

ZnSe/SiO₂ 复合薄膜光学常数与荧光光谱的研究*

姜海青[†] 姚 熹 车 俊 汪敏强

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2005 年 10 月 21 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶工艺与原位生长技术, 制备了 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜. X 射线衍射分析表明薄膜中 ZnSe 晶体呈立方闪锌矿结构. X 射线荧光分析结果显示薄膜中 Zn 与 Se 摩尔比为 1:1.01—1:1.19. 利用场发射扫描电子显微镜观察了复合薄膜的表面形貌, 结果表明复合薄膜表面既存在尺寸约为 400 nm 的 ZnSe 晶粒, 也存在尺寸小于 100 nm 的 ZnSe 晶粒. 利用椭偏仪测量了薄膜椭偏角 Ψ , Δ 与波长 λ 的关系, 采用 Maxwell-Garnett 有效介质理论对薄膜的光学常数、厚度、气孔率、ZnSe 的浓度进行了数据拟合. 利用荧光光谱分析了薄膜的光致发光, 结果表明在波长为 395 nm 的激发光下, 487 nm 的发射峰对应着闪锌矿型 ZnSe 的带边发射, 同时也观测到薄膜中 ZnSe 晶体增强的自由激子发射及伴随着 ZnSe 晶体缺陷而产生的辐射发光.

关键词: ZnSe/SiO₂ 复合薄膜, 光学性质, 椭偏光度法, 荧光光谱

PACC: 8115, 7865K, 7855E

1. 引 言

近年来, 随着光电子技术的发展, 器件小型化和薄膜化已经成为新的发展趋势, 纳米材料以及纳米晶复合材料由于在光电子领域所具有的应用价值受到科学界的广泛重视. 纳米晶复合薄膜材料, 特别是 CdSe, CdS, CdTe, ZnS, GaSb 等 II-VI 及 III-V 族半导体复合薄膜材料已经引起了越来越多的关注^[1-6]. 与体材料相比, 半导体纳米复合材料可以提供高密度的光发射中心^[7], 在光电子领域具有很强的应用价值.

ZnSe 作为一种性能优良的宽禁带 II-VI 族半导体材料, 被广泛用作激光材料、红外光学材料、太阳能材料并被用于传感器. 但是, 对 ZnSe/SiO₂ 复合材料, 特别是对复合薄膜的研究工作开展不多. Yin 等^[8]采用脉冲激光闪蒸法制备了 ZnSe/SiO₂ 薄膜. Li 和 Nogami^[9]采用溶胶-凝胶法, 以 H₂ 为还原介质, 在玻璃基体上制备了 ZnSe/SiO₂-B₂O₃ 复合薄膜, 并研究了薄膜的吸收光谱和激发光谱. Hayashi 等^[10]采用射频溅射方法制备了 ZnSe 微晶掺杂的 SiO₂ 薄膜.

本文采用溶胶-凝胶工艺与原位生长技术, 以 CO 为还原介质, 在 SiO₂/Si(100) 基底上制备了

ZnSe/SiO₂ 复合薄膜, 该工艺可以克服采用 H₂ 为还原介质时 Se 与 H₂ 反应, 造成 Se 元素大量流失的问题.

2. 实 验

实验采用碱催化工艺制备正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate, 简称为 TEOS) 溶胶体系^[11]. 首先将 TEOS, H₂O, NH₃·H₂O 以摩尔比 1:75:5 的比例混合, 搅拌均匀后将该溶胶体系在 70 °C 加热浓缩至原体积的 35% 左右, 加入适当比例的 H₂SeO₄ 以及 Zr(Ac)₂·2H₂O, 完全溶解后逐滴加入冰醋酸, 将 pH 值调整至 2.5 后加入 5.5wt% 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, 简称为 PVA) 水溶液, 搅拌均匀后得到浓度约为 0.85 mol/dm³ 的 TEOS 溶胶, 最后使用慢速滤纸过滤. 当溶胶体系的 pH 为 2.5 时, PVA 与 SiO₂ 溶胶颗粒之间由于形成较强的氢键, 会减慢溶胶颗粒的缩聚速度, 限制凝胶颗粒的生长, 起到稳定溶胶体系的作用, 同时 PVA 的加入量也是制备较高光学品质、无裂纹、多孔 SiO₂ 薄膜的关键因素.

实验采用旋涂法制备 ZnSeO₄/SiO₂ 湿化学复合薄膜, 匀胶机转速为 3000 r/min. 将得到的湿化学薄

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2002CB613305)和教育部中国-以色列国际合作研究计划资助的课题.

[†] E-mail: jianghaiqing@vip.sina.com

膜在室温保存 60 min, 转入马弗炉中在 450 °C 进行热处理, 以完全去除薄膜中的有机物成分. 热处理结束后可以进行第二次甩膜, 重复该过程至所需要的厚度. 最后在 500 °C 的 CO 气氛下对薄膜进行热处理, 得到 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜. 具体反应由下列反应方程式描述:



利用日本 Rigaku 公司产 D/MAX-2400 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (CuK α) 分析了复合薄膜中晶体的相结构. 利用德国 Bruker 公司产 S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱 (XRF) 仪对复合薄膜中 Zn 与 Se 摩尔比进行了分析. 利用日本 JEOL 公司产 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对复合薄膜的表面形貌进行了观测. 利用美国 WOOLAM 公司产 M-2000UI 型椭偏 (SE) 仪测量了复合薄膜的椭偏角 Ψ , Δ 与波长 λ 的关系. 利用 Maxwell-Garnett 有效介质理论对复合薄膜的光学常数、厚度、气孔率以及 ZnSe 的含量进行计算拟合. 同时, 也利用美国 Veeco 公司产 Dektak³ ST 型表面轮廓仪对复合薄膜的厚度进行了对比分析. 利用英国 Edinburgh Instruments 公司产 FLS 920 型荧光光谱仪对 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的光致发光 (PL) 性能进行了表征.

3. 结果及讨论

3.1. XRD 分析

图 1 为 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 XRD 谱. XRD 分析结果表明, 样品中出现立方闪锌矿型 ZnSe 晶体的衍射峰, 衍射峰强度随着样品的热处理时间的增加而加强.

3.2. SEM 分析

图 2 为在 CO 气氛下 500 °C 热处理 20 min 的 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜样品的 SEM 照片, 10% 及 25% 分别表示热处理前 Zn (或 Se) 与 Si 的摩尔比为 10% 和 25%. 从图 2 可以看出 10% 及 25% 样品表面分布着晶粒尺寸约在 400 nm 左右的 ZnSe 球形晶粒, 晶粒尺寸均匀. 10% 样品的 ZnSe 晶粒尺寸与 25% 样品的基本一致, 但是晶粒数量明显少于 25% 样品, 表明随着原始掺杂浓度的提高, ZnSe/SiO₂ 复合薄膜中 ZnSe 晶粒的含量增加.

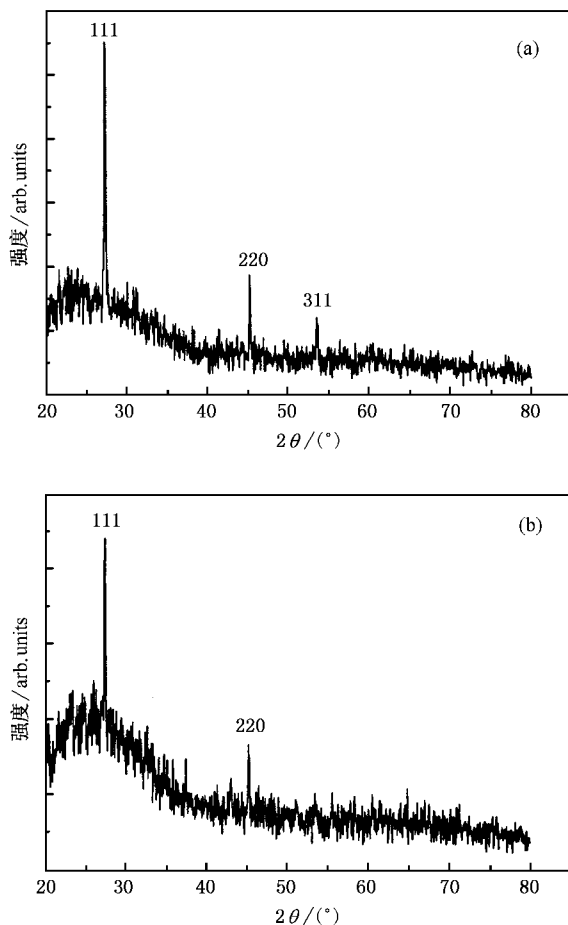


图 1 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 XRD 谱 (a) 在 CO 气氛下 500 °C 热处理 20 min 的样品 (b) 在 CO 气氛下 500 °C 热处理 15 min 的样品

从图 3 可以看出, 复合薄膜中也存在一定数量尺寸小于 100 nm 的晶粒. 由此可知, 所制备的复合薄膜中 ZnSe 的晶粒存在一定的尺寸分布, 既有尺寸为 400 nm 左右的大晶粒, 也有尺寸小于 100 nm 的纳米晶颗粒.

3.3. XRF 分析

利用 XRF 对 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 Se 与 Zn 的摩尔比进行了分析 (表 1). 样品 1—样品 5 在热处理前 Zn 与 Se 摩尔比均固定为 1:1. 从表 1 可以看出, 在 500 °C, CO 气氛下热处理 20 min 后, 样品 3、样品 4、样品 5 中 Zn 与 Se 的摩尔比为 1:1.01—1:1.19, 略小于 ZnSe 的化学计量比, 而样品 1、样品 2 中 Zn 与 Se 的摩尔比为 1:1.53, 1:1.40, 这种偏差是由于工艺过程中控制误差造成的. 可见经过还原气氛热处理后, 样品中 Zn 元素挥发大于 Se 元素的挥发, 这主要是由于在还原气氛中, Zn²⁺ 容易被还原成为 Zn 单

质,从薄膜样品中以气态 Zn 原子的形式脱离,从而

造成薄膜中 Zn 与 Se 摩尔比小于 1.

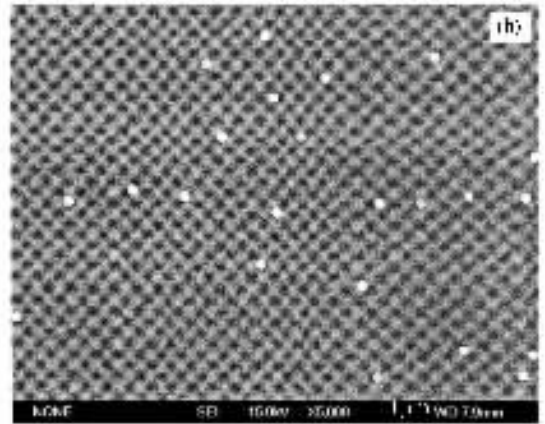
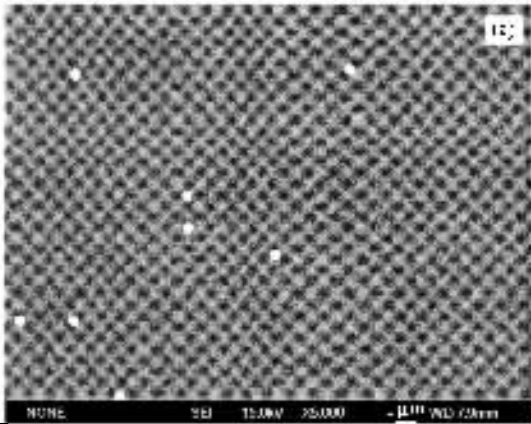


图 2 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 SEM 照片 (a)10% 的样品 (b)25% 的样品

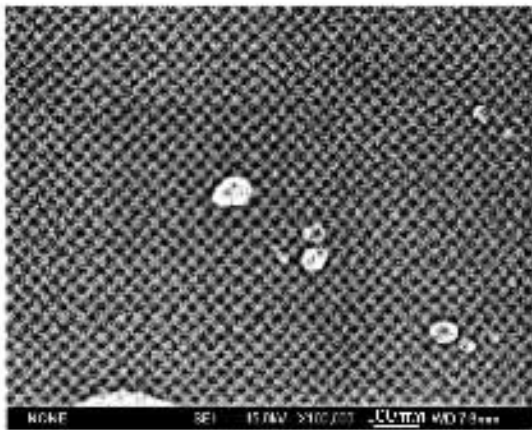


图 3 25% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 SEM 照片

表 1 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜样品中的 Se 与 Zn 之比

样品编号	热处理前 Zn:Si/mol%	热处理后 Zn:Se (重量比)	热处理后 Zn:Se (摩尔比)
1	10	35.2:64.8	0.538:0.821
2	15	37.2:62.8	0.569:0.795
3	20	45.2:54.8	0.688:0.694
4	25	40.9:59.1	0.626:0.748
5	30	41.5:58.5	0.636:0.741

3.4. ZnSe/SiO₂ 复合薄膜厚度和光学常数的测量

采用椭偏光度法测量 ZnSe/SiO₂ 薄膜的 Ψ - λ Δ - λ 的关系,然后利用 Maxwell-Garnett^[12,13]有效介质理论对薄膜的椭偏光谱进行数据拟合.在该模型中,认为复合薄膜中 ZnSe 颗粒均匀分布在连续 SiO₂ 薄膜中,同时也考虑了气孔率对于薄膜折射率和消光系数的影响,利用计算机对该模型进行拟合后可以得到复合薄膜的折射率、厚度、气孔率及 ZnSe 含量.

Maxwell-Garnett 方程描述如下:在介电常数为 ϵ_h 的半无限大介质基体中,随机镶嵌着介电常数为 ϵ_1 的球形半导体微粒,当半导体微粒的体积分数 f_1 较小时,微粒间的距离较大因而其相互作用可以忽略不计,同时存在体积分数为 f_2 的孔洞(认为孔洞中的物质为空气),介电常数为 ϵ_2 .并假设半导体颗粒与体材料的光学性质相同,而且在光斑的尺寸范围内薄膜表面均匀一致.在这种情况下,可导出描述三相复合体系的有效复介电常数 ϵ_{eff} 与组分材料相应参数之间的 Maxwell-Garnett 关系,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h}. \quad (3)$$

(3) 式可改写为

$$\epsilon_{eff} = \left\{ \frac{(2f_1 f_2 + 1)\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_h + (4f_1 - 2f_2 + 2)\epsilon_1 \epsilon_h^2 + (4f_2 - 2f_1 + 2)\epsilon_2 \epsilon_h^2 + (4 - 4f_1 - 4f_2)\epsilon_h^3}{(f_1 f_2 - 1)\epsilon_1 \epsilon_2 + (2f_1 - f_2 - 2)\epsilon_1 \epsilon_h + (2f_2 - f_1 - 2)\epsilon_2 \epsilon_h - (2f_1 + 2f_2 + 4)\epsilon_h^2} \right\} = \epsilon'_{eff} + i\epsilon''_{eff}. \quad (4)$$

在光频范围,复合体系的光学复折射率 N 与有

效复介电常数 ϵ_{eff} 之间的关系为

$$N = n + ik = \sqrt{\epsilon'_{\text{eff}} + i\epsilon''_{\text{eff}}}, \quad (5)$$

式中, n 和 k 分别为复合体系的光学折射率和消光系数, ϵ'_{eff} 和 ϵ''_{eff} 分别为体系复介电常数的实部和虚部. 由(5)式可解出

$$n = \left\{ \frac{1}{2} \left[\sqrt{\epsilon'_{\text{eff}}{}^2 + i\epsilon''_{\text{eff}}{}^2} + \epsilon'_{\text{eff}} \right] \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} \left[\sqrt{\epsilon'_{\text{eff}}{}^2 + i\epsilon''_{\text{eff}}{}^2} - \epsilon'_{\text{eff}} \right] \right\}^{1/2}. \quad (7)$$

通过 Maxwell-Garnett 公式计算 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜在光频范围内的折射率和消光系数与波长的关系. 在与测量值比较后调整半导体颗粒的 f_1 及薄膜气孔率 f_2 , 利用计算所得的 n 和 k 值拟合 Ψ - λ , Δ - λ 关系, 具体描述如下^[13]:

复合薄膜的复反射比为 $\rho = R_p/R_s$, 其中 R_p 和 R_s 分别为平行于和垂直于入射面的偏振光的总反射系数, 并有

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}}, \quad (8)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}},$$

式中, r_{01p} , r_{12p} , r_{01s} , r_{12s} 分别为平行和垂直偏振光在 01(空气与膜)和 12(膜与衬底)分界面的菲涅耳反射系数, β 为相邻两束光的相位差. 复反射比与椭偏参量 Ψ , Δ 相联系,

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}}{r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}} = f(n_1, n_2, n, \phi, d, \lambda, k), \quad (9)$$

式中, n_1 , n_2 , n 分别为空气、基底、薄膜的折射率, ϕ 为入射光的入射角, d 为薄膜的厚度, λ 为入射光的波长, k 为薄膜的消光系数. 在实验中固定椭偏仪的入射光角度为 75° , 改变入射光波长, 通过调整薄膜 n , d , k 可以拟合得到 Ψ - λ , Δ - λ 的关系.

图 4 为单层纯 SiO₂ 薄膜和 10% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜 Ψ - λ , Δ - λ 的拟合结果和实测结果.

表 2 为经椭偏光谱拟合得到的单层 ZnSe/SiO₂ 薄膜的厚度、气孔率、ZnSe 的相对含量以及采用表面轮廓仪测量的厚度结果. 从表 2 可以看出, 随着样品中 ZnSe 的含量增加, 薄膜厚度相应增加, 其原因主要是由于原始掺杂含量的增加, 改变了连续相和分散

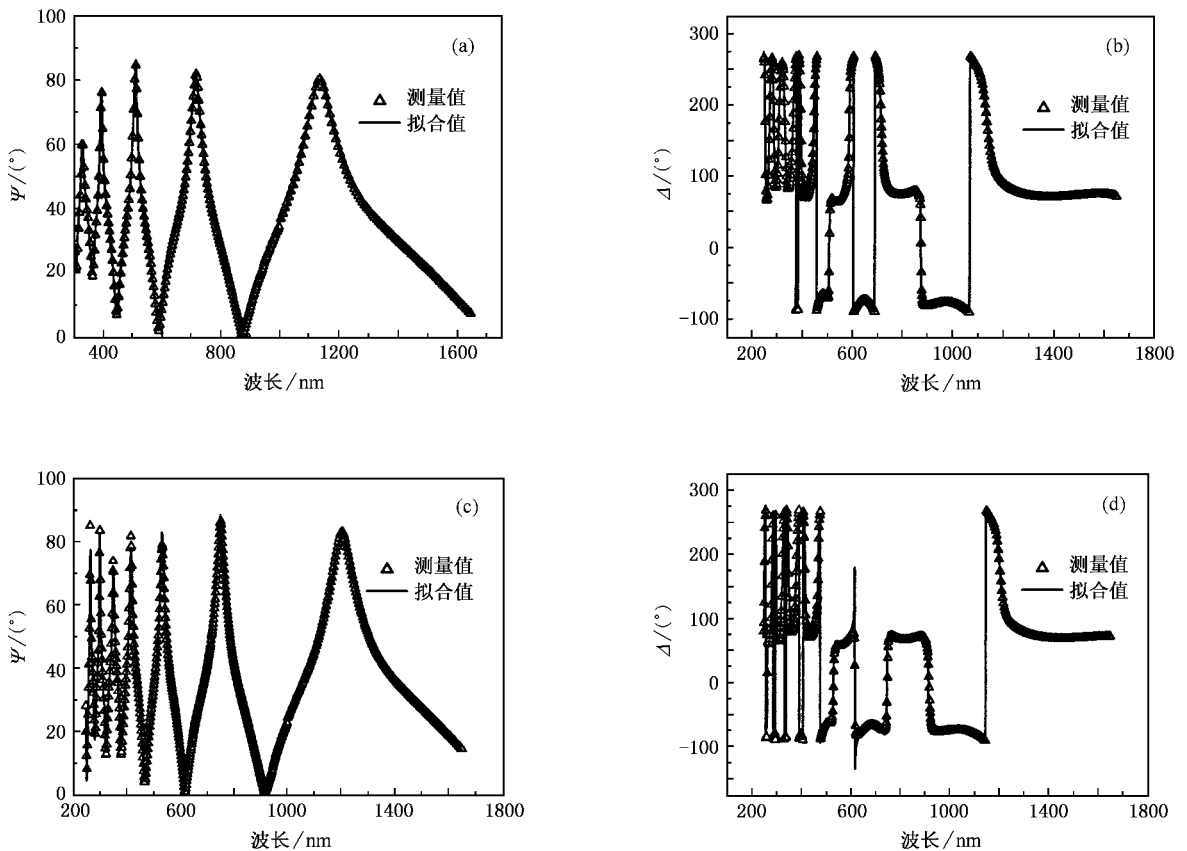


图 4 单层纯 SiO₂ 薄膜和 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 Ψ - λ , Δ - λ 的实测和拟合结果 (a)(c) 分别为纯 SiO₂ 薄膜和 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜 Ψ - λ 的实测和拟合结果 (b)(d) 分别为纯 SiO₂ 薄膜和 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜 Δ - λ 的实测和拟合结果

相的比例,而两相具有完全不同的密度,从而造成薄膜的厚度随之增加.对于纯 SiO_2 薄膜的厚度约在 270 nm 左右,椭偏仪与表面轮廓仪的测量结果比较接近.从表 2 中还可以看出,单层 ZnSe/SiO_2 复合薄膜的厚度在 300 nm 以上,但复合薄膜厚度的表面轮廓仪测量结果大于椭偏仪的测量结果.产生这种差别的主要原因有两个:一是表面轮廓仪测量的是薄膜样品的形貌厚度,而且准确度与样品的台阶制备密切相关.二是椭偏仪测量结果为薄膜样品的光学

厚度,厚度测量的准确度与样品的拟合结果密切相关.拟合的准确度通过均方根偏差值(MSE)表示,这将造成两种不同方法厚度测量结果的差别.

表 2 中薄膜的气孔率在 38%—22% 范围内,考虑实验过程中的误差因素,可以认为薄膜气孔率约在 30% 左右.复合薄膜中 ZnSe 的含量随着原始掺杂浓度的增加而相应增加,一般为原始掺杂浓度的 1/2 左右,因此可以通过控制 TEOS 溶胶中原始掺杂浓度来控制 ZnSe/SiO_2 薄膜中 ZnSe 晶体含量.

表 2 单层 ZnSe/SiO_2 复合薄膜的拟合结果

样品编号	热处理前 Zn(或 Se): SiO_2 /mol%	热处理后 ZnSe: SiO_2 /mol%	气孔率/vol%	椭偏仪测量 的厚度/nm	表面轮廓仪测量 的厚度/nm	MSE
1	0	0	38.6	277.7	270	6.60
2	10	4.66	38.3	312.4	350	23.24
3	15	6.07	38.5	344.5	390	36.63
4	20	11.29	26.7	339.8	380	30.81
5	25	10.08	22.2	360.5	390	42.45
6	30	15.44	38.1	361.5	400	38.93

图 5 为纯 SiO_2 薄膜和 ZnSe/SiO_2 复合薄膜消光系数、折射率与波长的关系.从图 5(a)可以看出,纯 SiO_2 薄膜的消光系数在 300—1600 nm 波长范围内,基本不随波长的改变而发生变化.当波长小于 800 nm 时,复合薄膜中随着 ZnSe 含量的增加消光系数随之增加,表明复合薄膜的吸收率随着 ZnSe 含量的增加而增大.当波长小于 500 nm 时,消光系数曲线急剧增加,同时在 800—500, 500—458, 458—441, 441—350, 350—300 nm 表现为不同的吸收带.通过分析认为,在 800—500 nm 的吸收带主要是由于

ZnSe 晶粒中存在着大量 V_{Zn}^{2+} , V_{Se}^{2-} , $\text{O}_{\text{Se}}^{2-}$ 等缺陷,导致与这些缺陷有关的复杂吸收机理,包括自由激子吸收、缺陷吸收等.500—458 nm 的吸收带对应着 ZnSe 晶体的带边吸收.在 458—441 nm 波段,消光系数曲线表现平缓,没有特殊的吸收机理.而 441—350, 350—300 nm 波段的吸收是由于微量纤锌矿型 ZnSe 以及 ZnO 晶体的存在.因为这两个波长范围对应着纤锌矿型 ZnSe 以及 ZnO 晶体的带边吸收.由于 ZnSe 含量的增加,折射率也相应增大,在 500—458, 458—441 nm 范围,折射率发生突变.

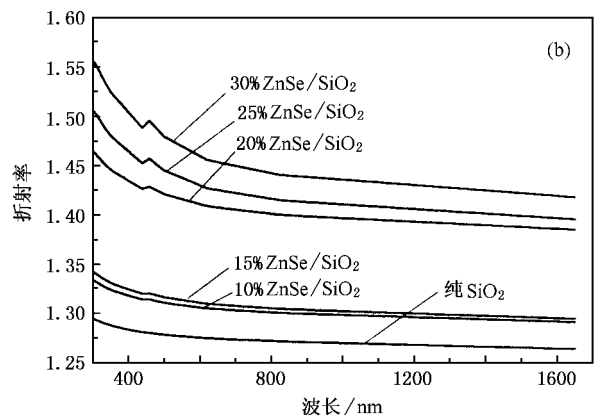
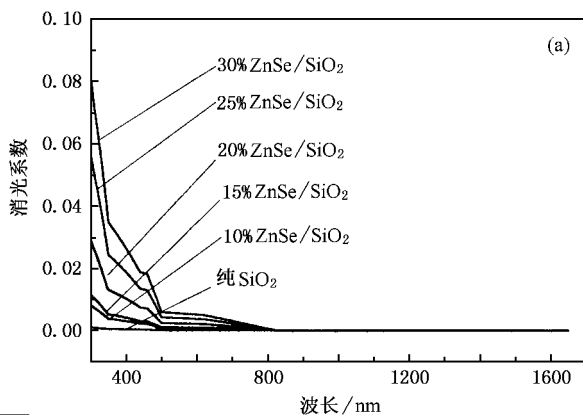


图 5 单层纯 SiO_2 薄膜和 ZnSe/SiO_2 复合薄膜的光学常数与波长的关系 (a) 消光系数与波长的关系 (b) 折射率与波长的关系

3.5. PL 谱分析

图 6 为 ZnSe/SiO₂ 薄膜的 PL 谱,测试条件为 300 K,激发光波长为 395 nm.图 6 显示 ZnSe/SiO₂ 薄膜在 487,503,571,577 及 586 nm 具有明显的发射峰,其中 487 nm 的发射峰对应着 ZnSe 晶体的本征发射,即带边发射,这对应着闪锌矿型 ZnSe 晶体的禁带宽度 2.58 eV.503 nm 对应的发射峰为自由激子发射.而 571,577,586 nm 的三个发射峰则对应着与缺陷有关的辐射跃迁.曲线 *g* 和曲线 *f* 分别为纯 SiO₂ 薄膜以及 SiO₂/Si(100)基片的 PL 谱,在测量波长范围内未观测到任何发射峰,可见 ZnSe/SiO₂ 薄膜的 PL 谱中的发射峰确实是由于样品中存在 ZnSe 晶体引起的.

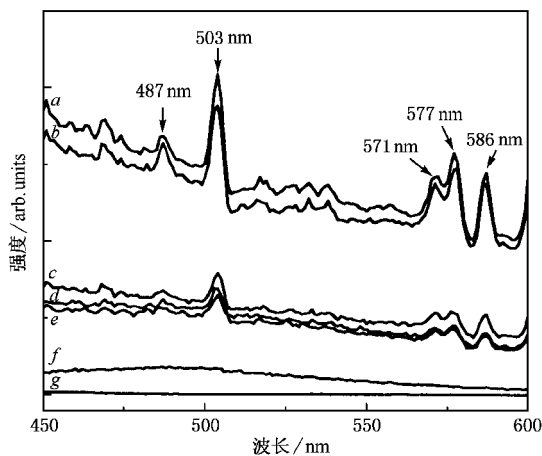


图 6 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜的 PL 谱(激发波长为 395 nm,300 K)
曲线 *a*:30% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜,曲线 *b*:25% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜,曲线 *c*:20% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜,曲线 *d*:15% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜,曲线 *e*:10% ZnSe/SiO₂ 复合薄膜,曲线 *f* 纯 SiO₂ 薄膜样品,曲线 *g* SiO₂/Si(100)基片

图 7 为闪锌矿型 ZnSe 多晶体(贰陆光学苏州公司生产)的 PL 谱和激发光谱.图 7(a)表明,ZnSe 多晶体的 PL 谱与复合薄膜的 PL 谱的发射峰位置完全一致,仅在发射峰的强度上有所区别,复合薄膜在 487 nm 的发射峰强度相对于 ZnSe 多晶体有所减弱.这主要是由于 ZnSe/SiO₂ 薄膜中 ZnSe 晶体的含量较少,造成辐射的外量子效率降低.相对于 ZnSe 多晶体,503 nm 复合薄膜自由激子发射峰的强度增强,但未观测到该激子峰的蓝移.对于激子的振子强度可由下列方程^[15]描述:

$$f = \frac{2m}{h^2} \Delta E |\mu|^2 |U(0)|^2, \quad (10)$$

式中, m 为电子的质量, ΔE 为跃迁能, μ 为跃迁偶

极距.当 r 小于激子的玻尔半径时,电子和空穴波函数的重叠 $|U(0)|^2$ 随粒径的减小而增加,从而造成激子的振子强度增加,由此造成激子带的吸收系数以及辐射强度增加.由于在 ZnSe/SiO₂ 薄膜中 ZnSe 晶体的粒径呈现出一定的分布规律,造成大颗粒和小颗粒 ZnSe 晶体共存的情况,从而掩盖了由于存在小尺寸晶体造成的激子峰蓝移效应.激子峰的辐射强度增加,表明薄膜中存在有一定数量的 ZnSe 纳米晶颗粒,这个结果与 SEM 的观察结果相近.同时,复合薄膜中由缺陷引起的发射峰强度也得到了加强.

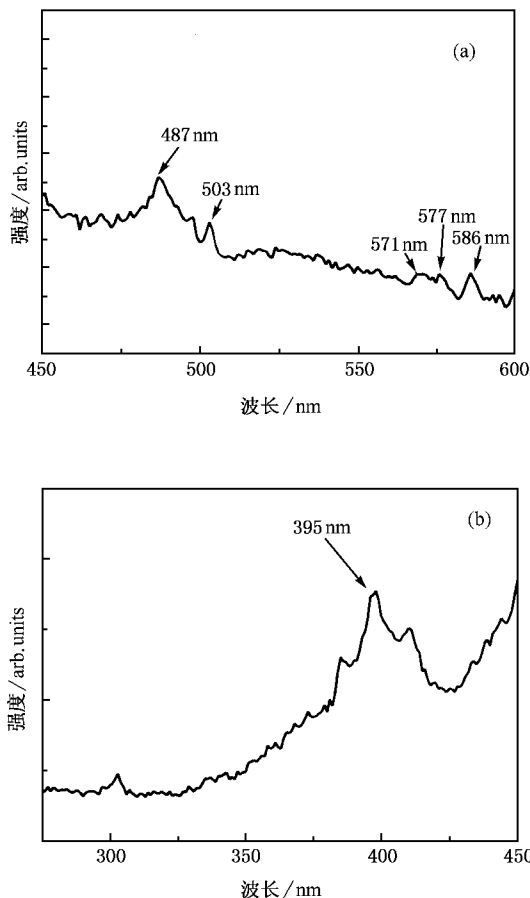


图 7 300 K 时 ZnSe 多晶体的 PL 谱和激发光谱 (a)395 nm 激发波长下的 PL 谱 (b)激发光谱

4. 结 论

采用溶胶-凝胶工艺及原位生长技术,在 CO 气氛中制备出了 ZnSe/SiO₂ 复合薄膜.XRD 分析表明,样品中 ZnSe 呈立方闪锌矿型.XRF 结果表明,经过还原气氛热处理后样品中 Zn/Se 的摩尔比小于 1. SEM 结果表明,复合薄膜表面既存在尺寸约 400 nm

的 ZnSe 晶粒,也存在尺寸小于 100 nm 的 ZnSe 晶粒.通过椭偏光谱测量以及数据拟合,得到单层 ZnSe/SiO₂复合薄膜的厚度在 300 nm 以上,气孔率在 30%左右,ZnSe 含量约为原始含量的 1/2.ZnSe/SiO₂复合薄膜的折射率和消光系数沿着短波方向增加,且随着掺杂浓度的增大而增加.ZnSe/SiO₂复合薄膜的 PL 谱分析表明 487 nm 的辐射发光对应着闪锌矿

型 ZnSe 晶体的带边发射,也观测到伴随着 ZnSe 纳米晶产生的自由激子发射及 ZnSe 晶体中与缺陷有关的辐射发光.

对西安工业学院光学系徐均琪、李建超在薄膜椭偏光谱测量上提供的帮助和支持表示感谢,也对陕西师范大学应用化学系蒋林玲在薄膜 PL 谱测量上提供的帮助和支持表示感谢.

- [1] Huang N Q , Birman J L 2000 *J. Lumin.* **87**—**89** 333
- [2] Tohge N , Asuka M , Minami T 1992 *J. Non-cryst. Solids* **147**—**148** 652
- [3] Nesheva D , Raptis C , Levi Z *et al* 1999 *J. Lumin.* **82** 233
- [4] Lifshitz E , Dag I , Litvint I D *et al* 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 9245
- [5] Liu F M , Wang T M , Zhang L D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 183 (in Chinese) [刘发民、王天民、张立德 2002 物理学报 **51** 183]
- [6] Liu F M , Wang T M , Zhang L D 2004 *Chin. Phys.* **13** 2169
- [7] Belogorokhov A I , Belogorohova L I , Gavrilov S 1999 *J. Cryst. Growth* **197** 702
- [8] Yin S B , Chen L , Hsieh W F 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 4154
- [9] Li G M , Nogami M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 4276
- [10] Hayashi M , Iwano T , Nasu H *et al* 1997 *J. Mater. Res.* **12** 2552
- [11] Liu Y , Ren W , Zhang L Y *et al* 1999 *Thin Solid Films* **353** 124
- [12] Wang P H , Cai Q , Wang L *et al* 2003 *Vac. Sci. Technol.* **23** 413 (in Chinese) [王佩红、蔡琪、王磊等 2003 真空科学与技术学报 **23** 413]
- [13] Aspnes D E , Theeten J B 1979 *Phys. Rev. B* **20** 3292
- [14] Fang R C 2001 *Solid State Spectroscopy* (Hefei : University of Science and Technology of China Press) pp35—37 (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学(合肥:中国科学技术大学出版社)第 35—37 页]
- [15] Zhang L D , Mou J M 2001 *Nanomaterials and Nanostructure* (Beijing : Science Press) pp82—83 (in Chinese) [张立德、牟季美 2001 纳米材料和纳米结构(北京:科学出版社)第 82—83 页]

Luminescence and optical constant of ZnSe/SiO₂ composite thin films^{*}

Jiang Hai-Qing[†] Yao Xi Che Jun Wang Min-Qiang

(*Key Laboratory of Electronic Ceramics and Devices of Ministry of Education, Electronic Material Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 17 May 2005; revised manuscript received 21 October 2005)

Abstract

The ZnSe/SiO₂ composite thin films were prepared by sol-gel process and in-situ growth technique. X-ray diffraction results showed that the phase structure of ZnSe particles embedded in ZnSe/SiO₂ composite thin films is the sphalerite (cubic ZnS). X-ray fluorescence results revealed that the molar ratio of Zn/Se is about 1:1.01—1:1.19. Scanning electron microscopy results revealed that the size of ZnSe crystal particles is about 400 nm, while some particles are less than 100 nm in size. The dependence of ellipsometric angle Ψ , Δ with wavelength λ of ZnSe/SiO₂ composite thin films was investigated with spectroscopic ellipsometers. The optical constant, thickness, porosity and the concentration of ZnSe in ZnSe/SiO₂ composite thin films were fitted according to Maxwell-Garnett effective medium theory. The photoluminescence properties of ZnSe/SiO₂ composite thin films were investigated with fluorescence spectrometer. The photoluminescence results indicated that the emission peak at 487 nm under 395 nm excitation corresponds to the band-to-band emission of sphalerite ZnSe crystal. The strong free exciton emission and other emission peaks correlated with ZnSe lattice defect were also observed.

Keywords: ZnSe/SiO₂ composite thin films, optical properties, ellipsometry, luminescence

PACC: 8115, 7865K, 7855E

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613305) and the International Science and Technology Cooperation Program of Chinese-Israel of Ministry of Education of China.

[†] E-mail: jianghaiqing@vip.sina.com