

紫外光激发下氧化锌纳米线的发光特性研究

袁艳红¹ 侯 洵² 白晋涛¹

(1 西北大学光子学与光子技术研究所、光电子技术省级重点实验室,西安 710069)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所,瞬态光学与光子技术国家重点实验室,西安 710068)

摘 要 室温条件下,用 355 nm 的激光激发氧化锌纳米线,测量了其发光光谱.观察到半宽度较小、峰值波长约 382 nm 的紫光峰和半宽度较宽、峰值波长约 507 nm 的绿光峰;两峰的发光强度随激发光功率密度的变化而变化,且均存在饱和效应,但各自的变化规律及饱和值的大小不同;紫光峰的中心波长随激发光功率密度的增加而发生了明显的红移.对两峰产生的机理、强度饱和值存在的原由、强度随激发光功率密度变化及紫光峰红移的起因进行了分析.

关键词 氧化锌纳米线;光致发光;红移;激子

中图分类号 O432 **文献标识码** A

0 引言

由于氧化锌材料特殊的光学性质以及在光电子器件方面的巨大应用潜力,其发光特性成为一个新的研究热点^[1,2]. ZnO 是一种具有纤锌矿结构的自激活直接带隙半导体材料,室温下的禁带宽度约为 3.36 eV^[3],其激子结合能约为 60 meV,室温下激子易被激发.能在可见和近紫外波段产生光辐射,是制作短波激光器的最佳材料之一,且成本低廉、容易制备.虽然对氧化锌体材料的发光特性已经进行了许多研究,并取得了可喜的研究成果,但是对纳米结构的氧化锌材料的发光特性及发光机理的研究仍无定论,还需进一步研究.本文针对用汽相传输法制备的纳米线结构的氧化锌材料,在室温条件下研究了它的光致发光特性.用波长为 355 nm 的激光激发材料,测量了光致发光谱,并进一步观察发光谱随激发光功率密度的变化关系,对谱线的强度,谱线的宽度,峰值波长的位置进行了测量.同时对发光谱产生的机理、强度饱和值存在的原由、强度随激发光功率密度变化及紫光峰红移的起因进行了分析.

1 实验方法

ZnO 纳米线是采用汽相传输法制备的.选择单晶硅片作为衬底,实验原料为 1:1 的氧化锌粉末(纯度 99.99%)和石墨粉(纯度 99%)混合粉体.试验装置为 SK2-4-12 型管式炉,其石英管内径为 50 mm.采用真空热蒸发法制备金膜催化剂,膜厚约为 5 nm.制作过程中,衬底温度为 600℃.纳米线长度约为 50 μm,直径约为 80 nm,且较为均匀.用 YAG:Nd 激光器的三倍频光激发 ZnO 纳米线材

料,激光器输出波长为 355 nm,脉宽为 4 ns,重复频率为 10 Hz,输出功率可调. ZnO 纳米线的光致发光光谱是由美国太平洋公司 2000 型光纤光谱仪测得.此外,在光路和其他条件不变的情况下,改变激光器的输出功率,观察了不同发光峰强度和位置随激发光强度变化的规律.

2 结果和讨论

在室温下,用激光激发纳米线 ZnO 材料时,该材料可以产生光致发光谱,其结果如图 1.图中激发光功率密度为 65 W/cm²,激发光波长为 355 nm.由图 1 可以看出:发射光谱有两条带状光谱,一条是半高宽较宽的绿光峰,中心波长约 507 nm,峰值强度较强;另一条谱带是中心波长约为 382 nm 的紫光峰,峰的半高宽相对绿光谱带要小得多,峰值强度相对较强.当继续增大激发光功率密度时,发射光谱随入射光功率密度的变化而变化,其结果如图 2,其中曲线 a 和曲线 b 分别对应激发功率密度为 65 W/cm² 和 1045 W/cm².对比图 2 中的曲线 a 和曲线 b 可以看出:对于紫外峰,随着激发光功率增加.峰值位置发生了红移,在本实验条件下,峰值位置由 382 nm 移到了 389 nm,红移了 7 nm,且峰值的强度也增加了,相对而言,激发功率密度由 65 W/cm² 增大到 1045 W/cm² 增大了 16 倍,而由图 2 可见,紫峰强度仅增大了 3 倍,由此可知,紫峰的强度不是随激发光功率而线性增加;对于绿峰,有图 2 可以看出:绿峰的中心位置基本没有发生红移,而且该峰的强度比紫峰的强度要小得多.当继续增大激发光功率, ZnO 纳米线的发光强度继续变化,当激发光功率密度增大至 1200 W/cm² 时,中心波长为 507 nm 左右的绿光已基本消失(图 3),紫峰的强度变得比较小,且峰的位置继续红移.

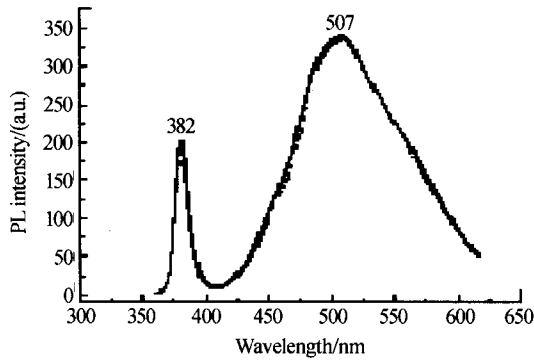


图1 ZnO 纳米线的光致发光光谱
Fig. 1 PL spectrum of ZnO nanowires

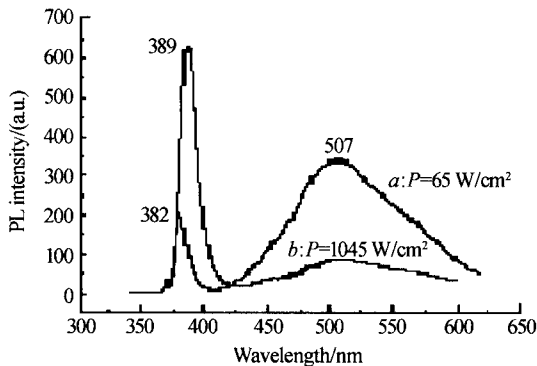


图2 不同激发功率密度的 ZnO 纳米线的光致发光光谱
Fig. 2 PL spectra measured with different excitation power density

ZnO 是一种自激活纤锌矿结构的晶体材料, 室温下的禁带宽度为 3.36 eV, 其激子结合能约 60 meV. 在 ZnO 纳米线的光致发光光谱中, 绿峰的中心位置所对应的光子能量为 2.45 eV, 远小于 ZnO 的禁带宽度(3.36 eV). 因此绿峰的产生应该与禁带中的局域态有关. 何种因素导致 ZnO 晶体的禁带中局域态的产生呢? 大量对 ZnO 荧光粉的发光研究^[4,5]表明, ZnO 中存在氧空位和锌空位, 这种晶体结构的本征缺陷在 ZnO 晶体禁带中产生了局域态, 而这些都是与局域态有关的跃迁可能导致绿光的产生, 这也就是说绿光的产生与 ZnO 晶体的本征缺陷有关. ZnO 中氧空位构成施主能级, 锌空位构成受主能级. 文献^[6]曾对不同氧流量条件下制备的氧化锌薄膜光致发光光谱进行了系统地分析, 结果表明, 在低流量氧的条件下制备的氧化锌薄膜, 其光致发光谱中存在 510 nm 左右的绿峰, 而增加制备过程中的氧流量, 绿峰消失. 这说明在低氧流量制备条件下, 氧化锌薄膜中存在氧缺陷, 绿峰的产生应与薄膜中的氧缺陷有关, 它应该来自氧缺陷的施主能级与价带之间的跃迁. 由于施主浓度是由制备条件确定的, 对于确定的材料这种能级的密度是一定的. 当施主与价带跃迁未达到饱和时, 增大激发光强度, 发射光的强度也随着增大, 继续增大激发光强度, 施主与价带跃迁达到饱和, 此后再增大激发光强度, 发射光的

强度也不会增大. 从另一方面看, 当激发光功率增大时, 材料会因等离子化而受破坏. 在材料等离子化过程中, 施主的饱和跃迁浓度在逐渐减小, 因此, 继续增大激发光强度, 因饱和跃迁浓度的减小会导致绿光的发光强度减小. 图 2 中绿光强度的减小正是这个原因所致. 如果继续增大激发光强度, 材料等离子化加剧, 当等离子化完全抑制掉施主与价带的跃迁, 则绿光的发射会完全消失, 这一现象正如图 3.

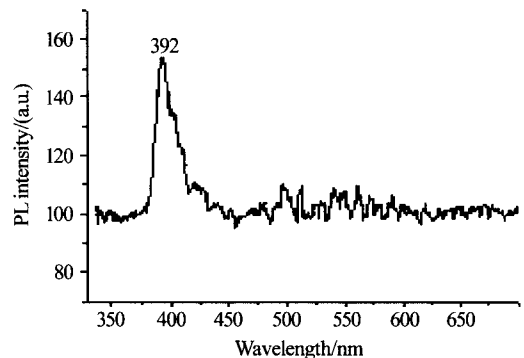


图3 激发功率密度 $P=1200 \text{ W/cm}^2$ 下的 ZnO 纳米线 PL 谱
Fig. 3 PL spectrum of ZnO nanowires

现在来分析波长位于 380~390 nm 段的紫峰. 由于该峰能量约为 3.25 eV, 小于禁带宽度 3.36 eV, 因此它不可能是电子由导带跃迁到价带而产生的带-带跃迁. 许多研究表明: ZnO 中存在激子, 激子的结合能为 60 meV, 完全可以在室温下存在, 紫峰是由 ZnO 中的自由激子复合而产生的^[7-9]. 紫光的产生过程可以这样理解: 当用激发光激发时, ZnO 材料产生自由激子, 自由激子的复合产生了紫光. 当激发光强度增大时, 使得 ZnO 中自由激子的浓度不断增加, 激子的复合几率随之增加, 因此紫峰的发光强度增加, 正如图 2 所示, 紫峰的发光强度随激发光功率的增加而增加. 激子的存在与发光体的结晶状态有关, 因此, 对于给定的晶体材料, 其激子浓度就完全确定, 只是自由激子的浓度与激发光的强度有关. 从这个角度看, 当激发光的功率增大到一定值时, 晶体中的激子全部变成自由激子, 则自由激子的浓度值达到饱和, 此时, 紫峰的发光强度达到最大. 但从另一角度看, 当激发光功率增大时, 材料会因等离子化而受到破坏, 在这种破坏过程中, 造成晶体的激子猝灭, 激子的浓度减小, 从而自由激子的饱和浓度减小, 相应的紫峰的发光强度减小, 图 3 所示紫峰的减小正是由于这种原因造成的. 可以推测, 若再增大激发光强度, 激子完全猝灭, 则紫峰将完全消失.

在半导体能带结构中, 在导带底和价带顶附近存在带尾定域态. 带尾定域态的宽度与晶体的缺陷数目有关, 当晶体缺陷越少, 带尾定域态的宽度越窄; 当缺陷越多, 带尾定域态的宽度越宽. 如上所

述,当激发光功率增大时,材料由于等离子化而使材料受到破坏,晶体的缺陷增大,因而带尾定域态的宽度增大. 由于带尾定域态增宽,使得自由激子复合时的发光能隙变窄,激子复合时发光波长红移,实验中所观察到的紫峰随激发光强度增加而红移正是这个原因所致.

3 结论

在室温条件下,研究了用汽相传输法制备的氧化锌纳米线的光致发光光谱. 在波长为 355 nm 的激光激发下,观察到了两个带状光致发光峰,分别是带宽较宽的绿光峰(峰值波长约 507 nm)和带宽较窄的紫光峰(峰值波长约 382 nm);当改变激发光入射功率密度时,发射光的发光强度随之变化,但对于不同的发光峰,其变化规律不同. 在本实验条件下,对于绿峰观察到,绿峰强度随激发光功率的增加而减小,最后到绿峰消失;而对于紫光峰,当激发光功率小于某一值时,增大激发功率,紫光峰强度增加,当激发光功率超过这一值后,增大激发光功率密度,紫光峰强度减小. 同时又发现,对于紫光峰,随着激发光功率密度的增加,峰值波长出现了红移,在本实验条件下,观察到最大红移量为 10 nm. 而对于绿光峰,基本没有观察到峰值波长随激发光功率增加的红移现象. 紫光峰的出现是由于晶体中自由激子的复合而产生的,对于结构确定的晶体,其激子浓度确定,当激发光功率较小时,自由激子的浓度随激发光功率的增大而增大,激子所产生的紫光峰强度随激发光功率的增加而增加,但是对于给定的晶体,激子的浓度存在一个最大值,所以自由激子的浓度也存在一个最大值,并且随激发光功率增大,晶体因等离子化而受损伤,其自由激子的浓度也随之减小. 因而,当激发光功率超过一定值后,其紫光峰强度随激发光强度的增加而减小. 紫光峰红移现象是由于带尾定域态的宽度随激发光功率密度的增大而加宽,最后导致激子发光能隙减小而出现红移. 绿光峰的产生是由于晶体的缺陷而产生的. 由于氧空位而产生施主能级,绿峰是施主与价带之间的跃迁而产生的. 绿峰强度随激发光功率增加而减小的原因是由于晶体在强光作用下等离子化加剧,施主能级密度减小而导致发光强度减小,若等离子化完全抑制施主与价带之间的跃迁,则绿光峰完全消失.

参考文献

- 1 Shalish I, Temkin H, Narayanamurti V, *et al.* Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys Rev B*, 2004, **69**(24): 245401~245404
- 2 Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowires nanolasers. *Science*, 2001, **292**(8): 2688~2690
- 3 王敬,熊贵光. 金属纳米线阵列的光学非线性增强因子的分析和计算. *光子学报*, 2004, **33**(2): 233~236
Wang J, Xiong G G. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2): 233~236
- 4 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): 1216~1219
Yang X D, Zhang J W, Zou W, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(10): 1216~1219
- 5 Klingshim C. The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation. *Phys Stat Sol B*, 1995, **71**(2): 547~559
- 6 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): 486~488
Song G L, Liang H, Sun K X. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4): 485~488
- 7 Vanheusden 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
- 8 Look D C, Reynolds D C. Point defect characterization of GaN and ZnO. *Materials Science and Engineering B*, 1999, **66**(1): 30~32
- 9 李伙权,宁兆元,程珊华,等. 射频自控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移. *物理学报*, 2004, **53**(3): 867~870
Li H Q, Ning Z Y, Cheng S H, *et al.* *Acta Phys Sinica*, 2004, **53**(3): 867~870
- 10 Bagnall D M, Chen Y F. Phytically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(17): 2230~2232
- 11 Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* Room temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(25): 3270~3272
- 12 Guo Changyixin, Fu Zhuxi, Shi Chaohu. Ultraviolet superradiation luminescence of sputtering ZnO film under cathode-ray excitation at room temperature. *Chin Phys Lett*, 1999, **16**(2): 146~148

Photoluminescence Properties of ZnO Nanowires Exited with Ultraviolet Light

Yuan Yanhong¹, Hou Xun², Bai Jintao¹

¹ Institute of Photonics & Photon-technology and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Xi'an 710069

² State Key Laboratory of Transient Optics & Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Xi'an 710068

Received date: 2005-01-19

Abstract Photoluminescence (PL) spectra of ZnO nanowires excited with 355nm laser pulse at room temperature were measured. The narrow violet band (peaking at 382 nm) and a broad green band (peaking at 507 nm) were observed in the PL spectrum. The intensity of luminescence depends on the excitation power density and the saturation effect of luminescence was also observed. But the variation and saturation value are different for these two luminescence peaks. It is shown in experiment that the violet peak of ZnO nanowires appear red-shift as excitation power density increases. The mechanism, which includes luminescence peaks appearance, saturation value, luminescence intensity variation, wavelength red-shift, have been analyzed.

Keywords ZnO nanowires; Photoluminescence; Red-shift; Exciton



Yuan Yanhong was born in 1966, in Xingjiang Autonomous region, China. She graduated from physics department of Shaanxi Normal University. Since 2001 she has been an associate professor. Currently she has been a Ph. Dr. candidate in optics at Institute of Photonics & Photon-Technology, and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology, Northwest University. Presently she is engaging in research on the optics property of carbon nanotubes and ZnO.