

# 场电子激励下 ZnO 纳米晶薄膜的紫外发光特性

宋科田 林祖伦 李 春

(电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054)

**摘要** 利用射频磁控溅射结合水热生长两步法制备了均匀致密分布的 ZnO 纳米晶薄膜, 并利用碳纳米管阵列场发射阴极测试了其场电子激励下的发光特性。结果表明, 在电子束流激励下, ZnO 纳米晶薄膜的光谱具有两个发射峰, 其中黄绿峰属于缺陷发光而紫外峰来源于 ZnO 的内在激子, 且随电子束流密度的增大紫外峰发光强度增长明显。另外, 还发现 ZnO 纳米晶薄膜相对于常规 ZnO 薄膜的光谱有一定程度的红移, 近紫外峰已移至紫光波段。

**关键词** 光电子学; 射频磁控溅射-水热生长法; 场电子激励发光; ZnO 纳米晶薄膜; 光谱红移

**中图分类号** O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0307004

## Ultraviolet Luminescent Characteristics of ZnO Nano-Crystal Film under Field Emission Electron Excitation

Song Ketian Lin Zulun Li Chun

(School of Opto-Electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

**Abstract** ZnO nano-crystal film with uniform and dense distribution is prepared by radio frequency (RF) sputtering and hydrothermal method, and its luminescence under field-emission electron excitation is obtained with the help of carbon nanotube arrays cathode. The results show that under the excitation of electron beam, the spectrum of ZnO nano-crystal film has two emission peaks, in which the yellow or green peak is based on defect luminescence while the ultraviolet peak originates from intrinsic excitons of ZnO. With the increase of electron beam density, the luminescence intensity of ultraviolet peak increases rapidly. In addition, different from usual ZnO films, the ultraviolet peak of ZnO nano-crystal film spectrum exists red-shift, which reaches violet band.

**Key words** optoelectronics; radio frequency sputtering-hydrothermal method; luminescence under field-emission electron excitation; ZnO nano-crystal film; red-shift of spectrum

**OCIS codes** 250.1500; 300.2140; 300.6540; 310.6860

## 1 引 言

据统计, 人类约 1/3 的电能消耗用于发光, 传统紫外汞灯和汞荧光灯带来的环境污染问题已备受关注。因此研发更高效能、更低成本的环境友好型发光器件成为光电子产业发展的基本目标之一。紫外光源在环境净化、有机聚合、荧光激发源、半导体工艺等领域有重要应用。以 ZnO、GaN、AlN 等为代表的宽禁带半导体材料是制备新型高效半导体紫外

发光器件的基础。发光处于近紫外波段的 ZnO, 因其具有较高的激子束缚能, 具有原料丰富、环保、易合成等优势, 成为近 10 年来国内外研究的热点<sup>[1]</sup>。

对于半导体发光, 除了外部间接光激发和固态器件的电流直接注入外, 真空中能量电子激发发光也是半导体电光转换, 特别是功率型光源器件的有效实现方式。ZnO 本征半导体的高熔点、高热导率、耐电子束辐照特性确保了其在电子激励发光过

收稿日期: 2012-08-06; 收到修改稿日期: 2012-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(61106040)资助课题。

作者简介: 宋科田(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电材料与器件、新型光源等方面的研究。

E-mail: skt8558@163.com

导师简介: 林祖伦(1950—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事显示科学与技术、电真空技术、光电材料与器件等方面的研究。E-mail: zllin@uestc.edu.cn

程中的稳定性。目前国际上对其发光性能的研究主要集中在光致荧光和短脉冲激光激发激射效应,对其能量场电子激发发光的研究仍相对较少<sup>[2-4]</sup>。但随着碳纳米管、金刚石纳米晶薄膜、LaB<sub>6</sub> 多晶薄膜、金属和半导体锥尖阵列等新型冷阴极电子发射源材料的开发和真空微电子加工工艺的不断提高<sup>[5,6]</sup>,以及高压变压器的小型化,场电子束抽运光源正逐步从理论走向应用。场发射光源已经被誉为下一代高流明、高效率的无汞环保光源之一。本文利用射频磁控溅射结合水热生长法制备了 ZnO 纳米晶薄膜,并利用碳纳米管阵列场发射阴极测试了薄膜在场电子激励下的发光特性,得到了一些有意义的结果。

## 2 理论依据

发光效率是评价电光能量转换的重要指标。在非平衡载流子注入下,ZnO 中点缺陷可以被补偿或湮灭,而在能量电子轰击下,非辐射复合位释放的能量将加速点缺陷的退火反应<sup>[7]</sup>,在一定程度上提高了带边辐射复合几率。纳米晶非光滑表面光的多次散射和取向纳米晶所具有的波导效应均有利于紫外发射光的抽取,据积分球实验测定,ZnO 纳米棒晶体阵列的发光内量子效率高达 85%<sup>[8]</sup>。直接以能量电子束激发半导体,电子跃迁辐射复合发光的方式,不需要采用外部金属电极覆盖接触,有益于光的抽出。图 1 为本实验中所采用的碳纳米管场发射阴极的扫描电子显微镜(SEM)照片。

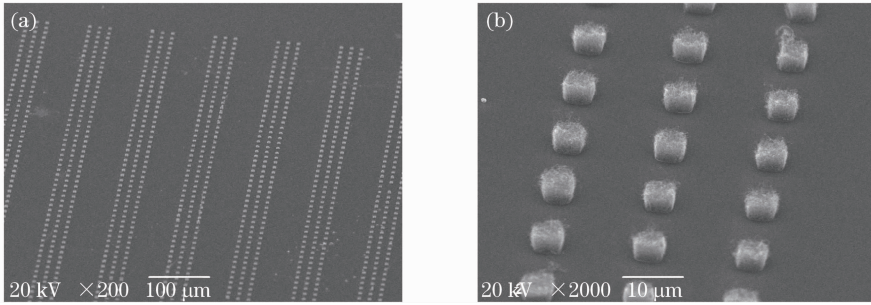


图 1 碳纳米管场发射阴极 SEM 照片。(a) 200 倍;(b) 2000 倍

Fig. 1 SEM images of carbon nanotube arrays cathode. (a) 200 times; (b) 2000 times

## 3 实 验

### 3.1 ZnO 纳米晶薄膜的制备

采用射频磁控溅射结合水热生长法制备 ZnO 棒阵列结构。使用纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶,溅射前将本底真空度抽至  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下。充入溅射气体,工作真空度保持在 0.7~2 Pa,正式溅射前先预溅射 10 min。籽晶层溅射参数如表 1 所示,表中 ITO 即氧化铟锡,sccm 表示在 0 °C,1 个标准大气压的标准状态下 1 mL/min。

表 1 籽晶层溅射参数

Table 1 Sputtering parameters of seed crystal

Technology parameter	Value
Target material	99.99% ZnO
Diameter of target /mm	90
Target-substrate distance /mm	75
Substrate temperature /°C	25(room temperature)
Substrate material	ITO
Sputtering atmosphere	Pure Ar
Ar rate /sccm	20
Sputtering pressure /Pa	0.7~2
RF power /W	100

由于籽晶层成分对纳米棒阵列几乎没有影响,因此控制了衬底温度和溅射气氛两个变量,且没有加入多余的组合。上述参数对应的溅射速率通过干涉显微镜测试,约为 0.2 nm/s。设定籽晶层溅射时间为 25 s,此时尚未形成连续膜,便于后续进行水热生长。另制备溅射时间为 20 min 的 ZnO 薄膜样品(样品 3)备用。

配置浓度为 0.05 mol/L 的等摩尔比无水乙酸锌和六亚甲基四胺(HMT)的混合水溶液,将基片放入其中(注意有籽晶层的一侧斜向下放置),整个体系置入 90 °C 的恒温水浴箱中,分别制备生长时间为 1 h 和 2 h 的样品 1 和样品 2。样品取出后用去离子水超声洗净表面并烘干。本实验所用试剂均为分析纯。

### 3.2 ZnO 纳米晶薄膜的场电子致紫外发光特性测试

在整个测试装置中,场发射阴极采用 11 mm × 11 mm 硅基底的碳纳米管阵列,轰击电子束斑面积为 0.08 cm<sup>2</sup>。阳极为制备在 25 mm × 15 mm ITO 玻璃基底上的 ZnO 纳米晶薄膜样品。阴阳极表面

保持对正平行,极间距控制在0.3 mm,导线引脚用耐高温绝缘陶瓷隔离。整个装置位于真空系统中,光谱仪探测头通过透紫外的石英玻璃窗接收光谱信号。

为避免打火,测试前将真空度抽至  $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下。测试时,从零开始逐渐加压,测试并记录发射电流随电压变化的特性曲线及不同电压下 ZnO 纳米晶薄膜样品的典型光谱分布。

#### 4 结果与讨论

图 2 所示为 ZnO 纳米晶薄膜样品的 SEM 照

片,其中图 2(a)为样品 1(溅射 25 s 籽晶层、水热生长 1 h)的俯视图,图 2(b)和(c)分别为样品 2(溅射 25 s 籽晶层、水热生长 2 h)的俯视图和断面图。从图 2 可以看出所生长的 ZnO 纳米棒分布较为均匀,直径约为 100 nm,具有较为一致的六棱柱形貌,说明 ZnO 纳米棒在 ITO 玻璃表面选择性生长效果较好。比较图 2(a)和(b)可知,生长 2 h 较生长 1 h 的纳米棒的均匀性更好、取向也更加一致,可见适当增加生长时间有助于改善纳米棒的形貌。

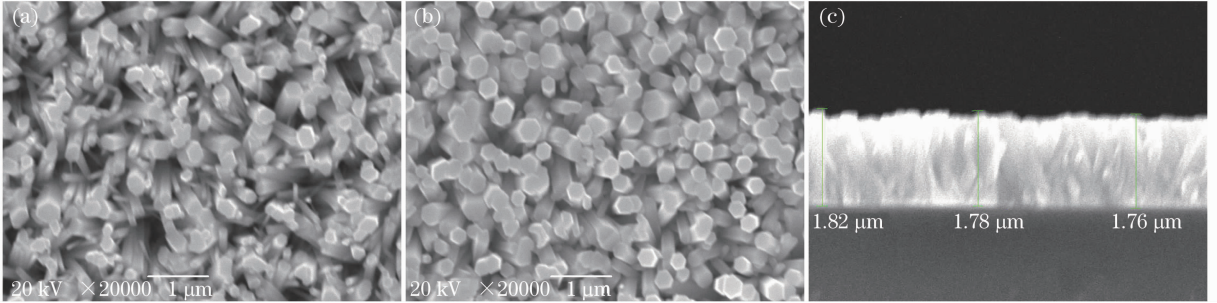


图 2 ZnO 纳米晶薄膜样品 SEM 照片。(a)溅射 25 s 籽晶、1 h 生长时间的 ZnO 纳米晶俯视图;(b)溅射 25 s 籽晶、2 h 生长时间的 ZnO 纳米晶俯视图;(c)溅射 25 s 籽晶、2 h 生长时间的 ZnO 纳米晶断面图

Fig.2 SEM photos of ZnO nano-crystal films. (a) Overlooking image of ZnO nano-crystal film with 25 s seed crystal sputtering and 1 h growth time; (b) overlooking image of ZnO nano-crystal film with 25 s seed crystal sputtering and 2 h growth time; (c) section image of ZnO nano-crystal film with 25 s seed crystal sputtering and 2 h growth time

图 3 为 ZnO 籽晶层、ZnO 纳米晶薄膜(样品 2)和直接溅射 ZnO 薄膜(样品 3)的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图可知,籽晶层的 X 射线衍射图谱没有任何峰值,呈现出非晶态,这是由于溅射时间太短,无法形成连续膜,且没有退火处理,根本无法很好地结晶;纳米棒阵列出现(002)和(100)两个峰位,但(002)峰位强度很大,说明所制备的氧化锌纳米阵列具有纤锌矿结构,并且能够沿(002)方向择优生长;氧化锌薄膜层也有较明显的(002)峰,但由于薄膜沉积过程中没有加热,且后期没有退火处理,因此(002)方向的峰值强度不大。由此可见,氧化锌材料

能通过水热生长的方法,实现在特定晶向上的择优取向生长,且结晶程度优于射频磁控溅射制备的氧化锌薄膜。

图 4 给出了测试过程中发射电流随电压变化的 I-V 特性曲线。当电压达到 600 V 时开始观测到电流发射,并且发射电流随电压呈超线性增长。当电压为 1850 V 时,发射电流达 1320  $\mu$ A,发射电流密度达 16.5 mA/cm<sup>2</sup>。

在电压较低时 ZnO 纳米晶薄膜样品无明显发光现象。电压达到 1050 V 时样品开始发光,电压为

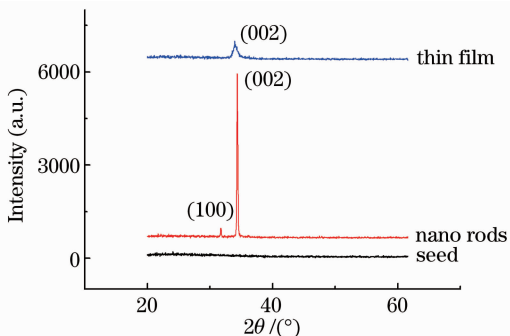


图 3 不同 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD images of different ZnO films

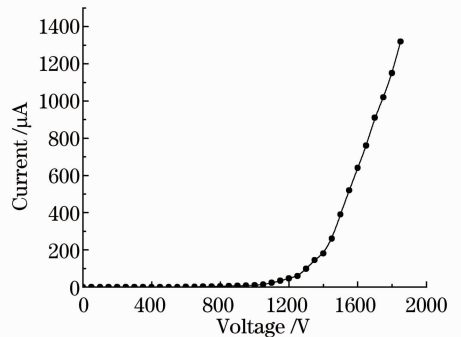


图 4 碳纳米管场发射阴极 I-V 特性曲线

Fig.4 I-V characteristic curve of carbon nanotube arrays cathode

1150 V 左右时样品发出明显而稳定的黄色光(约 550 nm)。随着电压的增加,激发电子束流密度增加,ZnO 纳米晶薄膜样品发光颜色从黄绿变为蓝紫,当电压增加到 1850 V 左右时样品发出明亮的紫色光。样品 2 在不同电压下(1150 V 和 1850 V)的电子激励发光光谱图如图 5(a)所示,图 5(b)给出了样品 1 在 1850 V 电压下的电子激励发光光谱图。由图 5(a)可见,样品 2 谱线有两个明显峰值。当电

压较低(1150 V)时,以黄绿光谱带为主;随着激发电子束流密度的增加,黄绿光谱带相对下降,紫外光谱带大幅增强;当电压达到 1850 V 时,紫外光谱带占据主导地位,样品的发光强度大幅增加,同时紫外光峰值也从 410 nm 红移到 417 nm。比较图 5(a)和图 5(b)可以得出,对于生长时间较长的 ZnO 纳米晶薄膜,纳米棒长度较长,电子激励发光光谱有所红移,光谱的起伏也更明显。

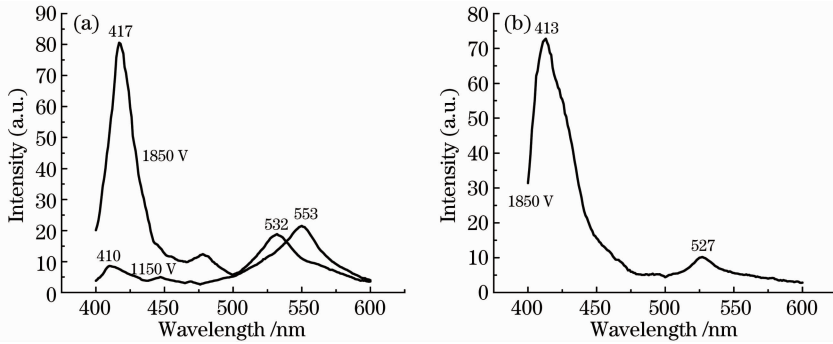


图 5 ZnO 纳米晶薄膜的场电子激励发光光谱。(a)溅射 25 s 籽晶、2 h 生长时间的 ZnO 纳米晶在不同电压下(1150 V 和 1850 V)的电子激励发光光谱图;(b)溅射 25 s 籽晶、1 h 生长时间的 ZnO 纳米晶在 1850 V 电压下的电子激励发光光谱图  
Fig. 5 Spectra of ZnO nano-crystal films under field emission electron excitation. (a) Spectrum of ZnO nano-crystal film with 25 s seed crystal sputtering and 2 h growth time under different voltages (1150 V and 1850 V); (b) spectrum of ZnO nano-crystal film with 25 s seed crystal sputtering and 1 h growth time under 1850 V

为研究场电子激励下 ZnO 纳米晶薄膜的发光机理,对未经过退火处理的 ZnO 薄膜样品 3 进行相同条件下的电子束流轰击,没有观测到光发射。这是由于样品 3 在沉积过程中没有进行加热,后期也没有进行退火处理,其结晶度远不如样品 1 和样品 2,前面的 XRD 图谱也能证明这一点。结晶度较好的 ZnO 纳米晶薄膜发光亮度高,且在电子束流密度较大时紫外峰强于黄绿峰,因此可以得出 ZnO 纳米晶薄膜的发光机理为:黄绿峰属于缺陷发光,如氧空缺或低于导带的 Zn 施主能级;紫外峰的发射来自于 ZnO 的内在激子<sup>[9]</sup>。ZnO 的高激子结合能(59 meV)是一个重要特性,这确保了在室温下激子的存在。经计算发现 390 nm 的光子的能量值恰好等于在室温下激子的能量。实验数据表明,ZnO 纳米晶薄膜样品的电子激励发光光谱的紫外峰值相对于 390 nm 有不同程度的红移,且对于生长时间越长的样品,纳米棒长度越长,红移幅度越大。事实上,本课题组在以前的研究中就发现,ZnO 纳米晶薄膜与直接用磁控溅射制备的常规 ZnO 薄膜相比,其光致发光(PL)谱的紫外峰值也有不同程度的红移。分析其原因,可能是由于水热生长使用的无水乙酸锌和六亚甲基四胺混合溶液,在反应过程中有 O-H 和 N-H 会吸附在纳米棒表面,或者在纳米

棒表面和体内形成基团,这些基团具有极性,会对发光造成影响。比较图 5(a)和(b)可知,纳米晶层越厚,缺陷越多,光谱中会出现一些杂散峰,使光谱起伏更明显,例如图 5(a)中 470 nm 左右的蓝光发射峰,应该就来源于 ZnO 中的锌空位<sup>[10]</sup>。比较图 5(a)中不同电压下样品的光谱并结合图 4 的 *I-V* 特性曲线不难发现,随着电压增加,电子束流密度大幅增加,激子密度也随之大幅增加,因而激子对应的紫外发光也迅速增加。相对而言,在相同条件下黄绿峰的发射随电流增长非常缓慢,这是由于黄绿峰来源于缺陷发光,而电子束的能量集中到了激子激发上。

由于 ZnO 纳米晶薄膜的微结构是纳米量级的六棱柱状结构,它的纳米级微小尺寸限制了电子的运动范围,使 ZnO 纳米晶薄膜中的电子和空穴空间重合增加,增加了振子强度,甚至可能出现谐振子效应,使得在高密度激发下 ZnO 纳米晶薄膜产生激光成为可能<sup>[9]</sup>。

## 5 结 论

采用磁控溅射结合水热生长两步法制备了形貌与表面分布一致性均较好的 ZnO 纳米晶薄膜样品,

并利用碳纳米管场发射阴极提供的电子束轰击研究了其场电子激励下的发光特性。结果表明: 上述 ZnO 纳米晶薄膜样品在电子束流激发下能够发光, 并且当电压较低、电子束流密度较小时发光呈黄色, 随着电压的增加、电子束流密度的大幅增大, 样品发光颜色从黄绿变为蓝紫, 发光强度也大幅增加。研究发现, 随着电子束流密度的增大, 黄绿发射峰增长缓慢而紫外发射峰增长迅速, 进而得出 ZnO 纳米晶薄膜在场电子激励下的发光机理并分析了呈现上述规律的原因。另外还发现, ZnO 纳米晶薄膜相对于常规 ZnO 薄膜的光谱有一定程度的红移, 近紫外的峰已移到紫光波段, 分析其原因可能是因为在水热生长过程中引入了极性基团。

### 参 考 文 献

- 1 Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu *et al.*. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4): 1301~1305
  - 2 W. Liu, Y. Liang, H. Xu *et al.*. Heteroepitaxial growth and spatially resolved cathodoluminescence of ZnO/MgZnO coaxial nanorod arrays [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(39): 16148~16152
  - 3 Y. C. Chang, L. J. Chen. ZnO nanoneedles with enhanced and sharp ultraviolet cathodoluminescence peak[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(3): 1268~1272
  - 4 J. W. P. Hsu, D. R. Tallant, R. L. Simpson *et al.*. Luminescent properties of solution-grown ZnO nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(25): 252103
  - 5 J. A. Nattion, F. M. Mako, C. M. Tang. Advances in cold cathode physics and technology[J]. *Proc. IEEE*, 1999, **87**(5): 865~889
  - 6 N. S. Xu, S. E. Huq. Novel cold cathode materials and applications[J]. *Mater. Sci. & Eng. R.*, 2005, **48**(2-5): 47~189
  - 7 K. C. Hui, J. An, X. Y. Zhang *et al.*. Electron beam induced light emission and charge conduction patterning in ZnO by using an AlO<sub>x</sub> layer[J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(16): 1960~1964
  - 8 Y. Zhang, R. E. Russo, S. S. Mao. Quantum efficiency of ZnO nanowire nanolasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(4): 043106
  - 9 Guo Changxin, Fu Zhuxi, Shi Chaoshu. Ultraviolet super-radiation luminescence of sputtering ZnO film under cathode-ray excitation at room temperature[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**(2): 146~148
  - 10 Song Yuzhe, Chen Hao, Liu Guohan *et al.*. Aqueous solution growth technique of ZnO nanorod array and its optical characteristic [C]. The Functional Materials Technology and Industry Summit Forum, 2009. 791~793
- 宋玉哲, 陈 昊, 刘国汉等. ZnO 纳米棒阵列的水热法制备及其光学性质 [C]. 全国功能材料科技与产业高层论坛, 2009. 791~793

栏目编辑: 韩 峰