

高质量纳米 ZnO 薄膜的光致发光特性研究*

张喜田^{1)†} 肖芝燕¹⁾ 张伟力¹⁾ 高 红¹⁾ 王玉玺¹⁾ 刘益春²⁾ 张吉英²⁾ 许 武²⁾

¹⁾ 哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150080)

²⁾ 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021)

(2002 年 4 月 16 日收到, 2002 年 8 月 10 日收到修改稿)

报道了利用低压-金属有机物化学气相沉积技术生长纳米 ZnS 薄膜, 然后将 ZnS 薄膜在氧气中于 800°C 温度下进行热氧化制备高质量纳米 ZnO 薄膜. x 射线衍射结果表明, 纳米 ZnO 薄膜具有六角纤锌矿多晶结构. 室温下观察到一束强的紫外(3.26 eV)光致发光和很弱的深能级发射. 根据激子峰的半高宽度与温度的关系确定了激子-纵向光学声子(LO)的耦合强度(Γ_{10}). 由于量子限域效应使 Γ_{10} 减少较多.

关键词: 光致发光, 热氧化, 激子, 纳米 ZnO 薄膜

PACC: 7855, 7340L, 7360F

1. 引 言

氧化锌(ZnO)是一种直接带隙宽禁带($E_g = 3.37$ eV) n 型半导体材料, 室温下具有较大的激子束缚能(60 meV)^[1,2], 保证其室温紫外激光发射, 且具有巨大应用潜力, 如紫外发射器件、紫外激光器件等. ZnO 薄膜在中等光强抽运下实现由激子-激子散射引起的紫外受激发射, 引起极大关注^[3-6]. 这些结果表明, 在紫外光电子器件应用中, ZnO 材料是最合适的后选材料之一. 为了获得 ZnO 薄膜的高效稳定的紫外激子发射, 应该清楚了解 ZnO 的能带结构. 纤锌矿结构半导体价带包含三个能带, 激子分别用 A, B, C 标记. 在 ZnO 材料中, 由于负的自旋-轨道耦合使得 ZnO 的价带结构与其他纤锌矿物质不同, 其价带顺序是 Γ_7 , Γ_9 和 Γ_7 , 而导带具有 Γ_7 对称性^[7]. 这就限定了光学跃迁的选择定则, 即当 $E \perp c$ (E 为电矢量, c 为晶轴方向) 时, A, B 激子具有较大的谐振强度, 而 C 激子在 $E // c$ 时产生较大的谐振强度. 薄膜中激子都具有相近的能量和较大的无辐射阻尼常数, 故很难区分这些激子发射峰. 最近, 实验上已经实现了室温紫外受激发射^[3-6]. 然而, 已报

道的高质量 ZnO 薄膜大部分是利用分子束外延(MBE)生长技术^[8]和脉冲激光沉积(PLD)方法在蓝宝石衬底上制备的^[9]. 本文提出热氧化方法制备高质量纳米 ZnO 薄膜, 主要基于以下几点考虑: 1) 直接用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术生长 ZnO 时, 氧气极易氧化有机源, 另外, 氧气的流速很难精确控制; 2) 通常薄膜的结构缺陷都是来自生长过程中的氧气供给量不足所致, 而在这种氧化过程中有足够的氧气供给, 容易获得 Zn 与 O 化学配比的 ZnO 薄膜; 3) MOCVD 技术生长 ZnS 薄膜是非常成熟的, 因此容易制备高质量 ZnS 薄膜. 本文利用低压-金属有机物化学气相沉积(LP-MOCVD)技术, 首先在石英衬底上生长高质量的纳米 ZnS 薄膜, 然后, 热氧化纳米 ZnS 薄膜制备高质量的纳米 ZnO 薄膜. 测量了高质量纳米 ZnO 薄膜的光致发光(PL)光谱, 讨论了激子发射随温度变化性质.

2. 实 验

通过 LP-MOCVD 系统, 使用二甲基镓(DMZn)和硫化氢(H_2S), 在石英衬底上生长纳米 ZnS 薄膜, DMZn 和 H_2S 的流速分别固定在 28.56×10^{-6} mol/

* 中国科学院百人计划、国家自然科学基金(批准号: 69896260)、黑龙江省自然科学基金(批准号: A02-06)、国家教育部科学技术研究重点项目及黑龙江省普通高等学校骨干教师创新能力资助计划资助的课题.

† E-mail: xtzhazhang@163.com

min 和 4.00×10^{-4} mol/min. 氢气作为载气运输反应物, 它的流速保持在 1.3 l/min. 生长室压力为 4.00×10^4 Pa. 预先将石英玻璃片在 600 °C 下热处理 10min 以除去表面杂质. 保持衬底温度在 320 °C, 薄膜厚度约为 1 μ m. 然后, 从生长室取出 ZnS 薄膜, 在 800 °C 的氧气中退火 2h. 最后, 采用 x 射线衍射 (XRD) 以表征薄膜晶体结构. 波长为 325 nm、功率为 50 mW 的 He-Cd 激光器作激发光源, 测量样品的光致发光光谱. 测量使用的单色仪为 600 条/mm 的光栅, 发光信号由紫外优化的拉曼光谱仪接收.

3 结果与讨论

3.1. ZnO 薄膜的结构

图 1 为 ZnO 薄膜的 XRD 谱图, 在 ($\bar{1}100$), (0002) ($\bar{1}101$) 方向上, 分别在 $2\theta = 31.86^\circ$, 34.68° 和 36.46° 出现了三个明显的 ZnO 峰. 需要指出的是: 700 °C 热氧化获得的样品的 XRD 谱中 ZnS 衍射峰完全消失, 而且此样品的 Raman 光谱中也观察不到 ZnS 的光学声子的 Raman 信号(图中未给出), 这些都说明 ZnS 在 700 °C 时完全转变成 ZnO. 从 XRD 谱中可以计算出 ZnO 薄膜的晶格常数, $a = 0.3240$ nm, $c = 0.5167$ nm, 与体材料 ZnO ($a = 0.3249$ nm, $c = 0.5207$ nm) 非常相近^[10], 这就说明 ZnO 具有多晶六角纤锌矿结构. 采用 Scherrer 方程^[11] 计算经 800 °C 氧化制备的 ZnO 薄膜的晶粒平均尺寸, 即

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B},$$

其中 D 为颗粒平均尺寸, B 为衍射峰的半高宽度 (FWHM), θ_B 为 Bragg 衍射角. 计算结果为 33 nm, 与原子力显微镜 (AFM) 测量的结果 (30—40 nm) 一致.

3.2. 光致发光

图 2 给出温度为 82—411 K 范围内的光致发光光谱, 内插图 82 K 时近带边发射的放大示意图. 图 2 中 2.5 eV 附近的深能级发射几乎观察不到. 近带边紫外发光和深能级发射强度的比值在 82 K 和室温下分别为 82 和 22, 而报道的 MOCVD^[12] 和 MBE^[10] 工艺生长的薄膜, 室温下其比值分别为 1 和 20. 低温下在 3.370 和 3.345 eV 出现的发射峰分别是由自由激子发射和中性受主束缚激子发射引起的, 分别表示为 E_A , I_0 ^[10, 13]. 这是因为束缚到中性受

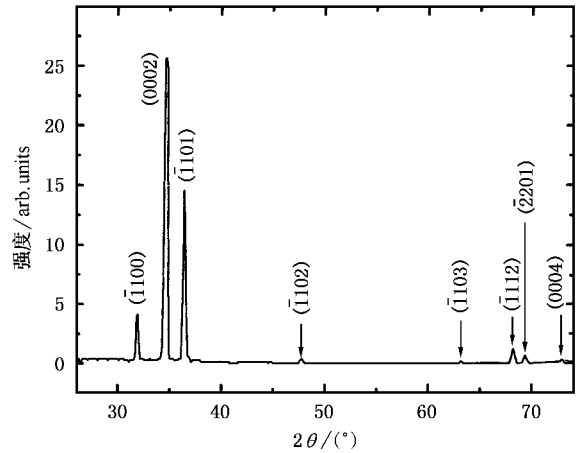


图 1 经 800 °C 退火纳米 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

主 I_0 的激子的束缚能为 19.8 meV, 这个值与报道值相一致^[13]. 然而, E_A 来自自由激子发射, 下面将详细讨论. 在 3.370 eV 的发射峰的半高宽度仅为 21.9 meV. 这是因为低温光致发光的激子发射线宽和薄膜局部应力密切相关, 狭窄的线宽是由剩余的小的应力引起的. 观测到的 3.305 和 3.24 eV 峰分别是自由激子的 1-LO, 2-LO 声子伴线^[14, 15]. 自由激子和束缚激子发射随温度的变化明显不同, 从图 2 看出, 温度从 82 K 升至 171 K 时, 束缚激子发射强度迅速猝灭, 而自由激子发射强度在 171 K 时显著增强.

由图 2 看出, 温度升至 411 K 时, 自由激子发射仍很明显, 并且温度从 82 K 升至室温, 所有发射峰都有向低能边移动的趋势, 以上描述的光谱特征与用两种 MBE 工艺制备的样品结果完全一致^[3, 15]. 在光致发光光谱中, 自由激子和束缚激子发射都很明显. 低温下, 束缚激子复合发射占主要地位, 而自由激子复合发射也容易观察到. 这些结果再次说明本文制备的样品质量高^[16].

当温度高于室温时, 发光峰的位置发生蓝移, 半高宽度明显变宽, 这是由于束缚激子的热离化引起的, 另外载流子也可能在高温下参与光致发光. 在高温区域光致发光强度急剧降低, 主要因为热激活无辐射复合机理引起的. E_A 峰值能量随温度的变化曲线, 如图 3 所示. 若认为激子束缚能不随温度改变, 那么激子能量的变化主要是由于禁带宽度变化和束缚激子热离化引起的. 众所周知, 这都源于热膨胀和激子-声子的相互作用, 并且两种机理随温度的变化相似. 图 3 中实线代表用激子发射能量与温度的 Varshni 公式^[17] 对实验数据的拟合:

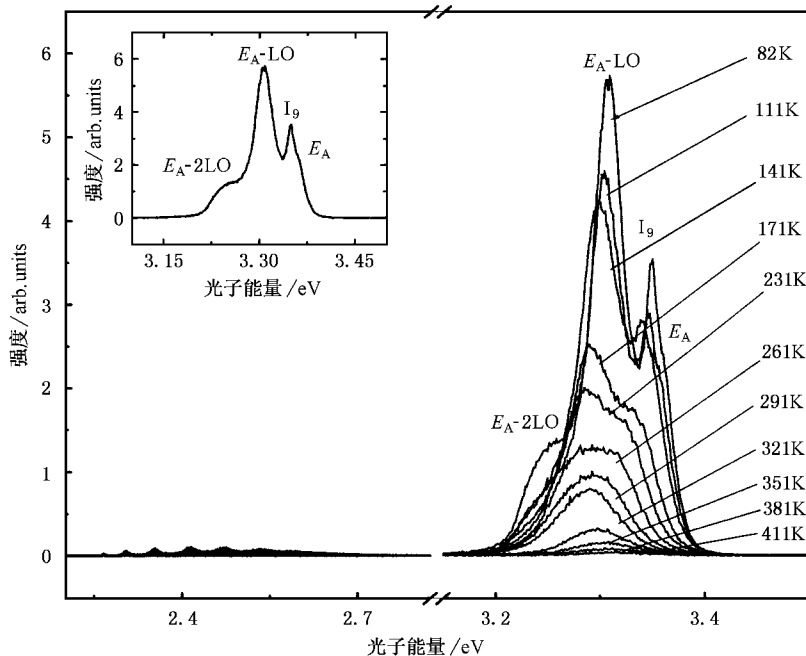


图 2 82—411 K 温度范围内 ZnO 薄膜的光致发光光谱 内插图为 82 K 时近带边发射的放大示意图

$$E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (1)$$

其中 $E(0)$ 为 $T = 0$ K 时的激子能量, α, β 为常数. 从理论拟合中得到 $E(0) = 3.375$ eV, $\alpha = 10 \times 10^{-4}$ eV·K⁻¹, 与报道的 ZnO 体材料中 $\alpha = 9.5 \times 10^{-4}$ eV·K⁻¹ 基本一致^[18]. 此外, 文献^[19] 报道 80 K 时自由激子发射在 3.375 eV, 这些结果说明了 E_A 发射峰是自由激子发射引起的.

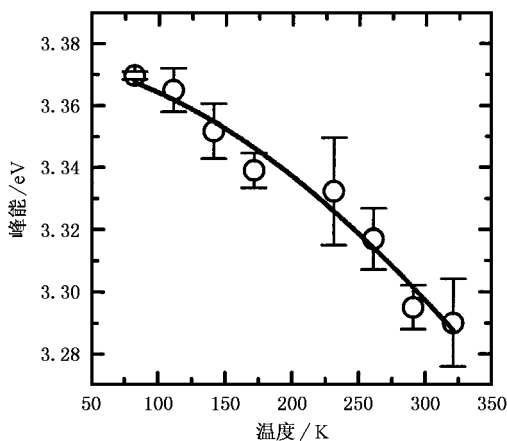


图 3 自由激子发射峰值能量随温度的变化曲线 —— 为激子发射能量与温度的函数对实验数据的拟合, ○ 为实验数据

图 4 为 ZnO 样品的激子发射峰半高宽度随温度的变化曲线. 我们认为激子是电中性元激发, 故发射

峰的宽化是由激子-声子散射引起, 而不是压电的贡献. 温度高于 100 K 时, 激子和 LO 声子的相互作用很明显. 对半高宽度 Γ 的实验数据的理论拟合公式如下^[20]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \gamma_{ph} T + \Gamma_{LO} [\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1], \quad (2)$$

其中 $\hbar\omega_{LO}$ 为 LO 声子能量, Γ_{inh} 为 0 K 时的非均匀线宽, γ_{ph} 为激子-声子相互作用的耦合强度, Γ_{LO} 为激子-LO 声子耦合强度.

图 4 中实线是根据方程 (2) 的拟合结果, 最好的拟合结果为: $\Gamma_{inh} = 23$ meV, $\gamma_{ph} = 7.0 \times 10^{-6}$ eV·K⁻¹, $\Gamma_{LO} = 511$ meV, $\hbar\omega_{LO} = 72$ meV. LO 声子能量值为 72 meV, 与体材料 ZnO 的值相等, 说明纳米晶 ZnO 材料 LO 声子能量几乎不受量子限域效应的影响^[20]. 而 Γ_{LO} 远比体材料 ZnO 的值小^[21]. 我们知道激子线展宽的主要因素是: 1S 轨道的激子电离到自由电子-空穴的连续体中, 或是通过 Frölich 相互作用, 使得 1S 轨道的激子吸收一个 LO 声子后散射到混合激子带中. 这里 Γ_{LO} 是由物质的极性和声子能量决定的. 此外, 一定有很多渠道使激子离化, 从而导致 ZnO 的 Γ_{LO} 增大. 虽然本文研究的纳米晶团簇的平均粒径为 33 nm, 但样品的 $\hbar\omega_{LO}$ 没有明显变化. 然而, 从基态(1S)跃迁到其他激子激发态仍是可能的. 由于量子限域效应, 基态(1S)和第一激发态之间的能量

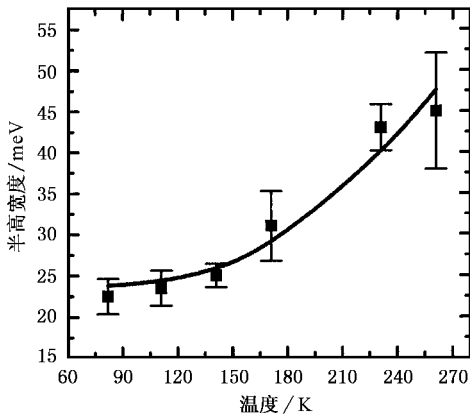


图4 ZnO样品的激子发射峰半高宽度随温度的变化曲线 ——为对实验数据的理论拟合, ■为实验数据

间距变大, 跃迁概率减小, 这就很好地解释了 Γ_{LO} 变小的原因.

4. 结 论

本文通过热氧化纳米 ZnS 薄膜的方法制备了高质量的纳米 ZnO 薄膜. 室温下观测到一束强的 380 nm 紫外发射峰和很弱的深能级发射. 紫外发射是由自由激子复合产生, 并维持到 411 K. 低温下尖锐的自由激子和束缚激子的发射峰的特征说明 ZnO 薄膜的高结晶质量. 同时, 根据激子峰的半高宽度和温度的变化关系, 计算出激子-LO 声子的耦合强度 (Γ_{LO}).

- [1] Hümmel K 1973 *Phys. State Solidi* **56** 249
- [2] Li J F, Yao L Z, Mu J M and 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] Tang Z K, Yu P, Wong G K L, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H and Segawa Y 1997 *Solid State Commun.* **103** 459
- [4] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y and Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [5] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, Ho S T, Dai J Y, Wu J Y and Chang R P H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3656
- [6] Zhang X T, Liu Y C, Zhang L G, Lu Y M, Zhang J Y, Shen D Z, Xu W, Zhong G Z, Fan X W and Kong X G 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 127
- [7] Makino T, Isoya G, Segawa Y, Chia C H, Tasuda Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tamura K and Koinuma H 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 289
- [8] Chen Y, Tuan N T, Segawa Y, Ko H J, Hong S K and Yao T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1469
- [9] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H and Segawa Y 1998 *J. Cryst. Growth* **184** 601
- [10] Chen Y, Bagnall D M, Koh H K, Park K T, Hiraga K, Zhu Z Q and Yao T 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912
- [11] Cullity B D 1978 *Elements of X-Ray Diffractions* (Reading, MA: Addison-Wesley) p102
- [12] Bethke S, Pan H and Wesseis B W 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 138
- [13] Gutowski J, Presser N and Broser I 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9746
- [14] Chen Y, Bagnall D M, Zhu Z, Sekiuchi T, Park K T, Hiraga K, Yao T, Koyama S, Shen M Y and Goto T 1997 *J. Cryst. Growth* **181** 165
- [15] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y, Zhu Z, Goto T and Yao T 1998 *J. Cryst. Growth* **184/185** 605
- [16] Chen Y, Ko H, Hong S and Yao T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 559
- [17] Varshni Y P 1967 *Physica* **34** 149
- [18] Liu E K 1994 *Physics of Semiconductors* (Changsha: National Defence Technique University Press) p 289
- [19] Callender R H, Sussman S S, Selders M and Chang R K 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3788
- [20] Korona K P, Wysmolek A, Pakula K, Stepniewski R, Baranowski J, Grzegory I, Lucznik B, Wroblewski M and Porowski S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 7881
- [21] Sun H D, Makino T, Tuan N T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Kamura T and Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2464

A study on photoluminescence characterization of high-quality nanocrystalline ZnO thin films^{*}

Zhang Xi-Tian^{1,2)} Xiao Zhi-Yan¹⁾ Zhang Wei-Li¹⁾ Gao Hong¹⁾ Wang Yu-Xi¹⁾ Liu Yi-Chun²⁾
Zhang Ji-Ying²⁾ Xu Wu²⁾

¹⁾*Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150080, China*

²⁾*Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China*

(Received 16 April 2002; revised manuscript received 10 August 2002)

Abstract

In this paper, we report the photoluminescence from high-quality nanocrystalline ZnO thin films. The high-quality nanocrystalline ZnO thin films are prepared by thermal oxidation of ZnS films at 800 °C, which are deposited by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition technique. X-ray diffraction indicated that the nanocrystalline ZnO thin films have a polycrystalline hexagonal wurtzite structure. A strong ultraviolet emission peak at 3.26 eV was observed and the deep-level emission band was barely observable at room temperature. The strength (Γ_{LO}) of the exciton-longitudinal-optical (LO)-phonon coupling is deduced from the temperature dependence of the full width at half maximum of the fundamental excitonic peak. Γ_{LO} is reduced greatly due to the quantum confinement effect.

Keywords : photoluminescence, thermal oxidation, exciton, nanocrystalline ZnO thin film

PACC : 7855, 7340L, 7360F

^{*}Project supported by the Program of Chinese Academy of Sciences Hundred Talents, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69896260), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. A02-06), the Key Research of Science and Technology from the Ministry of Education of China, and the Project of the Key Teachers Innovation Ability of General College of Heilongjiang Province, China.