

纳米 ZnO 薄膜可见发射机制研究*

宋国利 孙凯霞

(哈尔滨学院物理系, 黑龙江哈尔滨 150086)

摘要 利用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备了纳米 ZnO 薄膜, 获得了高强的近紫外发射. 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 薄膜呈多晶态, 具有六角纤锌矿结构和良好的 C 轴取向; 发现随退火温度升高, (002) 衍射峰强度显著增强, 衍射峰的半高宽 (FWHM) 减小、纳米颗粒的粒径增大. 由吸收谱 (ABS) 给出了样品室温下带隙宽度为 3.30 eV. 在 PL 谱中观察到二个荧光发射带, 一个是中心波长位于 392 nm 附近强而尖的紫带, 另一个是 519 nm 附近弱而宽的绿带. 研究了不同退火温度样品的光致发光峰值强度的变化关系, 发现随退火温度升高, 紫带峰值强度增强、绿带峰值强度减弱, 均近似呈线性变化. 证实了纳米 ZnO 薄膜绿光发射主要来自氧空位 (V_o) 形成的浅施主能级与锌空位 (V_{zn}) 形成的浅受主能级之间的复合, 或氧空位 (V_o) 形成的深施主能级上的电子至价带顶的跃迁; 紫带来自于导带中的电子与价带中的空位形成的激子复合.

关键词 纳米 ZnO 薄膜; 溶胶-凝胶法; 可见发射

中图分类号 O472.3 **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抽运紫外受激发射 ($\lambda = 378$ nm), 《Science》以“Will UV lasers beat the blues?”为题, 给予高度评价, 称之为“A great work”^[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^[3~7].

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, 在导带下 60 meV 处, 具有比 ZnS (40 meV)、ZnSe (22 meV)、GaN (25 meV) 更低的激子能级, 生长温度低, 化学稳定性高, 是一种适合于室温或更高温下的可见和紫外发射材料.

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, 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.

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”^[8], 有关 ZnO 可见发射机制的探讨, 仍是国际上半导体发光材料研究领域里的前沿热点.

目前, 已有多种沉积和生长技术应用于 ZnO 薄膜制备, 但是利用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备 ZnO 薄膜来研究可见发射机制的报道比较少. 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备的 ZnO 薄膜均匀、对衬底附着力强、生长温度低^[9~12], 且易于控制组分的化学计量比和掺杂. 本文利用溶胶-凝胶法制备了纳米 ZnO 薄膜, 获得了高强的近紫外发射. 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), 分析了纳米 ZnO 薄膜的可见发射机制.

1 实验和测量

室温下, 利用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备纳米 ZnO 薄膜, 制备样品的试剂均为分析纯. 二水合乙酸锌 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) 作为前驱体, 乙二醇甲醚 (2-methoxyethanol) 作为溶剂, 乙醇胺 (monoethanolamine) 作为稳定剂. 60℃ 下, 在磁力搅拌器作用下充分溶解, 形成浓度为 0.8 mol/L 的无色透明溶胶, 溶胶在室温下密封陈化.

利用旋涂法, 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 1h 的 120℃ 左右红外热处理后, 再置于 muffle 炉中, 分别在 400℃、550℃、650℃ 下, 空气气氛中退火 1h, 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

*黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (10543072) 和哈尔滨市科学研究基金 (2004AFXXJ005) 资助
Tel: 0451-86655834 Email: s. gl@263.net
收稿日期: 2005-07-08

的,辐射源为Cu靶、 $K\alpha$ 线,实验参量为 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 150 W Xe 灯激发下,用 Hitachi-F-4500 荧光分光光度计测试的,激发波长为 330 nm.

2 结果和讨论

图 1 给出了纳米 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱

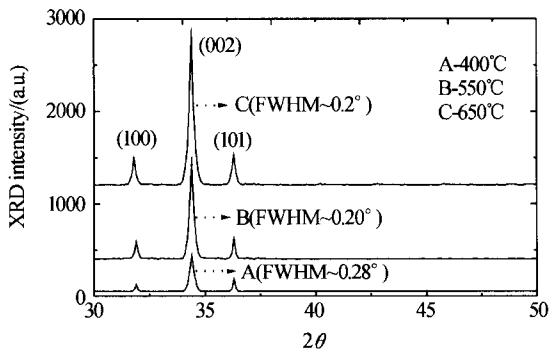


图 1 在 400°C、550°C、650°C 热处理温度下纳米 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of nanocrystalline ZnO films for annealing temperature at 400°C、550°C、650°C

(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 $k=0.89$, $\lambda=0.1541$ 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.样品 A 的(002)衍射峰的半高宽(FWHM)为 0.28° ,样品 B 和 C 的 FWHM 为 0.20° .由 Scherrer 公式计算出 ZnO 薄膜中颗粒的平均粒径分别为 29 nm (样品 A)和 40 nm (样品 B 和 C).根据 XRD 数据,利用 Bragg 公式计算了 ZnO 的晶格常量为 $c=0.5216$ nm,表明在石英衬底上制备的纳米 ZnO 薄膜呈多晶态,具有六角纤锌矿结构和良好的 C 轴取向.

图 1 中,观察到了随退火温度升高,(002)衍射峰强度显著增强,衍射峰的半高宽(FWHM)减小,纳米颗粒的粒径增大.

热处理过程在一定温度范围内是样品的再结晶过程,退火后 ZnO 晶化程度有所提高.在退火过程中,晶体内部和表面的原子通过热运动到达格点位置,有效地抑制了氧空位(V_o)和锌填隙(Zn_i)的形成,使部分晶粒间的晶界消失,生成大的晶粒.

图 2 给出了从吸收谱(ABS)得到的室温下纳米

ZnO 薄膜的光学带隙,带隙宽度为 3.31 eV,与体材料的 3.37 eV 带隙非常接近.样品在 375 nm 附近出现强吸收峰,这是带边吸收.

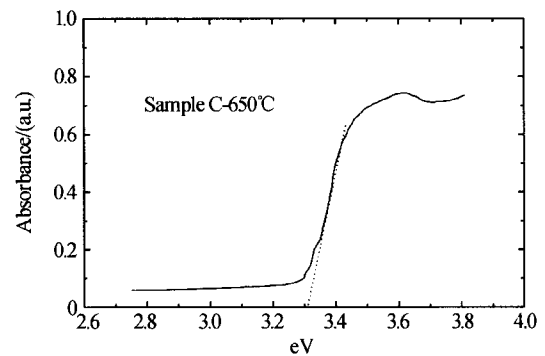


图 2 从吸收谱得到的光学带隙

Fig. 2 Optical band gap obtained from absorption spectra of nanocrystalline ZnO films

图 3 是纳米 ZnO 薄膜室温下光致发光谱(PL),激发波长为 330 nm (3.75 eV).在 PL 谱中,发现了二个荧光发射带,一个是中心波长位于 392 nm (3.16 eV) 附近强而尖的紫带,另一个是 519 nm (2.39 eV) 附近弱而宽的绿带;紫峰的半高宽(FWHM)约为 18 nm,绿峰的半高宽(FWHM)近为 100 nm.观察到随退火温度升高,紫外发射增强,绿光可见发射减弱;且紫峰和绿峰均略有红移.

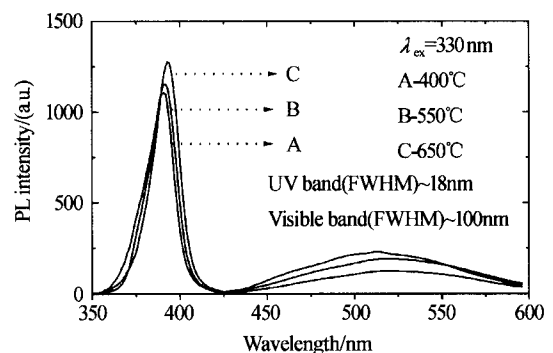


图 3 在 330 nm 激发下纳米 ZnO 薄膜的光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of nanocrystalline ZnO films with excitation wavelength 330 nm

样品在 392 nm (3.16 eV) 附近的紫带,光子能量略小于室温下 ZnO 的带宽 (3.30 eV).由于 ZnO 的激子束缚能高达 60 meV,远大于室温的热离化能 (26 meV),室温下可以观察到激子发光.因此,可以指认样品在 392 nm (3.16 eV) 附近的紫带发射来自于导带中的电子和价带中的空位形成的激子复合^[4,12~14].

纳米 ZnO 薄膜在 519 nm (2.39 eV) 附近出现了弱而宽的绿带,其半高宽(FWHM)为 100 nm.这么宽的荧光发射带,其发射机制一定也是比较复杂的.目前,对于 ZnO 薄膜绿光可见发射机制已提出了多种模型,研究者普遍认为绿光发射与氧空位(V_o)等

缺陷有关^[9,13~20]. 然而何种缺陷在 ZnO 薄膜宽的绿带发射中占据主导地位尚无定论, 仍需要进一步的探索.

ZnO 中的氧空位 (V_o) 在导带底 0.3 eV~0.5 eV 处形成浅施主能级, 在 0.8 eV~0.9 eV 处形成深施主能级, 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^[16,21].

从 ZnO 能带结构来看, 519 nm (2.39 eV) 附近的可见发射应来自氧空位 (V_o) 形成的浅施主能级 (导带底 0.3 eV~0.5 eV) 到锌空位 (V_{zn}) 形成的浅受主能级 (价带顶 0.3 eV) 之间的复合 (2.70 eV~2.50 eV), 或氧空位 (V_o) 形成的深施主能级上的电子至价带顶的跃迁 (2.40 eV~2.50 eV). 同时, 由于 ZnO 结晶过程出现锌填隙 (Zn_i) 和氧填隙 (O_i) 缺陷, 因此, 不能排除 $Zn_i \rightarrow O_i$, $Zn_i \rightarrow V_{zn}$ 的跃迁 (2.40 eV~2.50 eV), 这就形成了一个从 470 nm~565 nm 宽的荧光发射带. 图 4 给出了纳米 ZnO 薄膜的可见发射机制的示意图.

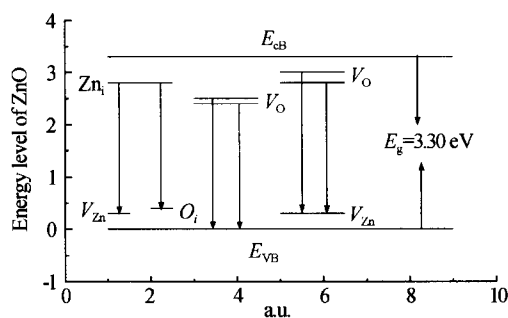


图 4 纳米 ZnO 薄膜可见发射机制

Fig. 4 PL mechanism of nanocrystalline ZnO films

图 5 给出了纳米 ZnO 薄膜光致发光的峰值强度与退火温度关系. 随样品的退火温度升高, 紫外发射增强, 绿光可见发射减弱, 均近似呈线性变化, 这种变化显然与氧空位 (V_o) 的减少有关.

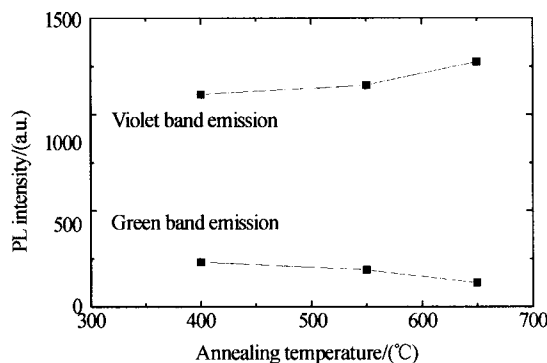


图 5 纳米 ZnO 薄膜光致发光峰值强度与退火温度关系

Fig. 5 Relationship between photoluminescence intensity of the maximum of nanocrystalline ZnO films and annealing temperature

由于退火减少了样品的氧空位 (V_o) 等缺陷, 使可见发射减弱; 同时退火后 ZnO 晶化程度提高, 有

利于激子形成, 增强了紫外带边发射.

图 5 给出的这种变化关系在一定程度上证实了 ZnO 可见发射与氧空位有关^[11,15~19], ZnO 可见发射的峰值强度随退火温度升高、氧空位减少而减弱. 这一现象在制备的 ZnO 胶体可见发射中也得到了证实^[11]. 因此, 认为 ZnO 可见发射主要来自于氧空位 (V_o) 跃迁.

纳米 ZnO 薄膜发射峰随退火温度升高而发生的红移, 红移现象与纳米颗粒的量子限域效应有关. 样品中颗粒粒径由 29 nm 增大到 40 nm, 颗粒的量子限域效应减弱, 甚至消失.

通常评价 ZnO 薄膜缺陷浓度和结晶质量是比较紫外发射与深能级发射的强度比. 图 3 给出的 PL 谱显示出利用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备的纳米 ZnO 薄膜在室温下有优良的光致发光性质, 获得了高强的近紫外发射, 紫外发射与深能级发射的强度比由 4.79、6.04, 增大到 10.29. 表明了实验样品质量较高, 这与众多文献报道的 ZnO 薄膜较弱的紫带发射和较强的绿带发射, 显示出优异的近紫外发射特点.

3 结论

利用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 在石英衬底上制备了纳米 ZnO 薄膜, 获得了高强的近紫外发射. X 射线衍射 (XRD) 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 薄膜呈多晶态, 具有六角纤锌矿结构和良好的 C 轴取向. 样品在 375 nm (3.30 eV) 附近出现强吸收峰; 在 PL 谱中观察到二个荧光发射带, 一个是中心波长位于 392 nm (3.16 eV) 附近强而尖的紫带, 另一个是 519 nm (2.39 eV) 附近弱而宽的绿带; 发现随退火温度升高, 紫外发射增强, 绿光可见发射减弱, 均近似呈线性变化, 且紫峰和绿峰均略有红移; 证实了纳米 ZnO 薄膜 519 nm (2.39 eV) 附近的绿光可见发射主要来自氧空位 (V_o) 形成的浅施主能级到锌空位 (V_{zn}) 形成的浅受主能级之间的复合 (2.70 eV~2.50 eV), 或氧空位 (V_o) 形成的深施主能级上的电子至价带顶的跃迁 (2.40 eV~2.50 eV), 形成了一个从 470 nm~565 nm 宽的荧光发射带; 紫带来自于导带中的电子与价带中的空位形成的激子复合.

参考文献

- 1 Ping Yu, 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, Ping Yu, 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, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**(25):3270~275
 - 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):3656~658
 - 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):2761~763
 - 7 Bagnall D M, Chen Y F. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**(17):2230~232
 - 8 Shionoya S, Yen W M, Eds. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press LCC, 199: 255
 - 9 Wong E M, Bonevich J E, Searson P C. The growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. *Phys Chem*, 1998, **B102**:7770~775
 - 10 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):2826~833
 - 11 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
Song G L, Liu H Y, Sun K X, *et al.* *Chin J Lumin*, 2003, **24**(4):348~352
 - 12 宁光辉, 李佳, 张昌清, 等. ZnO 粉末的直流电致发光特性研究. 光子学报, 2005, **34**(5):769~772
Ning G H, Li J, Zhang C Q, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5):769~772
 - 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
Guo C X, Fu Z Xi, 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
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 Gao L, Yang S, Yang C, *et al.* Highly monodisperse polymer-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 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
Yang X D, Zhang J W, Zou W, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(10):1216~1220
 - 21 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 China (A)*, 2001, **31**(4):358~365

Study on the Visible Emission Mechanism of Nanocrystalline ZnO Thin Films

Song Guoli, Sun Kaixia

Department of Physics, Harbin University, Harbin 150086

Received date: 2005-07-08

Abstract Nanocrystalline ZnO thin 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. The high-quality nanocrystalline ZnO thin films is prepared by using sol-gel, grow on quartz glass substrates, Photoluminescence spectra and Absorption spectra of nanocrystalline ZnO thin films with excitation wavelength 330 nm are measured at room temperature. Two emission bands are observed, one being a strong and narrow ultraviolet emission band its central wavelength is 392 nm and the other being weak and wide green visible band its central wavelength is 519 nm. Crystal structure of samples are examined by X-ray diffraction (XRD) pattern, the mean grain size of nanocrystalline ZnO thin films are calculated by with Debye-Scherrer formula. The results indicate that nanocrystalline ZnO thin 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. The grain increases with annealing temperature, Absorption spectra of ZnO thin films indicated that the band gap of the thin films was 3.30 eV. Photoluminescence spectra showed that ZnO thin films emitted strong UV Photoluminescence. The intensities of PL peaks decrease with increasing annealing temperature. 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 to debate. In this paper the visible emission processes of nanocrystalline ZnO. The experiments prove that the luminescence emission peak located 519nm corresponds to the transition from the shallow level of oxygen vacancy to the shallow level of zinc vacancy or electron transition from deep level of oxygen vacancy to valence band.

Keywords Nanocrystalline ZnO thin films; Sol-Gel; Visible emission



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 & Engineering of Harbin University, and secondly level academic leader. Presently He is engaging in research on the visible emission mechanism of Nanocrystal luminescence material.