

ZnO 微米晶的激光制备装置及发光性能研究

廖逸民¹, 闫胤洲¹, 王强^{2*}, 杨立学³, 潘永漫¹, 邢承¹, 蒋毅坚^{1, 2}

1. 北京工业大学材料与制造学部激光工程研究院, 北京 100124

2. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617

3. 北京印刷学院印刷与包装工程学院, 北京 102627

摘要 ZnO 是第三代半导体的代表之一, 可作为紫外光致发光与多共振模式激光的载体, 尤其以光学气化过饱和析出法(OVSP)制备的 ZnO 微米晶近年来在光催化、高效多彩光源、高效电致发光等方面显示出重要优势, 但其制备成本较高、生产效率低下, 阻碍了其大规模器件化的发展。针对上述问题, 基于有限元分析的结果, 设计并搭建了一套工作波长在 1 080 nm, 功率 18%(@2500W)激光加热的微米晶生长装置。以 ZnO 为原料验证了所研制装置的可行性与实用性。结果表明, 该装置制备产物与 OVSP 法制备产物在形貌、结构、发光性能上非常接近, 生产效率得到极大提高(~500%)。利用研制的生长装置, 成功制备出了具有完整六边形截面形貌的富受主型 ZnO 单晶微米棒, 其直径约为 3.8 μm , 长度达 10~20 μm 。通过拉曼光谱发现, ZnO 微米棒的拉曼峰清晰尖锐, 位于 437 cm^{-1} 处的拉曼峰对应 $E_{2\text{high}}^{\text{ph}}$ 模式, 所制备微米棒为结晶性较好的六方纤锌矿结构。通过对 ZnO 微米棒荧光光谱的分析, 发现其与 OVSP 法所制备的 ZnO 微米管具有类似的紫外双峰结构, 表明微米棒内存在大量与锌空位(V_{Zn})相关的受主缺陷。在 80~280 K 范围内, 随着温度升高, ZnO 微米棒的荧光发光峰强度出现“热猝灭-负热猝灭-热猝灭”的反常行为。研究发现, 在 166~200 K 范围内出现的负热猝灭行为与导带底以下 477 meV 处存在的中间态能级(陷阱中心)有关, 在 200~280 K 范围内出现的热猝灭现象与导带底以下 600 meV 处非辐射复合中心有关。两者的出现与所制备的 ZnO 微米棒氧空位(V_{O})缺陷相关。所研制的激光生长装置具有较高的可行性与实用性, 该制备方法为富受主型 ZnO 单晶微米棒的快速批量生长奠定了技术基础, 同时对其在光电器件领域的应用也具有重要意义。

关键词 ZnO 微米晶; 激光材料加工; 拉曼光谱; 光致发光光谱

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3000-06

引言

目前, 半导体的发展已进入了以宽禁带材料为主的第三代半导体时期。作为典型的宽禁带半导体, ZnO 在室温下的禁带宽度可达 3.37 eV, 激子激活能为 60 meV, 是实现高效激子发光、低阈值受激发射的理想材料^[1-3]。随着制备技术的发展, 人们利用不同方法合成了微观形貌丰富的 ZnO 结构, 例如: 纳米棒^[4]、微梳^[5]、微米线、微米管^[6-7]等。所涉及的制备技术包括气相传输法、水热法^[8]、微波加热法、光学气化过饱和析出法等。其中, 采用光学气化过饱和析出法(optical vapor supersaturated precipitation, OVSP)制备的 ZnO 微米棒/管在光催化、高效多彩光源、高效电致发光、紫

外探测^[9-12]等方面显示出重要优势。

然而, 基于传统光学浮区炉的 OVSP 法在制备富受主型 ZnO 微米晶时, 存在设备昂贵、实验流程复杂、反应时间长等问题, 难以实现材料的大规模批量生产。要解决这一问题, 最根本的方式是对现有浮区炉结构进行革新或者改造。近年来, 研究人员采用数值模拟的方式研究了浮区炉结构参数对晶体生长的影响^[13-14], 例如, 浮区炉熔区内流体流动和熔体/固体界面的模拟, 激光二极管数量对样品表面光强均匀性的模拟^[15], 但由于涉及到仪器制造或改装, 装配工艺繁琐, 这些研究大多停留在理论层面, 缺乏实际的实验验证。针对这些问题, 在原有 OVSP 实验方法基础上进行革新, 提出激光气化过饱和析出法(laser vapor supersaturation precipitation, LVSP), 通过有限元分析方法研究了激光器个数、功

收稿日期: 2021-08-13, 修订日期: 2022-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(11674018), 北京市教育委员会科技计划项目(KM202110017003)资助

作者简介: 廖逸民, 1994 年生, 北京工业大学材料与制造学部激光工程研究院硕士研究生 e-mail: eric_liaoym@outlook.com

* 通讯作者 e-mail: qwang@bipt.edu.cn

率对熔区温度场的影响,设计并研制出基于 LVSP 原理的微米晶生长装置,利用该装置实现了 ZnO 微米棒的快速生长。通过变温荧光光谱研究发现,所制备 ZnO 微米棒存在热猝灭和负热猝灭行为,为此探讨了可能存在的非辐射复合和陷阱中心。

1 实验部分

1.1 装置设计

在 OVSP 方法基础上,提出一种新的 LVSP 法快速生长 ZnO 微米晶,其原理是:采用激光加热方式,以激光作为能量源,在空气气氛下,基于过饱和析出的原理,实现 ZnO 微米晶的生长。根据 LVSP 法的生长原理,均匀的光学温度场是微米晶生长的关键因素,光学温度场分布主要受激光功率和的激光束数量影响。通过有限元分析的方法,分析了主要工艺参数对晶体生长的影响。

如图 1(a)和(b)所示,分别为激光功率(2 500 W)在 12%, 14%, 16%, 18%和 20%时, ZnO 原料棒表面的温度分布的模拟结果。随着激光功率增大,原料棒表面的温度随之上升。当激光功率超过 18%(@2 500 W),原料棒的部分区域开始分解,如图 1(b)所示。然而,如果激光功率过高,会导致原料棒快速分解,反应腔内 Zn 蒸气压迅速提高,过剩的 Zn 原子与 O₂ 反应,生成 ZnO 粉末遮挡激光束的传递,进而减缓反应的进行。分析认为 ZnO 微米晶的生长功率应设为 18%~20%(@2 500 W)。在 ZnO 微米晶实际生长中,过小的倾角会导致微米晶的孪生现象,应确定合适的 h 和 d 值[见图 1(a)],保证原料棒顶部受热均匀且孪晶较少。

浮区炉中热源数量直接决定所产生温度场的均匀性,是影响 ZnO 微米晶生长质量的重要因素。分别模拟了激光束数量 n 为 1~6 时,原料棒表面温度场分布图以及时间分布曲线,如图 1(c)所示。可以看出,原料棒表面温度的均匀性和升温速度随着激光束数量的增加而提高,奇数个激光束的

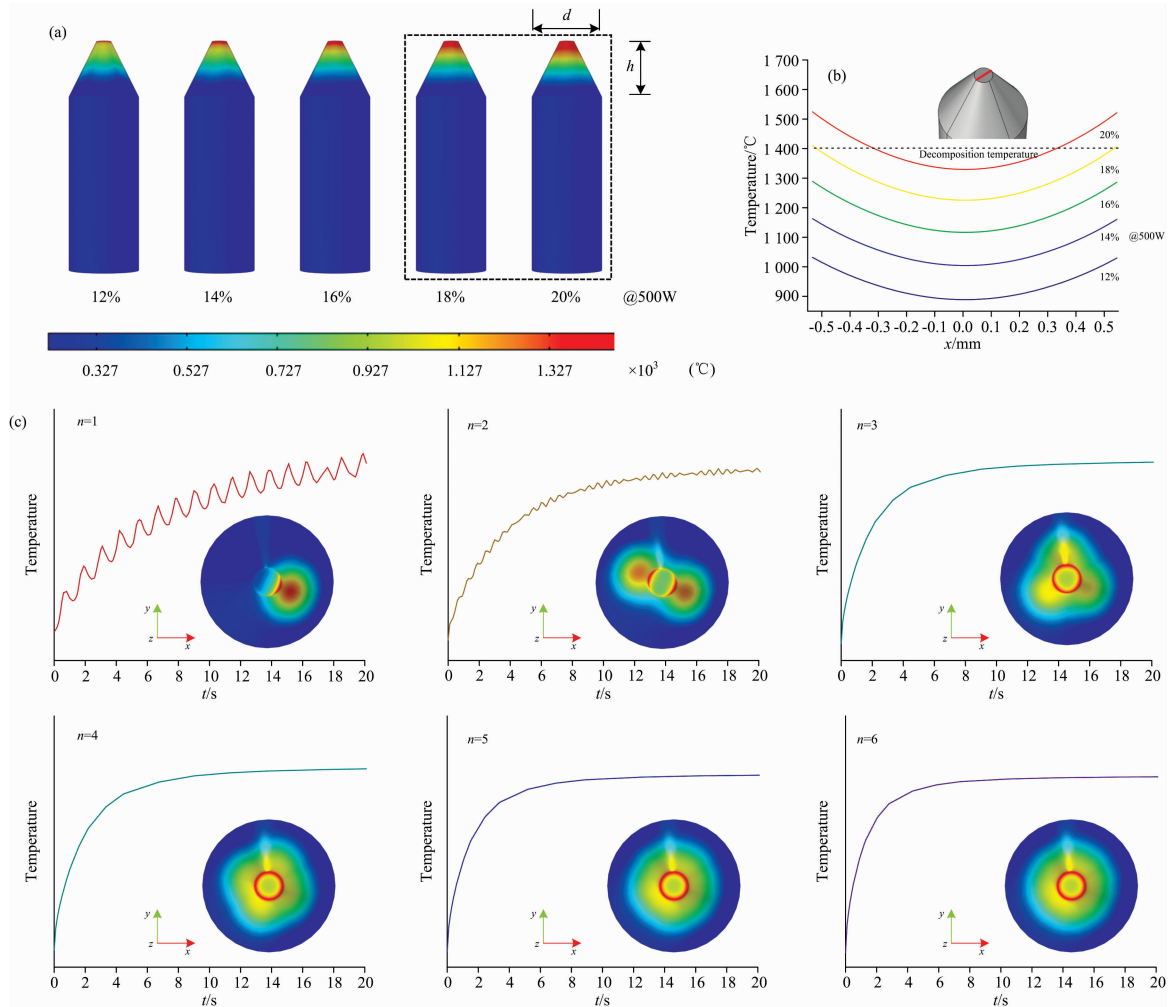


图 1 不同激光功率、激光束数量模拟结果

(a): ZnO 原料棒表面的温度场分布; (b): 锥形顶端的温度场分布曲线; (c): n 速激光加热的锥形顶端温度曲线

Fig. 1 Simulation results

(a): Contours of temperature fields; (b): Temperature distributions on the surfaces under various laser power;

(c): Temperature on the ZnO precursor heated by n lasers

温度稳定性略好于偶数个。 $n=1$ 时原料棒表面的温度波动最大, 分析认为原料棒在旋转时面对和远离激光束时温度相差较大。在实际生长中, 快速旋转的原料棒表面温度会因这种波动, 在径向形成较大的温度梯度, 从而导致熔体瞬时凝固, 不利于晶体生长。因此, 选用更多的激光光束可以有效的提高原料棒表面温度的均匀性, 提高微米晶生长质量。在 LVSP 装置设计中, 为防止激光束直接入射到正对的激光输出头内, 造成设备损伤, 我们采用了空间分布均匀的 5 个激光光源。

采用 18%~20% (2 500 W) 的激光功率、适宜的原料棒

形状, 有利于获得均匀的温度场分布, 进而促进高质量微米晶的生长, 为装置的集成工作奠定了理论基础。

1.2 方法

图 2 为所研制的激光诱导微米晶气相生长装置实物图。其中, 图 2(a) 为装置的整体实物图, 从右至左分别为: 生长系统、激光器和冷水机。装置采用了空间分布均匀的 5 个激光光源, 单个激光光源功率 500 W; 聚焦光斑直径可在 0.5~1 mm 间调节, 激光输出的角度可在 0° ~ 20° 间调节; 原料棒直径为 8 mm; 顶端高度为 6.5 mm; 原料棒旋转速率为 $0\sim 150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

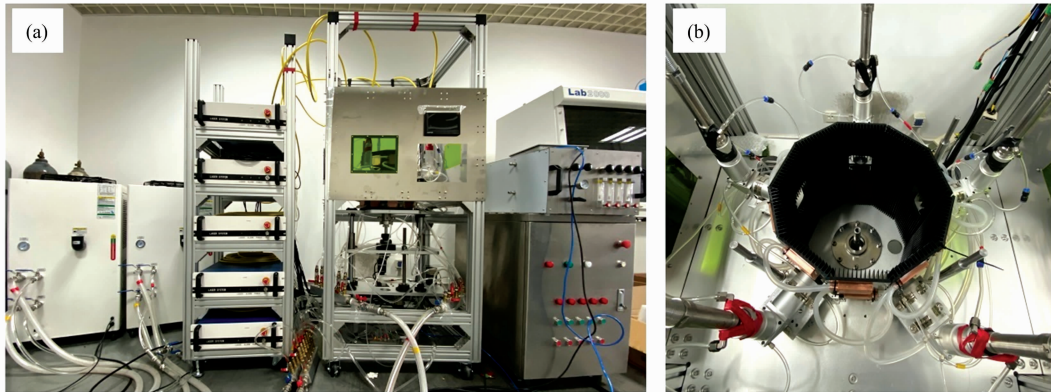


图 2 LVSP 实验装置

(a): 激光诱导微米晶气相生长装置; (b): 生长平台

Fig. 2 LVSP growth device

(a): Laser-induced vapor growth device for microcrystal; (b): Growth platform

2 结果与讨论

2.1 ZnO 单晶微米棒的微观形貌及拉曼光谱

LVSP 法制备富受主型 ZnO 单晶微米棒步骤如下: 首先, 将 ZnO(99.99%) 粉末装入到长条气球中, 制成直径 12 mm、长度 110 mm 的素坯棒; 然后, 经过等静压定型, 700°C 烧结 10 h, 制得 ZnO 原料棒; 随后, 将原料棒固定至 LVSP 装置的旋转杆夹具处, 旋转速率设为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 通入空气, 激光器总功率设为 450 W, 加热时间为 30 min, 较 OVSP 法生长效率提高了 500%。

图 3(a) 是 ZnO 单晶微米棒制备过程的观测图。从图中可以看出, 随着激光的加热, 原料棒顶端亮白色聚焦光斑处逐渐形成冠状宏观结构, 其由数百根 ZnO 微米棒状结构组成。图 3(b) 给出了 LVSP 制备的 ZnO 微米棒室温非偏振拉曼光谱, 实验测量配置如插图所示。可以看出, 拉曼峰清晰尖锐, 表明所制备 ZnO 微米棒结晶质量较高, 位于 437 cm^{-1} 处的拉曼峰对应 E_2^{high} 模式, 说明微米晶为六方纤锌矿结构, 位于 98, 377 和 410 cm^{-1} 处的拉曼峰分别对应 $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ 和 E_2^{low} 模式, 位于 331 cm^{-1} 处的拉曼峰应为二阶的 ($E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$) 拉曼模式。图 3(c) 和 (d) 为所制备 ZnO 单晶微米棒的 SEM 形貌图。从图中可以看出, ZnO 微米棒直径约为 $3.8\text{ }\mu\text{m}$, 长度达 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 端面为正六边形结构, 表面十

分光滑, 形貌完整, 不存在裂缝和断裂。

2.2 变温荧光光谱

图 4(a) 给出了 ZnO 单晶(合肥科晶材料技术有限公司)、OVSP 法制备 ZnO 单晶微米管及 LVSP 法制得的 ZnO 微米棒的室温 PL 谱。从图中可以看出, ZnO 单晶的在紫外波段只有一个 PL 发光峰, 峰位位于 377 nm, 可归属于 ZnO 的近带边发射(near-band edge, NBE); ZnO 微米管的 PL 光谱由三个发光峰组成, 除 NBE 以外, 508 nm 处的发光峰来自于 ZnO 的缺陷和杂质发光^[16], 385 nm 处则是施主-受主对复合发光峰(donor-acceptor-pair, DAP)。进一步研究发现, 基于 LVSP 法生长的 ZnO 微米棒与 ZnO 单晶微米管发光峰型类似, 同样出现了室温下 DAP 复合发光峰, 表明 LVSP 制备 ZnO 微米棒内富含浅受主缺陷。根据课题组早期对于 ZnO 缺陷的分析, 研究认为这个稳定受主态是 ZnO 中的锌空位缺陷带来的^[2, 6]。

为进一步确认富受主型 ZnO 微米棒荧光机理, 图 4(b) 为 $80\sim 280\text{ K}$ 范围内富受主型 ZnO 微米棒的变温 PL 光谱图。当测试温度为 80 K 时, 通常认为 3.377 eV 的发光峰与 ZnO 中自由激子(free-exciton, FX)复合对应, 3.249 eV 的发光峰对应 DAP 复合发光, 位于 3.329 eV 发光峰可归属为导带自由电子到受主能级间的跃迁复合发光(free-electron-to-neutral-acceptor, FA), 其中 FA 复合发光占比最高。随着测试温度升高, FA 复合发光逐渐减弱, 最终与 FX 发光混合成

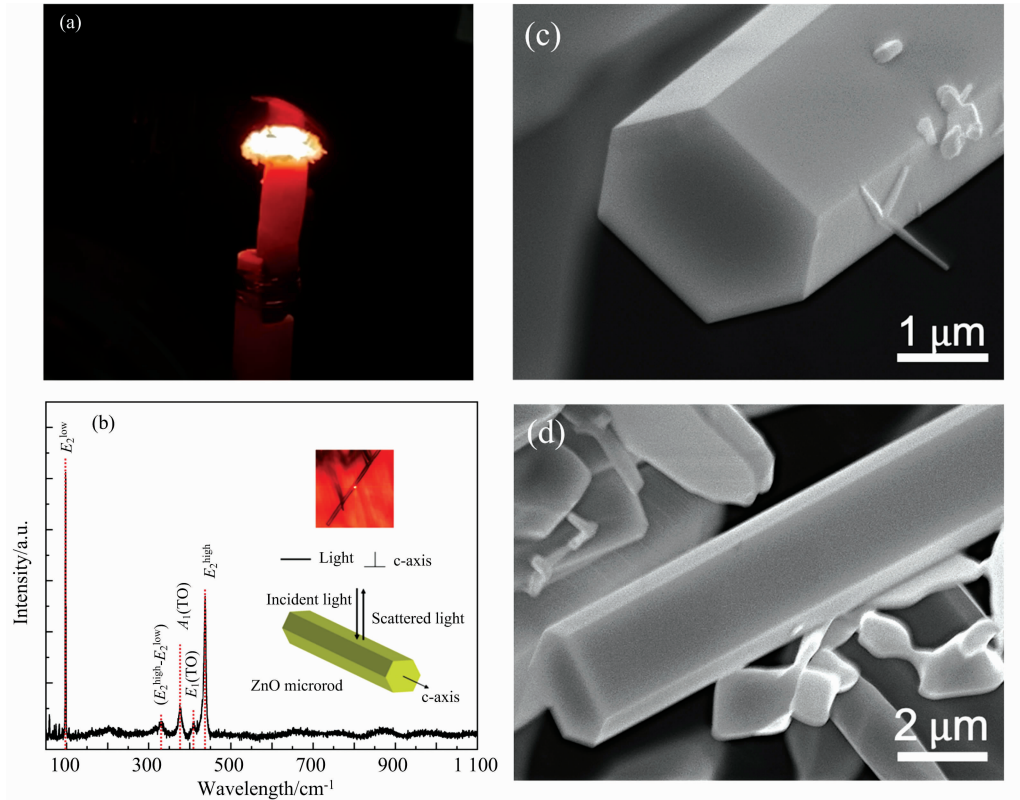


图 3 ZnO 微米棒制备过程、形貌及拉曼光谱

(a): 微米棒生长过程观测图; (b): 拉曼光谱; (c), (d): SEM 形貌图

Fig. 3 Growth process, morphology, and Raman spectrum of ZnO microrod

(a): Photograph of growth process of microcrystal; (b): Raman spectrum of ZnO microrod;

(c), (d): SEM morphology of ZnO microrods

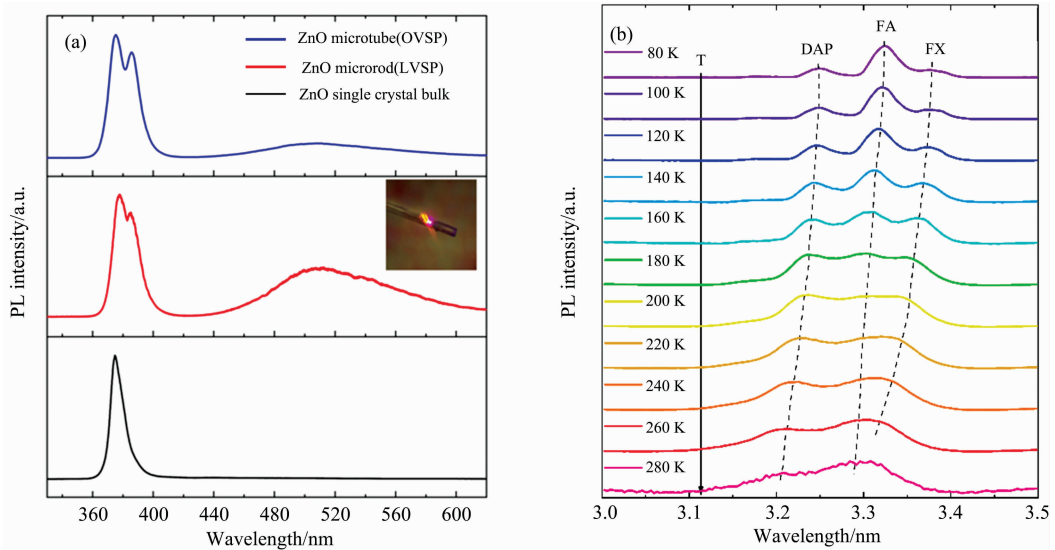


图 4 ZnO 微米棒的荧光光谱

(a): ZnO 微米棒、单晶、微米管室温 PL 光谱; (b): ZnO 微米棒随温度变化的 PL 光谱

Fig. 4 PL spectra of ZnO

(a): PL spectrum of ZnO microrod, single-crystal and microtube;

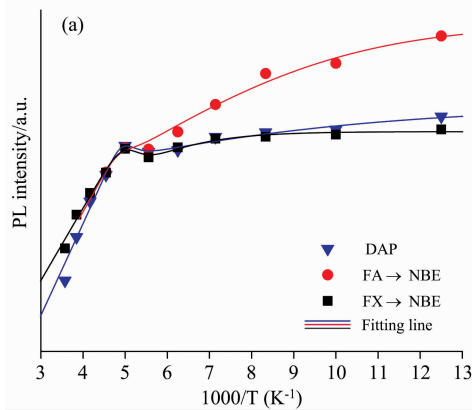
(b): PL spectra of ZnO microrods varying with temperature

为 NBE 发光峰。同时, DAP 发光峰在 80~280 K 范围内始终未猝灭, 在 280 K 时, 它红移至 3.206 eV, 强度弱于 NBE 发光峰。这一现象表明所生长的 ZnO 微米棒中存在大量受主, 并且非常稳定, 升温并不会导致其猝灭, 分析认为这些受主主要来源于 ZnO 中的本征锌空位缺陷。

图 5(a) 为 ZnO 微米棒 PL 峰强度随温度变化的拟合曲线, ZnO 微米棒的 FX, FA 和 DAP 发光峰在 166~200 K 的范围内出现了负热猝灭现象, 其他温度范围内则出现热猝灭现象, 该过程可由式(1)^[2]描述

$$I(T) = I(0) \frac{1 + \sum_{q=1}^{\infty} D_q \exp(-E'_q/k_B T)}{1 + \sum_{j=1}^m C_j \exp(-E_j/k_B T)} \quad (1)$$

式(1)中, $I(T)$ 和 $I(0)$ 分别是温度为 T 和 0 K 时的 PL 发光峰强度; C_j 和 D_q 是拟合常数; E_j 是非辐射复合过程的活化能, E'_q 是负热猝灭过程的活化能, k_B 是玻尔兹曼常数



($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。当 $\omega=1$, $m=2$ 时可获得较好的拟合结果。根据拟合结果, DAP 和 $\text{FX} \rightarrow \text{NBE}$ 发光的 E'_1 值比较接近, 分别为 427 和 400 meV, 而 $\text{FA} \rightarrow \text{NBE}$ 发光的 E'_1 值为 477 meV, 分别相差 50 和 77 meV, 与 ZnO 的激子结合能 E_b 、DAP 复合发光中的浅施主能级 (60 meV) 接近, 说明在导带底以下 477 meV 处可能存在中间态能级, 该能级上局域载流子的热激发导致了负热猝灭行为的出现。DAP 和 $\text{FX} \rightarrow \text{NBE}$ 发光的 E_1 值分别为 527 和 496 meV, 而 $\text{FA} \rightarrow \text{NBE}$ 发光的 E_1 为 600 meV, 分析认为载流子在导带底以下的 600 meV 处以 Shockley Read-Hall 形式非辐射复合。

图 5(b) 是 ZnO 微米棒 FA、FX 发光峰随温度变化的拟合曲线, 两者的能量位置 $E(T)$ 可利用 Varshni^[2] 公式拟合。根据拟合结果, 80 K 时, FA 和 FX 发光峰相差约 138 meV, 随着温度升高, FA 逐渐移向 FX, 形成一个较宽的 NBE 发光峰。

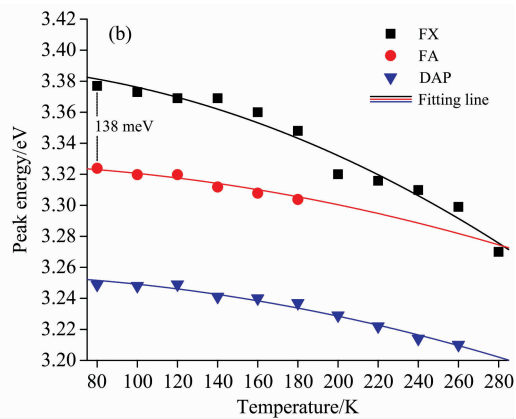


图 5 ZnO 微米棒荧光峰随温度变化关系

(a): $\text{FX} \rightarrow \text{NBE}$, $\text{FA} \rightarrow \text{NBE}$, DAP 发光峰强度随温度变化关系; (b): FX , FA 和 DAP 发光峰位随温度变化的关系

Fig. 5 Temperature-dependent PL spectra of ZnO microrod

(a): PL intensity of $\text{FX} \rightarrow \text{NBE}$, $\text{FA} \rightarrow \text{NBE}$, DAP as a fitting curve of temperature;

(b): Peak energy of FX , FA , and DAP as a fitting curve of temperature

3 结论

提出了 LVSP 方法, 基于数值模拟分析结果, 设计并搭建了一种基于 LVSP 原理的激光诱导微米晶气相生长装置, 主要包括反应腔、反应平台、激光光源、升降平台、气氛调节装置和原料棒。以 ZnO 为原料棒验证了所研制 LVSP 装置的可行性与实用性。结果表明, 激光诱导微米晶气相生长装置制备产物与 OVSP 法制备产物的形貌、结构、发光性能非

常接近, 生产效率得到极大提高。相较于传统 OVSP 生长装置, 所研制的 LVSP 生长装置的生长效率提高约 500%。该装置生长的 ZnO 微米棒形貌完整, 直径约 $3.8 \mu\text{m}$, 长度达 $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 为沿 c 轴取向生长六方纤锌矿结构, 结晶质量好且 PL 发光强度出现了反常负热猝灭现象。本研究基于 LVSP 原理所研制的激光诱导微米晶气相生长装置为富受主型 ZnO 微纳结构快速批量制备奠定了技术基础, 为高温稳定性半导体氧化物发光器件研发提供了思路。

References

- [1] LIU Zi, ZHANG Heng, WU Hao, et al (刘姿, 张恒, 吴昊, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2019, 68(10): 107301.
- [2] WANG Qiang, YANG Li-xue, LIU Bei-yun, et al (王强, 杨立学, 刘北云, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2020, 69(19): 197701.
- [3] TANG Yang (汤洋). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2020, 41(5): 571.
- [4] Wu Z, Yu H, Shi S W, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(24): 14776.

- [5] Dong H, Liu Y, Sun S, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 19273.
- [6] Wang Q, Yan Y Z, Qin F F, et al. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(e442): 1.
- [7] Xing C, Liu W, Wang Q, et al. *Science*, 2020, 23(6): 101210.
- [8] WANG Shi-xia, HU Tian-yi, YANG Meng(王世霞, 胡天意, 杨 梦). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2021, 41(2): 484.
- [9] Yang J, Wang X, Xia R, et al. *Materials Letters*, 2016, 182(1): 10.
- [10] Wang Q, Zou A, Yang L, et al. *Journal of Alloys & Compounds*, 2021, 887: 161429.
- [11] You D, Xu C, Zhang W, et al. *Nano Energy*, 2019, 62: 310.
- [12] Zhu L, Li Y Q, Zeng W. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 281.
- [13] LIN Guang-wei, WANG Shan, ZHANG Xi-ya, et al(林光伟, 王 珊, 张西亚, 等). *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*, 2021, 50(8): 1541.
- [14] Ito T, Ushiyama T, Yanagisawa Y, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 363: 264.
- [15] Nada H, Miura H, Kawano J, et al. *Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials*, 2016, 62(2): 404.
- [16] Xu J, He Q B, Shen H, et al. *Crystal Research & Technology*, 2011, 40(11): 1107.

Laser-Induced Growth Device and Optical Properties of ZnO Microcrystals

LIAO Yi-min¹, YAN Yin-zhou¹, WANG Qiang^{2*}, YANG Li-xue³, PAN Yong-man¹, XING Cheng¹, JIANG Yi-jian^{1,2}

1. Faculty of Materials and Manufacturing, Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

2. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

3. School of Printing and Packing Engineer, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102627, China

Abstract ZnO is third-generation semiconductors which can be used as the carrier of ultraviolet photoluminescence and multi-resonance mode laser. In recent years, ZnO microcrystals prepared by optical vapor supersaturation precipitation (OVSP) have shown important advantages in photocatalysis, efficient multi-color light source and efficient electroluminescence. However, the high preparation cost and low production efficiency hinder the development of the large-scale device. In this work, we designed and built a set of growth devices with a working wavelength of 1 080 nm and a power of 18% (@2 500 W) laser heating. The height of the raw material rod was 6.5 mm, and the diameter was 8 mm. The results show that the morphology, structure, and luminescence properties of the products prepared by this device are very close to those prepared by the OVSP method, and the production efficiency is greatly improved (~500 %). The growth device successfully prepared acceptor-rich ZnO single crystal micro rods with complete hexagonal cross-section morphology. The diameter and length of ZnO micro rods are about 3.8 and 10~20 μm , respectively. Raman spectra show that the Raman peaks of ZnO micro rods are sharp, and the Raman mode at 437 cm^{-1} indicates that the ZnO micro rods are hexagonal wurtzite structures with good crystallinity. By analysing the PL spectra of ZnO micro rods, it was found that the ZnO microtubes prepared by the OVSP method had a similar ultraviolet bimodal structure, indicating that there exists an abundant zinc-vacancies acceptor. In the 80~280 K range, with the increase of temperature, the fluorescence intensity of ZnO microrods appears “thermal quenching-negative thermal quenching-thermal quenching” behavior. The negative thermal quenching behavior in the range of 166~200 K is related to the intermediate state energy level (trap center) at 477 meV below the conduction band bottom, and the thermal quenching phenomenon in the range of 200~280 K is related to the non-radiative recombination center at 600 meV below the conduction band bottom. The appearance of both is related to the prepared ZnO microrod oxygen vacancy (V_{O}) defect. The laser growth device developed in this paper has high feasibility and practicability. This preparation method lays a technical foundation for the rapid batch growth of ZnO single crystal micro rods with rich acceptors and is also of great significance for its application in optoelectronic devices.

Keywords ZnO microcrystal; Laser material processing; Raman spectrum; PL spectrum

* Corresponding author

(Received Aug. 13, 2021; accepted Jan. 24, 2022)