

微纳跨尺度 ZnO 结构的紫外发射机理研究^{*}

吴春霞 周 明[†] 冯程程 袁 润 李 刚 马伟伟 蔡 兰

(江苏大学光子制造科学中心, 镇江 212013)

(2007 年 6 月 11 日收到, 2007 年 8 月 16 日收到修改稿)

利用气相运输的方法在 Si(100) 衬底上生长了 ZnO 的微纳跨尺度结构. 扫描电镜照片可以明显地看到样品表面为椎顶六角微米柱-纳米棒的复合结构. 样品在室温下的光致发光谱出现了很强的紫外发射峰, 没有观察到与杂质或缺陷相关的深能级发射, 表明样品有很好的光学质量. 通过详细的研究样品的紫外发射谱与温度(83—307 K)的依赖关系, 发现在室温下样品的近带边发射包含两个部分, 分别与自由激子发射和自由载流子到施主(受主)的跃迁(FB 跃迁)相关. 这个施主(受主)束缚态的离化能为 124.6 meV.

关键词: ZnO 微纳跨尺度结构, 光致发光谱, 自由载流子到施主(受主)的跃迁, 自由激子发射

PACC: 8115H, 6146, 7855E, 3370J

1. 引言

ZnO 是六角纤锌矿结构的宽带隙半导体材料, 在室温下的禁带宽度为 3.37 eV. ZnO 有大的激子束缚能(约 60 meV)^[1,2], 即使在室温(热能约 26 meV)下, 激子仍在其光学性质中占有主导地位, 从而确保了室温下较高的紫外发射和较低的抽运能量, 成为公认的室温激子器件的理想材料. 同时, 与 GaN, ZnSe, SiC 等其他宽带隙半导体材料相比, ZnO 有很高的化学和热稳定性, 更好的抗辐射损伤的能力等; ZnO 原材料资源丰富、价格便宜, 对环境无毒无害, 制备方法简单, 具有潜在的巨大商用价值, 因此 ZnO 及其相关材料成了短波长光电器件研究领域的热点.

所谓微纳跨尺度结构是指微米、纳米等尺度相结合的阶层复合结构. 近年来, 纳米科技的发展带来的表面问题与生命科学、信息科学、材料科学中的一些关键科学问题息息相关. 如纳米科学中由表面效应带来的微机电系统(MEMS)中表面粘附问题; 工程机械中的摩擦磨损问题; 大规模集成电路或芯片的干扰和散热问题; 生物抗凝问题等. 人们受到自然界中“荷叶自洁效应”的启发, 师法自然, 采用激光微加工等手段进行非光滑表面的仿生设计、制造, 但一般

设备昂贵、成本很高. 而 ZnO 具有特殊的极性结构, ZnO 的纳米结构可以通过简单的气相运输等方法获得. 随着生长技术的成熟, 对纳米结构的研究相应地也就转移到特殊性能的研究和器件应用上了, 于是各种特殊功能的纳米器件应运而生. 如 ZnO 纳米传感器^[3-6]、场发射器件^[7,8]、发光二极管^[9]等纳米光电器件, 因此 ZnO 纳米结构光学特性尤其是紫外发射机理的研究成了光电信息领域研究的焦点之一.

本文利用气相运输的方法, 首先在 Si(100) 衬底上生长了 ZnO 的微纳跨尺度结构并研究了其表面形貌. 然后测量了样品的光致发光(PL)谱, 并详细的讨论了紫外发射随温度的变化关系, 确定了室温下样品的紫外发光起源.

2. 实 验

首先将经过清洗(清洗步骤参考文献[10])的 Si(100) 衬底表面真空蒸发沉积一层厚度约 10 nm 的 Au 膜作为催化剂. 然后将纯度为 99.99% 的高纯 Zn 粉置于石英舟内, 并在 Zn 源上方放置 Au(10 nm)/Si(100) 衬底, 衬底与源距离约为 5 mm; 将石英舟放置在一水平管式炉中间, 向系统中充入 99.99% 的高纯 N₂(150 cm³/min), 开始以 10 °C/min 的速度给炉子进行加热到 550 °C; 稳定后通入 99.99% 的高纯

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号 50435030)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zm_laser@126.com

O_2 ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$), 气体流量通过质量流量计来严格控制. 整个生长过程中利用机械泵抽体系使生长压力保持在约 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. 样品在 550°C 生长 30 min . 生长结束后自然降温至 200°C 时将系统暴露大气并关闭 N_2 气源, 冷却至室温后取出样品, 所得样品在硅片表面呈现出亮灰色.

材料的结构性质是用日本理光公司的 D/max-RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪来描述的, 样品的光致发光谱是用 JY 公司的紫外优化微区 Raman 光谱仪测量的, 所用激发源为 He-Cd 激光器的 325 nm 线, 功率约为 5 mW , 分辨率为 0.124 meV .

3. 结果与讨论

3.1. 样品的结构表征

图 1 为样品的 XRD 谱图. 从图中可以观察到在 2θ 为 31.68° , 34.48° 和 36.26° 的位置分别出现了三个明显的 ZnO (100) (002) 和 (101) 衍射峰, 说明样品为典型的六角纤锌矿晶体结构. 强的 (002) 衍射峰的谱线半高宽度 (FWHM) 只有 0.144° , 表明样品有很好的择优取向和结晶质量.

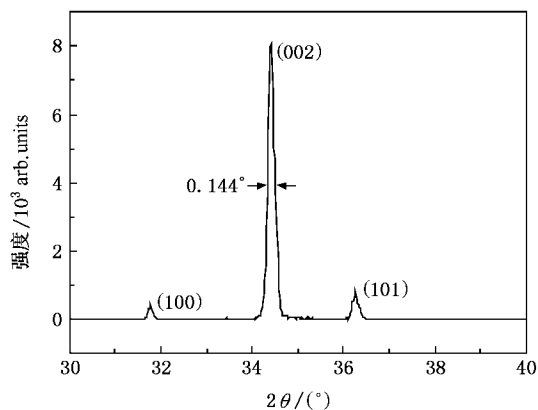


图 1 微纳跨尺度 ZnO 结构的 XRD 谱图

图 2 为微纳跨尺度 ZnO 结构的扫描电镜照片. 从图中可以观察到整个样品表面纳米棒的生长方向趋向一致. 样品为典型的分层结构. 底层是由尺度均一的六角微米柱 (直径 $2\text{--}4 \mu\text{m}$) 排列、交叠而成, 微米柱具有六角椎顶. 每个微米柱的顶部都长有与微米柱生长方向一致的直径约 200 nm , 长度为 $3\text{--}5 \mu\text{m}$ 的纳米棒. 单根椎顶微米柱 + 纳米棒复合结构的放大照片在插图中给出.

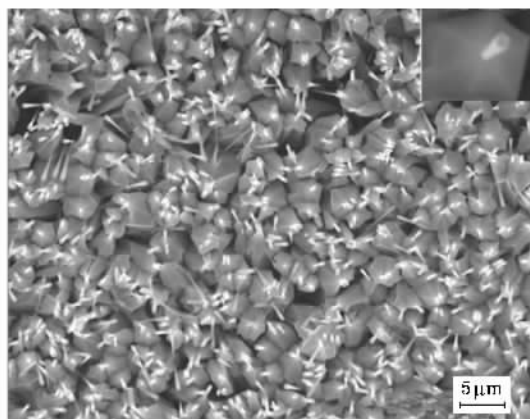


图 2 微纳跨尺度 ZnO 结构的 SEM 照片, 插图为单根椎顶微米柱 + 纳米棒复合结构的放大照片

3.2. 光致发光

图 3 给出了温度分别为 83 和 300 K 下的光致发光谱, 内插图 of 83 K 时近带边发射的放大示意图. 在这两个发光谱中均没有观察到 2.5 eV 附近的深能级发射, 表明样品有很好的光学质量. 室温下的紫外发光峰的 FWHM 为 123 meV , 并且谱线不是单一的高斯线型, 明显的能够看到是两个发光的叠加. 而低温下, 在 3.371 和 3.359 eV 出现的发射峰分别是由自由激子发射和中性施主束缚激子发射引起的, 表示为 FX 和 D^0X . 这在 ZnO 纳米线和薄膜的发光谱中是非常典型的^[11–14]. 而图 3 中位于 3.309 eV (P_1) 的发射峰的来源在 ZnO 发光机制的研究中一直是有争议的, 一般认为它们有三种可能的来源: 1) 自由激子的声子伴线峰; 2) 施主-受主对 (DAPs) 发光; 3) 自由载流子到施主或受主的跃迁发光 (FB 跃迁). 我们样品没有进行掺杂, 由于 ZnO 强的自补偿效应很难在样品中形成稳定的受主能级, 另外在增加激发功率时发光峰位并没有明显的移动 (光谱没有在文章中给出), 表明此发射峰 P_1 不是 2) 中的 DAPs 发光^[15].

为了进一步确认 FX 和 D^0X 指认的正确性, 并深入探讨紫外发光峰 P_1 的发光起源, 我们在图 4 中给出了样品的紫外发光谱随温度的变化关系. 从图上可以看出, 随温度从 83 K 增加到 307 K , 发射峰出现了常规的红移和展宽, 这是由于 LO 声子的散射以及激子的热离化造成的. 在图中我们观察到在 $83\text{--}141.5 \text{ K}$ 温度范围内随温度的增加束缚激子发射峰 D^0X 的强度迅速下降, 温度高于 141.5 K 时消失, 而高能侧的 FX 的发射强度随温度的增加而相

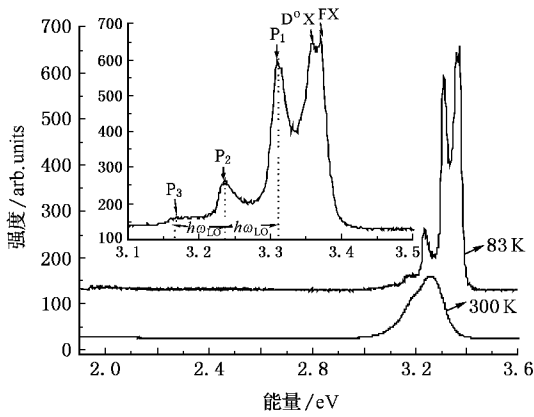


图 3 83 和 300 K 下微纳跨尺度结构 ZnO 的光致发光光谱,内插图 为 83 K 时近带边发射的放大示意图

对加强.这是因为束缚激子发射峰 $D^{\circ}X$ 的束缚能比较小(约 12 meV),随温度增加会离化成自由激子^[15],而 141.5 K 下的热激活能刚好为 12.2 meV,因此在温度高于 141.5 K 的谱线中 $D^{\circ}X$ 已经完全消失.随着温度的继续升高以至在室温下自由激子发射峰仍成为占主导地位的发射峰.上述分析表明高能侧发射峰 FX 和 $D^{\circ}X$ 的指认是正确的.对于发光峰 P1、P2 和 P3 我们能够看到,随着温度的增加均有明显的红移和展宽,并且直到室温仍然能够看到 P1、P2 的存在,即室温下样品的紫外发射峰来自于自由激子发射和发射峰 P1、P2 形成的低能带尾叠加的结果.

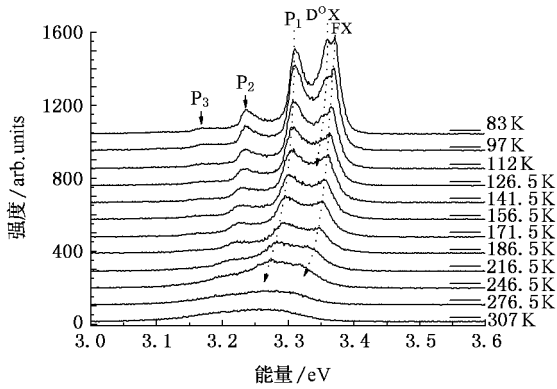


图 4 83—307 K 范围内微纳跨尺度 ZnO 结构的光致发光光谱

要确定发光峰 P1 起源,我们继续分析上述 1)、3)两种情况.首先从能量位置来看 FX 与 P1 的能量差(62 meV)小于 ZnO 的纵向光学声子(LO)的能量(72 meV),但是有人报道:由于 ZnO 是极性很强的纤锌矿结构半导体,强的激子-声子耦合形成激子极化子^[16]能量降低为(约 60 meV),而且 ZnO 中的激子束

缚能为 60 meV,其几乎与 ZnO 的 LO 声子能量形成共振,自由激子很容易被 LO 声子耦合^[17].所以观察到的峰认为是激子声子转变成了激子-声子复合物,而这种复合物的发射能量也刚好接近发光峰 P1.为了继续探讨发射峰 P1 的起源,在图 5 中我们给出了 FX、 $D^{\circ}X$ 和 P1 峰的能量位置随温度的变化关系.从图 5 中可以看出 FX(■)和 $D^{\circ}X$ (▲)的能量随温度变化的关系是与带隙一致的,而图中的实心

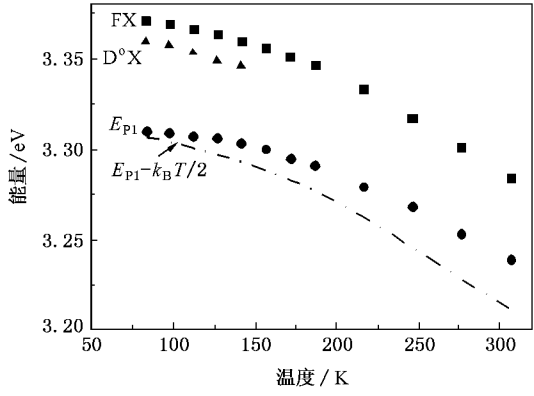


图 5 发射峰 FX、 $D^{\circ}X$ 和 P1 的能量位置及 $E_{P1}-k_B T/(X FX-E_B)$ 随温度的变化关系

圆(●)呈现了发射峰 P1 的能量位置.我们不难看出,在整个温度范围内 P1 的红移明显要比 FX 的小很多,而在半导体中最常观察到的激子相关的辐射复合过程和 DAP 的跃迁能与温度的依赖关系均与带隙能量(E_g)是一致的.然而,FB 跃迁能与温度的依赖关系与 E_g 不同,并遵守下面这个公式^[18,19]:

$$\hbar\omega = E_g - E_B + k_B T/2, \tag{1}$$

其中 $\hbar\omega$ 表示 FB(这里面 FB 是指自由电子到受主束缚态或自由空穴到施主束缚态的跃迁)的跃迁能, E_g 是带隙能量, E_B 是束缚态的束缚能指该施主(或受主)束缚态离化成自由态(即施主或受主离化的状态)需要提供的能量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是晶格中自由载流子的平衡温度.在我们的图中最下面的虚线呈现出了 $E_{P1}-k_B T/2$,这与 FX(E_g)随温度的变化规律是一致的.需要指出的是,由于高温下(见图 4)P1 的发光峰位是通过对高能侧叠加着自由激子发射峰的光谱进行双峰拟合获得的,而图 5 中 307 K 时 $E_{P1}-k_B T/2$ 与 P1 实测点之间的能量差约为 29 meV,我们认为此差值与 307 K 时 $k_B T/(X 26.4 \text{ meV})$ 相比偏大是由拟合中带来的误差所导致的.从而我们可以证明样品中的发射峰 P1 为自由载流子到施

主或受主的跃迁 FB. 而低能侧分别位于 3.237 eV (P2) 和 3.165 eV (P3) 的两个发射峰分别为 ZnO 的 FB 跃迁的一级和二级声子伴线发光, 表示为 FB-1LO 和 FB-2LO. 另外值得说明的是, 由于 PL 谱的局限性, 使得我们不能证明束缚态是施主还是受主, 但如果假设在 83 K 下的激子束缚能为 60 meV, 我们能够根据(1)式的能量关系计算得到其 E_B 的值为 124.6 meV, 这与 Zhao 等人^[19]在研究 ZnO 纳米线的发光中得到的数据是一致的. 因此, 如图 4 中所观察到的, 该发射峰即使在室温下也仍然会存在, 室温下样品的发光为自由激子发射和 FB 跃迁及其声子伴线所形成的低能带尾的叠加.

4. 结 论

本文通过利用气相运输的方法在 Si(100) 衬底上生长了 ZnO 的微纳跨尺度结构. 样品的表面是由生长方向几乎一致的 ZnO 椎顶微米柱 + 纳米棒复合结构构成的. 室温下观测到强的紫外发射峰, 无深能级发射. 83 K 下能够看到 FX, D°X, FB 及其 FB 的声子伴线, 随温度的升高 D°X 逐渐离化成 FX, 141.5 K 时在光谱中消失. 室温下的紫外发光归结为自由激子发射和自由载流子到施主(受主)的跃迁($E_B = 124.6$ meV)及其声子伴线所形成的低能带尾的叠加.

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [2] Li J F, Yao L Z, Mu J M, Cai W L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1623 (in Chinese) [李剑锋、姚连增、牟季美、蔡维理 2001 物理学报 **50** 1623]
- [3] Li Q H, Liang Y X, Wan Q, Wang T H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6389
- [4] Wang T H, Kang B S, Ren F, Tien L C, Sadik P W, Norton D P, Pearton S J, Lin J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 243503
- [5] Wang J X, Sun X W, Wei A, Lei Y, Cai X P, Li C M, Dong Z L, 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 233106
- [6] Fan Z Y, Wang D W, Chang P C, Tseng W Y, Lu J G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5923
- [7] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C, Feng S Q, Xu J, Zhao Q, Xiang B, Wang R M, Yu D P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 144
- [8] Dong L F, Jiao J, Tuggle D W, Jeremy M, Stephen A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1096
- [9] Park W I, Yi G C 2004 *Adv. Mater.* **16** 87
- [10] Chen Y F, Zhu Z Q, Bagnall D M 1998 *J Cryst. Growth.* **184** 269

- [11] Tang Z K, Yu P, Wong G K L, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1997 *Solid State Commun.* **103** 459
- [12] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Liu Y C, Zhang J Y, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力、高红、刘益春、张吉英、徐武 2003 物理学报 **52** 740]
- [13] Meng X Q, Shen D Z, Zhang J Y, Zhao D X, Dong L, Lu Y M, Liu Y C, Fan X W 2005 *Nanotechnology* **16** 609
- [14] Meng X Q, Zhao D X, Shen D Z, Zhang J Y, Li B H, Wang X H, Lu Y M, Fan X W 2007 *Journal of Luminescence* **122/123** 766
- [15] Liang W Y, Yoffe A D 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 59
- [16] Jung S W, Park W I, Cheong H D, Yi G C, Jang H M, Hong S, Joo T, 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1924
- [17] Bartolo B D, Powell R 1990 *Phonons and Resonances in Solids* (New York: Academic) p56
- [18] Dhese K A, Devine P, Ashenford D E, Nicholls J E, Scott C G, Sands D, Lunn B 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5423
- [19] Zhao D X, Willander M, Morjan R E, Hu Q H, Campbell E E B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 165

Study on ultraviolet emission mechanism of micro-nano multi-scale ZnO structures^{*}

Wu Chun-Xia Zhou Ming[†] Feng Cheng-Cheng Yuan Run Li Gang Ma Wei-Wei Cai Lan

(*Photonics Fabrication Science Center , Jiangsu University , Zhenjiang 212013 , China*)

(Received 11 June 2007 ; revised manuscript received 16 August 2007)

Abstract

The micro-nano multi-scale ZnO structure was synthesized by the vapor phase transport process onto Si(100) substrate. A typical scanning electron microscope (SEM) image of the sample clearly showed the surface has the complex structure of hexagonal micro and nano- rods. Photoluminescence (PL) spectra at room temperature showed an intense near-band-gap ultraviolet (UV) emission peak but no deep level emission related to impurities or defects , indicating that the sample has good optical quality. The temperature (83—307 K) dependence of the PL spectra showed that the room-temperature UV emission resulted from two optical transitions , one related to the ZnO free exciton and the other related to the free-to-bound (FB) transition of the free carrier with the binding energy of about 124.6 meV.

Keywords : micro-nano multi-scale ZnO structures , photoluminescence spectrum , free-to-bound transition , free exciton emission

PACC : 8115H , 6146 , 7855E , 3370J

^{*} Project supported by the State Key Program of National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50435030) and Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China.

[†] Corresponding author. E-mail : zm_laser@126.com