

ZnS/PS 复合体系的白光发射*

王彩凤^{1,2,†} 李清山^{1,3} 齐红霞¹ 赵波¹ 吕磊¹ 张立春¹

(1 曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2 滨州学院物理与电子科学系, 滨州 256603)

(3 鲁东大学物理系, 烟台 264025)

摘要: 用电化学方法制备了一定孔隙率的多孔硅(PS)样品, 然后用脉冲激光沉积(PLD)法以多孔硅为衬底生长一层 ZnS 薄膜. ZnS 的带隙较宽, 对可见光是透明的, 用适当波长的光激发, PS 发射的橙红光可以透过 ZnS 薄膜, 与 ZnS 的蓝绿光相叠加, 得到了可见光区较宽的光致发光带, 呈现较强的白光发射. 用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征了 ZnS 薄膜的结构性质. 结果表明, 沉积的 ZnS 薄膜结晶质量较差, 薄膜表面起伏不平, 这是由于衬底 PS 的表面不平整所致.

关键词: 光致发光; 白光发射; 脉冲激光沉积; ZnS 薄膜; 多孔硅

PACC: 7855; 7865; 8115I

中图分类号: TN383+.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0119-04

1 引言

硅基白光发射器件的开发是显示技术和发光领域的巨大挑战, 广泛应用于液晶显示器及作为全色显示器件的基础光源^[1]. 目前, 世界各国都在积极研制半导体照明器件. 通常, 利用半导体发光技术实现白光发射有两个途径: 一是利用红、绿、蓝三基色 LED 芯片混合成白光; 二是利用蓝紫光 LED 作为基础光源, 通过荧光粉转换实现白光. 另外, 用不同发光颜色的材料做成多层器件, 每层发射不同颜色的光, 利用三基色叠加的原理也可以得到白光发射^[2].

自从发现多孔硅(PS)在室温下有强烈的光致发光现象以来^[3,4], 对 PS 的制备方法、表面形态、发光机理等方面作了深入研究^[5]. 通过调整阳极氧化参数, 可以得到不同发光波长的 PS, 且发橙红色光的 PS 也容易制备. PS 的发光展示了硅材料在光学器件、光电子器件及显示技术等方面的应用前景. 研究还发现, 以 PS 为衬底可以生长出高质量的能组装具有优质性能器件的碳纳米管, 这比直接在 Si 衬底上生长要有效得多^[6,7]. 另外, 还可以以 PS 为衬底生长一些金属纳米结构, 诸如 Pd, Cu, Au, Pt, Ag 等, 以及最近新发现的 CdS^[8,9], ZnS^[9] 等半导体材料.

ZnS 是 II-VI 族宽带隙半导体材料, 具有立方 β -ZnS 结构和六角 α -ZnS 结构, 带隙约为 3.7 eV, 有良好的光致发光效应和电致发光功能^[10]. 其禁带宽度位于蓝-绿波段, 是制备半导体蓝绿光发光二极管

(LEDs)和激光二极管(LD)的重要材料^[11,12], 在光致发光器件、电致发光器件、光电子器件、高亮度高分辨率显示器如场发射以及平板显示和阴极射线等方面都有重要应用^[13,14]. ZnS 基质的发光主要是缺陷中心发光和自激活发光^[15].

本文用脉冲激光沉积(PLD)的方法在新制备的 PS 衬底上沉积一层 ZnS 薄膜, 做成多层器件, 用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分别观察了 ZnS 薄膜的结构、表面形貌及 ZnS/PS 复合体系的截面形貌. 实验发现, 用适当波长的光激发, ZnS/PS 复合体系呈现较强的白光发射, 并测量了其光致发光谱.

2 实验

使用单面抛光的 n 型硅片, 晶向为(100), 电阻率为 $5 \sim 8.5 \Omega \cdot \text{cm}$, 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, 腐蚀电流密度为 20 mA/cm^2 , 时间 30 min. 氧化结束后, 用去离子水把样品冲洗干净, 在室温下干燥. 然后以制备的 PS 为衬底, 用 PLD 方法生长 ZnS 薄膜. KrF 准分子激光器(波长为 248 nm, 脉宽为 10 ns, 德国 Tuilaser 公司)聚焦在 ZnS 陶瓷靶材(99.99%)上, 激光脉冲能量为 250 mJ, 重复频率 5 Hz, 聚焦在陶瓷靶材上的面积为 4 mm^2 , 能量密度 6 J/cm^2 . 真空室背底真空为 10^{-6} Pa , ZnS 沉积时的源-基距为 5 cm, 生长温度为 400°C . 薄膜样品的晶体

* 山东省自然科学基金资助项目(批准号: Y2002A09)

† 通信作者. Email: cfwang_2004@163.com

2006-11-27 收到

结构用 BD-500 型 X 射线衍射仪 (CuK α 射线 $\lambda = 0.154\text{nm}$) 表征, 表面和截面形貌用 JSF6100 扫描电子显微镜测量. 室温下的光致发光 (PL) 谱用 RF-5301PC 荧光分光光度计 (日本岛津产) 测量.

3 结果与讨论

图 1 是在 PS 衬底上沉积 ZnS 薄膜的 XRD 谱. 由图可见, ZnS 在 28.75° 附近有一衍射峰, 对应于立方 β -ZnS 结构的 (111) 晶向或是六角 α -ZnS 结构的 (002) 晶向^[14], 说明薄膜生长在该方向具有择优取向. 这两个晶向难以区分, 是因为二者有着非常相近的晶格间距^[14]. 另外, PS 衬底的粗糙表面导致了 ZnS 薄膜该衍射峰的强度较小及结晶质量较差.

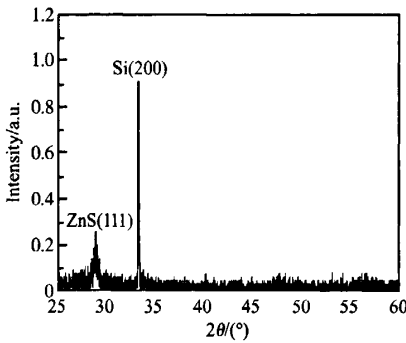


图 1 PS 衬底上生长的 ZnS 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD spectrum of the ZnS film grown on PS substrate

图 2(a) 是样品的表面形貌图. 从该图可见, 样品表面是由一些 ZnS 的纳米小颗粒组成的, 颗粒直径大约 50nm, 另外, 样品表面起伏不平, 这可能是由于衬底 PS 的表面不平整所引起的. 图 2(b) 是 ZnS/PS 复合体系的截面图, 由该图知, PS 的厚度大约为 $20\mu\text{m}$, 孔径垂直于衬底表面, ZnS 薄膜的厚度大约为 200nm, 较好地附着在 PS 衬底上.

室温下样品的 PL 谱用不同的激发波长激发. 图 3 是 ZnS/PS 复合体系的光致发光谱, 高能端的蓝绿光发射被认为是 ZnS 的自激活发光^[15], 低能端的橙红光发射是 PS 的发光. 插图是监测峰位 600nm 的激发光谱. 由图可以看出, 当用 340nm 的光激发时, ZnS 的发光较强, 而 PS 发光较弱; 当用 360nm 的光激发时, ZnS 发光有所减弱, 而 PS 的发光增强, 两者的绝对积分强度相当, 相对积分强度比值 (蓝/红) 为 1.12. ZnS 较强的蓝绿光与 PS 较强的橙红光叠加在一起, 整个复合体系在可见光区 $450\sim 700\text{nm}$ 有较宽的光致发光带, 呈现较强的白光发射. 随着激发波长继续增加, 当用 390nm 的光激发

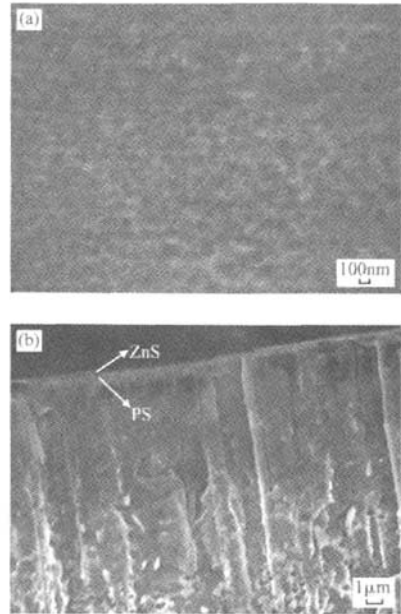


图 2 (a) PS 衬底上生长的 ZnS 薄膜的表面形貌图; (b) ZnS/PS 复合体系的截面形貌图
Fig. 2 (a) Surface morphology of the ZnS film grown on PS substrate; (b) Cross-sectional image of ZnS/PS composite system

时, ZnS 与 PS 发光的相对积分强度比值基本不变, 但二者各自发光的强度均有所减小. 由此可见, 当用较短波长的光激发时, 激发光大部分被 ZnS 吸收, 使其不能再激发下面的 PS 发光, 而用较长波长的光激发时, 两者各自发光的强度又有所减小. 这说明, 存在一个适当的激发波长, 使得 ZnS/PS 复合体系发射较强的白光. 为此, 我们以发光最强时 PS 的峰位 600nm 为参考, 测量其激发光谱 (如图 3 插图所示), 发现最佳激发光波长为 367nm.

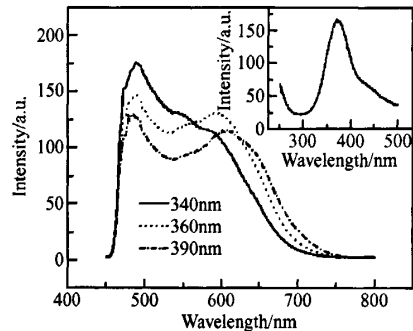


图 3 不同激发波长下 ZnS/PS 复合体系的光致发光谱 插图是监测发光峰位 600 nm 的激发光谱
Fig. 3 PL spectra of the ZnS/PS composite system at different excitation wavelengths The inset is excitation spectrum monitored at 600nm.

图 4 是玻璃衬底上 ZnS 薄膜的吸收光谱图, ZnS 薄膜的制备参数与 PS 衬底上的相同. 可以看到在 350nm 附近 ZnS 存在一个吸收边. 也就是说, 如果激发波长小于 350nm, 就会大部分被 ZnS 吸收, 与前面所述一致.

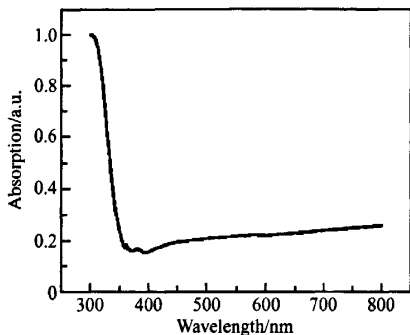


图 4 玻璃衬底上 ZnS 薄膜的吸收光谱 ZnS 薄膜的制备参数与 PS 衬底上的相同.

Fig. 4 Absorption spectrum of the ZnS film grown on glass substrate. The prepared parameters of the ZnS film are similar to those on PS substrate.

4 结论

用脉冲激光沉积的方法在 PS 衬底上生长了 ZnS 薄膜. 由于 PS 粗糙的表面结构, ZnS 薄膜表面起伏不平, 结晶质量较差. 在适当波长的激发光下, ZnS 的蓝绿光与 PS 的橙红光相叠加, 使得 ZnS/PS 复合体系发射较强的白光.

参考文献

- [1] Tokito S, Lijima T, Tsuzuki T, et al. High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(12): 2459
- [2] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device. *Science*, 1995, 267: 1332
- [3] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J. The structure and luminescence properties of porous silicon. *J Appl Phys*, 1997, 82(3): 909
- [4] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046
- [5] 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光谱. *半导体学报*, 1995, 16(2): 145]
- [6] Fan Shoushan, Chapline M G, Frankin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 1999, 283(5401): 512
- [7] Xu Dongsheng, Guo Guolin, Gui Linlin, et al. Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(4): 481
- [8] Zhang P, Kim P S, Sham T K. Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate; structure, electronic, and optical properties. *J Appl Phys*, 2002, 91(9): 6038
- [9] 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
- [10] Jiu Zhixian, Zhang Binglin, Yao Ning. ZnS thin film deposited by pulsed lasers and its luminescent characteristic. *Laser Technology*, 2004, 28(6): 620 (in Chinese) [纠智先, 张兵临, 姚宁. ZnS 薄膜脉冲激光沉积及其发光特性. *激光技术*, 2004, 28(6): 620]
- [11] Zhao Xiaowei, Zhang Jiying, Fan Xiwu, et al. Effect of substrate temperature on the epilayer quality of ZnS grown on the Si substrate by LP-MOCVD. *Chinese Journal of Luminescence*, 2000, 21(1): 6 (in Chinese) [赵晓薇, 张吉英, 范希武, 等. 温度对 Si 衬底上低压 MOCVD 外延生长 ZnS 薄膜质量的影响. *发光学报*, 2000, 21(1): 6]
- [12] Chen Songyan, Chen Mouzhi, Liu Zhaohong, et al. Crystal growth of ZnS thin film on Si substrate by RF magnetron sputtering. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2001, 12(9): 896 (in Chinese) [陈松岩, 陈谋智, 柳兆洪, 等. 硅基硫化锌薄膜的溅射法生长技术. *光电子 · 激光*, 2001, 12(9): 896]
- [13] Yano S, Schroeder R, Sakai H, et al. High-electric-field photocurrent in thin-film ZnS formed by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(13): 2026
- [14] Velumani S, Ascencio J A. Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique. *Appl Phys A*, 2004, 79: 153
- [15] Zhang Xiaobo, Song Hongwei, Yu Lixin, et al. The effect of annealing on phase transition and luminescence of ZnS nanostructure. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, 25(1): 67 (in Chinese) [张小波, 宋宏伟, 于立新, 等. 退火对 ZnS 纳米晶结构相变及发光的影响. *发光学报*, 2004, 25(1): 67]

White Light Emission from the Composite System of ZnS/PS*

Wang Caifeng^{1,2,†}, Li Qingshan^{1,3}, Qi Hongxia¹, Zhao Bo¹,
Lü Lei¹, and Zhang Lichun¹

(1 College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

(2 Department of Physics and Electronic Science, Binzhou University, Binzhou 256603, China)

(3 Physics Department, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: Porous silicon (PS) sample with certain porosity by electrochemical anodization of n-type silicon wafer is prepared, and then ZnS film is deposited on the PS surface by pulsed laser deposition (PLD). ZnS has a broad band gap, and it is transparent for the visible light. Under the proper excitation wavelength, the orange-red light emission from PS layer can transmit through the upper ZnS film, and combines with the blue-green emission from ZnS, forming a broad photoluminescence (PL) band in the visible region, so intensively white light emission from the ZnS/PS composite system is obtained. The structural properties of the ZnS film on PS substrate are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that, the quality of the ZnS film deposited on PS substrate is poor, and the film surface is unsmoothed due to the roughness of the PS surface.

Key words: photoluminescence; white light emission; pulsed laser deposition; ZnS film; PS

PACC: 7855; 7865; 8115I

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0119-04

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

† Corresponding author. Email, cfwang_2004@163.com

Received 27 November 2006