

文章编号: 1672-8785(2010)01-0017-05

在多孔硅衬底上制备的 ZnS 薄膜及其光学性能

王彩凤¹ 李清山² 胡 波³ 伊厚会¹ 梁德春⁴

(1. 滨州学院物理与电子科学系, 山东 滨州 256603;

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;

4. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘 要: 用脉冲激光沉积 (PLD) 方法在多孔硅 (PS) 衬底上沉积了 ZnS 薄膜。用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、荧光分光光度计分别研究了 ZnS 薄膜的晶体结构、表面形貌及光学性能。结果表明, ZnS 薄膜呈立方相晶体结构, 沿 β -ZnS(111) 晶向择优取向生长; 经过 300 °C 真空退火 30min 后, ZnS 薄膜的 XRD 衍射峰强度增大, 表面变得粗糙, 在可见光区的平均透射率达到 80% 以上, 适合作太阳能电池过渡层、红外增透膜、红外窗口和头罩等。在退火后的 ZnS/PS 复合膜体系的光致发光谱 (PL) 中, 除了高能端 ZnS 的蓝光发射和低能端 PS 的红光发射外, 在光谱中间 550nm 附近出现了一个新的绿光发射, 这归因于 ZnS 薄膜退火过程中形成的缺陷能级而产生的缺陷中心发光。根据三基色叠加的原理将 ZnS 的蓝、绿光与 PS 的红光叠加在一起后, ZnS/PS 复合膜体系呈现出了较强的白光发射, 这为固态白光发射器件的实现开辟了一条新的捷径。

关键词: 光学性能; 白光; 光致发光; ZnS 薄膜; 多孔硅

中图分类号: O484.4+1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2010.01.004

ZnS Thin Film Prepared on Porous Si Substrate and Its Optical Properties

WANG Cai-feng¹, LI Qing-shan², HU Bo³, YI Hou-hui¹, LIANG De-chun⁴

(1. Department of Physics and Electronic Science, Binzhou University, Binzhou 256603, China;

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

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

4. Institute of Semiconductors CAS, Beijing 100083, China)

Abstract: The ZnS thin film is deposited on a porous Si substrate by using a pulsed laser deposition method. The crystalline structure, surface morphology and optical properties of the ZnS thin film are studied respectively by using a X-ray diffraction instrument, a scanning electron microscopy and a fluorescence spectrophotometer. The results show that the ZnS film has a crystalline structure in cubic phase and is grown in a preferred orientation along the β -ZnS (111) direction. After annealing in vacuum at 300 °C for 30min, the X-ray diffraction peak intensity of the ZnS film is increased and its surface be-

收稿日期: 2009-09-11

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2002A09)

作者简介: 王彩凤 (1982-), 女, 山东临沂人, 硕士, 助教, 主要从事纳米发光薄膜的制备及光电器件研究。E-mail: cfwang_2004@163.com

comes rough. In the visible spectral region, the film has an average transmittance of 80%. So, it is suitable for the buffer layer of solar cells, infrared antireflection coating, infrared windows and domes etc.. In the photoluminescence spectra of the annealed ZnS/porous Si composite system, besides the blue light emission of the ZnS film at the high energy end and the red light emission of the porous Si at the low energy end, there appears a new green light emission at about 550nm. This is attributed to the defect-center luminescence generated by the defect energy level formed in the annealing process of the ZnS film. According to the tricolor overlay principle, the blue and green light of the ZnS is combined with the red light of the porous Si. As a result, more intensive white light is generated from the ZnS/porous Si composite system. This opens a new way for the realization of solid white light emitted devices.

Key words: optical property; white light; photoluminescence; ZnS thin film; porous Si

1 引言

II - VI族二元化合物半导体薄膜具有禁带宽度大和可直接转换导电类型等特点,近年来在制造太阳能电池方面的应用引起了人们极大的兴趣,也引起了人们对此类薄膜的重视。ZnS作为一种重要的II - VI族化合物半导体材料,其室温下的能带宽度为 $3.5\text{eV} \sim 3.7\text{eV}$,具有高透明度和良好的红外透过性,其制备方法及其性能研究越来越受到人们的关注,应用范围在不断扩大,是目前应用最广泛的红外光学窗口材料,可用于制备大功率红外激光器窗口及红外吊舱、高速飞行器红外窗口和整流罩等。由于ZnS具有较高的带隙能量和良好的光学性能,因此,在太阳电池、数据存储、数据转换和紫外感光、 α 粒子监测器、薄膜电致发光、半导体激光器和阴极射线荧光屏等方面也有着广泛的用途^[1-3]。ZnS薄膜的制备方法有许多,如溅射法^[4]、化学气相沉积法^[5]和水热法^[6]等,这些方法或是工艺过于复杂,或是成本过高,都有一定的局限性。与这些方法相比,脉冲激光沉积(PLD)方法不会产生有害气体,成膜质量高,是一种非常有前途的方法。

自1990年Canham首次报道多孔硅(PS)在室温下具有强烈的光致可见光发射现象后^[7],PS的研究立即引起了人们的极大兴趣。PS本身是一种硅材料,很容易与现有的硅技术兼容,具有特殊的光学和电学性质^[8],可以发射近红外可见光,在红外探测器方面具有重要应用。另外,PS的潜在应用主要体现在三个方面:光电

子器件、光子器件和利用其高的孔隙率(或大的比表面积)作为其它器件的载体等。因此,PS的特殊结构和大的比表面积已使其成为衬底的良好选择^[9,10],但用脉冲激光沉积方法在PS衬底上生长ZnS薄膜并研究其光学性质却鲜有报道。

本文利用PS为衬底,用脉冲激光沉积法生长了薄膜质量高、光透射率高的ZnS薄膜,研究了在PS衬底上生长的ZnS薄膜的结构、形貌和光学性能,并进一步研究了ZnS/PS复合膜体系的光学特性。通过把具有独特性质的PS与在光电方面有潜在应用前景的ZnS相结合,得到了白光发射器件。与用荧光粉转换实现白光照明的器件相比,这种器件具有结构简单的优点。

2 实验

采用单面抛光的n型单晶Si片,晶向为(100),电阻率为 $7.5\Omega\cdot\text{cm} \sim 11.5\Omega\cdot\text{cm}$ 。实验前对Si片进行清洗处理,首先将Si片先后放入丙酮和乙醇中进行超声波振荡清洗各10min,去除表面油污,然后取出并用去离子水冲洗干净,最后用 N_2 吹干。用单池阳极氧化方法制备PS,在制备PS的过程中,用一个200W的白炽灯在距离电解池20cm的上方进行光照激发。电解液由49%的HF和乙醇以1:1体积比混合而成,氧化电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,时间为20min。氧化结束后,用去离子水把样品冲洗干净,在室温下干燥。然后用PLD方法在新制备的PS衬底和事先清洗好的玻璃衬底上同时生长ZnS薄膜。真空室的背底真空度为 10^{-6}Pa ,ZnS沉积时的源-基

距为 5cm。KrF 准分子激光器(波长为 248nm, 脉宽为 10ns, 由德国 Tuilaser 公司生产)的光源经平面反射镜、紫外聚焦透镜(焦距为 50cm)后以 45° 角聚焦在 ZnS 陶瓷靶材(99.99%)上, 激光脉冲能量为 250mJ, 重复频率为 5Hz, 聚焦在陶瓷靶材上的面积为 4mm², 能量密度为 6J/cm², ZnS 薄膜的生长温度为 300℃。待薄膜样品制备完成后, 把它们分别切成两块, 取一组样品放入真空室中以 300℃退火处理 30min。

用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)(Cu 40KV, 200mA)分析薄膜的晶体结构, 用 JSF6100 型扫描电子显微镜(SEM)表征薄膜的表面形貌, 用 RF-5301PC 荧光分光光度计(由日本岛津公司生产)测试其光学性能。

3 结果和讨论

图 1 是未经退火和在真空室以 300℃温度退火 30min 之后的 ZnS 薄膜的 XRD 图谱。由图可知, 两者都仅在 28.5° 附近有一较强的衍射峰, 但经过 300℃退火之后的 ZnS 薄膜的衍射峰强度要明显大于未经退火的 ZnS 薄膜的衍射峰强度。这说明经过退火处理后, ZnS 薄膜的结晶度提高了。XRD 图谱中 28.5° 处的衍射峰对应于 β -ZnS(111) 晶向^[11], 说明薄膜沿该方向择优取向生长, 但衍射峰的半峰全宽(FWHM)较大, 这主要与衬底 PS 的粗糙结构有关。PS 易碎, 以它作衬底沉积 ZnS 薄膜前, 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, 这会影响薄膜的结晶质量。另外, PS 衬底粗糙的表面也是造成 ZnS 薄膜衍射峰半峰全宽较大的原因。

图 2 是未经退火和在真空室以 300℃温度退火 30min 之后的 ZnS 薄膜的表面形貌图。由图可知, 未经退火的 ZnS 薄膜表面相对比较平整, 当以 300℃温度退火处理 30min 后, ZnS 薄膜的晶粒边界变得明显, 晶粒尺寸也增大到 60nm 左右。这表明, ZnS 薄膜经过退火处理后, 结晶性能提高了, 并且显微结构也有了很大的改善。

图 3 是未经退火和在真空室以 300℃温度退火 30min 之后位于玻璃衬底上的 ZnS 薄膜的透

射光谱图。采用台阶仪测得的 ZnS 薄膜样品厚度约为 200nm。由图可知, 由于 ZnS 薄膜是宽禁带直接带隙半导体材料, 样品在可见光区有着较高的透射率。在 350nm 附近, 样品的透射率急剧下降, 呈现出明显的紫外吸收边。另外, 未经退火处理的 ZnS 薄膜的透射光谱曲线出现上下起伏, 而以 300℃温度退火处理 30min 后的 ZnS 薄膜样品的透射光谱曲线光滑平坦, 前者可能是由未经退火处理的 ZnS 薄膜内部较多的局部缺陷引起的干涉现象导致的^[12], 而经过 300℃温度退火处理 30min 的 ZnS 薄膜的缺陷相对较少, 并

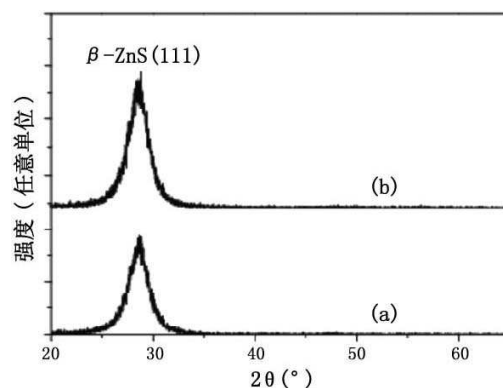


图 1 ZnS 薄膜的 XRD 图谱
(a) 未退火, (b) 真空 300℃退火 30min

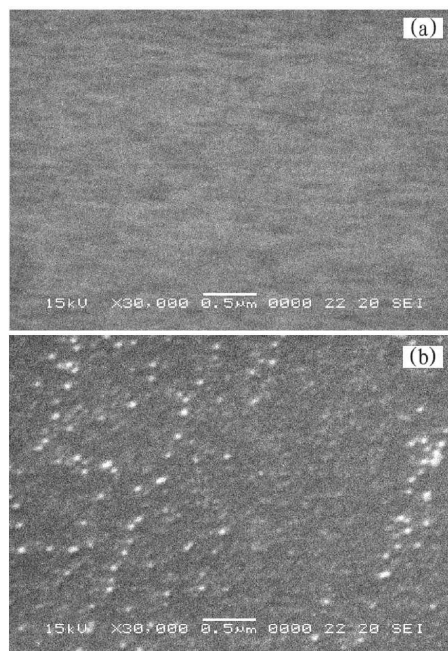


图 2 ZnS 薄膜的表面形貌
(a) 未退火, (b) 真空 300℃退火 30min

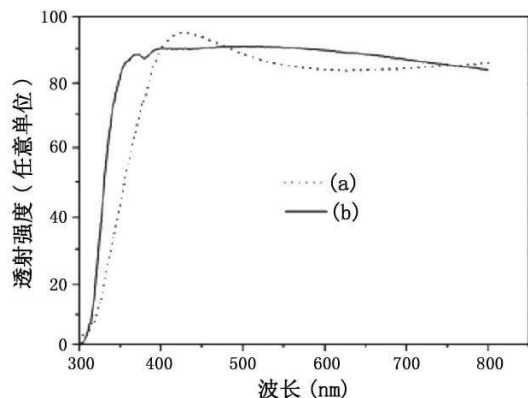


图 3 在玻璃衬底上的 ZnS 薄膜的透射光谱图

(a) 未退火, (b) 真空 300 °C 退火 30min

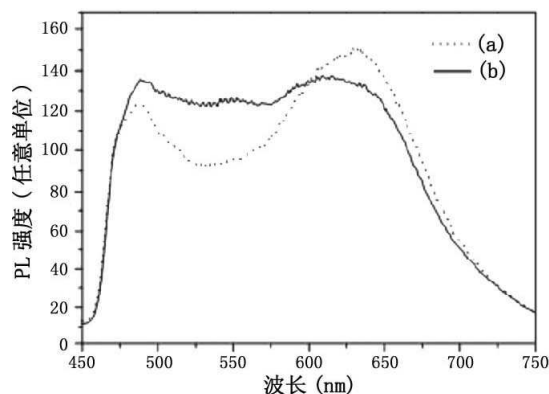


图 4 ZnS/PS 复合膜体系的 PL 谱

(a) 未退火, (b) 真空 300 °C 退火 30min

且在可见光区的平均透射率也达到了 80% 以上。

图 4 是未经退火和在真空室以 300 °C 温度退火 30min 之后的 ZnS/PS 复合膜体系的光致发光谱。由图可以看出, 相对于未退火的 ZnS/PS 复合膜体系的 PL 谱来说, 在经真空室 300 °C 温度退火之后的 ZnS/PS 复合膜体系的发射谱中, 除了位于低能端的 PS 的红光发射带和位于高能端 480nm 附近的 ZnS 的蓝色发光带外, 在中间的 550nm 附近出现了一个新的绿色发光带, 它被归结为 ZnS 的缺陷中心发光^[13]。这是由于退火作用使 ZnS 薄膜中出现了一些缺陷, 从而在 ZnS 的禁带中形成了相应的缺陷能级, 并由此成为发光中心。电子被光能激发后落入此发光中心, 而当该电子跃迁到价带能级时便会发光^[14]。由图还可以看出, 经过退火处理后, ZnS 的蓝色发光增强, 这是由于退火作用使 ZnS 薄膜的晶粒生长

变大了, 而 PS 的发光减弱, 是由于退火作用使得 PS 内部的氢放出, 引起氢化物含量的减少, 从而使 PS 的发光强度降低了^[15]。在退火后的样品的 PL 谱中, 相对(蓝: 绿: 红)积分强度比值为 1:0.94:1.01。根据三基色叠加的原理, 将 ZnS 的蓝、绿光与 PS 的红光相叠加, 在可见光区形成了一个 450nm ~ 700nm 的较宽的谱带, 整个 ZnS/PS 复合膜体系发射出了较强的白光。

4 结论

用脉冲激光沉积的方法在 PS 衬底上成功地生长了 ZnS 薄膜。XRD 结果显示, 制备出的 ZnS 薄膜呈立方相结构, 沿 β -ZnS(111) 方向高度择优取向生长。在经真空室 300 °C 温度退火处理 30min 后, ZnS 薄膜的晶粒生长变大, 表面变得粗糙, 薄膜在可见光区的平均透射率达到 80% 以上, 可用于制备高速飞行器的红外窗口和整流罩等。在退火后的 ZnS/PS 复合膜体系的光致发光谱中, 出现了一个位于 550nm 附近的绿色发光带, 这归结为 ZnS 的缺陷中心发光。将 ZnS 的蓝、绿光与 PS 的红光相叠加后, 整个 ZnS/PS 复合膜体系呈现出了较强的白光发射。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Velumani S, Ascencio J A. Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**: 153–156.
- [3] 安盼龙, 许丽萍, 温银萍. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnS}$ 量子阱材料的共振隧穿特性研究 [J]. *红外*, 2009, **30**(3): 35–38.
- [4] 柳兆洪, 孙书农, 王余姜, 等. 溅射法制备硫化锌薄膜的探索 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1997, **36**(1): 52–55.
- [5] LEE E Y M, TRAN N H, LAMB R N. Growth of ZnS films by chemical vapor deposition of $\text{Zn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2$ precursor [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **241**: 493–496.
- [6] 常鹏, 刘肃, 王秀华, 等. 水热法制备硫化锌纳米线及性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(4): 817–820.
- [7] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046–1048.

- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Nadeem M Y, Ahmed W. Optical properties of ZnS thin films [J]. *Turkish Journal of Physics*, 2000 (24): 651–659.
- [13] 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.
- [14] 彭英才, 何宇亮. 硅基纳米材料发光特性的研究进展 [J]. *量子电子学报*, 1999, **16**(1): 1–8.
- [15] Prokes S M, Freitas Jr. J A, Searson P C. Micro-luminescence depth profiles and annealing effects in porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(26): 3295–3297.

新闻动态 News

一种新的被动式可见光与红外偏振成像系统

电光成像系统在监视、搜索及援救任务中经常被用来探测各种有关的民用和军事目标。鉴于人造目标会以不同于自然背景的方式对光消偏振, 若将光的偏振作为辅助信息加入到这种电光成像系统中, 便有可能提高它们的目标鉴别性能。

在过去的一些年中, 人们已研制出了许多被动式斯托克斯矢量成像仪。然而, 这类传感仪器通常都是以单个谱段进行工作的, 它们对场景在一个预先确定好的光谱范围内的偏振信息的采集会受到很大的限制。

为了增加对促使人造目标形成偏振特征的现象的了解, 加拿大国防研究与发展局研制了一种能在较大的光谱范围内采集偏振特征的新型被动式偏振成像系统。该新型被动式成像系统由四个分别工作于可见光、短波红外、中波红外以及长波红外谱段的宽谱段相机组成。因此它能同时用四个谱段以不同的偏振角度获取人造目标的偏振特征。图 1 为该被动式偏振成像系统的外形图。图 2 为该成像系统的近视图。

在 2009 年 4 月 14 日于美国奥兰多召开的“红外成像系统: 设计、分析、建模及测试 XX”

专题研讨会上, 加拿大国防研究与发展局的研究人员 Daniel A.Lavigne 等人对该新型被动式偏振成像系统的结构及实验结果作了较为详细的介绍 (参见 Proc. of SPIE Vol.7300)。

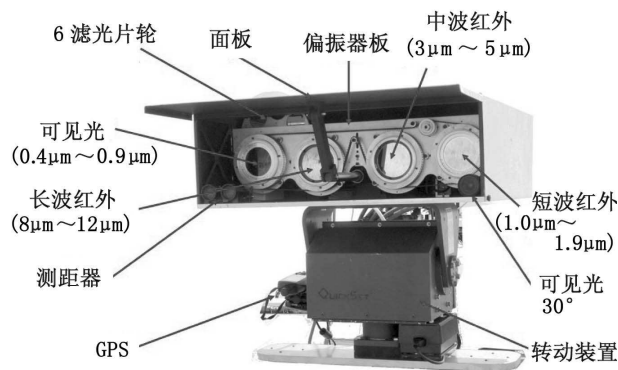


图 1 被动式偏振成像系统的外形



图 2 被动式偏振成像系统的近视图

□ 高国龙