b和图2c)。

图3是不同孔隙度的新制备的PS和沉积ZnS薄膜后的ZnS/PS的PL谱,激发波长为360nm。从图3a~图3c3个图中都可以发现,沉积ZnS薄膜后的ZnS/PS中PS的发光相比新制备的PS均有蓝移,而且,随着孔隙的增多,蓝移量增大,图3a~图3c中的蓝移量分别是5nm, 17nm和20nm。不仅如此,新制备的PS和沉积ZnS薄膜后的ZnS/PS中PS的发光峰位也都随着孔隙的增多而向短波方向移动(新制备的PS的发光峰位从图3a的639nm蓝移到图3c的616nm,沉积ZnS薄膜后的ZnS/PS中PS的发光峰位从图3a的

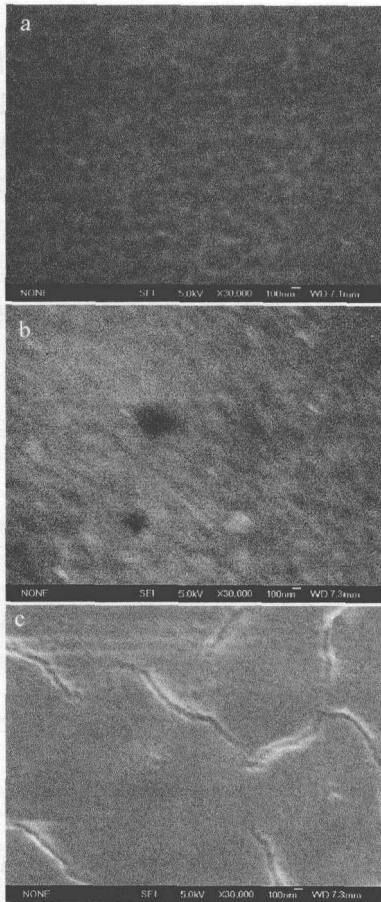


Fig. 2 Surface morphology of ZnS film deposited on PS substrates with different porosities

a—4mA/cm<sup>2</sup> b—9mA/cm<sup>2</sup> c—14mA/cm<sup>2</sup>

634nm 蓝移到图 3c 的 596nm), 这主要是由量子限制效应引起的。Si 纳米晶的带隙由于量子效应被展宽, 从而使 PL 谱向高能端蓝移。

从图 3a 中可以看到, ZnS/PS 的 PL 谱有两个明显的发射带: 位于 634nm 处的 PS 的红光发射带和 480nm 处的归结为 ZnS 薄膜自激活发光<sup>[4]</sup> 的蓝色发光带。且蓝光的积分强度高于红光, 这主要是由于 PS 的孔隙较少引起的。孔隙较少, PS 的发光相对较弱, 而且 PS 的表面相对来说比较平整, 在其表面生长的 ZnS 薄膜的结晶质量就会较好, 因而 ZnS 的自激活发光在复合体系的发光中就会起主导作用。随着衬底孔隙的增多, 在图 3b 和图 3c 的 ZnS/PS 的 PL 谱中, 在 550nm 附近出现了一个新的绿色发光带, 归结为 ZnS 的缺陷中心发光<sup>[4]</sup>。这是因为衬底 PS 的孔隙增多, 导致了在其表面生长的 ZnS 薄膜中出现了一些缺陷, 从而在 ZnS 的禁带中形成了相应的缺陷能级, 并由此成为发光中心, 当电子被光能激发后落入此发光中心, 而当该电子跃迁到价带能级时便会发光<sup>[14]</sup>, 由此出现了 ZnS 的缺陷中心发光。ZnS 的蓝、绿光与 PS 的红光叠加在一起, 在可见光区形成了一个从 450nm 到 700nm 的较宽谱带, 图 3b 和图 3c ZnS/PS 的 PL 谱中, 相对(蓝:绿:红)

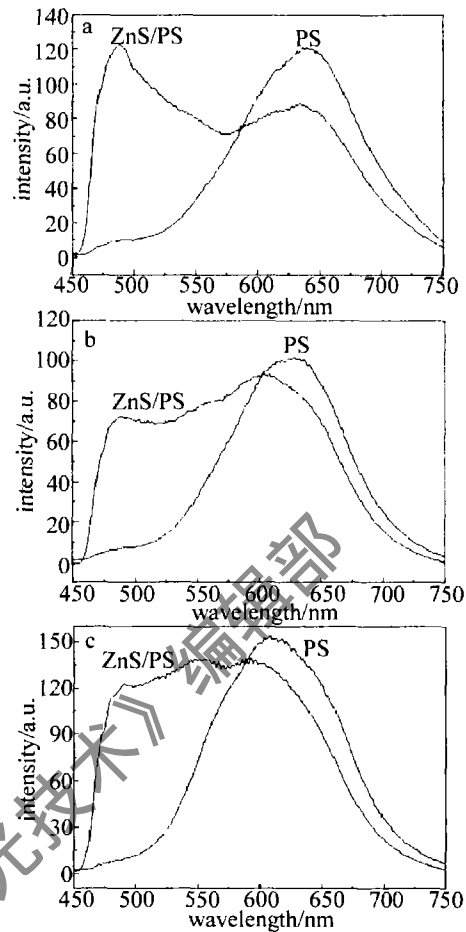


Fig. 3 PL spectra of prepared PS and ZnS/PS with PS at different porosities

a—4mA/cm<sup>2</sup> b—9mA/cm<sup>2</sup> c—14mA/cm<sup>2</sup>

积分强度比值分别为 1:1.10:1.28 和 1:1.13:1.14, 整个 ZnS/PS 复合体系发射出较强的白光。

图 4 是不同 PS 孔隙度的 ZnS/PS 异质结的  $I-V$  特

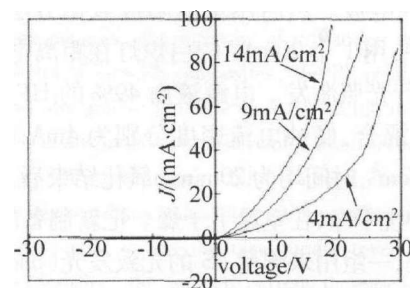


Fig. 4  $I-V$  characteristics of ZnS/PS heterojunctions with PS at different porosities

性曲线(规定当顶部 ITO 电极接电源负极, 背部 Al 电极接电源正极时, 所加电压为正偏置; 反之, 所加电压为反偏置)。从  $I-V$  特性曲线来看, ZnS/PS 异质结呈现出与普通二极管相似的整流特性。在正向偏置下, 电流密度较大, 电压降较低, 正向电流的起始电压约为 +0.9V。在反向偏置下, 电流密度接近于 0 (电流测量的误差范围约为  $\pm 2\%$ )。随着衬底 PS 孔隙的增多, 正向电流增大, 这是由于 PS 孔隙的增多导致出现了大量并行排列的 ZnS/PS 结的原因。根据  $I-V$  特性曲线,

由正向电流和反向电流之比定义的整流因数随 PS 孔隙度的改变也有所变化,室温下  $4\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $14\text{mA}/\text{cm}^2$  样品的整流因数在  $\pm 7.3\text{V}$  的比值分别为 285, 370 和 595。二极管的理想因子定义为<sup>[12]</sup>:  $n = \frac{q}{kT} \times$

$\frac{\partial V}{\partial \ln J}$ , 其中,  $q$  是电子电荷,  $J$  是电流密度,  $V$  是偏压,  $k$

是玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度。理想因子表示实际二极管与理想二极管的偏差,得到的  $4\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $14\text{mA}/\text{cm}^2$  样品的理想因子  $n$  的值分别为 73, 80 和 86 ( $T=300\text{K}$ ,  $2\text{V} \sim 4\text{V}$ )。理想因子的值较大表明制作的异质结与理想二极管的偏差较大,这是因为 ZnS 和 PS 之间的晶格失配较大。当 ZnS 薄膜沉积在 PS 衬底上时,其界面陷阱态密度较大<sup>[12]</sup>,同时,由于 PS 的表面粗糙,以它为衬底生长 ZnS 薄膜也会导致器件的理想因子的值较大。

### 3 结论

用脉冲激光沉积法成功地在不同孔隙度的 PS 衬底上生长了 ZnS 薄膜。随着衬底 PS 孔隙的增多, ZnS 薄膜衍射峰的强度减小,但薄膜的生长仍沿立方  $\beta$ -ZnS (111) 方向具有高度择优取向;而且 ZnS 薄膜表面越来越不平整,薄膜表面甚至出现一些空洞和裂缝,这是由于孔隙的增多导致衬底 PS 的结构更加粗糙所致;随着衬底 PS 孔隙的增多, ZnS/PS 复合体系的光致发光光谱中出现了一个新的绿光发射,归因于 ZnS 的缺陷中心发光, ZnS 的蓝、绿光与 PS 的红光相叠加,整个 ZnS/PS 复合体系呈现出较强的白光发射。ZnS/PS 异质结的  $I$ - $V$  特性曲线呈现出与普通二极管相似的整流特性,正向电流随着衬底 PS 孔隙的增多而增大。

### 参 考 文 献

[1] VELUMANI S, ASCENCIO J A. Formation of ZnS nanorods by sim-

- ple evaporation technique[J]. Appl Phys, 2004, A79(1):153-156.
- [2] JIU 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).
- [3] YANO S, SCHROEDER R, SAKIA H, *et al.* High-electric-field photocurrent in thin-film ZnS formed by pulsed-laser deposition[J]. A P L, 2003, 82(13):2026-2028.
- [4] MOROZOVA N K, KARETNIKOV I A, PLOTNICHENKO 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.
- [5] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. A P L, 1990, 57(10):1046-1048.
- [6] DOU Y W, HU M, CUI M, *et al.* Research of porous silicon prepared by electrochemical method[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(3):395-398(in Chinese).
- [7] LIU Y L, LIU 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.
- [8] WANG C F, LI Q Sh. Study on photoluminescence characteristic of zinc sulfide/porous Si composites[J]. Laser Technology, 2008, 32(2):128-130(in Chinese).
- [9] ZHANG P, KIM P S, SHAM T K. Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate: structure, electronic, and optical properties[J]. J A P, 2002, 91(9):6038-6043.
- [10] XU D Sh, GUO G L, GUI L L. Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous silicon[J]. A P L, 1999, 75(4):481-484.
- [11] GOKARNA A, BHORASKAR S V, PAVASKAR N R, *et al.* Optoelectronic characterisation of porous silicon/CdS and ZnS systems[J]. Physica Status Solidi, 2000, A182(1):175-179.
- [12] GOKARNA A, PAVASKAR N R, SATHAYE S D, *et al.* Electroluminescence from heterojunctions of nanocrystalline CdS and ZnS with porous silicon[J]. J A P, 2002, 92(4):2118-2124.
- [13] NASRALLAH T B, AMLOUK M, BERNEDE J C, *et al.* Structure and morphology of sprayed ZnS thin films[J]. Physica Status Solidi, 2004, A201(14):3070-3076.
- [14] PENG Y C, HE Y L. The research development on light emitting properties of Si-based nanometer materials[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 1999, 16(1):1-8(in Chinese).

(上接第 746 页)

- [7] XIE Sh S, HUANG L H, ZHENG W, *et al.* Measurement of the optical properties of mammalian tissues in vitro[J]. Optical Journal, 1996, 25(2):97(in Chinese).
- [8] KIENLE A, PATTERSON M S. Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium[J]. J O S A, 1997, 14(1):246-254.
- [9] ISHIMARU A. Wave propagation and scattering in random media[M]. New York: Academic Press, 1978:142-157.
- [10] HASKELL R C, SVAASAND L O, TSAY T T, *et al.* Boundary con-

ditions for the diffusion equation in radiative transfer[J]. J O S A, 1994, 11(10):2727-2741.

- [11] van STAVEREN H J, MOES C J M, van MARIE J, *et al.* Light scattering in intralipid-10% in the wavelength range of 400-1100nm[J]. Appl Opt, 1991, 30(31):4507-4514.
- [12] XU H P, PATTERSON M S. Determination of the optical properties of tissue-simulating phantoms from interstitial frequency domain measurements of relative fluence and phase difference[J]. Optics Express, 2006, 14(14):6485-6501.