

文章编号:1007-2780(2009)01-0034-04

# 硫化锌/多孔硅体系和氧化锌/ 多孔硅体系的光学和电学特性比较

王彩凤<sup>1</sup>,李清山<sup>2</sup>,胡 波<sup>3</sup>

(1. 滨州学院 物理与电子科学系,山东 滨州 256603,E-mail: cfwang\_2004@163.com;  
2. 鲁东大学 物理系,山东 烟台 264025; 3. 滨州学院 飞行学院,山东 滨州 256603)

**摘 要:** 用脉冲激光沉积法在相同孔隙率的多孔硅(Porous Silicon, PS)衬底上生长了 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜,在室温下对 ZnS/PS 和 ZnO/PS 的光学和电学性质进行了比较。结果发现,ZnS/PS 和 ZnO/PS 在可见光区 450~700 nm 都有一个较宽的光致发光谱带,呈现较强的白光发射,但 ZnS/PS 体系的白光发射性能要优于 ZnO/PS 体系的发光性能。从二者的  $I$ - $V$  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,而 ZnO/PS 异质结的整流特性与普通二极管不同,其反向电流不饱和。

**关 键 词:** 白光发射;光致发光; $I$ - $V$  特性曲线;硫化锌;氧化锌;多孔硅

**中图分类号:** TN383<sup>+</sup>.2; O484.4<sup>+</sup>.1; O484.4<sup>+</sup>.2 **文献标识码:** A

## 1 引 言

氧化锌(ZnO)是宽带隙Ⅱ-VI族半导体材料( $E_g=3.3\text{ eV}$ ),它在表面声波器件、紫外光探测器及半导体激光器方面有重要应用<sup>[1,2]</sup>。ZnO 具有宽带隙,在可见光区是透明的,可作为太阳能电池的窗口及用作透明电极。ZnO 薄膜在 490~550 nm 有宽的深能级发射,这种与缺陷有关的发射被认为是浅施主(O 空位和 Zn 填隙原子)与深受主(Zn 空位)之间的辐射跃迁<sup>[3]</sup>。ZnO 中有施主性质的本征缺陷(如 Zn 填隙和 O 空位)存在,导致 ZnO 是 n 型半导体材料,低电阻率的 p 型 ZnO 难以制备<sup>[4]</sup>。

硫化锌(ZnS)是宽禁带Ⅱ-VI族化合物半导体材料,其禁带宽度为 3.6~3.8 eV,兼有闪锌矿(面心立方结构即  $\beta$ -ZnS)和纤锌矿(六方结构即  $\alpha$ -ZnS)两种结构。作为一种性能优良的光电材料,ZnS 可用于制备光激发二极管、光电子器件、抗反射镀层、大功率红外激光窗口等<sup>[5]</sup>。国内外许多研究者已对 ZnS 薄膜的制备、结构和性能等进行了深入的研究。ZnS 基质的发光主要是缺陷中心发光和自激活发光<sup>[6]</sup>。

自从 Canham 报道了多孔硅(Porous Silicon, PS)在室温下有强烈的光致发光现象以来,PS 就成为一种重要的 Si 基发光材料而引起人们研究的兴趣。现在,人们在 PS 的制备方法、表面形态、发光机理等方面已做了深入研究<sup>[7,8]</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>[9]</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>[10,11]</sup>。

Gokarna 等<sup>[12]</sup>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,报道了 CdS/PS 和 ZnS/PS 异质结的电致发光。Liu Y L 等人<sup>[13]</sup>曾用电沉积法在 PS 衬底上沉积了 ZnO 薄膜,并研究了其光学性质。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 薄膜和 ZnO 薄膜并研究其结构和性质的报道。

本文用 PLD 方法在相同孔隙率的 PS 衬底上沉积了 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜,把具有独特性质的 PS 与在光电子方面有潜在应用前景的 ZnS 和 ZnO 相结合,得到白光发射器件,研究了 ZnS/PS

体系和 ZnO/PS 体系的结构、光学和电学性质,并对二者进行了比较。与用荧光粉转换实现白光照明的器件相比,这两种异质结器件具有结构简单的优点,为固态白光发射器件的实现开辟了一条新的路径。

## 2 实 验

使用单面抛光的 p 型硅片,晶向为(100),电阻率为  $7.5\sim 11.5\ \Omega\cdot\text{cm}$ ,用单池阳极氧化方法制备 PS。电解液由 49% 的 HF 和乙醇以 1:1 体积比混合,氧化电流密度为  $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ,时间为 20 min。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。把制得的 PS 样品切成两块,然后以其为衬底,用 PLD 方法分别在  $300\ ^\circ\text{C}$  和  $200\ ^\circ\text{C}$  下生长 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜。采用 KrF 准分子激光器(德国 Tuilaser 公司)产生波长为 248 nm,脉宽为 10 ns 的激光聚焦在陶瓷靶材(99.99%)上,激光脉冲能量为 250 mJ,脉冲频率起初为 2 Hz,10 min 后调为 5 Hz,以使 ZnS 和 ZnO 的薄膜颗粒先填满 PS 的孔隙,再在上面生长一层薄膜。激光聚焦在陶瓷靶材上的面积为  $4\ \text{mm}^2$ ,能量密度为  $6\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。真空室本底真空度为  $10^{-6}\ \text{Pa}$ ,薄膜沉积时的源-基距为 5 cm。

薄膜样品的晶体结构用日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)(Cu 40 kV, 200 mA)表征;室温下的光致发光谱(PL)用 RF-5301PC 荧光分光光度计(日本岛津)测量;样品的  $I$ - $V$  特性测量由 DH1722 型直流稳压稳流电源提供信号。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射分析比较

图 1 是 PS 衬底上 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜的 XRD 图。由图 1 可以看出,ZnS 薄膜在  $28.5^\circ$  附近有一较强的衍射峰,对应于  $\beta$ -ZnS(111) 晶向<sup>[14]</sup>,说明 ZnS 薄膜沿该方向高度择优取向生长。ZnO 在  $34.4^\circ$  附近有一个衍射峰,对应于 ZnO(002)方向,说明薄膜具有一定的  $c$  轴择优取向。在这里,ZnS 薄膜的衍射峰强度大于 ZnO,并不能说明 ZnS 薄膜的结晶程度就好于 ZnO,因为薄膜的结晶程度还与衍射峰的半峰全宽有关,半峰全宽越小,结晶程度越好。很显然,ZnS 衍射峰的半峰全宽要大于 ZnO。二者衍射峰的半峰全

宽都较大,这主要与衬底 PS 的结构有关,多孔硅易碎,以它作衬底沉积 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜前,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,影响薄膜的结晶质量。另外,多孔硅衬底粗糙的表面也是造成薄膜衍射峰半峰全宽较大的原因<sup>[15]</sup>。

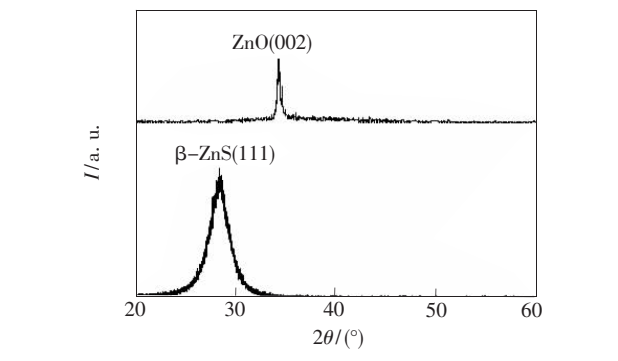


图 1 PS 衬底上生长的 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of ZnS films and ZnO films grown on PS substrates

### 3.2 光致发光谱分析比较

图 2 是室温下 ZnS/PS 和 ZnO/PS 的光致发光光谱,激发波长为 340 nm。由图可见,ZnS/PS 和 ZnO/PS 都在可见光区  $450\sim 700\ \text{nm}$  有一个较宽的光致发光谱带,呈现较强的白光发射。相比较而言,ZnS/PS 体系的白光发射性能要优于 ZnO/PS 体系的白光发射性能,它的白光发射谱是由位于 480 nm 处的 ZnS 的自激活发光、550 nm 左右的 ZnS 的缺陷中心发光<sup>[6]</sup>和 PS 的橙红光组成。而 ZnO/PS 体系的 PL 谱在 495 nm 处有一个发光峰,可以归结为 ZnO 的深能级发射,ZnO 的发光与 PS 的橙红光叠加在一起,ZnO/PS 在可见光区有很强的光致发光。

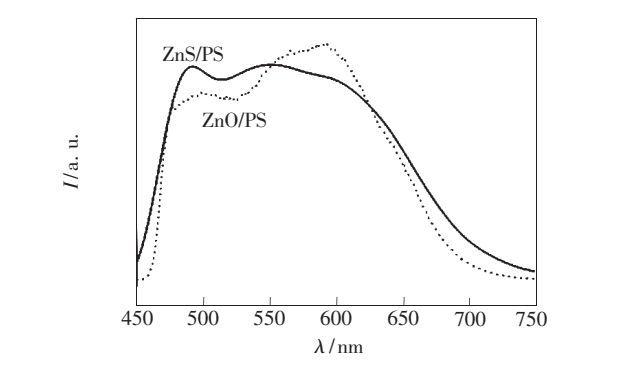


图 2 ZnS/PS 和 ZnO/PS 的光致发光谱  
Fig. 2 Photoluminescence spectra of ZnS/PS and ZnO/PS

### 3.3 $I$ - $V$ 特性曲线分析比较

图 3 是 ZnS/PS 异质结和 ZnO/PS 异质结的  $I$ - $V$  特性曲线。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。而 ZnO/PS 异质结与普通的 p-n 结二极管特性不同, 其反向电流不饱和。二极管的理想因子定义为<sup>[12]</sup>

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial \ln J} \quad (1)$$

其中  $q$  是电子电荷,  $J$  是电流密度,  $V$  是偏压,  $k$  是玻耳兹曼常数,  $T$  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, 我们得到的 ZnS/PS 异质结的理想因子  $n$  的值为 77 ( $T=300$  K,  $0 \sim 2$  V), ZnO/PS 异质结的理想因子为 95 ( $T=300$  K,  $2 \sim 4$  V), 理想因子的值较大表明制作的

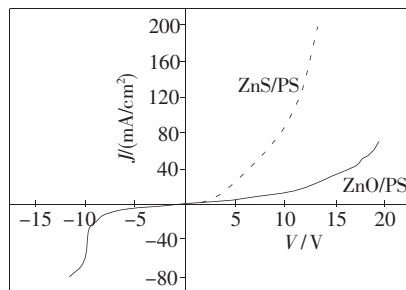


图 3 ZnS/PS 异质结和 ZnO/PS 异质结的  $I$ - $V$  特性曲线  
Fig. 3  $I$ - $V$  characteristics of ZnS/PS heterojunction and ZnO/PS heterojunction

### 参 考 文 献:

- [1] 程松华, 曾祥斌. ZnO 基薄膜晶体管的研究 [J]. 液晶与显示, 2006, 21(5):515-520.
- [2] 明楠, 李岚, 张晓松, 等. 球形 ZnO 的微波辅助合成及光谱研究 [J]. 发光学报, 2007, 28(3):425-428.
- [3] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(10): 7983-7986.
- [4] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 63:075205.
- [5] Yano S, Schroeder R, Sakai H, *et al.* High-electric-field photocurrent in thin-film ZnS formed by pulsed-laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(13):2026-2028.
- [6] 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.
- [7] 王晓静, 李清山. 多孔硅研究的发展 [J]. 液晶与显示, 2003, 18(6):421-427.
- [8] 王彩凤, 李清山, 张立春, 等. 退火对 ZnS/PS 复合体系光致发光特性的影响 [J]. 发光学报, 2007, 28(4): 541-545.
- [9] Gokarna A, Bhoraskar S V, Pavaskar N R, *et al.* Optoelectronic characterization of porous silicon/CdS and ZnS systems [J]. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2000, 182:175-179.
- [10] Xu Dongsheng, Guo Guolin, Gui Linlin. Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes

异质结与理想二极管的偏差较大, 这是因为 ZnS 薄膜、ZnO 薄膜和 PS 之间的晶格失配较大。当薄膜沉积在 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, 以它为衬底生长薄膜也会导致器件的理想因子的值较大。ZnS/PS 异质结的理想因子小于 ZnO/PS 异质结的理想因子, 这说明 ZnS 薄膜与 PS 的晶格失配小于 ZnO 薄膜与 PS 的晶格失配, 从而 ZnS/PS 异质结的性能要优于 ZnO/PS 异质结的性能。

## 4 结 论

用脉冲激光沉积的方法在相同孔隙率的 PS 衬底上生长了 ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜, 由于 PS 粗糙的表面结构, ZnS 薄膜和 ZnO 薄膜衍射峰的半峰全宽都较大, 但仍具有择优取向生长的特性。在适当波长的激发光下, ZnS/PS 体系与 ZnO/PS 体系都在可见光区 450~700 nm 有一个较宽的光致发光谱带, 呈现较强的白光发射, 但根据发射光谱, ZnS/PS 体系的白光发射性能要优于 ZnO/PS 体系的白光发射性能。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, 而 ZnO/PS 异质结与普通的 p-n 结二极管特性不同, 其反向电流不饱和。根据得到的理想因子的值可以判断, ZnS/PS 异质结的性能要优于 ZnO/PS 异质结的性能。

- on porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(4):481-484.
- [11] Zhang P, Kim P S, Sham T K. Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate; structure, electronic, and optical properties [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(9):6038-6043.
- [12] Gokarna A, Pavaskar N R, Sathaye S D, *et al.* Electroluminescence from heterojunctions of nanocrystalline CdS and ZnS with porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(4):2118-2124.
- [13] Liu Y L, Liu Y C, Yang H, *et al.* The optical properties of ZnO films grown on porous Si templates [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36:2705-2708.
- [14] Nasrallah T B, Amlouk M, Bernede J C, *et al.* Structure and morphology of sprayed ZnS thin films [J]. *Phys. Stat. Sol.*, 2004, 201(14):3070-3076.
- [15] WANG Cai-feng, LI Qing-shan, LV Lei, *et al.* Study of white light emission from ZnS/PS composite system [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, 5(9):546-548.

## Comparison of Optical and Electrical Properties of ZnS/Porous Silicon and ZnO/Porous Silicon Systems

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

(1. Department of Physics and Electronic Science, Binzhou University, Binzhou 256603, China, E-mail: cfwang\_2004@163.com;

2. Physics Department, Ludong University, Yantai 264025, China;

3. Flying College, Binzhou University, Binzhou 256603, China)

### Abstract

ZnS films and ZnO films were prepared on porous silicon (PS) substrates with same porosity by pulsed laser deposition (PLD), and the optical and electrical properties of ZnS/PS and ZnO/PS systems were compared at room temperature. The results showed that, there was a broad photoluminescence band from 450 nm to 700 nm in the visible region of both ZnS/PS and ZnO/PS composites, exhibiting intensive white light emission. However, the white light emission performance of ZnS/PS composite was better than that of ZnO/PS composite. Based on the *I-V* characteristics, ZnS/PS heterojunction exhibited the rectifying junction behavior, but the *I-V* characteristic of the ZnO/PS heterostructure was different from that of the common diode, whose reverse current was not saturated.

**Key words:** white light emission; photoluminescence; *I-V* characteristic; ZnS; ZnO; porous silicon

**作者简介:**王彩凤(1982—),女,山东临沂人,硕士,助教,主要从事纳米薄膜材料的制备及光电器件研究工作。