

纳米 ZnO 薄膜的光致发光性质*

宋国利 孙凯霞

(哈尔滨学院 物理系, 黑龙江 150086)

摘要 利用溶胶-凝胶法制备了纳米 ZnO 薄膜, 室温下测量了样品的光致发光谱(PL)、吸收谱(ABS)、X 射线衍射谱(XRD). X 射线衍射(XRD)的结果表明: 纳米 ZnO 薄膜呈多晶状态, 具有六角纤锌矿晶体结构和良好的 C 轴取向. 观察到二个荧光发射带, 中心波长分别位于 395 nm 的紫带、524 nm 的绿带和 450 nm 附近的蓝带. 证实了纳米 ZnO 薄膜绿光可见发射带来自氧空位(V_O)形成的浅施主能级和锌空位(V_{Zn})形成的浅受主能级之间的复合; 450 nm 附近的蓝带来自电子从 V_O 的浅施主能级到价带顶或锌填隙(Zn_i) 到价带顶或导带底到 V_{Zn} 的浅受主能级的复合.

关键词 纳米 ZnO 薄膜; 光致发光

中图分类号 O472.3; TN383

文献标识码 A

0 引言

1996 年 Yu 和 Tang 等人^[1]利用 L-MBE 方法制备了纳米 ZnO 薄膜, 首次在室温下观测到光泵浦紫外受激发射($\lambda = 378$ nm), 《Science》以“Will UV lasers beat the blues”为题, 给予高度评价, 称之为“一项伟大的工作”^[2], 引起了该领域里的专家们极大关注和研究热情. 之后, Cao、Cho 和 Bagnall 等人相继报道了不同方法制备的纳米 ZnO 薄膜的紫外受激发射^[3-8].

关于 ZnO 可见发射机制的讨论目前尚无定论, 原因在于“ZnO:Zn 磷光的发光机制和发光中心的起因很难理解”^[9], 有关 ZnO 可见发射机制的探讨, 目前仍然是国际上半导体材料研究的前沿热点.

ZnO 为纤锌矿六方结构的直接带 II-VI 族半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有比 ZnS (40 meV)、ZnSe (22 meV)、GaN (25 meV) 更低的激子能级, 在导带下 60 meV 处, 生长温度低, 化学稳定性高, 是一种适合于室温或更高温度下的可见和紫外发射的优良材料.

ZnO 具有优异的光电性质, 成为制备短波长激光、发光半导体器件最有价值的候选材料, 这些性质在光通信、光信息处理、激光打印、彩色显示、光电传感器、太阳能电池的透明电极等光电子领域里有着重要的应用前景.

溶胶-凝胶法(sol-gel)制备的纳米颗粒分散性好、粒径小、尺寸分布窄、颗粒形状多为球形和椭球形^[10-12]; 并且由于生长温度低、易于掺杂, 使得纳米

ZnO 薄膜更有利于在光电子领域里的应用.

本文利用溶胶-凝胶法制备了纳米 ZnO 薄膜, 室温下测量了样品的光致发光谱(Photoluminescence spectra, PL)、吸收谱(Absorption spectra, ABS)和 X 射线衍射谱(X-ray Diffraction, XRD), 研究了纳米 ZnO 薄膜的蓝绿可见发射机制.

1 实验和测量

室温下, 利用溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 薄膜. 首先制备 $Zn(CH_3COO)_2$ 和 NaOH 的甲醇溶液. 按表 1 准确称取 $Zn(CH_3COO)_2$ 和 NaOH, 分别溶解于无水甲醇中, 二者的浓度分别为 0.02 mol/L 和 0.08 mol/L. 保持一定温度, 在磁力搅拌器作用下充分溶解. 然后按比例取一定量的 $Zn(CH_3COO)_2$ 甲醇溶液和 NaOH 甲醇溶液, 将两种溶液混合、搅拌即得 ZnO 透明胶体.

表 1 反应试剂用量

反应试剂	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	NaOH	无水甲醇
用量	2.19 g	1.6 g	2 × 500 ml

利用匀胶机, 将 ZnO 胶体均匀地涂在石英衬底上, 衬底温度保持在 200℃ ~ 150℃ 范围, 多次甩涂. 经 1 h 的 120℃ 左右红外热处理, 再置于 600℃ 的 muffle 炉中, 空气气氛中退火 1 h, 然后冷却至室温, 得到无色透明或略呈白色的纳米 ZnO 薄膜, 薄膜厚度约 300 nm.

样品的光谱测量均在室温下进行. X 射线衍射谱(XRD)是用 Shimadzu-6000X 射线衍射仪测试的, 辐射源为 Cu 靶、 $K\alpha$ 线, 实验参数为 35 kV、35 mA. 样品的吸收谱(ABS)是用 Varian 紫外-可见吸收分光光度计测试的; 光致发光谱(PL)是在 Xe 灯激发下, 用 Hitachi-F-4500 荧光光谱仪测试的, 激发波长为 365 nm.

*黑龙江省教育厅科学技术研究项目(10543072)与哈尔滨市科学研究基金项目(2004AFXXJ005)资助
Tel: 0451-86655834 Email: s. gl@263.net
收稿日期: 2004-09-30

2 结果和讨论

图 1 给出了纳米 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱 (XRD). 利用 X 射线衍射谱, 由 Debye-Scherrer 公式

$$d = k\lambda / \beta \cos \theta$$

给出样品的粒径大小. 其中 $k = 0.89$, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, β 为衍射峰的半高宽 (FWHM), θ 为 Bragg 衍射角, d 为晶粒的平均粒径.

在图 1 中, 纳米 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱 (XRD) 在衍射角 $2\theta = 34.40^\circ$ 处出现了较强的 ZnO 衍射峰, 对应 (002) 晶面; 在 $2\theta = 31.91^\circ$ 、 36.30° 处观察到了较弱的 (100) 和 (101) 衍射峰. 根据 XRD 数据, 利用 Bragg 公式计算了 ZnO 的晶格常数为 $c = 0.5216 \text{ nm}$, 表明在石英衬底上制备的纳米 ZnO 薄膜呈多晶状态, 具有六角纤锌矿晶体结构和良好的 C 轴取向, ZnO 薄膜中颗粒的平均粒径约为 40 nm.

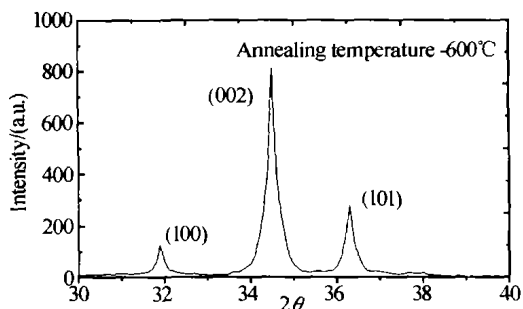


图 1 在 600°C 热处理温度下纳米 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of nanocrystalline ZnO films for annealing temperature at 600°C

图 2 给出了室温下纳米 ZnO 薄膜的吸收谱 (ABS), 样品在 380 nm (3.26 eV) 附近出现强吸收峰, 这是激子吸收, 表明制备的纳米 ZnO 薄膜质量较高.

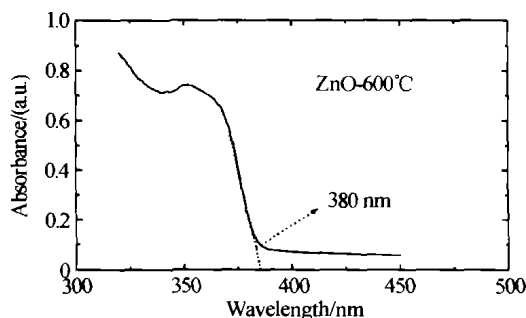


图 2 室温下纳米 ZnO 薄膜的吸收谱
Fig. 2 Absorption spectra of nanocrystalline ZnO films at room temperature

图 3 是纳米 ZnO 薄膜的室温下光致发光谱 (PL), 激发波长为 365 nm (3.39 eV). 测量发现了纳米 ZnO 薄膜的荧光发射谱存在二个荧光发射带, 分别是中心波长位于 395 nm (3.14 eV) 附近、强而窄的紫带和 524 nm (2.36 eV) 附近、弱而宽的绿带; 在 450 nm (2.75 eV) 附近也观察到了弱的蓝光发射.

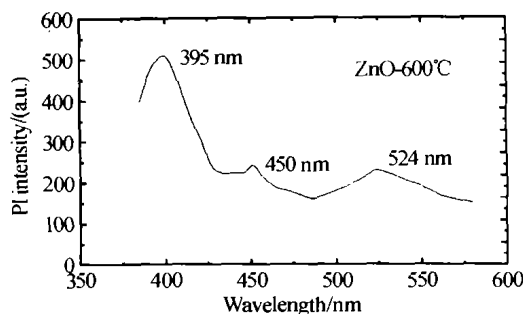


图 3 在 365 nm 激发下纳米 ZnO 薄膜的光致发光谱
Fig. 3 Photoluminescence spectra of nanocrystalline ZnO films with excitation wavelength 365 nm

对于 395 nm (3.14 eV) 附近的紫带, 光子能量略小于室温下 ZnO 的禁带宽度 (3.37 eV), 已被认为是纳米 ZnO 薄膜的激子发射^[4,13,14]. 室温下 ZnO 的激子束缚能高达 60 meV, 远大于其室温热离化能 (26 meV), 室温下可以观察到激子发光, 紫带来自于导带中的电子和价带中的空位形成的激子复合, 并且紫带的发光强度随激子浓度增加呈超线性增加^[13].

绿带来自氧空位 (V_o) 形成的施主和锌空位 (V_{zn}) 形成的受主之间的复合^[9,14-19]. 利用文献 [20] 给出的 ZnO 本征点缺陷 (V_{zn} 、 V_o 、 Zn_i 、 O_i) 的能级, 我们给出 ZnO 缺陷能级图 (图 4), 锌空位 (V_{zn}) 和氧填隙 (O_i) 分别在价带顶 0.3 eV 和 0.4 eV 处形成浅受主能级; 锌填隙 (Zn_i) 在导带底 0.5 eV 处形成浅施主能级, 氧空位 (V_o) 在导带底 1.3 eV ~ 1.6 eV 处形成深施主能级. V_o 的浅施主能级位于导带底 0.3 eV ~ 0.5 eV 处^[16].

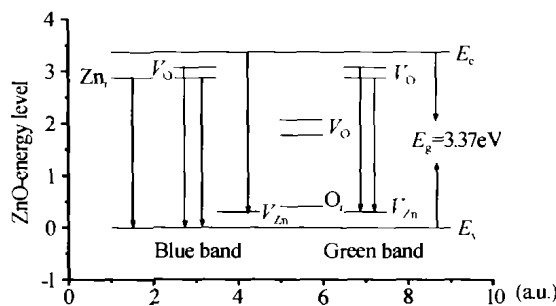


图 4 ZnO 缺陷 (V_{zn} 、 V_o 、 Zn_i 、 O_i) 能级图
Fig. 4 Energy level of ZnO (V_{zn} 、 V_o 、 Zn_i 、 O_i)

在图 4 中, 证实了 524 nm (2.36 eV) 附近的绿带来自氧空位 (V_o) 形成的浅施主能级 (导带底 0.3 eV ~ 0.5 eV) 和锌空位 (V_{zn}) 形成的浅受主能级 (价带顶 0.3 eV) 之间的复合 (2.77 eV ~ 2.57 eV).

从 V_o 和 Zn_i 的浅施主能级到价带顶的能隙宽度约为 3.07 eV ~ 2.87 eV, 导带底到 V_{zn} 的浅受主能级的带隙为 3.07 eV. 可以认为 450 nm (2.75 eV) 附近的蓝带来自电子从 V_o 的浅施主能级到价带顶或锌填隙 (Zn_i) 到价带顶或导带底到 V_{zn} 的浅受主能级的复合 (3.07 eV ~ 2.87 eV).

3 结论

利用溶胶-凝胶法在石英衬底上制备了纳米 ZnO 薄膜, 室温下测量了样品的光致发光谱(PL)、吸收谱(ABS)和 X 射线衍射谱(XRD). X 射线衍射(XRD)的结果表明: 在衍射角 $2\theta = 34.40^\circ$ 处出现了对应(002)晶面的强衍射峰, 纳米 ZnO 薄膜呈多晶状态, 具有六角纤锌矿晶体结构和良好的 C 轴取向, ZnO 薄膜中颗粒的平均粒径约为 40 nm. 样品在 380 nm(3.26eV)附近出现强吸收峰; 在 PL 谱中观察到二个荧光发射带, 中心波长分别位于 395 nm 的紫带、524 nm 的绿带和 450 nm 附近的蓝带. 证实了纳米 ZnO 薄膜绿光可见发射带来自氧空位(V_o)形成的浅施主能级和锌空位(V_{zn})形成的浅受主能级之间的复合; 450 nm 附近的蓝带来自电子从 V_o 的浅施主能级到价带顶或锌填隙(Zn_i)到价带顶或导带底到 V_{zn} 的浅受主能级的复合.

参考文献

- 1 Yu P, Tang Z K, Wong G K L, *et al.* Room temperature stimulated emission from ZnO quantum dot films. Proc 23rd Inter Conf on the Physics of Semiconductor. *World Scientific, Singapore*, 1996, **2**:1453 ~ 1456
- 2 Service R F. Will UV lasers beat the blues. *Science*, 1997, **276**(9):895 ~ 897
- 3 Tang Z K, Yu P, Wong G K L, *et al.* Room temperature ultraviolet laser emission from microstructured ZnO thin films. *Nonlinear Optics*, 1997, **18**(2-4):355-359, 360 ~ 362
- 4 Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *etal.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**(25):3270 ~ 3275
- 5 Cao H, Zhao Y G, Ong H C, *et al.* Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline film. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(25):3656 ~ 3658
- 6 Cho S, Ma J, Sun Y. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin Films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(18):2761 ~ 2763
- 7 Bagnall D M, Chen Y F. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**(17):2230 ~ 2232
- 8 杨晓东, 张景文, 邹玮, 等. 紫外光电材料 ZnO 的反应溅射制备及研究. *光子学报*, 2002, **31**(10):1216 ~ 1220
- 9 Yang X D, Zhang J W, Zou W, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(10):1216 ~ 1220
- 9 Shionoya S, Yen W M, Eds. *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press LCC, 199:255
- 10 Wong E M, Bonevich J E, Searson P C. The growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. *Phys Chem*, 1998, **B102**:7770 ~ 7775
- 11 Spanhel L, Anderson M A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation and crystal growth in concentrated ZnO Colloids. *Am Chem Soc*, 1991, **113**(8):2826 ~ 2833
- 12 宋国利, 刘慧英, 孙凯霞, 等. 纳米 ZnO 胶体可见发射机制的研究. *发光学报*, 2003, **24**(4):348 ~ 352
- 13 Song G L, Liu H Y, Sun K X, *et al.* *Chin J Lumin*, 2003, **24**(4):348 ~ 352
- 13 郭常新, 傅竹西, 施朝淑. 阴极射线激发下 ZnO 薄膜室温紫外发光的超线性增长规律. *发光学报*, 1998, **19**(3):239 ~ 241
- 14 Guo C X, Fu Z X, Shi C S. *Chin J Lumin*, 1998, **19**(3):239 ~ 241
- 14 宋国利, 梁红, 孙凯霞. 纳米晶 ZnO 可见发射机制的研究. *光子学报*, 2004, **33**(4):485 ~ 488
- 15 Song G L, Liang H, Sun K X. *Acta Photonica Sinica* 2004, **33**(4):485 ~ 488
- 15 Vanhensden K, Seager C H, Warren W L, *et al.* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(3):403 ~ 405
- 16 Lin Bixia, Fu Zhuxi, Jia Yunbao. Green luminescence centres in zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(7):943 ~ 945
- 17 Meulenkamp E A. Size dependence of the dissolution of ZnO Nanoparticles. *Phys Chem*, 1998, **B102**:7764 ~ 7769
- 18 Guo L, Yang S, Yang C, *et al.* Highly monodisperse pollymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(21):2901 ~ 2903
- 19 Vanhensden K, Warren W L, Seager C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphors. *Appl Phys*, 1996, **79**(1):7983 ~ 7990
- 20 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 及其缺陷的电子结构. *中国科学 A*, 2001, **31**(4):358 ~ 365
- Xu P S, Sun Y M, Shi C S, *et al.* *Science in Chian(A)*, 2001, **31**(4):358 ~ 365

Photoluminescence Emission Properties of Nanocrystalline ZnO Films

Song Guoli, Sun Kaixia

Department of Physics, Harbin University, Harbin 150086

Received date: 2004-09-30

Abstract Nanocrystalline ZnO films is a promising material for short-wave laser and luminescence etc, due to its wide band gap (3.37 eV) and high exciton binding energy (60 meV) at room temperature. Nanocrystalline ZnO films is prepared by using sol-gel, grow on a quartz glass substrates, Photoluminescence spectra and Absorption spectra of nanocrystalline ZnO films with excitation wavelength 365 nm are measured at room temperature. Two emission bands are observed, one being a narrow violet band its central wavelength is 395nm and the other being wide visible band its central wavelength is 524 nm, 450 nm. Crystal structure of samples are examined by X-ray diffraction (XRD) pattern, the mean grain size of nanocrystalline ZnO films are calculated by with Debye-Scherrer formula. The results indicate that nanocrystalline ZnO films has a hexagonal wurtzite structure and polycrystalline, and showed sharp diffraction peak for ZnO(002), which indicate that as-sputtered film were highly c-axis oriented. In particular the mechanism behind the visible luminescence has also been discussed in this paper. It should be said that the mechanism behind the visible luminescence is still a question of debate. In this paper the visible emission processes of nanocrystalline ZnO. The experiments prove that the luminescence emission peak located 524 nm corresponds to the transition from the shallow level of oxygen vacancy to the shallow level of zinc vacancy; and the luminescence emission peak located 450 nm corresponds to the transition from the shallow level of oxygen vacancy to valence band or the interstitial or conductor band to the shallow level of zinc vacancy.

Keywords Nanocrystalline ZnO films; Photoluminescence(PL)



Song Guoli Professor, was born in Feb, 1964, graduated from the Dept of Physics of Harbin Normal University 1986. Vice-dean of School of Science and Engineering of Harbin University, and secondly level academic leader. Presently he is engaging in research on the visible emission mechanism of nanocrystal luminescence material.