

氧钝化硅基 ZnO/纳米多孔硅柱状阵列 异质结近白光 LED 的性能

刘春玲 窦宇 陈琛 王春武 姜文龙*

吉林师范大学信息技术学院, 吉林 四平 136000

摘要 设计并制备了结构为掺锡氧化铟(ITO)/氧化锌(ZnO)/纳米多孔硅柱状阵列(NSPA)/Si/Al 的纳米异质结发光二极管(LED),实现了近白光电致发光(EL)。利用蒸气刻蚀技术,在P-Si表面制备NSPA层。对NSPA表面进行氧等离子体钝化处理,通过优化钝化参数改善了硅基NSPA的发光特性。在NSPA表面生长N型ZnO薄膜,得到ZnO/NSPA纳米异质结LED。实验结果表明,氧等离子体钝化处理能够有效地提高该器件的发光强度,并实现近白光发射。

关键词 光学器件; 发光二极管; 半导体材料; 等离子体

中图分类号 TN383 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.112302

Performance of Oxygen Passivation Silicon-Based ZnO/Nanoporous Si Pillar Array Heterojunction Near White Light LED

Liu Chunling Dou Yu Chen Chen Wang Chunwu Jiang Wenlong

College of Information and Technology, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China

Abstract The nano heterojunction light emitting diode (LED) with structure of indium oxide (ITO)/ZnO/nanoporous Si pillar array(NSPA)/Si/Al is designed and fabricated, and the near white light electroluminescence (EL) is realized. Firstly, the NSPA layer is prepared on the surface of P-Si by using the vapor etching technique. Then, the surface of the NSPA is passivated by oxygen plasma and the luminescent properties of NSPA silicon substrate are improved by optimizing the passivation parameters. Finally, N type ZnO thin film is grown on the NSPA surface, and ZnO/NSPA nano heterojunction light emitting diodes are developed. The experimental results show that the oxygen plasma passivation treatment can effectively improve the light intensity of the device and realize an emission of near white light.

Key words optical devices; light emitting diodes; semiconductor materials; plasma

OCIS codes 230.0250; 230.3670; 160.6000; 350.5400

1 引言

与常规的异质结材料相比,半导体纳米异质结具有其独特的电学和光学特性,因此,近年来引起了世界范围内的广泛关注^[1-5]。氧化锌(ZnO)具有禁带宽(室温,~3.37 eV)、激子束缚能高(~60 mV)、热稳定性好、抗氧化性能强等优点^[6-7],已经成为光电子应用领域研究焦点。同时考虑到单晶硅(sc-Si)一直以来都是制备集成电路的主导材料^[8],能够制备硅基 ZnO 白光发光二极管(LED)一直是人们所期望的,但是这项研究目前存在两个难题:1) sc-Si 与 ZnO 之间存在高达 40% 的晶格失配度以及较大的热膨胀系数差^[9-10],因此,以 sc-Si 为衬底的 ZnO 的生长会受到很大的界面应力,进而会影响 ZnO 纳米晶体的生长质量;2) sc-Si

收稿日期: 2016-06-29; **收到修改稿日期:** 2016-08-05; **网络出版日期:** 2016-10-25

基金项目: 吉林省教育厅项目(吉教科合字[2014]第 491 号)、吉林省科技厅项目(20160520019JH)

作者简介: 刘春玲(1980—),女,博士,副教授,主要从事光电子材料与器件方面的研究。E-mail: lclw@163.com

* **通信联系人.** E-mail: jiang_wl@163.com

属于间接带隙半导体材料,只能发出微弱的近红外光,因此,通过 ZnO/sc-Si 异质结很难实现白光发射的 LED。为了解决这两个难题,本文提出采用结构新颖且制备方法简单的纳米多孔硅柱状阵列(NSPA)为衬底,NSPA 相当于 sc-Si 表面的缓冲层,可以降低 sc-Si 与 ZnO 之间由大的晶格失配和热膨胀系数差带来的界面应力^[11],有利于后期 ZnO 纳米结构的生长;然后对其衬底进行氧等离子体钝化,适当的钝化处理将有效降低 ZnO/NSPA 界面缺陷,并使 NSPA 表面得到一层超薄的氧化的纳米硅薄膜,此方法有望改善硅基 NSPA 的发光特性,是实现 ZnO/sc-Si 异质结的白光发射的关键一步;最后在其上生长 ZnO 纳米薄膜,从而得到 ZnO/NSPA 纳米异质结构体系,进而实现近白光电致发光(EL)。该方法能够制备出基于 NSPA 衬底并具有较大发光面积的近白光 LED,同时能够克服在硅芯片上的电路连接和外延扩展功能等方面的速度限制,也有助于以后对硅基光电子集成电路(OEICs)方向的研究。

2 实 验

图 1 为采用 ZnO/NSPA 纳米异质结构材料制备的 LED 的结构示意图。首先,将 P 型 sc-Si 片(电阻率约为 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$)放入含有质量分数为 0.1% 的稀氢氟酸(HF)溶液中,沿着(111)方向进行腐蚀,以去除 Si 表面的氧化层,然后利用蒸气刻蚀技术,将处理好的硅片放在质量分数为 60% 的硝酸(HNO_3)和质量分数为 40% 的 HF 混合液的液面上方,距离液面 1 cm 处,加热酸混合液至 90°C 使其产生蒸气,样品暴露在酸气氛中 20 min,得到 NSPA 衬底。将 NSPA 衬底经过去离子水清洗,经干燥处理后放进磁控溅射真空中,进行氧等离子体钝化处理,使其形成氧钝化的 NSPA,然后原位生长 5 nm 厚的 ZnO 薄层作为晶种,利用化学气相沉积(CVD)方法生长 100 nm 厚的 N 型 ZnO 薄膜,在氩气(Ar)环境下进行退火处理,退火温度为 600°C ,并保持 20 min,冷却到室温后得到 ZnO/NSPA 纳米异质结构材料。最后在硅(111)衬底的背面热蒸发一层约 100 nm 厚的 Al 电极,将所得到的样品在 350°C 条件下退火 5 min,进而形成欧姆接触。退火完成后,在 ZnO 表面真空溅射一层约 100 nm 厚的掺锡氧化铟(ITO)薄膜作为另一个电极。样品的结构和表面形貌通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)进行表征。样品的吸收谱用 UV-3100 型紫外可见分光光度计测试,光致发光(PL)谱用 SPEX F212 型荧光光谱仪测试,器件的偏压由 Keithley 2400 电源提供,在室温下,通过由计算机控制的 Keithley 2400 和 PR655 所构成的测试系统对器件的 EL 光谱和色度进行测量。

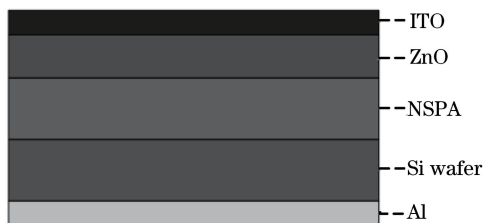


图 1 ZnO/NSPA LED 结构示意图

Fig. 1 Structure schematic diagram of ZnO/NSPA LED

3 结果与分析

图 2 为不同钝化时间的 NSPA 衬底的吸收谱。在钝化实验中,保持射频功率为 80 W 不变,Ar 和 O_2 气体流量保持 5:1 不变,改变钝化时间,分别为 0、10、15、20 min。从图 2 中可知,随着钝化时间延长,吸收谱发生明显蓝移,说明氧钝化处理有效地减少了 NSPA 衬底表面的缺陷,并使其表面形成极薄的氧化了的纳米硅层,可能随着钝化时间的增加,纳米硅表面的氧含量逐渐增加,导致吸收谱发生蓝移^[5,12-13],对于该问题有待于进一步地深入研究。但是,钝化时间延长至 20 min 时,吸收谱并未发生明显移动,并且吸收峰的强度有所下降,说明氧化了的纳米硅层不再增厚,处理时间过长反而会破坏纳米硅表面发光,因此最佳钝化时间为 15 min。

在室温条件下测试不同钝化时间的 NSPA 衬底的 PL 光谱,如图 3 所示,该光谱是在 340 nm 的紫外光激发下产生的。从图 3 中观察到,刚形成的 NSPA 的衬底未经氧钝化处理的表面观测到很弱的发光现象,峰位在 650 nm 附近。但是当对 NSPA 的表面进行钝化处理,在其表面覆盖一层极薄的氧化了的纳米硅膜后,就可在室温下观察到发光现象,而且随着钝化时间延长,其峰位发生蓝移,PL 强度增强,从图 3 中可以看

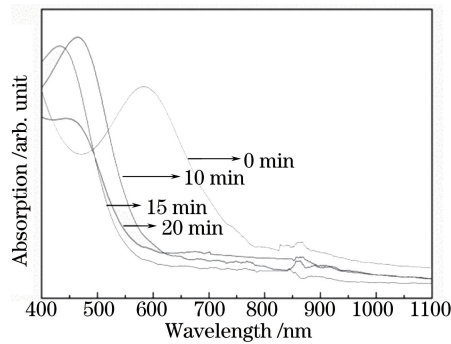


图2 不同钝化时间的 NSPA 衬底的吸收

Fig. 2 Absorption of NSPA substrates with different passivation time

出,最佳钝化时间为 15 min,峰位位于 630 nm 附近。已有研究表明发光峰位受氧含量的影响,随着氧含量增多,峰位会发生蓝移^[5],这一点与图 2 和图 3 显示的结果恰好吻合。该现象可以利用“量子限制-发光中心模型”(QCLC)来解释^[14]。

对 NSPA 衬底表面进行氧等离子体钝化,使柱状纳米硅表面覆盖一层超薄的氧化的纳米硅,这样在纳米硅中光激发产生的电子和空穴可能隧穿进入氧化硅中发光中心,在其中复合发光,如图 4 所示。研究表明,这种转移可能是激子转移,称为 Dexter 转移;也可能是通过库仑作用,能量施主将能量转移给能量受主,被称作 Foster 转移。究竟属于哪一种转移,还有待研究。但是,不管是哪一种能量转移,都有利于样品在室温下的可见光发光^[10],并且随着钝化时间的增加,PL 谱增强,说明适当延长钝化时间可以有效降低表面缺陷,使其表面形成超薄的氧化的纳米硅层,从而提高样品的 PL 强度,为实现 ZnO/NSPA 的异质结的白光发射奠定基础。

采用优化后的钝化工艺参数处理 NSPA 表面,测得其 SEM 图如图 5 所示。可以看出,钝化处理后的样品表面保持了 NSPA 的基本表面形貌特征:即大面积、均匀排布的柱状阵列。这表明 NSPA 衬底的表面阵列结构在氧等离子体处理过程中并没有受到破坏。

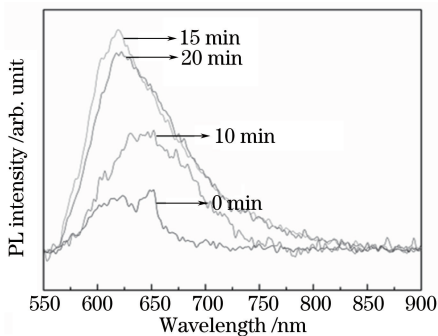


图3 不同钝化时间的 NSPA 衬底的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of NSPA substrates with different passivation time

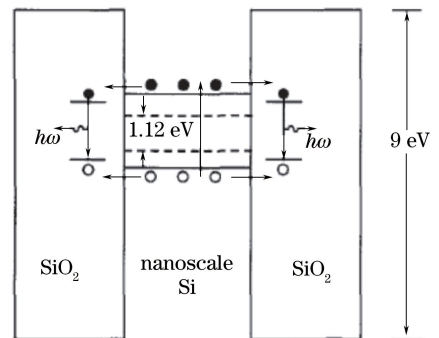


图4 纳米硅中光激发和氧化硅发光中心光发射示意图

Fig. 4 Energy band diagram of the optical excitation in nano silicon and luminescence center of the silicon oxide

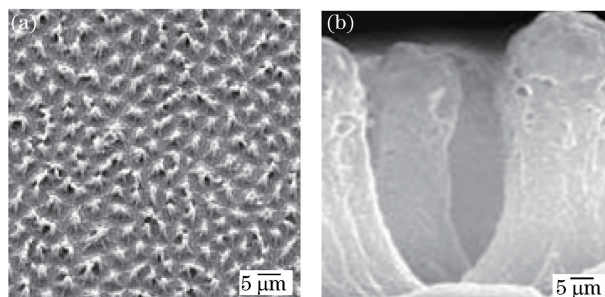


图5 氧钝化后的 NSPA 衬底表面的 SEM 图。(a)整体形貌图;(b)局部放大侧视图

Fig. 5 SEM image of NSPA substrates' surface with oxygen passivation treatment. (a) Overall topography; (b) local enlarged side view

图 6 为氧钝化和未钝化处理的 NSPA 表面的 XRD 衍射谱,从图中可以看出,氧钝化处理并未改变 NSPA 表面的结晶情况。这一结果同样证明了优化的钝化工艺并未对样品表面产生破坏。

图 7 是钝化处理后的 NSPA 衬底和 ZnO/NSPA 的 XRD 衍射谱。对比 ZnO 的特征衍射谱,可以确定 NSPA 经过 CVD 法在其表面生长了具有纤锌矿结构的 ZnO 晶体。需要注意的是,ZnO/NSPA 的衍射谱中同时出现了对应于不同 ZnO 晶面的多个特征衍射峰,说明 ZnO 在 NSPA 上的生长具有多种取向。根据文献[15]报道可知,NSPA 具有三重层次结构,即微米尺度的硅柱组成的规则阵列结构、硅柱的纳米多孔结构以及组成孔壁的硅纳米晶粒。这种表面形貌和几何结构特征,有可能是造成 ZnO 多取向生长的主要原因,这一点非常有利于器件的宽光谱发射。

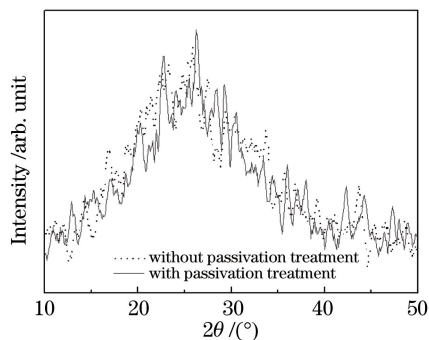


图 6 NSPA 表面的 XRD 衍射谱

Fig. 6 XRD diffraction patterns of NSPA surface

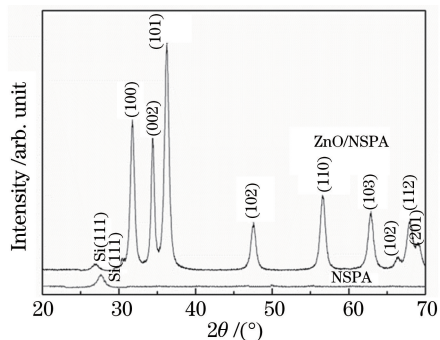


图 7 NSPA 和 ZnO/NSPA 的 XRD 衍射谱

Fig. 7 XRD diffraction patterns of NSPA and ZnO/NSPA

图 8 是 ZnO/NSPA LED 的电流-电压特性曲线,其中虚线代表被氧钝化的器件,实线代表未被钝化的器件。从图 8 中可以看出氧钝化处理使器件的整流特性得到改善,这可能是氧等离子体钝化处理可以有效减少 ZnO/NSPA 界面的缺陷,从而减小串联电阻,改善了器件的整流特性。

对制备的结构为 ITO/ZnO/NSPA/Si/Al 的器件进行 EL 测试和色坐标测试,图 9 为 ZnO/NSPA 异质结 LED 的 EL 光谱。根据图 3 的 PL 谱可知,630 nm 附近的峰位应该是 NSPA 所发出。而紫外光区和蓝绿光区出现了两个很强的发光峰,峰位分别位于 368 nm 附近和 500 nm 附近。位于 368 nm 附近的近紫外光发射应归因于 ZnO 晶体的带边激子跃迁^[16-17],即导带上自由电子和价带上自由空穴发生辐射复合的过程。而峰位位于 500 nm 附近的强发光峰,跨越了蓝、绿、黄三个可见光区,分析表明,该峰位归因于 ZnO 晶体的深能级缺陷发光,这是因为在上述条件下生长的 ZnO 薄膜,虽然结晶质量较差,薄膜含有较多的缺陷,但恰恰增强了 ZnO 薄膜的深能级缺陷发光,使得 ZnO/NSPA 复合体系下层多孔硅和顶层 ZnO 的发光叠加。器件色坐标由未钝化时的(0.265,0.357)变为钝化后的(0.293,0.321)附近,基本呈现白光,这一结果明显优于已有相关研究报道的结果^[18]。而且从图 9 中可以看出,随着所加电压增加,发光强度也随之增加,即实现了可调制的 EL。

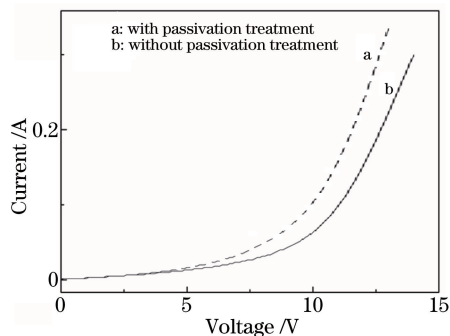


图 8 ZnO/NSPA LED 的电流-电压特性

Fig. 8 Current-voltage characteristics of ZnO/NSPA LED

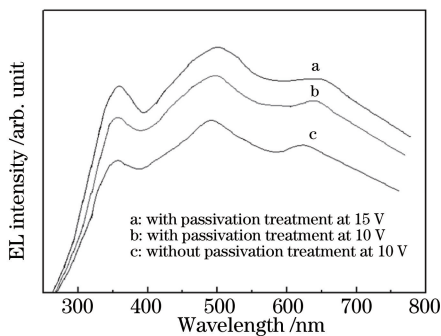


图 9 室温下 ZnO/NSPA 异质结 LED 的 EL 光谱

Fig. 9 EL spectra of ZnO/NSPA heterojunction LED at room temperature

4 结 论

通过优化钝化参数,研究了氧等离子体钝化对 NSPA 衬底表面的影响。研究表明,采用氧等离子体钝化工艺改善了 NSPA 的发光性能。利用 ZnO 与 NSPA 的光谱叠加展宽原理,制备了 ZnO/NSPA 异质结,并实现了近白光 EL。该方法能够制备出基于 NSPA 衬底并具有较大发光面积的白色 LED,同时能够克服在硅芯片上的电路连接和外延扩展功能等方面的速度限制,也有助于以后对硅基光电子集成电路方向的研究。

参 考 文 献

- Shi Zhifeng. Study on the controllable growth of ZnO films by MOCVD and ZnO-based light-emitting devices [D]. Changchun: Jilin University, 2015: 1-20.
史志锋. 高质量 ZnO 薄膜的 MOCVD 法可控生长及其发光器件研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 1-20.
- Cui Xijun. The growth of ZnO films on Si by MOCVD and electroluminescence from n-ZnO/MgO/p-Si heterojunction devices [D]. Changchun: Jilin University, 2015: 1-13.
崔夕军. Si 上 MOCVD 法制备 ZnO 薄膜以及 n-ZnO/MgO/p-Si 异质结器件发光研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 1-13.
- Huang J, Chu S, Kong J Y, *et al.* ZnO p-n homojunction random laser diode based on nitrogen-doped p-type nanowires [J]. *Adv Optical Mater*, 2013, 1(2): 179-185.
- Chen Zhanxu, Wan Wei, Chen Gengyan, *et al.* Fabrication of GaN nano-pillar arrays with tunable duty ratio and study on its photoluminescence efficiency [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(7): 072201.
陈湛旭, 万 巍, 陈耿炎, 等. 占空比可调的氮化镓纳米圆台阵列的制备及其光致发光效率的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(7): 072201.
- Huang Chong, Shi Wangzhou, Yu Bo. Photoluminescence spectrum of oxygen and nitrogen-doped Si-based film [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(1): 149-153.
黄 翀, 石旺舟, 俞 波. 氧、氮掺杂硅基薄膜的荧光光谱 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(1): 149-153.
- Ding M, Zhao D X, Bin Y, *et al.* High-performance UV photodetectors and temperature-dependent photoluminescence of individual ZnO hexagonal-prism microwire [J]. *Applied Physics A*, 2015, 118(4): 1267-1271.
- Kim T U, Gang M G, Kim J A, *et al.* The study of light waveguide effects on ZnO nanorod arrays [J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12(2): 224-231.
- Liu Zhi, Zhang Xu, He Chao, *et al.* Progress in study of Si-based group IV optoelectronic devices (I)—lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(11): 110001.
刘 智, 张 旭, 何 超, 等. Si 基 IV 族光电器件的研究进展(一)—激光器 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(11): 110001.
- Nannen E, Kummell T, Ebberts A, *et al.* p-Si/n-ZnO nanocrystal heterojunction light emitting device [J]. *Appl Phys Express*, 2012, 5(3): 035001.
- Batchelor L, Loni A, Canham L T, *et al.* Manufacture of mesoporous silicon from living plants and agricultural waste: An environmentally friendly and scalable process [J]. *Silicon*, 2012, 4(4): 259-266.
- Hu G X, Li S Q, Gong H, *et al.* White light from an indium zinc oxide/porous silicon light-emitting diode [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 113(2): 751-754.
- Qin Guogang. Mechanisms for photoluminescence from nanoscale silicon/silicon oxide systems [J]. *Journal of Infrared Millimeter and Waves*, 2005, 24(3): 165-173.
秦国刚. 纳米硅/氧化硅体系光致发光机制 [J]. *红外与毫米波学报*, 2005, 24(3): 165-173.
- Chen Ying, Fan Huiqing, Wang Wenyue, *et al.* Sensing model and performance of the surface defect photonic crystal with porous silicon [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0523001.
陈 颖, 范卉青, 王文跃, 等. 多孔硅表面缺陷光子晶体的传感模型及特性 [J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0523001.
- Qin G G, Jia Y Q. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon [J]. *Solid State Communications*, 1993, 86(9): 559-563.
- Chan Y F, Su W, Zhang C X, *et al.* Electroluminescence from ZnO-nanofilm/Si-micropillar heterostructure arrays [J]. *Optics Express*, 2012, 20(22): 24280-24287.
- Belaid H, Nouri M, Sayari A, *et al.* Structural and electrical characterizations of ZnO:In/PS/Si heterojunction deposited

- by rf-magnetron sputtering[J]. Journal of Electroceramics, 2015, 35(1): 141-147.
- 17 Yao Zhitao, Sun Xinrui, Xu Haijun, *et al.* The structure and photoluminescence properties of ZnO/silicon nanoporous pillar array[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(10): 6098-6103.
姚志涛, 孙新瑞, 许海军, 等. 氧化锌/硅纳米孔柱阵列的结构和光致发光特性研究[J]. 物理学报, 2007, 56(10): 6098-6103.
- 18 Tsai J K, Shih J H, Wu T C, *et al.* n-ZnO nanorods/p⁺-Si (111) heterojunction light emitting diodes[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 664-669.