## 氧化锌/硅纳米孔柱阵列的结构和光致发光特性研究\*

姚志涛 孙新瑞 许海军 姜卫粉 肖顺华 李新建<sup>†</sup>

(郑州大学物理系 材料物理教育部重点实验室 郑州 450052) (2007年1月8日收到 2007年3月23日收到修改稿)

以硅纳米孔柱阵列(Si-NPA)为衬底、用化学气相沉积法制备了具有规则阵列结构特征的 ZnO/Si-NPA 纳米复合体系,并对其结构和光致发光性质进行了表征,实验结果显示,组成 ZnO/Si-NPA 表面阵列的每个柱子均呈现层壳结构,不同于衬底 Si-NPA 的红光和蓝光发射 ZnO/Si-NPA 在紫外光区和蓝绿光区呈现出两个强的宽发光峰,分析表明 紫外光发射应归因于 ZnO 晶体的带边激子跃迁;而蓝绿光发射则来自于 ZnO 晶体本征缺陷所形成的两类深能级复合中心上载流子的辐射跃迁,

关键词:硅纳米孔柱阵列(Si-NPA), ZnO/Si-NPA, 光致发光

PACC: 7855E, 6146

#### 1. 引 言

宽带隙化合物半导体 ZnQ(室温,~3.3 eV)具有 电子漂移饱和速率高(~3×107 cm/s),激子束缚能 大(~60 meV)和化学稳定性好等特点,因此在发光 二极管(LED) 蓝紫光激光器、声表面波器件(SAW) 以及透明电极等方面都有很好的应用价值[1-4]. Yang 等<sup>2]</sup>在蓝宝石衬底上生长出图案化的 ZnO 纳 米线阵列并籍此实现了光抽运激光发射;Kawasaki 等<sup>[56]</sup>利用外延生长技术实现了 ZnO 的 p 型掺杂并 制备出紫光发射和蓝光发射的 p-i-n 同质结发光二 极管. 在上述应用中,为获得较高的器件发光效率 和输出功率,通常要求 ZnO 与衬底材料之间具有较 高的晶格匹配度. 从这个角度讲 .单晶 GaN .6H-SiC , ScAlMgO4 都是比较理想的衬底材料 ,它们与 ZnO 的 晶格失配度都比较小,但缺点是难以实现大面积制 备[7]. 虽然以单晶硅为衬底生长 ZnO 在器件集成方 面具有技术优势[89],但是 ZnO 与单晶硅之间高达 40.1%的晶格失配和较大的热膨胀系数差,在 ZnO 的生长过程中会造成很大的界面应力,从而很难制 备出高质量的 ZnO 薄膜或具有良好取向的 ZnO 纳 米线阵列[10,11]. 为解决上述问题,目前主要采取两 类方法, 一是在单晶硅表面预沉积一层缓冲材料, 如 SiC[12] .GaN[13]等 .然后生长 ZnO 薄膜. 由于所选 择的缓冲材料的晶格常数介于单晶硅和 ZnO 之间, 相邻材料间的晶格失配度都相对较小,因此有利于 制备高质量的 ZnO 薄膜. 但该方法存在一个问题, 即过渡层的引入往往会导致在界面处形成一定的杂 质相并有可能影响器件性能, 二是对单晶硅表面进 行预处理 如通过电化学腐蚀获得硅多孔层等 然后 在多孔层上进行 ZnO 的沉积[14]. 衬底表面的多孔 层可有效释放晶格失配所带来的界面应力,从而有 助于改善薄膜的沉积质量并提高薄膜与衬底间的接 触性能. 在此前的研究中[15] 我们制备了一种新的 硅微米/纳米结构复合体系——硅纳米孔柱阵列(Si-NPA),并对其结构和光致发光特性进行了表征,研 究表明 Si-NPA 具有规则的阵列结构和表面活性, 因此在通过沉积技术或自组装技术制备复合纳米体 系时有望成为理想的衬底或模板, 本文报道,以 Si-NPA 为衬底采用化学气相沉积(CVD)技术,制备了 一种具有层壳结构的 ZnO/Si-NPA 柱状阵列并对其 表面形貌、结构和光致发光特性进行了表征,在此 基础上,讨论了 ZnO/Si-NPA 的光致发光机理,

### 2. 实 验

Si-NPA 衬底通过水热腐蚀(111)取向、电阻率为

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(批准号:10574112)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail:lixj@zzu.edu.cn

0.015 Ω·cm 的 p 型单晶硅片制备. 水热腐蚀液为 HF 酸和 Fe(NO, ), 的混合溶液 ,二者的摩尔浓度分 别为 11.4 mol/L 和 0.04 mol/L ,详细的制备过程见文 献 15 l. ZnO 薄膜通过 CVD 方法制备 蒸发源为经 过充分研磨和均匀混合的分析纯级 ZnO 和石墨粉 末, 首先 将新鲜制备的 Si-NPA 衬底放在蒸发源下 端 其位置距离蒸发源~4.5 cm;同时,在蒸发源的 上端放置少量的水以提供生成 ZnO 所需的氧原子. 升温前 ,先将高纯氮气通入炉子 30 min 以排除生长 室内的空气 :然后将气体流量设置为 25 cm³/min、炉 温升高至 1000 ℃进行 ZnO 的 CVD 生长 10 min ,即可 得到表面颜色呈灰白色的 ZnO/Si-NPA. 为研究 ZnO/ Si-NPA 的发光机理 实验中还对如此制备的 ZnO/Si-NPA 样品分别进行了不同温度下的 H。气氛和 O。气 氛中退火处理,气体流量分别设置为 10 cm3/min 和 80 cm<sup>3</sup>/min. 每种气氛下的退火均选取 550 ,650 和 750 ℃三个温度 ,退火时间 20 min. 为保证 H, 气氛 和 0。 气氛退火处理样品之间的可比性 在同一温度 下退火的两个样品由同一个大小为 2 cm × 1 cm 的 ZnO/Si-NPA 样品切割而成 ,几何尺寸均为 1 cm × 1 cm. 样品的结构和表面形貌通过 X 射线衍射仪 (XRD) 场发射扫描电子显微镜(FESEM) 透射电子 显微镜(TEM)和高分辨TEM(HRTEM)进行表征.样 品的光致发光谱(PLE)和光致发光激发谱(PLE)用 SPEX F212 型紫外-可见荧光光谱仪测试.

### 3.结果和讨论

图 1 是 Si-NPA 衬底和 ZnO/Si-NPA 的 XRD 衍射谱. 对比 ZnO 的特征衍射谱 ,可以确定 Si-NPA 经过CVD 过程后 ,在其表面沉积了具有纤锌矿结构的ZnO 晶体 . 需要注意的是 ,ZnO/Si-NPA 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 Si-NPA 上的生长具有多种取向 . 根据此前的研究 <sup>151</sup> ,Si-NPA 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 . 通过 FESEM 得到的 ZnO/Si-NPA 的表面形貌如图 2 所示 . 可以看出 ,ZnO/Si-NPA 保持了 Si-NPA 的基本表面形貌特征 .即大面积、均匀排布的柱状阵列(图 2(a)). 这显示出 Si-NPA 衬底的表面阵列结构在 ZnO 的生长过程中起着模板作用 . 简单统

计表明 柱子的面密度 ~  $2 \times 10^7$  cm<sup>-2</sup>. 图 2(b)给出 了 ZnO/Si-NPA 的剖面结构. 测量表明,组成阵列的 柱子高度为~3.5 µm ,呈钝圆锥状. 从图 2(b)插图 所给出的高倍数电镜照片发现,柱子具有明显的层 壳结构:外层为 ZnO 壳层,内芯为硅柱. ZnO 对硅柱 的包裹层厚度从上到下逐渐减小 柱顶~1 µm ,而在 柱子的根部仅~65 nm. 将 ZnO/Si-NPA 样品的表层 小心解理下来 利用 TEM 可以对沉积 ZnO 的微结构 做进一步的表征. 图 3( a )中的插图是解理下来的、 形貌保持比较完整的 ZnO/Si-NPA 柱子的 TEM 照 片, 将柱子的顶端在更高的放大倍数进行观察(图3 (a)中箭头所示位置),可以清晰看到壳层中的 ZnO 纳米颗粒,通过对多个类似于图 3(a)所示区域电镜 照片的统计分析,ZnO颗粒的平均粒径~55 nm,最 小粒径~10 nm. 结合 Si-NPA 中硅柱表面的多孔 性[15]和 ZnO 的气相沉积过程,有理由认为,至少在 硅柱表层的纳米孔(平均孔径~40 nm)内应该同样 沉积有 ZnO 纳米颗粒 ,这将有助于提高 Si-NPA 与 ZnO 的接触性能. 图 3(b)给出了针对图 3(a)中单个 ZnO 颗粒所得到的 HRTEM 照片 ,证明图 3( a )中观 察到的 ZnO 颗粒为 ZnO 纳米晶. 因此 通过 CVD 技 术沉积在 Si-NPA 衬底上的 ZnO 层壳是一种由 ZnO 纳米晶组成的纳米结构薄膜.

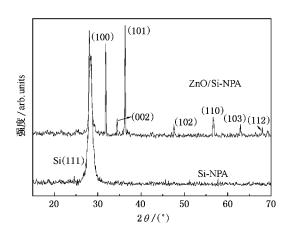


图 1 Si-NPA 衬底和 ZnO/Si-NPA 样品的 XRD 衍射谱

图 4 给出了室温下 ZnO/Si-NPA 的 PL 谱和 PLE 谱的测试结果. 在波长为 340 nm 的紫外光激发下,衬底 Si-NPA 和 ZnO/Si-NPA 的 PL 谱如图 4( a )所示.可以看出 在 ZnO 沉积前衬底 Si-NPA 具有红光、蓝光两个发光峰,其峰位分别位于 ~ 630 nm 和 ~ 425 nm. 而在 ZnO 沉积后ZnO/Si-NPA 的 PL 谱中,衬底的红光、蓝光两个发光峰均已不能被观察到 取而代之的是在紫外光区和蓝绿光区出现了两个很强的新发光

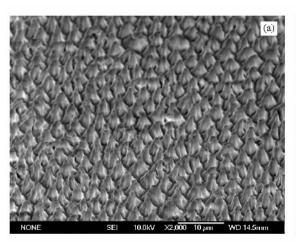
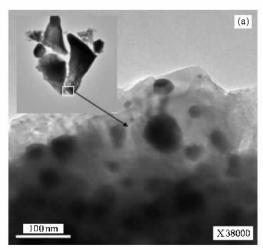




图 2 通过 FESEM 得到的 ZnO/Si-NPA 样品的表面形貌 ( a )样品倾斜 40°( b )剖面图 , 其中插图为组成阵列的单个柱子的 剖面结构



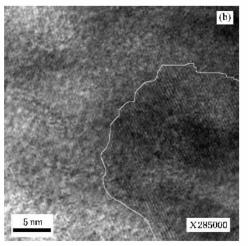
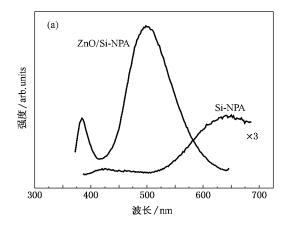


图 3 ZnO/Si-NPA 样品表面解理下来柱子的 TEM 形貌(a)插图) 柱子顶端的 TEM 形貌(a) ZnO 颗粒的 HRTEM 图像(b)

峰. 新发光峰的峰位分别位于 383 和 500 nm ,半高宽(FWHM)分别 ~ 21.4 nm(~ 176.8 meV)和~87.5 nm(400 meV)经高斯拟合后的数据),两个发光峰峰位的相对强度比~2.5 ,蓝绿光峰更强. 该结果表明,经过 ZnO 的 CVD 沉积过程后,Si-NPA 衬底原有的发光已经消失或者其强度大大降低. 其可能的原因有两个:一是在进行 ZnO 沉积时,高温过程所造成的衬底发光衰减;二是 ZnO 薄膜对紫外光的强烈吸收特性导致了对衬底激发强度大为减弱. 根据已有的对 ZnO 的研究结果分析 16.17 1 ,在 ZnO/Si-NPA 的两个发光峰中,位于 383 nm 的紫外光发射应归因于 ZnO 晶体的带边激子跃迁,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 的强发光峰,跨越了蓝、绿、黄三个可见

光波段 展现出很好的荧光性能. 为分析其发光机理 我们测量了发光波长为 500 nm 时样品的 PLE 谱 结果如图 4(b)中插图所示. 分析表明 ,对于 500 nm 的发射波长 ,其激发峰的峰位位于 374 nm ,而起始激发波长~390 nm ,接近于块体 ZnO 晶体的带边. 由此可以推断 ,ZnO/Si-NPA 可见光发射的最佳激发来自于 ZnO 晶体的本征光吸收. 可以推断 ,在此过程中 ,光子激发使得价带电子跃迁到导带并形成电子-空穴对 ,而样品的可见光发射则开始于价带电子的带边跃迁. 为进一步澄清 ZnO/Si-NPA 的光致发光过程 ,我们选择处于 374—390 nm 之间的 380 nm 的紫外光为激发光 ,测量了 ZnO/Si-NPA 的 PL 谱 ,结果在图 4(b)中给出. 对比激发波长为 340 nm(图 4(a)) ,以 380 nm 作为激发波长测得 PL 谱的峰形状

出现了变化,即在峰的长波方向出现带尾,从而导致 PL 峰具有明显的不对称性. 高斯拟合表明,实验所测得的 PL 峰可以很好地通过两个发光峰的叠加得到,即峰位位于 494 nm, FWHM 为 62.2 nm 的蓝绿光发光峰和峰位位于 536.2 nm, FWHM 为 108 nm 的绿光发光峰. 而拟合得到的两个发光峰,则可能源于两种不同的受激辐射过程.



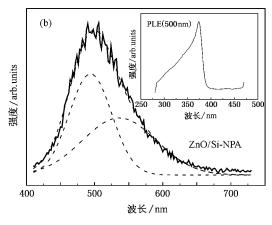


图 4 (a)在 340 nm 紫外光激发下 Si-NPA 和 ZnO/Si-NPA 的 PL 谱 (b)在 380 nm 紫外光激发下 ZnO/Si-NPA 的 PL 谱以及其高斯 解谱结果(插图为发光波长 500 nm 时样品的 PLE 谱)

根据 Kasai 等人的研究结果 [18-19]  $Z_{nO}$  在可见区的发光主要来自于禁带中的深能级辐射复合中心,而这些深能级辐射复合中心则与  $Z_{nO}$  晶体中的本征缺陷密切相关. 对比研究  $Z_{nO}/S_{i-}$ NPA 在不同气氛下进行退火处理后其 PL 谱的变化规律 ,将有助于澄清其光致发光的机理. 为此 ,我们在  $H_{2}$  , $O_{2}$  两种气氛下分别对样品进行了退火处理 ,退火温度均设置为 550 650 和 750 °C. 图 5 给出了在 380 nm 的紫外光激发下 ,退火样品的 PL 谱以及其相应的高斯拟合解谱结果. 样品经过不同气氛、不同温度退火后 ,其 PL 谱的变化规律可以总结如下 :1 ) $H_{2}$  气氛

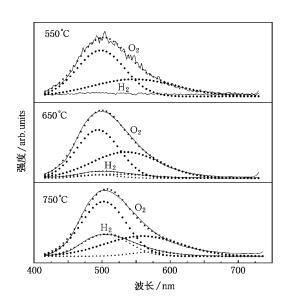


图 5 在波长为 380 nm 的紫外光激发下,不同气氛、不同温度退火的 ZnO/Si-NPA 样品的 PL 谱以及其相应的高斯解谱曲线

退火均导致发光强度的明显降低 即蓝绿光和绿光 发射同时受到一定程度的抑制 ,而 0。气氛退火则导 致发光强度增加 2 相同气氛下 样品的发光强度随 退火温度的升高而增加 3 )经过 550 和 650 ℃退火 处理的样品,其发光峰位未见明显的移动,但经过 750 ℃退火处理的样品,高斯解谱结果表明其蓝绿 光和绿光发光峰的峰位均出现明显的红移,上述结 果表明 样品蓝绿光、绿光两种发光的辐射机理与退 火气氛、退火温度存在相同的依赖关系 这预示着两 种发光可能来自于同一个深能级复合中心或者二者 的复合中心密度随退火气氛、温度能够表现出相同 的变化趋势, Vanheusden 等<sup>[20]</sup>研究了经过不同退火 条件处理后 ZnO 晶体的光致发光特征 发现晶体中 单价氧离子空位( $V_0$ )浓度与绿光发射强度直接相 关 ,并证明了  $V_0$  正是  $Z_{nO}$  晶体绿光发射复合中心. ZnO/Si-NPA 退火处理对绿光发射的影响可以在这 个框架下得到很好的解释. 假设 ZnO 晶格中氧缺陷 主要表现为  $V_0$  和氧的点阵空位 则在  $H_0$  气氛退火 时 部分 1/2 将被还原成点阵空位从而引起晶格中 V<sub>0</sub> 也就是绿光辐射复合中心密度降低 最终导致绿 光发射强度减弱;而在 02 气氛退火时,晶体对氧原 子吸附的增加会引起晶格中部分二价的氧原子转变 为  $V_0$  从而导致晶格中  $V_0$  密度升高 绿光发射强度 得到增强. 退火处理对蓝绿光发光峰的影响,从能 级角度考虑无法用  $V_0$  辐射复合中心得到合理解 释. 如上所述,ZnO/Si-NPA的制备包括原料 ZnO的 还原和沉积于 Si-NPA 的锌原子重新被氧化为 ZnO 的过程. 通过碳还原所得到的锌沉积于 Si-NPA 的 各个位置, 在锌的重新氧化过程中, Si-NPA 表面复 杂的阵列结构和纳米多孔结构将很可能导致因氧化 不充分而造成大量锌的点缺陷产生,如单价锌离子 空位 V<sup>\*</sup>, 等. 根据 Mahan 的理论分析<sup>19]</sup>,激发至导 带的自由电子与深受主能级  $V_{Z_1}^+$ 上的空穴发生辐射 复合,就会产生蓝绿光发射(~2.5 eV). 据此可以解 释 ZnO/Si-NPA 在不同退火环境和条件下其蓝绿光 发射的演化行为. 在 H2 气氛退火时 样品中存在的 Vz. 被还原并通过热扩散成为晶格间隙原子 ,从而引 起  $V_{2a}^{+}$ 数密度相对减少 ,最终导致蓝绿光发光强度 降低;而在 0。气氛退火时,相反的作用过程将增加 晶体中 Vt. 的数密度 ,从而导致蓝绿光发光强度的 增强. 正是由于  $V_0$  和  $V_2$  两种发光中心数密度随退 火气氛相同的变化趋势导致了绿光、蓝绿光发光强 度在  $H_2$  气氛退火中降低而在  $O_2$  气氛退火中增强的 现象,此外,样品的发光强度随退火温度的升高而 增强的现象 ,可能归因于高温退火所导致的各种非 辐射性复合中心的减少[21] ;而 750 ℃退火后样品蓝

绿光、绿光发射峰位的红移 则可能来自于样品高温 退火所引起的 ZnO 晶粒平均尺寸的增大.

#### 4.结 论

以 Si-NPA 为衬底、用 CVD 技术制备了具有规则阵列形貌特征的 ZnO/Si-NPA 纳米复合体系并对其结构和光致发光特性进行了表征. 实验结果显示 通过 CVD 沉积的 ZnO 以纳米晶粒的形式存在, ZnO 薄膜覆盖于 Si-NPA 的硅柱之上形成典型的层壳结构. 相对于 Si-NPA 衬底较弱的红光和蓝光发射 ZnO/Si-NPA 在紫外光区和蓝绿光区展现出两个新的、强度更高的宽带发光峰. 分析表明 ,峰位位于383 nm 的紫外光发射应归因于 ZnO 晶体的带边激子跃迁;而高斯拟合解谱则揭示峰位位于500 nm 的发光峰来自于绿光、蓝绿光两个独立发光峰的线性叠加. 通过对样品在  $H_2$ ,  $O_2$  两种气氛、不同温度退火后 PL 谱的对比分析 ,上述发光被分别归因于 ZnO 晶体本征缺陷  $V_0$ ,  $V_{Za}^+$ 形成的深能级复合中心上的载流子辐射跃迁.

- [1] Lee J Y , Choi Y S , Kim J H , Park M O , Im S 2002 Thin Solid Films 403 – 404 553
- [2] Huang M H , Mao S , Feick H , Yan H , Wu Y , Kind H , Weber E , Russo R , Yang P 2001 Science 292 1897
- [ 3 ] Mitsuyu T , Ono S , Wasa K 1980 J . Appl . Phys . 51 2464
- [4] Kobayashi H, Mori H, Ishida T, Nakato Y 1995 J. Appl. Phys.77 1301
- [5] Tsukazaki A , Ohtomo A , Onuma T , Ohtani M , Makino T , Sumiya M , Ohtani K , Chichibu S F , Fuke S , Segawa Y , Ohno H , Koinuma H , Kawasaki M 2005 Nature Mater . 4 42
- [6] Tsukazaki A , Kubota M , Ohtomo A , Onuma T , Ohtani K , Ohno H , Chichibu S F , Kawasaki M 2005 Jpn . J . Appl . Phys . 44 L643
- [7] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S-J, Morkoç H 2005 J. Appl. Phys. 98 041301
- [8] Ogata K , Kim S -W , Fujita S , Fujita S 2002 J. Cryst . Growth 240
- [9] Zou L, Wang L, Huang JY, Zhao BH, Ye Z Z 2003 Acta Phys. Sin. 52 935 (in Chinese) [邹 璐、汪 雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 52 935]
- [ 10 ] Iwata K , Fons P , Niki S , Yamada A , Matsubara K , Nakahara K , Tanabe T , Takasu H 2000 J . Cryst . Growth 214—215 50
- [11] Li Y, Feneberg M, Reiser A, Schirra M, Enchelmaier R,

- Ladenburger A , Langlois A , Sauer R , Thonke K , Cai J , Rauscher H 2006 J . Appl . Phys . 99 054307
- [ 12 ] Zhu J , Lin B , Sun X , Yao R , Shi C , Fu Z 2005 Thin Solid Films 478 218
- [ 13 ] Nahhas A , Kim H K , Blachere J 2001 Appl . Phys . Lett . 78 1511
- [ 14 ] Chen S , Zhang J , Feng X , Wang X , Luo L , Shi Y , Xue Q , Wang C , Zhu J , Zhu Z 2005 Appl . Surf . Sci . 241 384
- [ 15 ] Xu H J, Fu X N, Sun X R, Li X J 2005 Acta Phys. Sin. **54** 2352 (in Chinese)[许海军、富笑男、孙新瑞、李新建 2005 物理学报 **54** 2352]
- [ 16 ] Kong Y C , Yu D P , Zhang B , Fang W , Feng S Q 2001 Appl .

  Phys . Lett . 78 407
- [ 17 ] Sun C W , Liu Z W , Zhang Q Y 2006 Acta Phys . Sin . **55** 430 (in Chinese )[ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430 ]
- [ 18 ] Kasai P H 1963 *Phys* . *Rev* . **130** 989
- [ 19 ] Mahan G D 1983 J. Appl. Phys. **54** 3825
- [ 20 ] Vanheusden K , Warren W L , Seager C H , Tallant D R , Voigt J A , Gnade B E 1996 J . Appl . Phys . **79** 7983
- [ 21 ] Wang D , Seo H W , Tin C C , Bozack M J , Williams J R , Park M , Sathitsuksanoh N , Cheng A , Tzeng Y H 2006 J. Appl. Phys. 99 113509

# The structure and photoluminescence properties of ZnO/silicon nanoporous pillar array \*

Yao Zhi-Tao Sun Xin-Rui Xu Hai-Jun Jiang Wei-Fen Xiao Shun-Hua Li Xin-Jian<sup>†</sup>
( Department of Physics and Key Laboratory of Material Physics of Education Ministry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)
( Received 8 January 2007; revised manuscript received 23 March 2007)

#### Abstract

Regularly arrayed nanocomposite system of zinc oxide/silicon nanoporous pillar array (ZnO/Si-NPA) was prepared by chemical vapor deposition utilizing Si-NPA as substrate, and the corresponding structure and photoluminescence properties were characterized. Our experimental results disclosed that all the pillars of ZnO/Si-NPA have a core-shell structure. Different from the red and blue emission from Si-NPA, two strong and wide emission bands were observed in the ultraviolet and blue-green ranges. These emission bands are attributed to the band-edge exciton transition of ZnO crystallites and two kinds of deep-level transitions originating from its intrinsic defects.

Keywords: silicon nanoporous pillar array (Si-NPA), ZnO/Si-NPA, photoluminescence

PACC: 7855E, 6146

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574112).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail lixj@zzu.edu.cn