

氧化锌半导体薄膜的发光光谱特性

傅竹西 林碧霞 郭常新 廖桂红

(中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

摘要 用直流反应溅射方法在 Si(100) 基片上生长出具有六角晶型的 ZnO 薄膜, 测量了样品的阴极射线发光特性及其与薄膜晶体结构的关系. 在所有测量样品中均观察到较强的绿带 (520nm) 发射, 随着薄膜单晶程度的提高, 光谱中开始出现蓝带 (~ 450nm), 并在类单晶薄膜中看到了强度大于绿带的近紫外谱带 (390nm); 它的强度随着阴极射线电子束流密度增加而迅速增加. 根据 ZnO 中激子的结合能数据, 推测紫带发射来源于 ZnO 的激子跃迁. 实验结果说明, 通过改进薄膜的结晶状况可进一步增强 ZnO 薄膜的短波长发光.

PACC: 7840, 7860H, 6855

1 引言

过去几十年中, ZnO 作为一种阴极射线荧光粉被许多人广泛研究过^[1-8]. 近年来场发射显示方法的兴起, 使 ZnO 荧光粉的研究重新得到重视^[8]. 在薄膜材料领域, ZnO 薄膜可做成表面声波谐振器^[9], 压电器件^[10]和 GaN 蓝光薄膜的过渡层^[11], Bagnall 等人最近报道了 ZnO 薄膜的光泵浦发光^[12]. 但对 ZnO 薄膜阴极射线发光特性的研究至今还没有人报道过.

ZnO 是一种自激活的半导体材料, 它具有纤锌矿结构, 禁带宽度为 3.2eV, 从理论上分析, 应该具备蓝光或紫外发射的本领; 同时, ZnO 有很高的导电(导热)性能, 并且是一种非常稳定的氧化物, 因此, 用 ZnO 薄膜制备出短波长发光器件必然具有高的工作稳定性和较低的价格, 有极大的应用价值.

2 实验

本实验采用的样品是用直流反应溅射方法在 Si 基片上淀积的 ZnO 薄膜, 靶材是直径为 5cm 的金属锌靶, 反应气体为氩气和氧气的混合气体, ZnO 的膜厚均控制在 200nm 左右, 溅射后的薄膜经高温退火 1h 改变生长条件得到不同结晶状态的薄膜.

用 CuK α 的 X 射线衍射测量了样品的晶体结构, 通过比较 X 射线衍射谱的差别以及衍射峰的强度和半高宽分析和判断不同样品的结晶状况. 对这些样品测量了它们在室温下的阴极射线发光光谱, 受接受系统光谱灵敏度的限制, 光谱测量的短波极限为 360nm. 测量时阴极射线的激发电压为 10kV, 电子束流为 1 μ A, 观察到不同样品具有不同的发光光谱结构, 同时找出了 ZnO 薄膜的发光光谱与结晶状态之间的关系. 此外, 在固定激发电压 10kV

和光斑直径为 1mm 的条件下改变激发电子束流(从 0.02μA 到 2μA),测量了不同发光带峰值强度随电子束流密度的变化

3 结果及分析

图 1 是在不同条件下制备的、结晶状态不同的三个样品的 X 射线衍射谱 从图中可看到: 样品 C 的 X 射线衍射谱(图 1(c))中只出现 ZnO (002) 衍射峰, 且半高宽仅为 0.2°;说明 ZnO 薄膜是具有沿 001 方向高度取向的六角晶型结构的类单晶薄膜; 而样品 A 的 X 射线衍射谱(图 1(a))中除了 ZnO (002) 衍射峰外, 还观察到较弱的 ZnO (102) 峰和位于 2θ= 25.6 处对应 ZnO 高压相的一个很弱的衍射峰, 而且 ZnO (002) 峰的强度和半高宽也远不如样品 C, 可以看出样品 A 是结晶状态很差的多晶结构; 样品 B 的结晶状位于样品 A 和样品 C 之间

测量这三种样品在室温下的阴极射线发光(图 2), 观察到明显的差别 图 2(c)是样品 C 的阴极射线发光光谱 考虑到一般的发光带谱都具有高斯型分布, 所以按高斯曲线将图 2 (c)的光谱分解为三个谱带, 峰值波长分别为 392nm (紫带)、435nm (蓝带)和 522nm (绿带).

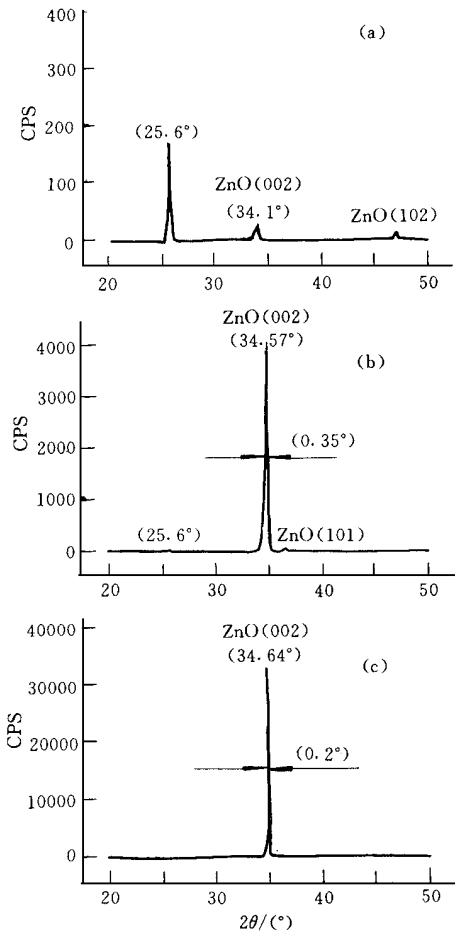


图 1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱 (a) 样品 A, (b) 样品 B, (c) 样品 C.

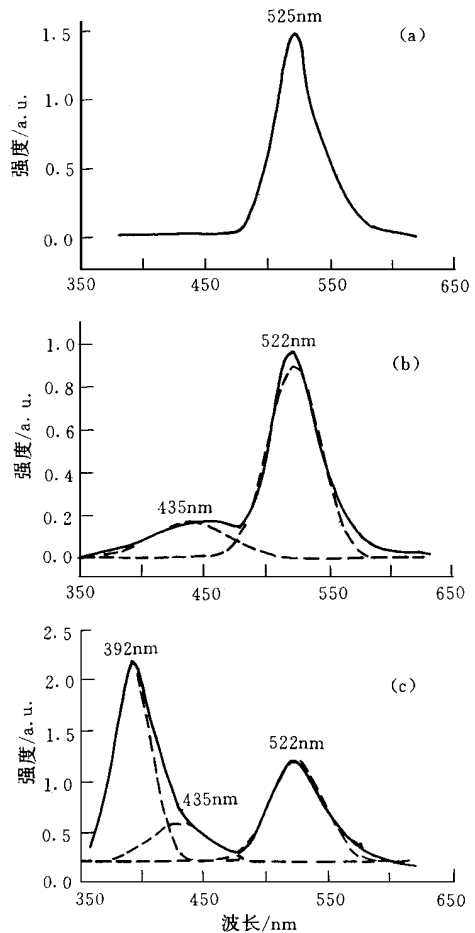


图 2 ZnO 薄膜的阴极射线发光光谱 (a) 样品 A, (b) 样品 B, (c) 样品 C.

其中紫带的强度最强, 其余两带强度较弱; 样品 A 中只观察绿峰; 而样品 B 中则出现较强的绿峰和很弱的蓝峰, 不出现紫峰

图 1 和图 2 的结果清楚地表明: 蓝峰和紫峰的出现是和 ZnO 薄膜单晶结构的形成密切相关的。随着 ZnO 薄膜的晶体结构向单晶进展, 阴极射线发光谱中逐渐出现蓝峰和紫峰, 且其强度随单晶相的加强而加强

测量样品 C 的光谱结构随阴极射线电子束流密度的变化, 得到图 3 所示的曲线。实验得出, 阴极射线电子束流密度的变化并不改变 ZnO 薄膜各个发光谱带峰值的位置, 仅改变峰值的强度, 而且不同谱带峰值强度的变化具有不同的规律。在电子束流密度很低的情况下, 首先产生绿峰, 它的峰值强度随电子束流密度增加而急剧增加并很快达到饱和, 饱和时对应的电子束流阈值密度约为 $25.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 随电子束流密度的增加, 紫带和蓝带峰值强度均近似线性地增加, 在所观察的范围内都没有出现饱和现象, 且紫峰强度增加的速度较蓝带快得多。因此, 在较低的电子束流密度范围内, 样品 C 的阴极射线发光以绿带为主, 而在较高的电子束流密度范围内, 发光以紫带为主; 对于只有绿峰的样品 (样品 A), 无论怎样增加电子束流密度, 都不会出现蓝峰和紫峰

关于 ZnO 的绿带发射已经有了很多研究成果^[3-7], 这些报道证明绿带与 ZnO 中的施主氧空位和受主锌空位有关。而在我们的实验中第一次观察到 ZnO 薄膜中的紫带发射。它的出现是与改善 ZnO 薄膜结晶质量密切相关的, 其峰值强度随电子束流密度的增加而近似超线性增加, 而峰值能量为 3.16eV , 与禁带宽度 3.2eV 相近。这些特点反映了紫带发射与 ZnO 带边跃迁有关。从现有结果分析, 由于施主和受主间跃迁产生的绿带峰值能量为 2.37eV , 推测出施主或受主能级在带边下几百 meV , 因此, 紫带不可能是带边与施主或受主之间的跃迁。紫带的来源一种可能是由于薄膜生长中引进的杂质, 形成了带尾态间的跃迁; 另据文献^[13]报道的数据, ZnO 中激子的结合能为 60meV , 而我们所观察到的紫带峰值能量仅比 ZnO 的禁带宽度小 40meV , 因此, 紫带发射也有可能来源于 ZnO 的带边激子跃迁。现有的实验结果说明, 只要进一步改进 ZnO 薄膜的单晶结构, 减少杂质和缺陷, 就有可能获得更强的近紫外光发射。关于 ZnO 薄膜的电子态和光跃迁的详细分析有待进一步的实验结果

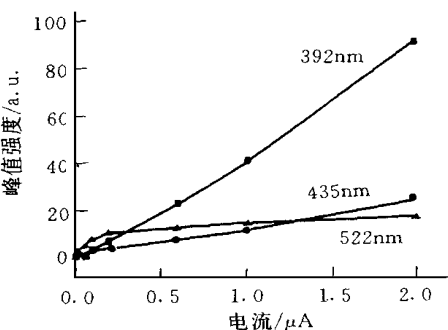


图 3 阴极射线发光峰强度与电子束流的关系

4 结论

用阴极射线激发淀积于 Si 基片上的 ZnO 薄膜, 除了观察到与粉末材料相同的绿带外, 还看到很强的近紫外光发射, 峰值能量为 3.16eV , 其峰值强度随电子束流密度的增加而近似超线性地增加; 许多研究证明峰值能量为 2.37eV 的绿带来源于 ZnO 中的施主氧空位和受主锌空位; 根据紫带的出现与薄膜单晶结构的改善密切相关的事实, 以及其峰值能量略低于禁带宽度, 我们认为, 样品中的紫带发射来源于 ZnO 薄膜的带边跃迁。据此推测, 只要进一步改善 ZnO 薄膜的单晶结构, 提高材料的纯度, 就有可能获得更强的近紫外光发射

参 考 文 献

- [1] N. Riehl and O. Orman, *Z Electrochem.*, 1952, **60**: 149
- [2] R. Dingle, *Phys Rev Lett*, 1969, **23**: 579
- [3] E. G. Bylander, *J. Appl Phys*, 1978, **49**(3): 1188
- [4] G. D. Mahan, *J. Appl Phys*, 1983, **54**: 3825
- [5] A. Pöppl and G. Völkel, *Phys Status Solidi A*, 1991, **125**: 571
- [6] M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *J. Lum in*, 1992, **54**: 35
- [7] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren *et al*, *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(3): 403
- [8] A. Ghis, R. Weyer, R. Rambaud *et al*, *IEEE Trans Electron Devices*, 1991, **ED-38**: 2320
- [9] S. J. Martin, S. S. Schwartz, R. L. Gunshor *et al*, *J. Appl Phys*, 1983, **54**(2): 561
- [10] S. B. Krupanidhi and M. Sayer, *J. Appl Phys*, 1984, **56**(11): 3308
- [11] T. Detchprohm and K. Hiramatsu, *Appl Phys Lett*, 1992, **61**(22): 2688
- [12] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu *et al*, *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(17): 2230
- [13] *Numerical Data and Fundamental Relationship in Science and Technology, Vol 17 of Landolt-Bornstein New Series* (Springer-Verlag, Berlin, 1982)

Lum inescen t Spectrum of ZnO Film s Deposited on Si Substrates

Fu Zhuxi, Lin Bixia, Guo Changxin, Liao Guihong

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Received 2 March 1998, revised manuscript received 29 May 1998

Abstract The cathodoluminescence of ZnO films deposited on Si substrates by reactive DC sputtering has been investigated. Comparing X-ray diffraction patterns with cathodoluminescent spectra reveals the dependence of the luminescent spectrum on crystallinity of the ZnO films. For the ZnO films with high crystal quality, not only the characteristic green band (520nm) of ZnO but also the stronger ultraviolet (390nm) and the weak blue (430 ~ 460nm) bands have been observed. It is also found that the intensity of the ultraviolet band increases sharply with increasing the current density of cathode-ray electron beam. The intensity of the green band becomes saturated at the same time. These results indicate that the ultraviolet band, which peak energy is 3.16eV, must be related to band-gap transition of ZnO films. The exciton binding energy in ZnO is 60meV. So that the ultraviolet band, which energy is lower than the band gap of ZnO about 40meV, may correspond to the exciton emission. Thus the intensity of the ultraviolet band is able to much increase as long as the crystal quality of ZnO films is improved. Further experiments are needed to show the details of the energy levels of ZnO films.

PACC: 7840, 7860H, 6855