

ZnO 薄膜紫外发光强度与探测角度的关系

王兆阳

(沈阳航空工业学院理学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘要 不同方法制备的 ZnO 薄膜紫外光发射原理主要有两种:微谐振腔发光和随机发光测试。测量了脉冲激光沉积和热氧化法制备的 ZnO 薄膜在同等条件下其紫外发射强度随样品探测角度的变化,分析了发射强度变化的趋势,证实了它们因有不同的晶体结构而具有不同的发射原理。脉冲激光沉积方法制备的 ZnO 薄膜为六角柱形蜂巢状微晶结构,其柱形边界相当于光增强反射镜,形成微谐振腔,所以其侧面发光强度较大。热氧化法制备的 ZnO 薄膜为颗粒状纳米微晶,光子在颗粒间散射,随机地构成一个个散射闭合回路,获得光增强发射,由于在任意方向均可发光,因而其发光强度随探测角度的变化相对缓慢。

关键词 薄膜; 紫外发光; 探测角度; 微谐振腔发光; 随机发光

中图分类号 TN304

OCIS 310.6845 160.2540

文献标识码 A

Relationship between UV Emission Intensity and Detection Angle of ZnO Films

Wang Zhaoyang

(School of Science, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang, Liaoning 110136, China)

Abstract There are two main principles of UV light emission of ZnO thin films fabricated by different methods: micro-resonant cavity light emission and random light emission. The variation of the intensity of light emission of ZnO thin films grown by the two methods with detection angle was studied at the same condition and the variation tendency of the intensity was also analyzed. It is proved that they have different principles because of the different crystal structures. ZnO thin films grown by pulsed laser deposition have hexangular column honey comb like structure and its column borders play the role of light amplification reflecting mirror and form micro-resonant cavity. So the lateral surface has the strongest light emission. ZnO thin films grown by thermal oxidation have granular nanomicro-crystal structure and photons are scattered through grains. Light amplified emission occurs from the randomly scattered closed paths. So its intensity of light emission varies with the detection angle slowly.

Key words thin films; UV emission; detection angle; micro-resonant cavity light emission; random light emission

1 引言

ZnO 是直接带隙宽禁带(3.37 eV)材料,具有相当高的激子束缚能(60 meV)^[1],因此在紫外发光二极管、半导体激光器的开发应用方面有很好的前景。其晶体结构为六方纤锌矿结构,适合高质量外延薄膜的定向生长,密度为 5.67 g/cm³,晶格常数 $a=0.3249$ nm, $c=0.5206$ nm。制作 ZnO 薄膜的方法很多,例如:磁控溅射、化学气相沉积(CVD)、溶胶凝胶法(sol-gel)、喷雾热解法、热氧化法、分子束外延(MBE)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、原子层外延生长法(ALE)、脉冲激光沉积(PLD)^[2]和激光分子束外延(L-MBE)等。研究各种生长方法的不同特点进行比较分析,有助于对 ZnO 薄膜的发光特性、生长机理的了解^[3,4]。我们用热氧化与脉冲激光沉积两种方法在 Si(111)上制备了 ZnO 薄膜,对两种方法制备的 ZnO 薄膜在相同条件下紫外发射强度随样品角度的变化进行测试,进而分析了它们的紫外发射原理^[5]。薄膜的紫外发光特性用 30 mW 的 325 nm He-Cd 激光器为光源在室温下进行荧光光谱测量。

收稿日期: 2009-08-02; 收到修改稿日期: 2009-10-07

基金项目: 辽宁省教育厅科研基金(20060661)和沈阳航空工业学院博士启动基金(06yb28)资助课题。

作者简介: 王兆阳(1971-),男,博士,副教授,主要从事半导体材料与器件方面的研究。E-mail: wzy@syiae.edu.cn

2 实 验

PLD方法生长的样品,生长时衬底温度为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,所采用的是 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ Si (111)衬底,生长前对衬底进行了甲苯、丙酮、乙醇的标准超声清洗,工作室用离子泵抽到背景压强为 10^{-8} Pa 。所用激光器为波长 248 nm 的KrF准分子激光器,激光能量为 2.5 J/cm^2 ,激光脉宽为 20 ns ,激光重复频率为 5 Hz 。所用靶材直径为2英寸(1英寸= 25.4 mm)、纯度为99.99%的ZnO陶瓷靶,样品放置在距离靶材 5 cm 处。靶材以 5 r/min 的速度转动,以保证靶材能被激光均匀烧蚀。为了使薄膜均匀生长,样品以 40 r/min 的速度转动,生长时间是 20 min 。

用热氧化法制备样品前,蒸发室内的背景压强用扩散泵抽到 $4\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。Si (111)衬底的清洗方法同上。先用热蒸发的方法在衬底上蒸大约 5 nm 的Au作为过渡层,然后再蒸大约 300 nm 的Zn。经大量实验,没有镀Au的衬底很难沉积Zn膜,Au作为过渡层可以显著提高Zn的成膜质量。另外在热氧化时,由于Au的活性很差,所以没有发现Au,Zn合金或者Au氧化现象,这有利于形成高纯度的ZnO薄膜。把沉积好的Zn薄膜放入氧化炉,氧化温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 1 h ^[6]。

3 探测方向与紫外发光的关系

3.1 激光强度随探测角度的变化

测量ZnO薄膜发光光谱时探测角度、样品位置和激光入射方向三者之间的关系如图1所示。通常情况下测试都是样品表面与探测方向垂直。在此基础上转动样品,使样品和探测方向之间的夹角逐渐变化,以研究两种样品侧面的发光情况。设探测方向与样品夹角为 α ,激光和样品表面的夹角为 β ,则当 α 由 90° 变为 93° 时, β 由 45° 变为 48° 。影响荧光强度的探测角度因子由 $\sin 90^{\circ}$ 变为 $\sin 93^{\circ}$,而激光垂直样品表面的分量即激光强度因子由 $\sin 45^{\circ}$ 变为 $\sin 48^{\circ}$,也就是说探测方向的变化使检测到的荧光强度变弱,但激光垂直入射分量的增加则使测试结果增强,两种因素共同决定了测试的最终结果。图2为利用两种方法制备的样品的测试结果。由图2(a)看到当 α 增加时,测试的紫外荧光强度持续增加,直到达到系统的测试最高限值。图2(b)是热氧化方法制备的ZnO薄膜样品,当 α 增加到 96° 时,测试的紫外荧光强度达到最大值,此后随着 α 的增加荧光强度开始减弱。

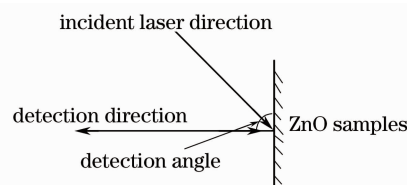


图1 ZnO薄膜的发光光谱测量中角度示意图
Fig.1 Schematic of PL spectra measurements of ZnO thin films

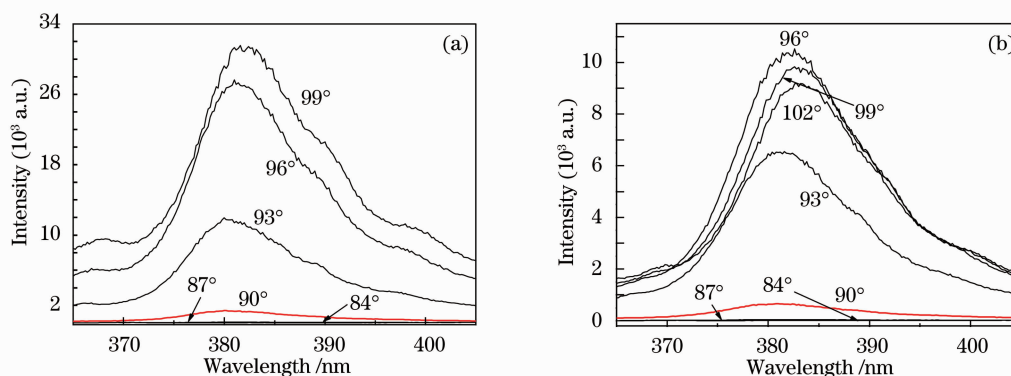


图2 探测角度对PLD(a),热氧化(b)方法制备的ZnO薄膜的紫外峰强度的影响

Fig.2 Effect of detection angle on intensity of UV peak of ZnO thin films by PLD (a) and thermal oxidation (b)

3.2 激光强度变化趋势

激光入射角度的影响对两种样品是一样的,经历某个角度之后(在本实验中是 96°),PLD方法制备的样品激光强度随探测角度的增加而增加,热氧化法制备的样品激光强度随探测角度的增加而减少。表1为两种薄膜在各个探测角度的荧光极大值,从表中再来看探测角度减小时的情形:两种样品的荧光测试强度都在

减小,这是合理的。因为探测方向因子和激光垂直入射因子都在减小。当 α 为 93° 和 96° 时,PLD方法制备的样品紫外荧光测试强度分别变为 90° 时的0.07980倍和0.02966倍;热氧化法制备的样品分别变为 90° 时的0.06829倍和0.01821倍。可以看到,在超过某个角度时,热氧化法中随着角度的减小,紫外荧光测试强度减小得更快,继续减小角度由于荧光太弱已难以探测到。综上所述,可以得到PLD方法在与样品表面垂直的方向上有比热氧化法更强的紫外光发射的结论。

表1 探测角度与紫外光强度极值

Table 1 Effect of detection angle on maximum value of UV peak

Angle /($^\circ$)	84	87	90	93	96	99	102
PLD	42	113	1416	11964	27633	31569	Beyond the range
Thermal-oxidation	12	45	659	6553	10369	9835	9189

4 两种薄膜发光机理

两种结果相比较,可知除了探测方向和激光垂直入射两种因素外,还有第3种因素影响了荧光强度的结果。对比两种样品的形貌结构图3,可以看到PLD方法制备的样品侧面是晶粒的光滑界面,而热氧化法制备的样品侧面则是随机形成的树枝状粗糙界面,它们在侧面的紫外发光情况是不同的。形貌中观测到PLD方法生长的样品中是直径 $50\sim 80$ nm垂直于衬底的六角柱状晶粒,称为六角柱形蜂巢状微晶结构,这种结构的柱形界面相当于光增强反射镜,光子在柱形界面之间来回散射,获得相干光增强发射,这样紫外发射强度在垂直于柱形界面方向上每隔 60° 出现一个最大值^[7],而我们平时的观测方向都是垂直于衬底,即沿着柱形界面方向,这实际上是薄膜中紫外发光弱的方向。而热氧化法生长的样品是长度为 $2\ \mu\text{m}$ 左右随机排列的具有树枝状细微结构的颗粒,光子是在颗粒之间散射,并随机地构成一个个散射闭合回路,以获得光增强发射,这样的紫外发射在任何方向都可以测量到。

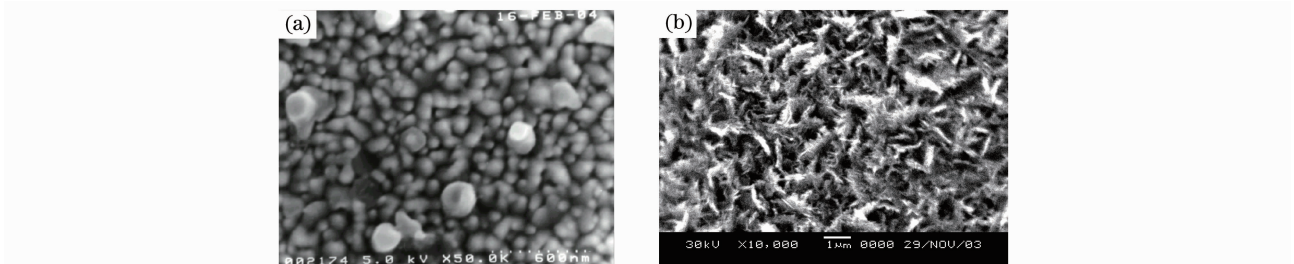


图3 ZnO薄膜的表面SEM图像。(a) PLD方法,(b) Zn膜热氧化法

Fig. 3 SEM images of ZnO thin films. (a) PLD method, (b) Zn thermal oxidation method

5 结 论

PLD方法和热氧化法制备的ZnO薄膜由于其晶体微结构的不同而具有不同的紫外光激发原理:微谐振腔发光和随机发光。在利用PLD方法制备LED和LD发光器件时,应当考虑到要利用其生长方向垂直于衬底的六角柱形晶粒的光滑侧面发光。热氧化法制备的ZnO薄膜所产生的紫外发射强度、半峰宽和紫外光与可见光的强度比非常优异,并且工艺简单,适合大量生产,也是一种制备紫外发光器件用ZnO薄膜的理想方法。

参 考 文 献

- 1 Hang Ju Ko, Yefan Chen, Soon Ku Hong *et al.*. MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN[J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **209**(4): 816~821
- 2 B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1-2): 107~110
- 3 Lu Chengzhu, Zhang Lin, Liu Chuntang. Optical properties of ZnO nanocrystals[J]. *Optoelectronic Technology*, 2004, **24**(2): 100~103

- 鲁成祝, 张琳, 刘春棠. ZnO 纳米晶的发光性质[J]. 光电子技术, 2004, **24**(2): 100~103
- 4 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 534~537
刘耀东, 赵磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. 中国激光, 2007, **34**(4): 534~537
- 5 Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.*. Effect of temperature on structure and properties of femtosecond laser deposited silicon based zinc oxide thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1282~1286
杨义发, 龙华, 杨光等. 温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2007, **34**(9): 1282~1286
- 6 Jie Zhao, Lizhong Hu, Zhaoyang Wang *et al.*. ZnO thin films on Si(111) grown by pulsed laser deposition from metallic Zn target[J]. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(2): 841~845
- 7 Xu Xiaoliang, Shi Chaoshu. Nanomicro-crystal structure ZnO and UV emission[J]. *Progress in Physics*, 2000, **20**(4): 357~368
徐小亮, 施朝淑. 纳米微晶结构 ZnO 及其紫外激光[J]. 物理学进展, 2000, **20**(4): 357~368