

Optical Properties of ZnO/PS Composite Films

Weiye Ni, Qingduo Duanmu*

College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin
Email: 447945528@qq.com

Received: Dec. 6th, 2019; accepted: Dec. 23rd, 2019; published: Dec. 30th, 2019

Abstract

Using metal auxiliary chemical etching (MACE) of different porous silicon substrate, prepared by the sol-gel method with zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) liquid anhydrous ethanol as precursor preparation of ZnO/porous silicon composite membrane by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) to hair spectroscopy (PL), and other means, on the surface morphology of ZnO/porous silicon composite film lattice structure, optical properties were characterized and analyzed to study the different substrate of ZnO/porous silicon composite membrane morphology structure and optical properties. The results showed that the composite film with etching time of 20 min had better crystallinity, and had a strong photoluminescence band in the visible band, presenting white light emission.

Keywords

Metal Assisted Chemical Etching, Sol-Gel, Optical Properties

ZnO/多孔硅复合薄膜的光学性能

倪惟一, 端木庆铎*

长春理工大学理学院, 吉林 长春
Email: 447945528@qq.com

收稿日期: 2019年12月6日; 录用日期: 2019年12月23日; 发布日期: 2019年12月30日

摘要

采用金属辅助化学刻蚀(MACE)法制备不同的多孔硅衬底, 溶胶-凝胶法以醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、

*通讯作者。

无水乙醇作为前驱液制备ZnO/多孔硅复合薄膜。借助扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、光致发光谱(PL)等手段,对ZnO/多孔硅复合薄膜的表面形貌、晶格结构、光学性能进行表征及分析,研究了不同衬底对ZnO/多孔硅复合薄膜形貌、结构及光学性能影响。研究结果表明刻蚀时间为20 min的复合薄膜结晶性更好,在可见光波段有很强的光致发光带,呈现白光发射。

关键词

金属辅助化学刻蚀, 溶胶-凝胶, 光学性能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为了应对日益增长的能源需求和对全球变暖的关注,保护环境和节约能源是许多研究者所关注的问题[1][2][3],高效白光发光二极管(led)在这方面的研究如火如荼[4]-[9]。1997年Malinovska等人[10]首先在硅衬底上利用蒸发镀膜工艺在干净的硅表面上沉积一层金属铝膜,然后将其放入按体积比为1:3:5配置的HF、HNO₃和H₂O₂混合溶液。由于在硅衬底上形成了一层铝膜使得Al和HNO₃之间的反应加快,制备出的多孔硅层呈现出光致发光特性。2002年Peng和Huang等人[11][12][13]更进一步地研究了金属辅助化学刻蚀技术,对反应溶液加以改进,在反应溶液中将入了氧化剂(如H₂O₂或Fe(NO₃)₃),通过控制刻蚀时间,制备出了排列有序且不同深度孔洞的多孔结构。2004年T Hadjersi等人[14]在HF-氧化剂-H₂O体系中利用金属辅助化学刻蚀多孔硅,研究不同的氧化剂(K₂Cr₂O₇、KMnO₄和H₂O₂)对刻蚀结果的影响,当使用K₂Cr₂O₇或KMnO₄作为氧化剂时,通过扫描电子显微镜观察到在硅片的表面上会覆盖一些白色球状颗粒,经检测这些颗粒的主要成分为钾(K)、银(Ag)和氟(F),而Ag的存在表明它没有完全被溶解到溶液中;而当使用H₂O₂作为氧化剂时,硅片的表面却没有产生沉淀。2005年Gabouze[15]研究了刻蚀时间对多孔硅光致发光光谱的影响,发现在波长450 nm和600 nm处时,多孔硅光致发光光谱存在两个峰值。2008年,Y Yasukawa[16]等人采用聚苯乙烯球自组装原理,使用Ag作为催化剂在n-GaAs衬底表面上刻蚀,观察n-GaAs晶体面取向从<100>到<111>之间不同各向异性的图案变化,发现在<100>和<111>晶向时,可制备出不同的表面结构,如三角坑,圆柱形等,并且刻蚀速率比其他晶向的明显加快。2014年H Zheng等人[17]采用Cu辅助化学刻蚀来制备多孔硅模版,在硝酸铜和氢氟酸混合溶液中室温下15 s沉积Cu粒子,优化的刻蚀液后进行2小时刻蚀,即可得到均匀孔为1.8 μm的多孔硅模版。2011年,吕文辉等[18]利用金属辅助化学刻蚀硅的原理,采用Ag作催化剂来制备微结构,通过调节化学刻蚀硅的时间来控制硅微结构的形貌,发现硅纳米孔的生长速率大约为0.94 μm/min。吴军等人[19]在硅表面制备出了大量且排列规整的硅纳米线阵列,同时对影响形貌的因素进行了研究,发现温度在50°C, HF和AgNO₃浓度分别在4.6 mol/L和0.02 mol/L时,在硅片表面容易产生大量且排列有序的硅纳米线阵列。金属辅助化学刻蚀(MACE)是一种前景很好的技术,能够在简单的湿化学过程中产生各种微观结构,具有各向异性和高纵横比特征。以这种方式,它可以成为其他各向异性工艺的便宜替代方案。MACE是用不同的金属粒子完成的,所得到的硅纳米结构显著依赖于金属的选择,但是对MACE工艺的更深入的了解仍然缺失。ZnO是一种重要的II-VI化合物,具备制备工艺简单、无毒、成本低廉等优越的物理性能,虽然发光机理存在一些争议[20]。多孔硅的发光展示了硅在光学器件、光电子及显示技术等方面的应用前景,但是多孔

硅很不稳定, 新制备的多孔硅的发光峰位和强度随放置时间变化, 如何利用多孔硅的发光来实现硅基白光发射和稳定多孔硅发光成为我的研究课题。作者用金属辅助化学刻蚀(MaCE), 通过改变刻蚀时间制备出不同的 ZnO/多孔硅复合薄膜样品。研究刻蚀时间对 ZnO/多孔硅复合薄膜的结晶质量、光致发光性能的影响。

2. 实验

清洗硅片: 将硅片放入 HF:H₂O = 70 ml:140 ml 的溶液中, 封口放入超声波清洗仪洗三次, 再放入去离子水中清洗三次。将清洗后的硅片放入 HCL:H₂O₂:H₂O = 30 ml:30 ml:150 ml 的溶液中, 封口后放入 70°C 恒温水浴锅中清洗 20 分钟。再将样品取出放入去离子水中超声清洗三次。最后放入乙醇溶液中浸泡 20 分钟, 氮气吹干后, 进行实验。

金属辅助化学刻蚀两步法制备多孔硅的实验流程: 采用 FA/JA 型电子天平称取 5.586 g 的 AgNO₃ 粉末倒入量程为 250 mL 的棕色烧瓶中, 将用塑料量筒量取 200 mL 的去离子水倒入棕色烧瓶中, 用玻璃棒搅拌 3 min 后静置 5 min, 此时等到的 AgNO₃ 的浓度为 0.1 mol/L。

量取 10 mL 质量分数为 40% 的 HF 倒入盛有 30 mL 去离子水的聚四氟乙烯烧杯中, 用玻璃棒搅拌 3 min 后静置 5 min, 此时等到 HF 的浓度为 4.65 mol/L; 用玻璃针管和塑料针管分别抽取 10 ml 的 AgNO₃ 溶液和 90 ml 的去离子水来配置 0.01 mol/L 的 AgNO₃ 溶液。将清洗好的硅片放入 10 ml 的不同浓度的 AgNO₃ 溶液和 30 ml 的 HF 的混合溶液中进行银粒子的沉积。用塑料针管抽取 5 ml 质量分数为 30% 的双氧水注入到盛有聚四氟乙烯烧杯中, 加入去离子水后配置成浓度为 0.5 mol/L 双氧水; 利用上述方法配置 4.65 mol/L 的 HF 溶液, 将 4.65 mol/L 的 HF 溶液倒入盛有浓度为 0.5 mol/L 的双氧水的聚四氟乙烯烧杯中, 用玻璃棒搅拌 3 min 后静置 5 min, 将沉积后的硅片放入其中, 在 50°C 的水浴中分别刻蚀 15 min、20 min、25 min; 将刻蚀后的硅片放入 HNO₃:H₂O = 2:1 的溶液中浸泡两小时以去除硅片中的银粒子。溶胶凝胶制备 ZnO: 用乙二醇甲醚作为溶剂, 二水乙酸锌作为锌源, 乙醇胺作为稳定剂, 实验中药品均为分析纯。取一定量的二水乙酸锌溶解在 50 ml 的乙二醇甲醚中, 在磁力搅拌器上以 60°C 搅拌 1 小时, 过程中用滴管加入适量稳定剂乙醇胺, 在温度恢复室温后再搅拌 3 小时。静置两天得到均匀稳定的胶体。制备薄膜选用提拉法。多孔硅作为衬底, 在溶液中浸泡 2 分钟。取出样品放入 80°C 的干燥箱中干燥 3 分钟, 取出后冷却, 重复 5 次镀膜操作。将样品放入真空管式炉中分别以 800°C 热处理 1 小时后自然冷却到室温。得到不同的 ZnO/多孔硅复合薄膜材料。

最后对薄膜样品进行 SEM (HITACHIS-4800)、XRD (D8FOCUS)、以 325 nm He-Cd 激光光源进行光致发光测试。

3. 结果与讨论

3.1. 形貌分析

根据图 1 扫描电镜(SEM)测试中可以看出, 有一层致密薄膜覆盖在多孔硅表面, 并且 ZnO 具有六方纤锌矿结构。复合的 ZnO 随着刻蚀时间变长, 薄膜覆盖的越均匀, 这是因为随着刻蚀时间越长, 多孔硅独特的结构使 ZnO 能沉积到多孔硅中。也是因为其独特结构, 增强了 ZnO 的附着性, 能使 ZnO 能紧紧附着在粗糙的多孔硅表面上不易脱落。但是薄膜表面上存有一些孔洞和裂缝, 主要原因是多孔硅的腐蚀时间较长致使表面比较粗糙, 而且最终得到多孔硅时清洗步骤简单, 从而导致氧化锌薄膜缺陷较多。

3.2. 结构分析

实验通过 x 射线仪进行测试, 从图 2 中可以看出, 多孔硅的刻蚀时间会影响薄膜质量, 得到不同的

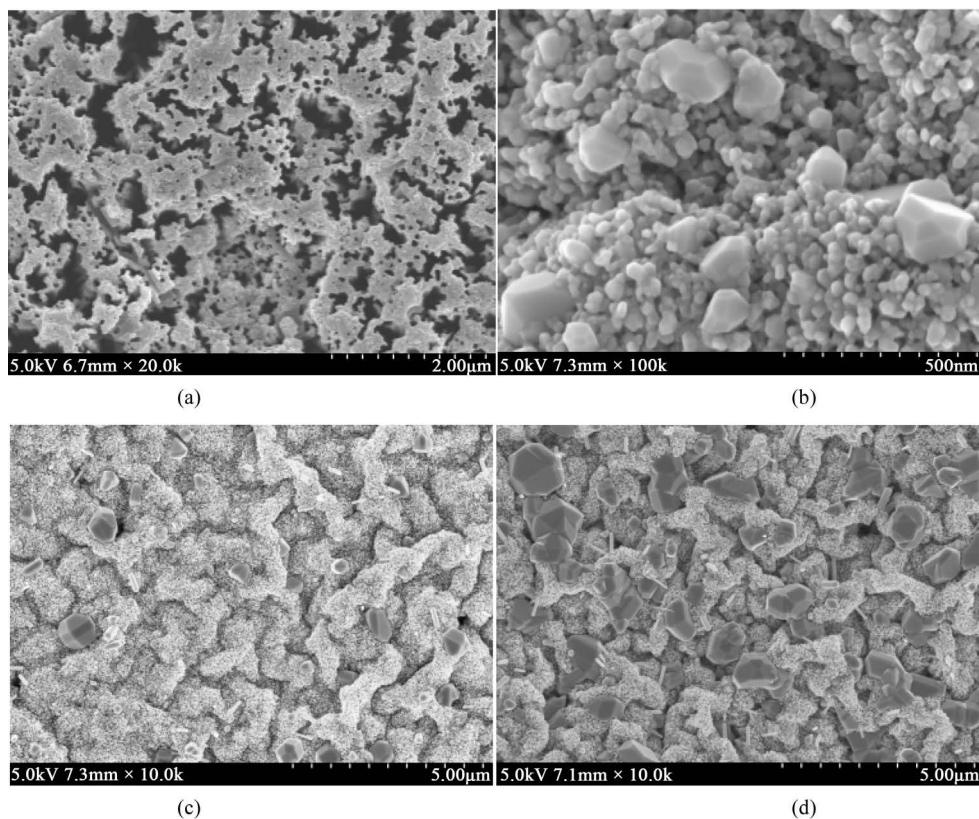


Figure 1. (a) Morphology of porous silicon surface, (b) Porous silicon/zinc oxide composite film etched for 15 minutes; (c) Etching porous silicon/zinc oxide composite film for 20 min. (d) Etching porous silicon/zinc oxide composite film for 25 min

图 1. (a) 为多孔硅表面形貌；(b) 为刻蚀 15 min 多孔硅/氧化锌复合薄膜；(c) 为刻蚀 20 min 多孔硅/氧化锌复合薄膜；(d) 为刻蚀 25 min 多孔硅/氧化锌复合薄膜

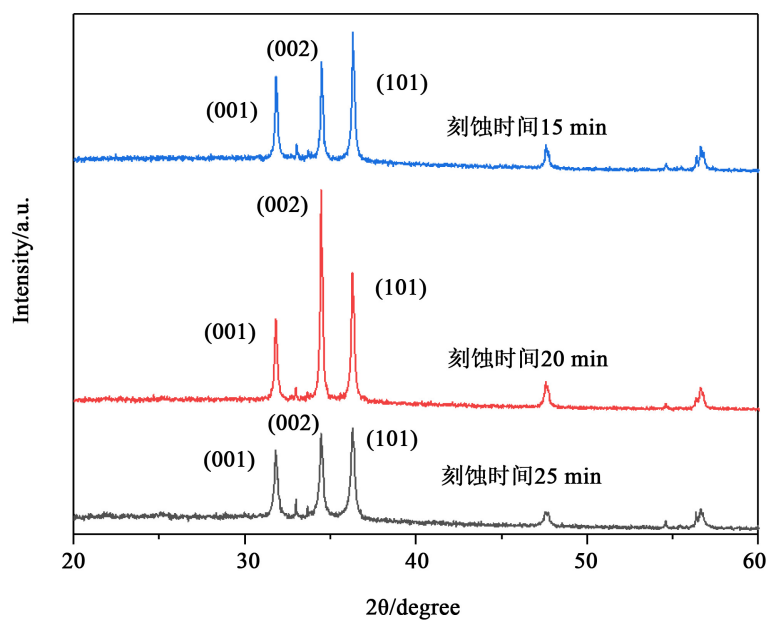


Figure 2. Xrd with etching time of 15 min, 20 min, 25 min

图 2. 刻蚀时间为 15 min、20 min、25 min 的 xrd

xrd 图。复合 ZnO 薄膜以后, ZnO 具有六方纤锌矿结构。可以明显看出其他条件相同时, 随着刻蚀时间增加, 孔洞面积增大, 薄膜晶面(100)、(002)、(101)的衍射峰强度明显升高。刻蚀时间较短的多孔硅生长的 ZnO 薄膜的衍射峰薄膜较宽。由于多孔硅特有的孔隙结构, 只在刻蚀时间为 20 min 得到高度 c 轴取向的 ZnO 薄膜, 多孔硅易碎且可能存在杂质, 影响了薄膜质量, 再有多孔硅衬底表面比较粗糙, 也是造成结晶较差的一点。总之以多孔硅为衬底生长的 ZnO 薄膜的结晶质量比 Si、蓝宝石为衬底生长的 ZnO 薄膜的质量差一些, 主要是多孔硅性质决定的。实验表明, 刻蚀时间为 20 min 结晶质量为最好。

3.3. 光致发光谱分析

据图 3 可知, 在 690 nm 处有非常强的发光峰。这种强烈的光致发光现象说明多孔硅模板质量良好, 刻蚀时间为 15 min、20 min、25 min 的样品光致发光谱如图 4, 激发波长为 325 nm, ZnO 的引入多孔硅表面影响了硅晶尺寸, 改变了多孔硅的表面结构。在 535 nm 蓝绿带峰(可见光发射)与 ZnO 的深能级缺陷有关, 758 nm 的峰值是由多孔硅引起的。刻蚀时间为 15 min 时发光能量最低, 刻蚀时间为 20 min 时发光能量最大, 当刻蚀时间 25 min 时又开始变弱。所以刻蚀时间为 20 min 时为最佳。ZnO 生长多孔硅表面, 从而使多孔硅表面形貌产生了改变。引入 ZnO 薄膜, 不仅起到了种子层作用, 还起到了钝化多孔硅的作用, ZnO/多孔硅复合薄膜与多孔硅相比, 在蓝光绿光波段出现新的发光峰, 是 ZnO 的深能级发射起了很大作用。用 325 nm He-Cd 激光激发 ZnO/多孔硅的复合薄膜, 可以使 ZnO 带边发光, 而 ZnO 的带边发光又使多孔硅发出红橙光, ZnO 的吸收边大约 360 nm 左右, 在可见光透光率可达 90%以上。多孔硅的红橙光可透过纳米结构的 ZnO 并于 ZnO 的发光复合。致使 ZnO/多孔硅复合薄膜在可见光区有很强的光致发光现象。

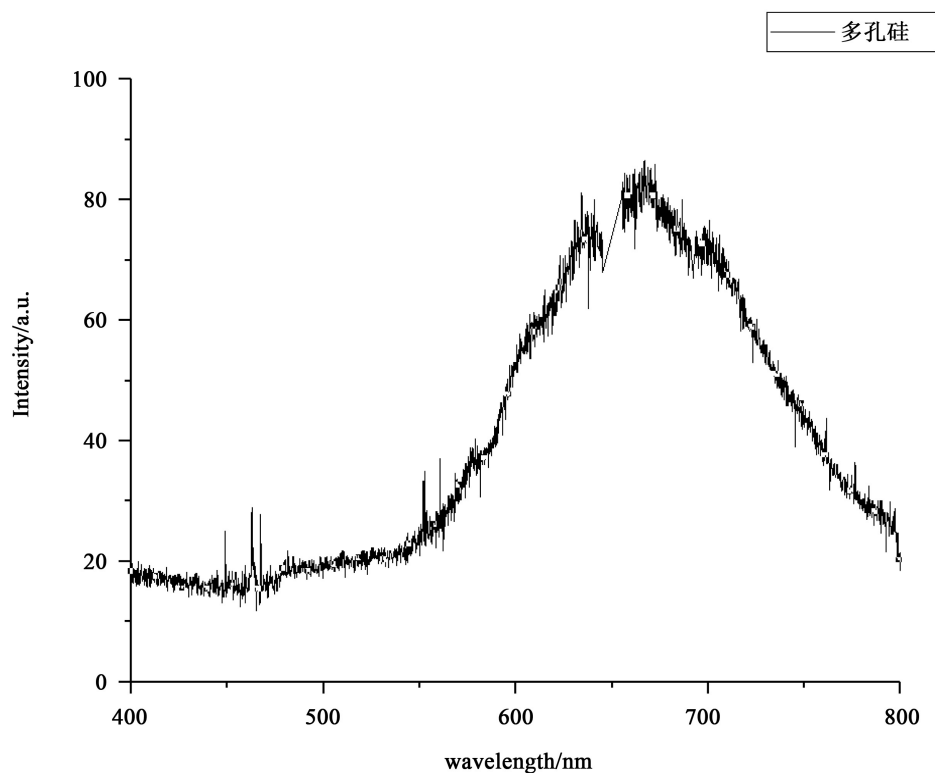


Figure 3. Photoluminescence spectrum of porous silicon

图 3. 多孔硅的光致发光谱

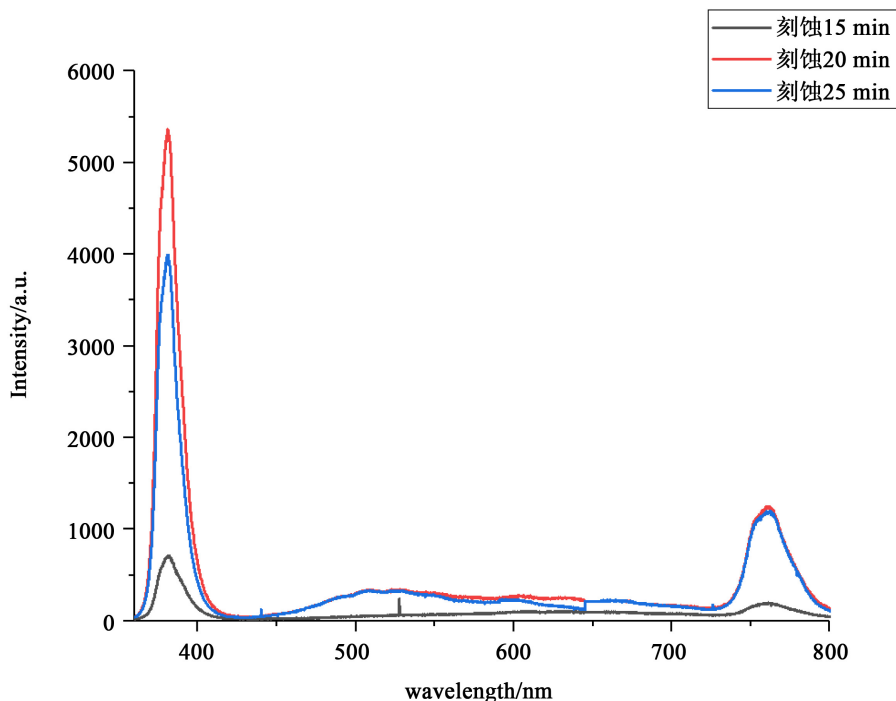


Figure 4. Photoluminescence spectra of etching time of 15 min, 20 min, 25 min

图 4. 刻蚀时间为 15 min、20 min、25 min 的光致发光谱

4. 结论

采用金属辅助化学刻蚀法在 p 型(100)晶向的单晶硅片上制备多孔硅样品, 然后以多孔硅为衬底采用溶胶 - 凝胶法在不同刻蚀时间和不同退火温度下制备 ZnO 薄膜。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)及光致发光谱几种表征技术研究了制备工艺参数对样品的微结构及光学性能的影响。主要研究结果如下:

1) 扫描电子显微镜(SEM): 多孔硅表面并不平整, 孔径大小不一, 提拉制备出的多孔硅/氧化锌复合薄膜上的 ZnO 结晶粒也分布不均匀, 这是由于制备方法导致的。可以看出刻蚀时间为 20 min 时, ZnO 分布更均匀。

2) X 射线衍射(XRD): 所有薄膜呈现出了一个主峰和两个次峰, 分别对应 ZnO 的(002)、(100)、(101)晶面, 且(002)衍射峰的强度最强。这说明样品具有六角纤锌矿结构, 且具有垂直于衬底的 c 轴择优取向。但由于多孔硅粗糙的表面结构, 衍射峰的半高全宽(FWHM)都较大。另外, 在大约 $2\theta = 56.6^\circ$ 附近出现了一个微弱的多孔硅的峰。刻蚀时间为 20 min 时, 结晶效果最好。

3) 光致发光谱: 与多孔硅的光致发光谱相比, 多孔硅/氧化锌复合薄膜低能端的峰位发生变化, 这是因为在复合 ZnO 时, 多孔硅表面被氧化, 形成 Si-O-Zn 界面层, 使得多孔硅的发光峰发生变化。复合薄膜高能端的发光峰被认为是 ZnO 的深能级发光与多孔硅的橙红光叠加在一起, 使得多孔硅/氧化锌复合薄膜在可见光区有很强的光致发光, 呈现白光发射。在刻蚀时间为 20 min, 复合薄膜的光致发光在可见光区有相对较强的宽带谱, 更接近于白光发射。

参考文献

- [1] Yan, F., Xing, G., Chen, R., Demir, H.V., Sun, H., Sum, T.C. and Sun, X.W. (2015) Efficient Three-Color White Organic Light-Emitting Diodes with a Spaced Multilayer Emitting Structure. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID:

023302. <https://doi.org/10.1063/1.4905599>
- [2] Dai, Q., Duty, C.E. and Hu, M.Z. (2010) Semiconductor-Nanocrystals-Based White Light-Emitting Diodes. *Small*, **6**, 1577-1588. <https://doi.org/10.1002/sml.201000144>
- [3] Song, W. and Lee, J.Y. (2015) Light Emission Mechanism of Mixed Host Organic Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 123306. <https://doi.org/10.1063/1.4916549>
- [4] Rosson, T.E., Claiborne, S.M., McBride, J.R., Stratton, B.S. and Rosenthal, S.J. (2012) Bright White Light Emission from Ultrasmall Cadmium Selenide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 8006-8009. <https://doi.org/10.1021/ja300132p>
- [5] Pennycook, T.J., McBride, J.R., Rosenthal, S.J., Pennycook, S.J. and Pantelides, S.T. (2012) Dynamic Fluctuations in Ultrasmall Nanocrystals Induce White Light Emission. *Nano Letters*, **12**, 3038-3042. <https://doi.org/10.1021/nl3008727>
- [6] Yang, L., Liu, Y., Zhong, Y.-L., Jiang, X.-X., Song, B., Ji, X.-Y., Su, Y.-Y., Liao, L.-S. and He, Y. (2015) Fluorescent Silicon Nanoparticles Utilized as Stable Color Converters for White Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 173109. <https://doi.org/10.1063/1.4919526>
- [7] Xuan, T.-T., Liu, J.-Q., Xie, R.-J., Li, H.-L. and Sun, Z. (2015) Microwave-Assisted Synthesis of CdS/ZnS:Cu Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes with High Color Rendition. *Chemistry of Materials*, **27**, 1187-1193. <https://doi.org/10.1021/cm503770w>
- [8] Dey, C., Goswami, M. and Karmakar, B. (2015) White Light Emitting Ho³⁺-Doped CdS Nanocrystal Ingrained Glass Nanocomposites. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 083106. <https://doi.org/10.1063/1.4913665>
- [9] Li, Y., Yuan, S.Q. and Li, X.J. (2014) White Light Emission from CdS/Si Nanoheterostructure Array. *Materials Letters*, **136**, 67-70. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.001>
- [10] Malinovska, D.D. and Vassileva, M.S. (1997) Preparation of Thin Porous Silicon Layers by Stain Etching. *Thin Solid Films*, **297**, 9-12. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09434-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09434-5)
- [11] Li, X. and Bohn, P.W. (2000) Metal-Assisted Chemical Etching in HF/H₂O₂ Produces Porous Silico. *Applied Physics Letters*, **77**, 2572-2574. <https://doi.org/10.1063/1.1319191>
- [12] Peng, K.Q., Yan, Y.L., Gao, S.P., *et al.* (2002) Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry. *Advance Materials*, **14**, 1164-1167. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020816\)14:16<1164::AID-ADMA1164>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020816)14:16<1164::AID-ADMA1164>3.0.CO;2-E)
- [13] Peng, K.Q. and Zhu, J. (2003) Simultaneous Gold Deposition and Formation of Silicon Nanowire Arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **558**, 35-39. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00374-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00374-7)
- [14] Hadjersi, T., Gabouze, N., Kooij, E.S., *et al.* (2004) Metal-Assisted Chemical Etching in HF/Na₂S₂O₈ or HF/KMnO₄ Produces Porous Silicon. *Thin Solid Films*, **459**, 271-275. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.114>
- [15] Hadjersi, T., Gabouze, N., Kooij, E.S., *et al.* (2005) Blue Luminescence from Porous Layers Produced by Metal-Assisted Chemical Etching on Low-Doped Silicon. *Vacuum*, **80**, 366-370. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.06.013>
- [16] Yasukawa, Y., Asoh, H. and Ono, S. (2008) Site-Selective Chemical Etching of GaAs through a Combination of Self-Organized Spheres and Silver Particles as Etching Catalyst. *Electrochemistry Communications*, **10**, 757-760. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.024>
- [17] Zheng, H., Han, M., Zheng, P., *et al.* (2014) Porous Silicon Templates Prepared by Cu-Assisted Chemical Etching. *Materials Letters*, **118**, 146-149. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.093>
- [18] 吕文辉, 张帅. 金属援助硅化学刻蚀法可控制备硅纳米线阵列[J]. 半导体光电, 2011, 3(3): 363-365.
- [19] 吴军, 杨文彬, 何方方, 等. 无电金属沉积法硅纳米线阵列的制备研究[J]. 功能材料, 2011, 2(2): 369-372.
- [20] Vanheusden, K., Warren, W.L., Seager, C.H., *et al.* (1996) Mechanisms behind Green Photoluminescence in ZnO Phosphor Powders. *Journal of Applied Physics*, **79**, 7983-7990. <https://doi.org/10.1063/1.362349>