

ZnO/PS 异质结的光学和电学性质*

赵 波[†] 李清山 张 宁 陈 达 郑学刚

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

摘要: 用脉冲激光沉积的方法在多孔硅(PS)衬底上沉积 ZnO 薄膜,在室温下测量了 ZnO/PS 异质结的结构及光学和电学性质. X 射线衍射仪和扫描电子显微镜测量表明,制备的 ZnO 薄膜具有一定的 *c* 轴取向,但薄膜存在较多缺陷. 光致发光谱显示,PS 的发光与 ZnO 的发光相叠加,呈现白光发射. 对异质结 *I-V* 特性曲线的测量表明,异质结呈现出与普通二极管不同的整流特性,其反向电流不饱和,据此提出了能带模型.

关键词: 白光发射; 多孔硅; ZnO; 光致发光; 能带模型

PACC: 7855; 7865; 8115I

中图分类号: TN383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)07-1217-04

1 引言

自从多孔硅(PS)在室温下的光致发光现象^[1]被发现以来,人们对 PS 的制备方法、表面形态、发光机理等方面做了深入研究^[2],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. ZnO 是宽带隙半导体材料($E_g = 3.3\text{eV}$),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^[3,4]. 由于其宽的带隙,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 薄膜在大约 490~550nm 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^[5,6]所致. 由于 ZnO 中有施主性质的本征缺陷(如 Zn 填隙和 O 空位)的存在,导致 ZnO 是 n 型的,低电阻率的 p 型 ZnO 难以制备^[7].

根据 PS 和 ZnO 发光谱的特征,将 ZnO 沉积在 PS 衬底上,采用多层膜发光的形式,有可能得到白光发射器件. 与用荧光粉转换实现白光照明的器件相比,这种 ZnO/PS 异质结器件具有结构简单的优点. Anisha 等人^[8]在 PS 衬底上沉积 CdS 和 ZnS 得到 CdS/PS 和 ZnS/PS 电致发光器件,Dimova-Malinovska 等人^[9]用磁控溅射法将 ZnO 沉积在 PS 衬底上,在不同温度下研究了 ZnO/PS 异质结的载流子传输机制. 文献中极少有用脉冲激光沉积方法在 PS 衬底上生长 ZnO 薄膜,研究其结构和性质的报道.

本文用脉冲激光沉积的方法在 PS 上沉积 ZnO 薄膜,做成多层器件,用适当的激发光,使 ZnO 的深

能级发光与 PS 的橙红光叠加,产生白光. 同时将 ZnO 作为透明电极,测量了 ZnO/PS 异质结的 *I-V* 特性曲线,以此为基础,我们提出了异质结的能带模型.

2 实验

使用单面抛光的 p 型硅片,晶向为(100),电阻率为 $8 \sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$. 首先用电子束蒸发镀膜设备(EB-500)在 Si 片背部镀 Al,厚度为 150nm,作为电极. 然后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 体积比组成. 电流密度为 $17\text{mA}/\text{cm}^2$,腐蚀时间为 20min. 氧化结束后,用去离子水冲洗,在室温下干燥. 最后以 PS 为衬底,利用脉冲激光沉积的方法生长 ZnO 薄膜. KrF 准分子激光器(波长为 248nm,脉宽为 10ns,德国 Tulaser 公司)聚焦在 ZnO 陶瓷靶材上,激光脉冲能量为 250mJ,重复频率 5Hz,聚焦在陶瓷靶材上面积为 4mm^2 ,能量密度 $6\text{J}/\text{cm}^2$. 真空室背底真空为 10^{-6}Pa ,ZnO 沉积时充入 O_2 (99.999%),保持压强为 0.1Pa,源基距是 5cm,ZnO 在 500℃ 下生长. 用 BD-500 型 X 射线衍射仪(XRD)测量薄膜样品的晶体结构. 表面及截面形貌由 J5F6100 扫描电子显微镜(SEM)测量. 异质结的光致发光(PL)谱由 RF-5301PC 荧光分光光度计测量(日本岛津).

3 结果和讨论

图 1 是样品的 XRD 图. 可以看到 ZnO 在

*山东省自然科学基金资助项目(批准号: Y2002A09)

[†]通信作者. Email: phyzhaobo@163.com

2005-12-04 收到,2006-01-19 定稿

34.4 附近有一个衍射峰,说明薄膜具有一定的 *c* 轴择优取向,但衍射峰的半高宽较大(0.5°),这主要与衬底结构有关.由于 PS 易碎,以它作衬底沉积 ZnO 前,仅能用大量去离子水冲洗,然后用 N₂ 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 ZnO 薄膜结晶较差.

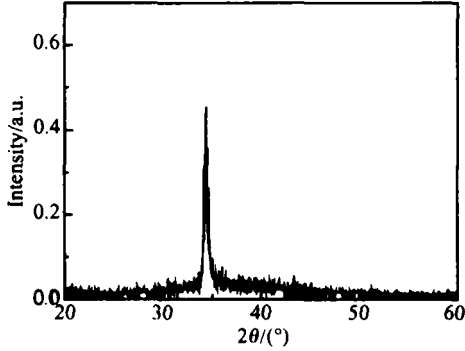


图 1 PS 上生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of ZnO films grown on PS substrate

图 2(a) 和 (b) 分别是样品的表面和截面形貌图.从图 2(a) 可见 ZnO 薄膜的表面存在一些裂缝和空洞(如插图所示),这主要是由于 PS 表面不平整所致.由样品的截面图可知,PS 的厚度大约为 2μm,

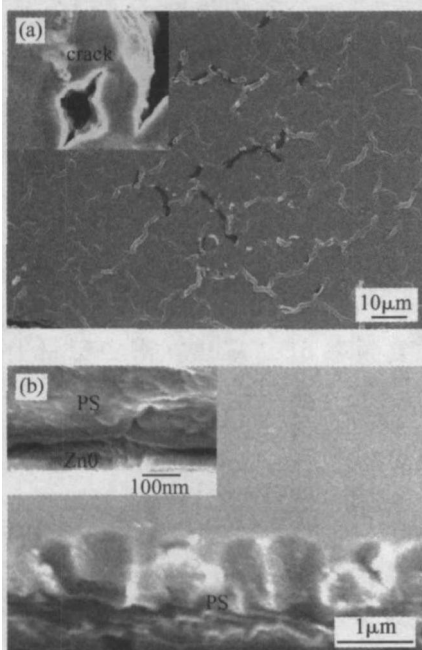


图 2 (a) ZnO 薄膜的表面 SEM 图像,插图显示薄膜的裂缝;(b) ZnO/PS 异质结的截面 SEM 图像,插图是界面处的放大图

Fig. 2 SEM images of the sample (a) Surface morphology of ZnO films. Inset figure shows the cracks in the films;(b) Cross-sectional images of ZnO/PS. Inset figure shows a higher magnification image.

孔的结构不规则,靠近上表面处呈现海绵状. ZnO 厚度大约 100nm,图 2(b)插图显示,在 PS 的有些地方,ZnO 可以进入 PS 孔中,这些 ZnO 的“钉子”增加了 ZnO 和 PS 的附着性^[10].

在室温下测量样品的 PL 谱,激发波长为 320nm,如图 3 所示.新制备的 PS 的发光峰在 610nm,表面沉积 ZnO 之后,PS 的发光峰发生变化,这是由于在制备 ZnO 的过程中,真空室内通入 O₂,PS 的表面被氧化,形成了 Si-O-Zn 界面层^[11,12]. ZnO/PS 的 PL 谱在 495nm 处出现发光峰,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.

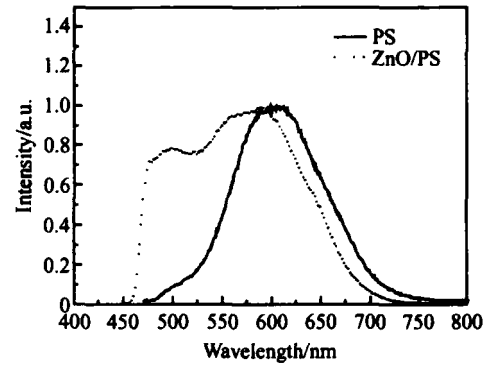


图 3 PS 和 ZnO/PS 的 PL 谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of the prepared PS and the ZnO/PS heterostructure

图 4 是 ZnO/PS 异质结的 *I-V* 特性曲线,可以看出它与普通的 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^[8]

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

其中 *q* 是电子电荷;*J* 是电流密度;*V* 是偏压;*k* 是波耳兹曼常数;*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,我们得到的理想因子为 95 (*T* = 300 K, 2 ~ 4V), *n* 值较大是因为 ZnO 和 PS

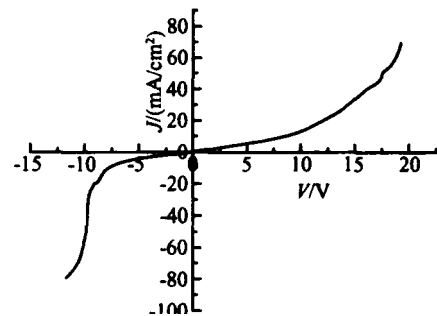


图 4 ZnO/PS 异质结的 *I-V* 特性曲线

Fig. 4 *I-V* characteristic of heterojunction of ZnO/PS

晶格失配较大,因而陷阱态密度较大^[8],同时 PS 的表面粗糙,也会导致 n 值较大.

根据测得的 $I-V$ 特性曲线,我们提出了图 5 所示的 ZnO/PS 异质结能带模型. 其中 $\chi_{ZnO} = 4.20\text{eV}$, $\chi_{PS} = 3.69\text{eV}$ 分别是 ZnO 和 PS 的电子亲和能^[9], ZnO 和 PS 的的带隙分别是 $E_{ZnO} = 3.3\text{eV}$, $E_{PS} = 2.0\text{eV}$ ^[9]. 在 ZnO 与 PS 的界面处, ZnO 的势垒尖峰高于 PS 的导带底,形成正反向势垒^[13],并且存在界面态. 载流子以隧道效应的方式通过各自的势垒. 当异质结加正向电压时(A1 接正极),势垒高度减小,电子必须隧穿过势垒尖峰,到达 p 区. 正向电流可表示为^[13]

$$J = J_0 e^{eV/kT} \quad (2)$$

曲线拟合得 $n = 0.17$. 当异质结加反向偏压时,PS 一边的势垒升高,使 n 区导带底比 p 区的价带顶还低,此时

$$J = J_0 e^{-eV/kT} \quad (3)$$

曲线拟合出 $m = 7.29$.

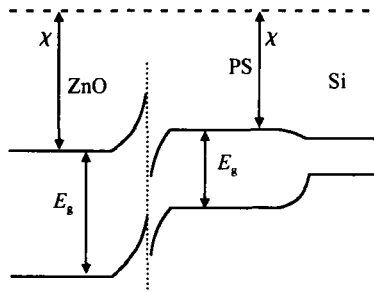


图 5 ZnO/PS 异质结的平衡能带图

Fig.5 Energy band diagram under zero bias for ZnO/PS/p-Si heterostructure

4 结论

用脉冲激光沉积的方法,在 PS 衬底上生长 ZnO 薄膜,由于 PS 粗糙的表面结构,ZnO 薄膜出现裂缝和空洞,但是具有一定的 c 轴取向. 在合适的激发光下,ZnO 的蓝绿发光与 PS 的橙红光叠加起来,使得 ZnO/PS 发射白光. 依据异质结的 $I-V$

特性曲线,提出了基于载流子隧道效应的能带模型.

参考文献

[1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett* ,1990 ,57(10) :1046

[2] Liao Liangsheng ,Bao Ximao ,Min Naiben ,et al. Two kinds of photoluminescence spectra in porous silicon. *Chinese Journal of Semiconductors* ,1995 ,16(2) :145 (in Chinese) [廖良生 ,鲍希茂 ,闵乃本 ,等. 多孔硅中两种不同的光致发光谱. *半导体学报* ,1995 ,16(2) :145]

[3] Masuda S ,Kitamura K ,Okumura Y ,et al. Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. *J Appl Phys* ,2003 ,93(3) :1624

[4] Garcia P F ,Mclean R S ,Reilly M H ,et al. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. *Appl Phys Lett* ,2003 ,82(7) :1117

[5] Wu X L ,Siu G G ,Fu C L ,et al. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Appl Phys Lett* ,2001 ,78(6) :2285

[6] Vanheusden K ,Warren W L ,Seager C H ,et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J Appl Phys* ,1996 ,79(10) :7983

[7] Zhang S B ,Wei S H ,Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B* ,2001 ,63 :075205

[8] Gokarna A ,Pavaskar N R ,Sathaye S D ,et al. Electroluminescence from heterojunctions of nanocrystalline CdS and ZnS with porous silicon. *J Appl Phys* ,2002 ,92(4) :2118

[9] Dimova-Malinovska D ,Nikolaeva M. Transport mechanisms and energy band diagram in ZnO/porous Si light-emitting diodes. *Vacuum* ,2003 ,69 :227

[10] Chen Q W ,Zhu D L ,Zhu C ,et al. A way to obtain visible blue light emission in porous silicon. *Appl Phys Lett* ,2003 ,82(7) :1018

[11] Liu Y L ,Liu Y C ,Yang H ,et al. The optical properties of ZnO films grown on porous Si templates. *J Phys D: Appl Phys* ,2003 ,36 :2705

[12] Wu X L ,Xiong S J ,Fan D L ,et al. Stabilized electronic state and its luminescence at the surface of oxygen-passivated porous silicon. *Phys Rev B* ,2000 ,62(12) :7759

[13] Liu Enke , Zhu Bingsheng , Luo Jinsheng. *Semiconductor physics*. Beijing : National Defense Industry Press ,1994 (in Chinese) [刘恩科 ,朱秉升 ,罗晋生. *半导体物理学*. 北京 :国防工业出版社 ,1994]

Optical and Electrical Properties of ZnO/ PS Heterostructure *

Zhao Bo[†], Li Qingshan, Zhang Ning, Chen Da, and Zheng Xuegang

(Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: The optical and electrical properties of ZnO/porous Si (PS) heterostructure are studied. The PS sample is formed by the anodization of a single-crystal Si wafer. ZnO films are then deposited on the PS substrate by pulsed laser deposition. White light formed by combining the red emission from the PS layers with the blue-green emission from the ZnO films is obtained. Due to the roughness of the PS surface, some cracks appear in the ZnO films, which can be seen from the SEM spectra. The I-V characteristics of the ZnO/ PS heterostructure are different from those of the common diode, whose reverse current is not saturated. Based on the I-V characteristics, an energy band diagram is proposed.

Key words: white light emission; porous silicon; ZnO; photoluminescence; energy band diagram

PACC: 7855; 7865; 81151

Article ID: 0253-4177(2006)07-1217-04

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. Y2002A09)

[†] Corresponding author. Email: phyzhaobo@163.com

Received 4 December 2005, revised manuscript received 19 January 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics