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*

(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($\sim 3 \times 10^7$ 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^[2]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^[56]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 SiC¹²], 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

^{*}国家自然科学基金(批准号:10574112)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail:lixj@zzu.edu.cn

 $0.015 \Omega \cdot cm$ 的 p型单晶硅片制备. 水热腐蚀液为 HF酸和 Fe(NO3),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]. 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 cm³/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(PL)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¹⁵¹,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~2×10⁷ cm⁻². 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 \mathfrak{X} b)给出了针对图 \mathfrak{X} 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]},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],ZnO 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 ZnO 晶体中的本 征缺陷密切相关.对比研究 ZnO/Si-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 H₂,O₂ 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 ℃.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)H₂ 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^[20]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(V₀)浓度与绿光发射强度直接相 关,并证明了 V₀ 正是 ZnO 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 V₀ 和氧的点阵空位 则在 H₂ 气氛退火 时 部分 V₀ 将被还原成点阵空位从而引起晶格中 V。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 O2 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 V₀ ,从而导致晶格中 V₀ 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 V₀ 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

56 卷

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 V₂ 等. 根据 Mahan 的理论分析^{19]},激发至导 带的自由电子与深受主能级 Vzn 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 V法被还原并通过热扩散成为晶格间隙原子,从而引 起 V⁺_加数密度相对减少 ,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 V±的数密度,从而导致蓝绿光发光强度的 增强. 正是由于 V₀ 和 V⁺₂₀两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 H₂ 气氛退火中降低而在 O₂ 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 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 H₂,O₂ 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 V₀,V⁺_{2n}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 240 112
- [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[†]

(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

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574112).

[†] Corresponding author. E-mail :lixj@zzu.edu.cn