

超声处理对 ZnO 薄膜光致发光特性的影响

袁艳红¹⁾ 侯 洵^{1,2)} 高 恒¹⁾

1) 西北大学光子学与光子技术研究所、光电子技术省级重点实验室 (西安 710069)

2) 中国科学院西安光学精密机械研究所 (西安 710068)

(2005 年 6 月 20 日收到 2005 年 7 月 6 日收到修改稿)

对于结晶状态好的 ZnO 薄膜, 测量了其光致发光 (PL) 光谱, 发射光谱中只发现了峰值波长约 389 nm 的近紫外光. 样品进行超声处理后, 发射谱中不仅观察到近紫外峰, 又观察到波长约 508 nm 的绿光峰. 绿光峰的强度比近紫外光的强度强得多, 且近紫外峰红移. 进一步的热处理使绿光峰大大增强. 超声处理改变了 ZnO 薄膜的质量和结晶状态, 使晶格中产生氧空位. 处理过程中的热效应使得薄膜晶格振动加剧. 当晶格振动加剧到一定程度, 晶格中的氧脱离格点形成氧空位. 510 nm 左右的绿色发光峰是 ZnO 晶体中的氧空位产生的. 薄膜的温度越高, 氧空位的浓度越大, 绿光峰的强度越强.

关键词: ZnO 薄膜, 超声, 光致发光

PACC: 7360F, 7855, 8140

1. 引 言

氧化锌薄膜是一种用途十分广泛的纳米材料. 目前用 ZnO 薄膜做成压电器件^[1,2], 透明导电材料^[3,4]等. 自从 1997 年发现 ZnO 薄膜的紫外光发射以来, 其光学特性越来越广泛地受到重视^[5,6]. ZnO 薄膜是一种具有纤锌矿结构的自激活直接带隙的宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 其激子结合能约 60 meV, 室温下易被激发, 薄膜制备方便, 成本低廉, 因此是一种优质的发光材料. 截至目前, ZnO 薄膜的制备方法多种多样, 主要包括射频溅射法^[7], 粒子束溅射法^[8], 化学气相沉积法^[9], 喷雾热分解法^[10], 溶胶-凝胶法^[11]等方法. 其中射频溅射法是一种常用的物理方法, 通常用这种方法制备的 ZnO 薄膜的光致发光光谱有两条发光峰, 中心分别位于 390 nm 左右和 510 nm 左右. 其中心位于 510 nm 左右的绿峰与 ZnO 薄膜中的氧空位有关^[12], 而中心位于 390 nm 左右的近紫外峰与带边激子跃迁有关^[13]. 一般认为薄膜中的缺陷种类和浓度取决于薄膜的制备方法和工艺条件^[13-16]. 这就是说, 对制备方法和工艺条件确定的材料, 其发光性质应该确定. 很少有人注意超声后处理对 ZnO 薄膜发光性能的影响. 为此本文针对射频溅射法制作的结晶状态较好的 ZnO 薄膜, 采用超声后处理, 测量了超声

处理前后 ZnO 薄膜的光致发光曲线, 并对各种处理条件下的实验结果进行了对比研究. 同时对超声处理的机理进行了分析, 超声处理过程中的热效应使得晶格振动加剧, 从而产生氧空位, 绿色发光峰与氧空位的产生有关.

2. ZnO 薄膜的光致发光光谱

室温下我们用射频磁控反应溅射法在石英衬底上沉积了 ZnO 薄膜, 所用锌靶纯度为 99.999%, 薄膜成长时的真空度为 2.66×10^{-4} Pa, 射频功率为 300 W, 选用的源气体是氧气和氩气的混合物, 混合气体中氧气和氩气之比是 2:7.

测量 ZnO 薄膜的光致发光光谱时, 激发光源用光学参量振荡激光器, 入射光波长为 355 nm, 脉宽 4 ns, 重复率为 10 Hz. 采用 90° 散射, 即散射光方向与入射光方向成 90°, 用美国太平洋公司生产的 2000 型光纤光谱仪测量 ZnO 薄膜的荧光谱. 其结果如图 1 所示, 由图 1 可以看出, ZnO 薄膜的荧光谱仅有一个中心位于约 389 nm 的近紫外发光峰, 此近紫外发光峰光强度较强, 半高宽很窄.

关于近紫外峰的起因, 大量文献都指出, 近紫外峰可能来源于激子复合发光^[13-18]. 另外, 大量的文献报道, ZnO 薄膜的发光峰中除了中心位于 390 nm 左右的近紫外峰外, 还有中心位于 510 nm 左右的绿

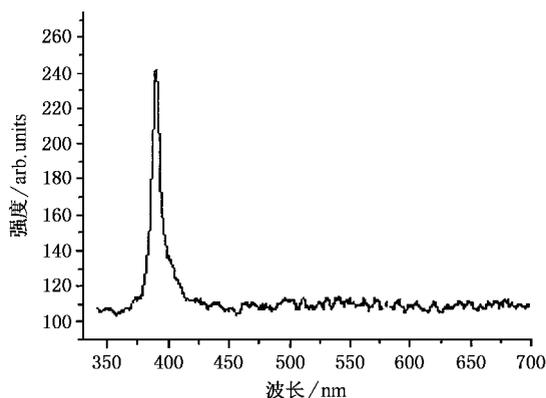


图1 ZnO 薄膜的光致发光光谱

色发光峰和 650 nm 左右的红色发光峰. 普遍认为绿色和红色发射与 ZnO 晶格中的氧空位和锌填隙离子等缺陷有关^[19]. 而我们用溅射法制备的 ZnO 薄膜, 其发光谱中只观察到了 389 nm 的近紫外峰, 没有观察到其他发射峰. 这表明激子复合占了主导地位, 并且说明样品中代表深能级发射的缺陷较少, 薄膜的质量与结晶状态都很好.

3. 超声处理对 ZnO 薄膜的 PL 光谱的影响

为了探讨超声处理对 ZnO 薄膜发光特性的影响, 我们把上面所介绍的 ZnO 薄膜样品浸入乙醇溶液中, 先将样品在乙醇溶液中浸泡 24 h, 然后将浸入样品的容器放入超声清洗池中振动 1 h, 再将样品从乙醇溶液中取出, 并在室温下凉干, 所用乙醇为分析纯. 我们暂且把没有经超声处理的样品标记为 A 样品, 而把处理后的样品标记为 B 样品.

用日本日立公司产的 F-4500 型荧光分光光度计测量经超声处理的 ZnO 薄膜 (B 样品) 发光谱. 光度计的缝宽 EX/EM 5.0 nm/10.0 nm, 扫描速度 12000 nm/min, 光度计的光源为氙灯. 我们首先测量了三维荧光图. 测量结果如图 2 所示, 其中横轴和纵轴分别为发射光波长和激发光波长, 由三维荧光图可以看出, 对应激发波长约 380 nm、荧光波长约 500 nm 处的小局域内, 荧光强度等高线的变化梯度较大, 这说明对应这个范围上有较强的荧光. 或者说, 原来只发中心波长为 389 nm 荧光的 ZnO 薄膜, 经超声处理后, 在中心波长约 500 nm 处出现了很强的发射光. 为了进一步了解处理后 ZnO 薄膜的激发的特性, 我

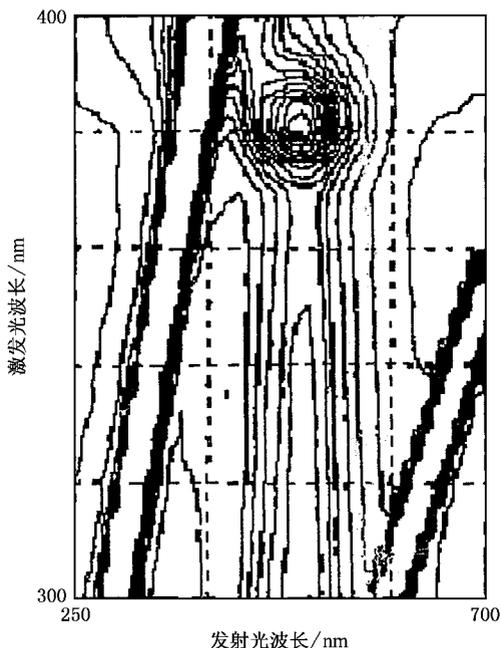


图2 超声处理后的 ZnO 薄膜的三维荧光图

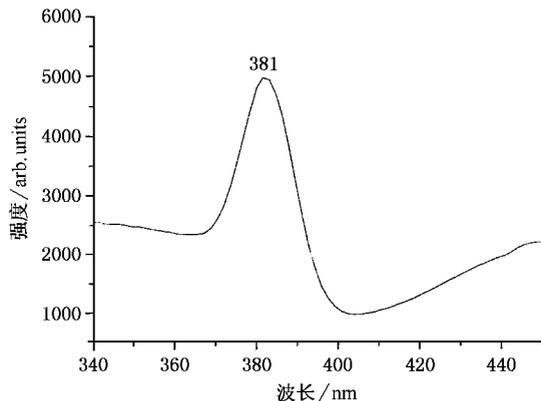


图3 超声处理后的 ZnO 薄膜的激发光谱

们测量了其激发曲线, 其结果如图 3 所示. 测量时, 发射光波长选 500 nm. 由图可以看出, 对波长为 500 nm 的发射光, 出现一个激发峰, 激发峰的中心波长为 381 nm, 与 ZnO 薄膜激子复合能级相同, 激发峰强度较强, 半高宽较宽. 由激发曲线上知道最大激发波长后, 选择 381 nm 的最大激发波长激发, 测量处理后的 ZnO 薄膜的光致发光光谱, 其结果如图 4 (a) 所示. 由图 4 (a) 可以看出, 经超声处理后的 ZnO 薄膜, 其光致发光光谱中有两个主要的发光带, 它们的峰值波长分别位于 398 nm 和 508 nm. 398 nm 的近紫外发光带和 508 nm 绿光带相比, 近紫外发光带强度相对较低, 绿光带强度相对较强, 近紫外发光带的

宽度较窄,绿光带的宽度较宽.与图 1 相比,经超声处理后的 ZnO 薄膜,不仅出现了新的发光峰,而且新出现的发光峰比原来的发光峰强度强得多,原来位于 389 nm 的近紫外峰向长波方向移到 398 nm.

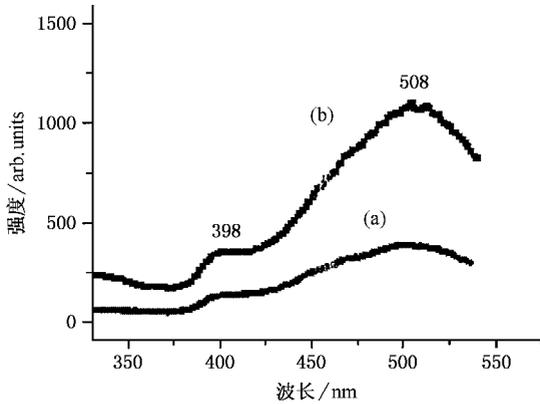


图 4 ZnO 薄膜的光致发光光谱(a)超声处理后(b)400℃烧后

众所周知 ZnO 薄膜有多个光致发光峰^[20-21],普遍认为 380 nm 左右的近紫外发光峰是由于带边激子复合跃迁产生的^[13-18],而 510 nm 左右的绿色发射峰与 ZnO 晶体中的氧空位有关^[12].当样品未进行超声处理时,其发光谱中只观察到了 389 nm 的近紫外峰,没有观察到其他发射峰.这表明带边激子复合占据了主导地位,并且说明样品的缺陷较少,薄膜的质量与结晶状态都很好.超声处理后的 B 样品,出现了新的峰值波长为 508 nm 绿光峰,说明在超声处理过程中,样品中出现了氧空位,或者说后处理改变了 ZnO 薄膜的质量和结晶状态,使样品中出现了氧空位.由近紫外峰与绿光峰的强度比判断,后处理所产生的氧空位的浓度较大.为什么这种超声后处理会产生氧空位,我们可以这样来理解超声处理过程:当 ZnO 薄膜浸泡在乙醇溶液中并进行超声振荡,一方面乙醇分子向薄膜内扩散,乙醇在超声的作用下热能增加,乙醇分子在向膜内扩散的同时,将热能传向膜内的晶格上,增加了晶格振动的剧烈程度;另一方面 ZnO 薄膜晶格在超声的直接作用下,晶格振动加剧,当晶格振动加剧到一定程度时,晶格中的氧脱离格点的束缚,成为自由氧,并伴随超声振动,脱离晶

体,最终导致氧空位.按照这种解释,氧空位的浓度应与膜的温度有关,薄膜的温度越高,氧空位的浓度应越大,氧空位的浓度越大,绿光峰的强度应越大.为了验证这种观点,我们对样品 B 进行高温热处理,并观察其发光特性.将样品 B 放入马弗炉中热处理,炉温为 400℃,热处理时间为 1 h,自然冷却至室温,再测量其光致发光光谱.测量结果如图 4(b)所示.对比图 4(a)与图 4(b),可以看出,热处理前后,样品的光致发光光谱中发射峰的位置基本相同,但发光强度发生了显著的变化,与我们预计的完全相同,热处理后,绿光的发光强度大大增强.

4. 结 论

1. 室温下,测量了射频溅射法制备的氧化锌薄膜的光致发光光谱.激发光用波长为 355 nm 的激光激发,发射光谱中只发现了峰值波长约 389 nm 的近紫外光,说明 ZnO 薄膜样品中代表深能级发射的缺陷较少,薄膜的质量与结晶状态都很好.
2. 将样品用乙醇浸泡,并进行超声处理,处理后的样品不仅保留近紫外峰,又出现了波长约 508 nm 的新的绿光峰,绿光峰的强度比近紫外光峰的强度要强得多,且近紫外峰由原来的 389 nm 向长波方向移到 398 nm.
3. 380 nm 左右的近紫外发光峰是由 ZnO 薄膜带边激子复合跃迁产生的,而 510 nm 左右的绿色发光峰是 ZnO 晶体中的氧空位产生的.超声后处理改变了 ZnO 薄膜的质量和结晶状态,使样品中出现了氧空位.
4. 超声后处理过程中,一方面浸泡液分子受超声振荡,分子向薄膜内扩散,将热能传向膜内的晶格上,增加了晶格振动的剧烈程度;另一方面,ZnO 薄膜晶格在超声的直接作用下,晶格振动加剧,当晶格振动加剧到一定程度时,晶格中的氧脱离格点的束缚,成为自由氧,最终导致氧空位的产生.
5. 氧空位的浓度与膜的温度有关,薄膜的温度越高,氧空位的浓度应越大,绿光峰的强度应越大.进一步的热处理使绿光峰大大增强.

- [1] Martin S J , Schwartz S S , Gunshor R L *et al* 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 561
- [2] Krup-anidhi S B , Sayer M 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 3308
- [3] Detchprohm T , Hiramitsu K 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2688
- [4] Minami T , Nanto H , Takata S 1984 *J. Appl. Phys.* **23** 280
- [5] Cao Q , Li X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1572 (in Chinese) [曹琦、李相银 2004 物理学报 **53** 1572]
- [6] Zhang X T , Xiao Z Y , Zhang W L , Gao H , Wang Y X , 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、王玉玺、刘益春、张吉英、许武 2003 物理学报 **52** 740]
- [7] Zayer N K , Greert R , Rogers K *et al* 1999 *Thin Solid Films* **352** 179
- [8] Nishiza S , Tsuru T , Hyodo H *et al* 1997 *Thin Solid Films* **302** 133
- [9] Atae B M , Bagamagoy A M , Djabrailov A M *et al* 1995 *Thin Solid Films* **260** 19
- [10] Josph B , Gopchandran K G , Thomas P V *et al* 1999 *Materials Chem. And Phys.* **58** 71
- [11] Balk D G , Cho S M 1999 *Thin Solid Films* **354** 227
- [12] Li H Q , Ning Z Y , Cheng S H , Jiang M F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 867 (in Chinese) [李伙全、宁兆元、程珊华、江美福 2004 物理学报 **53** 867]
- [13] Lin B X , Fu Z X , Jia Y B , Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [14] Lin B X , Fu Z X , Jia Y B , Liao G H 2001 *Chin. J. Luminescence* **22** 167 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 发光学报 **22** 167]
- [15] Shi C S , Fu Z X , Guo C X , Ye X L , Wei Y G , Deng J Y , Zhang G B 1999 *J. Electron. Spectros. Related Phenom.* **101-103** 629
- [16] Zhang Y T , Du G T , Liu D L , Wang X Q , Ma Y , Wang J Z , Yin J Z , Yang X T , Hou X K , Yang S R 2002 *J. Cryst. Growth* **243** 439
- [17] Xu X L , Guo C X , Qi Z M , Liu H T , Xu J , Shi C S , Chong C , Huang W H , Zhou Y J , Xu C M 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 57
- [18] Fu Z X , Lin B X , Liao G H , Wu Z Q 1998 *J. Cryst. Growth* **193** 316
- [19] Cho S , Ma J , Kin H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2761
- [20] Vanheusden K , Seager C H , Warren W L *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403
- [21] Look D C and Reynolds D C. 1999 *Materials Science and Engineering B* **66** 30

Effect of ultrasonic treatment on ZnO film photoluminescence

Yuan Yan-Hong¹⁾ Hou Xun^{1,2)} Gao Heng¹⁾

1) *Institute of Potonics & Photon-technology and Provincial Key Laboratory of Photoelectronic Technology , Northwest University , Xi'an 710069 , China)*

2) *Xi 'an Institute of Optics and Precision Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Xi 'an 710068 , China)*

(Received 20 June 2005 ; revised manuscript received 6 July 2005)

Abstract

The photoluminescence spectrum of ZnO film with high crystal quality has been measured. The peak of near-ultraviolet emission located at 389 nm has been observed. For the ZnO film treated by ultrasonic , not only the ultraviolet peak of ZnO , but also the strong green peak at 508 nm have been observed. It is also found that the intensity of the green peak (508 nm) is stronger than that of the ultraviolet peak. The ultraviolet peak also appears to have red-shift. The intensity of the green peak (508 nm) increases sharply with further heating. The crystal quality of ZnO films is changed by the ultrasonic treatment and oxygen vacancies are produced. The lattice vibration of film is aggravated in the treatment process. When the lattice vibration arrives at certain degree , the lattice oxygen leaves the lattice site to form oxygen vacancy , and the green peak (about 510 nm) is attributed to oxygen vacancies in the crystal. The density of oxygen vacancies depends on the ZnO film temperature. The higher the film temperature , the greater the density of oxygen vacancy and the stronger the intensity of the green peak.

Keywords : ZnO films , ultrasonic , photoluminescence

PACC : 7360F , 7855 , 8140