

·光电器件与材料·

## 多孔硅衬底上ZnS薄膜的PLD制备和表征

王彩凤<sup>1,4</sup>, 李清山<sup>2</sup>, 胡波<sup>3,4</sup>, 李卫兵<sup>1,4</sup>, 伊厚会<sup>1</sup>

(1. 滨州学院 物理与电子科学系, 山东 滨州 256603; 2. 鲁东大学, 山东 烟台 264025;  
3. 滨州学院 飞行学院, 山东 滨州 256603; 4. 滨州学院 航空信息技术研发中心, 山东 滨州 256603)

**摘要:** 在电化学阳极氧化法制备的多孔硅(porous silicon, PS)衬底上用脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition, PLD)在250°C和350°C下生长ZnS薄膜。XRD图样显示,制备的ZnS薄膜沿 $\beta$ -ZnS(111)方向择优生长,较高的生长温度下,衍射峰强度较大。SEM结果表明,250°C生长的ZnS薄膜表面疏松、不平整,这是由于衬底PS的粗糙结构所致,而350°C生长温度下,尽管薄膜表面出现了一些明显尺寸的晶粒,但总体变得平整致密。室温下的光致发光(PL)谱表明,350°C样品中ZnS的自激活发光强度高于250°C样品,而PS的红光强度低于250°C样品且峰位红移。把ZnS的蓝绿光与PS的红光叠加,在可见光区450~700 nm形成了一个较宽的光致发光谱带,ZnS/PS复合体系呈现较强的白光发射。

**关键词:** 脉冲激光沉积;光致发光;ZnS;多孔硅

中图分类号:O484.4<sup>1</sup>

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2011)04-0053-03

## PLD Preparation and Characterization of ZnS Films on Porous Silicon Substrates

WANG Cai-feng<sup>1,4</sup>, LI Qing-shan<sup>2</sup>, HU Bo<sup>3,4</sup>, LI Wei-bing<sup>1,4</sup>, YI Hou-hui<sup>1</sup>

(1. Department of Physics and Electronic Science, Binzhou University, Binzhou 256603, China;  
2. Ludong University, Yantai 264025, China; 3. Flying College, Binzhou University, Binzhou 256603, China;  
4. Aviation IT R&D Center, Binzhou University, Binzhou 256603, China)

**Abstract:** ZnS films are grown at 250 °C and 350°C by pulsed laser deposition (PLD) on porous silicon (PS) substrates which are prepared by electrochemical anodization. X-ray diffraction (XRD) patterns show that ZnS films are grown in preferred orientation along  $\beta$ -ZnS(111) direction. With higher growth temperature, the diffraction peak intensity of ZnS films is larger. Scanning electron microscope (SEM) images indicate that the surface of ZnS films grown at 250 °C is loose and unsmoothed which is attributed to the rough structure of PS substrate while the film surface becomes smooth and compact at 350 °C although some crystalline grains with apparent size appears. The photoluminescence (PL) spectra is measured at room temperature, the result shows that the self-activated luminescence of ZnS films grown at 350 °C is larger than that of 250 °C, while the red light intensity of PS is lower than that of 250 °C along with the redshift of the peak position. Combining the blue, green emission from ZnS with the red emission from PS, a broad PL band in the visible region from 450 nm to 700 nm is obtained, and the ZnS/PS composites exhibit intense white light emission.

**Key words:** pulsed laser deposition; photoluminescence; ZnS; porous silicon

硅作为最重要的半导体材料,一直是电子器件和大规模集成电路的基材,在光电集成和光纤通信

中有着非常重要的应用,以硅为材料实现白光具有更大的实用价值。但是,由于硅是间接带隙半导体

收稿日期:2011-06-11

基金项目:山东省自然科学基金(Y2002A09);滨州学院科研基金(BZXYG1001)

作者简介:王彩凤(1982-),女,山东临沂人,硕士,讲师,主要从事纳米发光薄膜的制备及光电器件研究。

材料,带隙为 1.12 eV,原子以金刚石结构排列。光生载流子的复合必须有声子的参与才能保持动量守恒和能量守恒,大多数光生载流子的复合不是变成光辐射出来,而是变成热损失掉。因此,单晶硅的发光效率很低,且发光波长位于红外区域。硅材料在光电器件方面的应用受到了限制。

1990年,Canham发现了室温下多孔硅(porous silicon, PS)的近红外和可见光区的光致发光<sup>[1]</sup>,这一发现在科学界引起了极大的轰动,唤起了人们将硅材料应用于光电子器件和显示技术方面的兴趣,为全硅基光电集成开辟了一个新的领域。PS的发现弥补了单晶硅材料不能有效发光的缺点,预示了利用单晶硅制备发光器件,实现白光照明,进而实现全硅基光电子集成的美好前景。

ZnS是II-VI族宽带隙半导体材料,带隙约为 3.7 eV,激子结合能(38 meV)高于室温下的热能(25 meV),因此,在室温下有较强的激子发射<sup>[2]</sup>。ZnS具有良好的荧光效应和电致发光功能,是制备半导体蓝绿发光二极管(LED)和激光二极管(LD)的重要材料,在高亮度、高分辨率的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<sup>[3-5]</sup>,因此受到世界范围的广泛关注。ZnS也是一种性能很好的发光材料,到目前为止,已在不同的衬底上进行了广泛研究。PS的特殊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>[6,7]</sup>。迄今为止,ZnS薄膜在不同衬底上的制备与应用方面的报道有很多,但在PS衬底上用脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition, PLD)生长ZnS薄膜并研究其结构、形貌以及ZnS/PS复合体系的光学性质却鲜有报道。

利用PS为衬底,用PLD法生长高质量的ZnS薄膜,研究PS衬底上ZnS薄膜的结构、形貌和光学性能,并进一步研究ZnS/PS复合膜体系的光学特性,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相结合,为实现全硅基光电子集成奠定了一定的基础。

## 1 实验

实验共分两大步骤:首先,使用单面抛光的P型硅片,晶向为(100),电阻率为7.5~11.5 Ωcm,用单池阳极氧化方法制备PS;然后,用PLD法以PS为衬底

沉积ZnS薄膜。制备PS过程中,先把硅片分别经过 10 min的丙酮与无水乙醇超声波清洗,以去除表面的油渍。后用一个200 W的白炽灯在距离电解池上方20 cm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,腐蚀电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>,时间为20 min。图1是电化学阳极氧化实验装置图。氧化结束后,用去离子水把样品冲洗干净,在室温下干燥。把PS样品切成两块,放入真空室,以其为衬底用PLD方法分别在250°C、350°C下生长ZnS薄膜。采用的激光系统为德国TuiLaser公司制造的Thin Film Star220型KrF准分子激光器,波长为248 nm,脉宽为10 ns,激光脉冲能量为250 mJ,重复频率前10 min为2 Hz,后20 min为5 Hz,以使ZnS的颗粒先填满PS的孔隙,再在表面生长一层ZnS薄膜。激光脉冲以45°角入射到ZnS陶瓷靶材(99.99%)上,聚焦在陶瓷靶材上的面积为4 mm<sup>2</sup>,能量密度6 J/cm<sup>2</sup>。真空室本底真空为10<sup>-6</sup>Pa。ZnS沉积时的源-基距为5 cm。激光烧蚀靶材时,衬底和靶材分别在电机的带动下各自匀速自转以保证薄膜结晶的厚度均匀。图2是PLD设备的结构示意图。

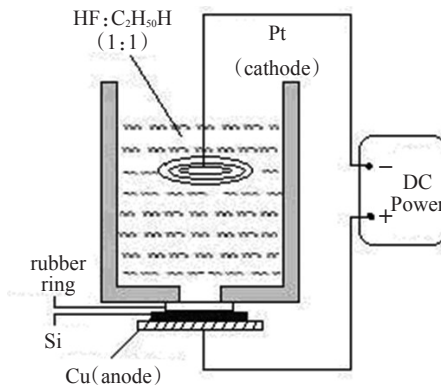


图1 电化学阳极氧化实验装置图

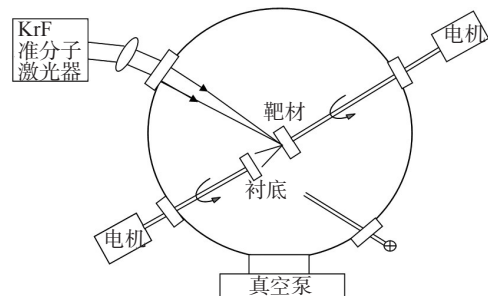


图2 PLD设备结构示意图

薄膜样品的晶体结构用日本Rigaku公司生产的D/max-2500PC型X射线衍射仪(XRD)(Cu 40 kV, 200 mA)表征,表面形貌用JSF6100型扫描电子显

显微镜(SEM)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)测量。

## 2 结果和讨论

图3是PS衬底上不同生长温度下的ZnS薄膜的XRD图。从图3中可以看出,只有 $2\theta=28.5^\circ$ 附近存在着唯一的 $\beta$ -ZnS(111)衍射峰,说明用激光烧蚀靶材沉积形成的薄膜是结晶情况良好的单晶ZnS,在该方向上沉积晶粒具有最低的能量而择优生长。但衍射峰的半高全宽(FWHM)较大,这主要与PS的衬底结构有关。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 $N_2$ 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<sup>[3]</sup>。从图3中还可以发现,350°C样品衍射峰的强度要高于250°C样品,这是由于较高的生长温度下,ZnS薄膜的晶粒生长变大同时结晶质量得到改善的缘故。

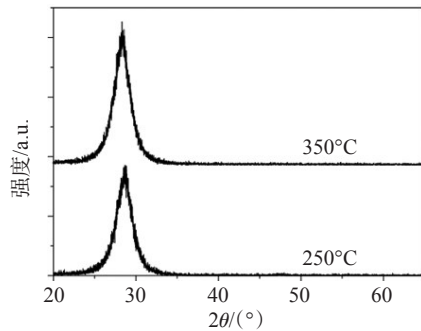


图3 PS衬底上不同生长温度下的ZnS薄膜的XRD图

图4是PS衬底上不同生长温度下的ZnS薄膜的表面形貌图。从中可以看到,250°C和350°C生长温度下比较,尽管350°C生长的ZnS薄膜表面出现了一些明显尺寸的晶粒,但仍比250°C样品致密性好,平整性也有所提高,说明在较高的温度下,薄膜表面的扩散和迁移速率得到了提高,有利于降低薄膜表面的粗糙度,生成平整、致密的薄膜表面。

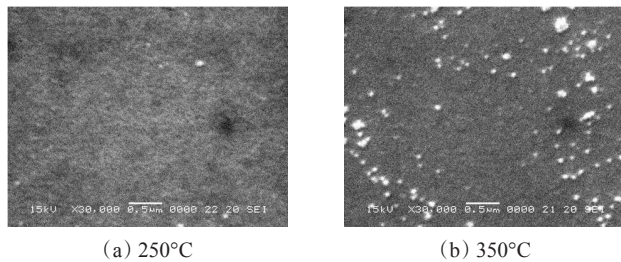


图4 PS衬底上不同生长温度下的ZnS薄膜的表面形貌图

图5是ZnS不同生长温度下的ZnS/PS复合体系的PL谱,激发波长为360 nm。可以看到,PL谱带都由2个明显的发光带组成:位于高能端480 nm处的ZnS的蓝绿发光带,归结为ZnS的自激活发光<sup>[8]</sup>,和低能端610 nm左右的PS的红色发光带。350°C样品中ZnS的发光强于250°C样品,这说明较高的生长温度下,ZnS的结晶质量得到了提高。同时,350°C样品中PS的发光相对250°C样品强度减弱且发光峰位红移,这是由于较高的生长温度下,PS内部氢放出而引起氢化物含量的减少导致其带隙收缩,致使其发光强度降低且峰位红移<sup>[9]</sup>。250°C、350°C样品的PL谱中,ZnS的发光与PS的发光的相对(蓝:红)积分强度比值分别为1.13和1.35。把ZnS的蓝绿光与PS的红光叠加,在可见光区450~700 nm形成了一个较宽的光致发光谱带,可以发射出较强的白光。

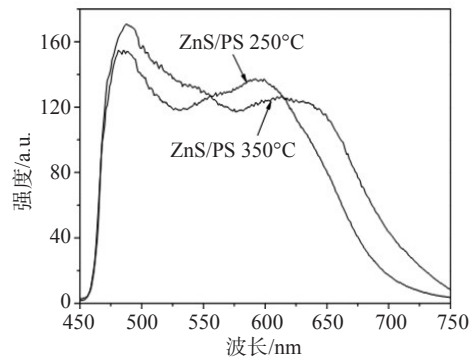


图5 ZnS不同生长温度下的ZnS/PS复合体系的PL谱

## 3 结论

采用脉冲激光沉积技术成功地在PS衬底上生长了高度择优取向的单晶ZnS薄膜。SEM结果表明,较高的生长温度有利于生成平整、致密的薄膜表面;ZnS/PS复合体系的PL谱研究发现,较高的生长温度下ZnS的自激活发光强度较大而PS的红光发射强度较低且峰位出现红移现象。ZnS的发光与PS的发光叠加在一起,ZnS/PS复合体系呈现较强的白光发射,为固态白光发射器件的实现开辟了一条新的捷径。

## 参考文献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by (下转第68页)

出2种平台下图像处理效果是基本相同的。



图7 原始图像



图8 Windows下阈值分割图像



图9 MiniGUI下阈值分割图像

## 4 结束语

实验表明,基于MiniGUI/Embedded系统的图像处理技术,方法可行,效果良好。该系统用户界面友好、成本低、处理速度快、可移植性强。系统可根据需要自行定制改进,以适用于嵌入式卫星图像采集跟踪、医学图像分析、手机照片处理、PDA图片浏览与处理等多种应用领域。

## 参考文献

- [1] 北京飞漫软件技术有限公司. MiniGUITechWhitePaper-1.3C[M]. 北京:北京飞漫软件技术有限公司,2003:3-6.
- [2] Samsung Electronics S3C2410A - 200MHz & 266MHz 32-Bit RISC Microprocessor User's Manual[S]. Revision 1.0 (March 2004) Yongin-City: Samsung Electronics, 2004:31-35.
- [3] 全青松,余厚全. 嵌入式视频监控终端的设计与实现[J]. 光电技术应用, 2010,25(6):53-55.
- [4] 谢凤英,赵丹培. Visual C++数字图像处理[M].北京:电子工业出版社,2008.
- [5] 广树建. 新编C/C++程序设计教程[M].广州:华南理工大学出版社,2011.
- [6] Jeffrey Richter. WINDOWS核心编程[M]. 5版. 黄隴,李虎. 北京:机械工业出版社,2008.
- [7] 苏东. 主流ARM嵌入式系统设计技术与实例精解[M]. 北京:电子工业出版社,2007.
- [8] 杨宗德. 嵌入式ARM系统原理与实例开发[M].北京:北京大学出版社,2007.

(上接第55页)

- electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl. Phys. Lett, 1990, 57(10):1046-1048.
- [2] Velumani S, Ascencio J A. Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004, 79(1):153-156.
  - [3] Wang Cai-Feng, Li Qing-Shan, Hu Bo, et al. The effect of annealing on structural, optical and electrical properties of ZnS/porous silicon composites[J]. Chinese Physics B, 2009, 18(6):2610-2614.
  - [4] Yano S, Schroeder R, Sakia 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.
  - [5] Nasrallah T Ben, Amlouk M, Bernede J C, et al. Structure and morphology of sprayed ZnS thin films [J]. Phys. Stat. Sol., 2004, 201(14):3070-3076.
  - [6] Wang Caifeng, Li Qingshan, Lv Lei, et al. Structural, Optical and Electrical Properties of ZnS/ Porous Silicon Heterostructures [J]. Chinese Physics Letters, 2007, 24(3):825-827.
  - [7] XU Dongsheng, GUO Guolin, GUI Linlin. Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous silicon [J]. Appl. Phys. Lett, 1999, 75(4):481-484.
  - [8] 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.
  - [9] Prokes S M, Freitas Jr. J A, Searson P C. Microluminescence depth profiles and annealing effects in porous silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 60(26):3295-3297.