

热氧化制备纳米氧化锌薄膜的光致发光和 室温紫外激光发射*

张喜田^{1,2} 刘益春² 支壮志² 张吉英² 申德振² 许 武² 钟国柱² 范希武²

(1 哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150080)

(2 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态实验室, 长春 130021)

摘要: 利用低压-金属有机汽相外延(LP-MOCVD) 工艺首先在二氧化硅衬底上生长硫化锌(ZnS) 薄膜, 然后将硫化锌薄膜在氧气中于不同温度下进行热氧化, 制备出高质量的纳米氧化锌(ZnO) 薄膜. X 射线衍射(XRD) 结果表明, 氧化锌具有六角纤锌矿晶体结构. 900℃氧化样品的光致发光(PL) 谱中, 在波长为 3.3eV 处观察到一束强紫外光致发光和相当弱的深能级发射. 紫外发光强度与深能级发射强度之比是 80, 表明纳米 ZnO 薄膜的高质量结晶. 在受激发射实验中观察到紫外激光发射.

关键词: 纳米; 热氧化; ZnO 薄膜; 光致发光; 光泵浦激光发射; 自由激子

PACC: 7855; 7840

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)01-0044-05

1 引言

氧化锌(ZnO) 是一种重要的宽禁带、直接带隙($E_g = 3.37\text{eV}$) 半导体材料, 具有纤锌矿晶体结构. 在室温下具有较大的激子束缚能(60meV), 保证其室温紫外激光发射. 由于短波器件的商业应用前景极好, 尤其是在光电子学等交叉学科领域中, 如紫外发射器件, 紫外激光器件等, 对于提高光记录密度和光信息的存取速度起到非常重要的作用. 所以, 宽带隙半导体材料的研究和紫外发光器件的开发一直是人们关注的焦点. 氧化锌材料是其中最好的候选材料之一. 1997 年以来的研究表明, ZnO 纳米结构薄膜存在很强的紫外及蓝光发射. Bagnall 和 Tang 等人报道了 ZnO 薄膜的光泵浦近紫外受激发射现象^[1,2], 引起轰动. 美国材料学会 1997 年春季会议专门对这项工作进行了讨论, 并在 1997 年《Science》第 276 卷以“Will UV Lasers Beat the Blues?”为题做了专题评论, 称 ZnO 薄膜紫外光发射的研究是

“一项伟大的工作”, 因此, ZnO 的紫外激光研究成为继 GaN 的蓝光热之后的又一热点. 近年来, 国内研究人员也开始了这方面的研究, 并取得了一些有意义的结果^[3].

通常 ZnO 薄膜的光致发光(PL) 表现为近带边(NBE) 紫外发光和深能级发射. 深能级(DL) 发射是与结构缺陷和杂质相关的, 其中所有的结构缺陷都是来自薄膜生长过程中氧供给量不足, 即锌和氧的化学剂量比失衡. 为制备高质量的 ZnO 薄膜, 有效地减少结构缺陷是必要的. 近年来, 许多先进的淀积和生长技术应用于 ZnO 薄膜的制备, 如磁控溅射^[4]、金属有机物气相外延(MOCVD)^[5]、分子束外延(MBE)^[6,7]、脉冲激光沉积(PLD)^[8]. 尽管 MOCVD 技术能够制备高质量、大面积、均匀的外延或多晶薄膜, 但是利用 MOCVD 工艺, 直接生长 ZnO 是非常困难的. 因为实验中使用的氧极易氧化有机源, 此外精确控制氧的流速也不是一件容易的事. 为了克服这些困难, 一些实验中采用增强氧等离子体或激光脉冲辅助的 MOCVD 和 MBE 技术生长

* 中国科学院百人计划项目、国家自然科学基金(批准号: 69896260)、长春光学精密机械与物理研究所创新基金、国家教委杰出青年教师基金、吉林省杰出青年学者计划和黑龙江省自然科学基金资助项目

张喜田 男, 1964 年出生, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向是光电子材料和半导体器件.

2002-03-29 收到, 2002-05-25 定稿

©2003 中国电子学会

ZnO 薄膜^[6,8]. 由于利用 MOCVD 工艺直接在各种衬底上生长 ZnS 薄膜的技术已经很成熟^[9], 因此, 本文为了获得高质量的纳米氧化锌薄膜, 提出了利用低压-金属有机气相外延(LP-MOCVD) 工艺首先在二氧化硅衬底上生长高质量的纳米 ZnS 薄膜, 然后进行热氧化处理获得 ZnO 薄膜. 热氧化法制备高质量纳米 ZnO 薄膜是一种简单且适用的方法. 在室温下观察到高质量纳米 ZnO 薄膜具有强的近紫外近带边光致发光和紫外激光发射, 并讨论了其发光机制.

2 实验

利用 LP-MOCVD 技术, 用二甲基锌(DMZn) 和硫化氢(H₂S) 为源, 在二氧化硅衬底上生长 ZnS 薄膜. DMZn、H₂S 和氢气的流速分别被固定在 28.65×10^{-6} mol/min、 4.00×10^{-4} mol/min 和 1.3L/min, 生长室的压力是 4×10^4 Pa, 二氧化硅衬底温度维持在 320°C, 沉积的 ZnS 薄膜厚度大约是 500nm. 然后, 在氧气中, ZnS 薄膜在 500~1000°C 不同温度下分别退火 2h. 最后, 测量了经氧化的 ZnS 薄膜的 X 射线衍射(XRD) 谱. 使用微区喇曼光谱仪测量样品的 PL 谱. 其中, 波长为 325nm, 功率为 46mW 的 He-Cd 激光器被用做激发光源, 光斑大小为 3 μ m. 在光泵浦激光实验中, 采用 Spectra-Physics Laser 公司生产的钛宝石锁模飞秒激光器, 经 OPA 调谐产生 200fs 的超短脉冲, 激光脉冲的中心波长是 320nm, 重复频率是 1kHz. 使用柱面透镜将入射激光聚焦成矩形激发条(300 μ m \times 800 μ m), 垂直地照射到样品表面, 然后, 在垂直入射光线方向用 CCD 接收发光信号.

3 结果和讨论

图 1 是分别在 500、600、700、800、900 和 1000°C 温度下氧化得到的 ZnO 薄膜的 XRD 谱. 未氧化的 ZnS 薄膜 XRD 谱表明, 具有立方结构的高质量纳米 ZnS 薄膜已经被获得且具有择优(111) 取向(图中已给出). 从图 1 中可知, 当 ZnS 薄膜在 500°C 氧化时, XRD 谱表现为 ZnS 和 ZnO 的混合峰, 说明 ZnS 开始向 ZnO 转变, 在 600°C 氧化时, (002) ZnO 衍射峰明显地被观察到. 氧化温度为 700°C 时, ZnS 完全地转变成 ZnO, ZnO 薄膜的 XRD

谱表明它是一种多晶六角纤锌矿晶体结构. 随着氧化温度升高, 样品的衍射峰变成又尖又强, 这是由于晶粒长大和晶体取向的改善. 为了评价样品的平均微粒尺寸, 应用 Scherrer^[10] 公式计算 ZnO 薄膜的晶粒尺寸是 20.04、28.81、38.41、46.1 和 46.80nm, 分别对应在 600、700、800、900 和 1000°C 温度下氧化的样品.

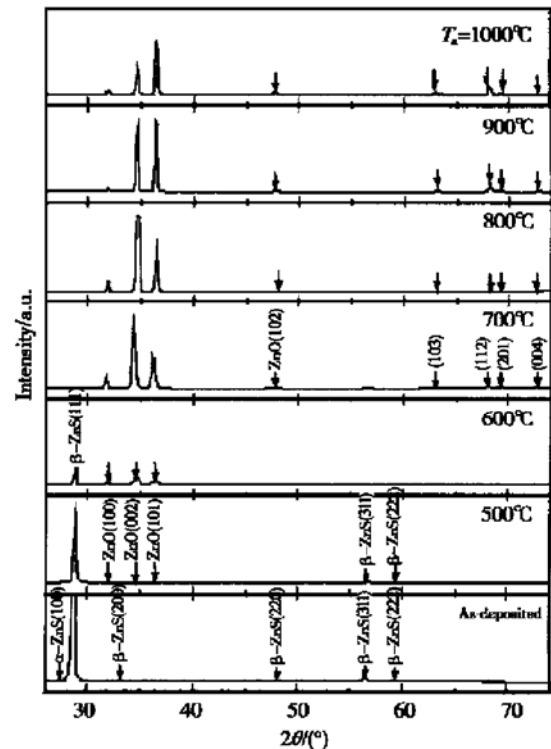


图 1 ZnS 样品和在不同氧化温度下得到的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films at different oxidizing temperatures and as-deposited ZnS sample

在室温 PL 测量中, 所有氧化样品的 PL 谱的主要特征是相似的, 总体包括两部分: 近带边紫外发射和深能级发射. 当氧化温度从 600°C 增加到 900°C 时, 紫外发射强度明显地增加, 且其峰变得更加尖锐, 而深能级发射强度逐渐变弱, 最后几乎观察不到. 在 900°C 氧化样品的 PL 中, 在波长为 3.3eV 处观察到一束强的紫外发光, 来自 ZnO 自由激子的发射^[11], 半高宽为(FWHM) 62meV; 2.5eV 附近的深能级发射^[11]几乎观察不到, 如图 2 所示. XRD 和 PL 的结果表明, 当氧化温度升高时, ZnO 薄膜质量逐渐得到改善, 消除了氧化过程中结构转变(ZnS 的晶格常数实验值: $a = 0.5405$ nm; ZnO 的晶格常数实验值: $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5207$ nm) 带来的晶格扭曲;

在有效高的氧化温度下,由 ZnO 晶格的扭曲引起的应变基本上被消除,ZnO 薄膜中的缺陷显著地降低. 我们有理由认为束缚激子发射的几率随着氧化温度的升高而逐渐地降低. 紫外发光峰位置和半高宽度的变化主要是由束缚激子发射决定的. 所以观察到 ZnO 紫外发光峰位置随着氧化温度的升高而蓝移,半高宽度随着退火温度的升高而变窄,发光强度随着退火温度的升高而增强. 然而,氧化温度超过 900°C,紫外发射强度开始减弱,半高宽度开始展宽. 这是由于一些新的结构缺陷重新产生造成的结果,例如氧空位,间隙锌原子等.

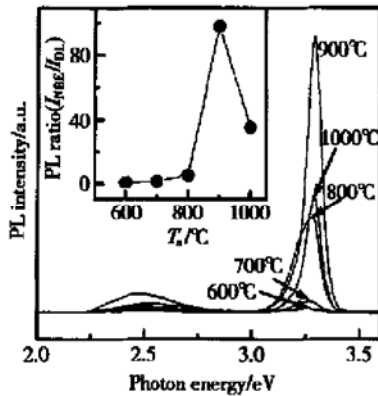


图 2 在不同氧化温度下的 ZnO 薄膜的室温光致发光光谱 插图是近带边发射与深能级发射强度之比随氧化温度的变化.

Fig. 2 Room temperature photoluminescence spectra of the ZnO thin films at different oxidizing temperatures. The inset shows the PL intensity ratio of the NBE emission to the DL emission as a function of oxidizing temperature.

评价薄膜中的结构缺陷浓度是比较紫外发光强度与深能级发射强度^[6]. 报道的 MOCVD^[5] 以及 MBE^[6] 工艺生长的 ZnO 薄膜表现相对低的深能级发射,在室温下,其比值分别是 1、20. 在体材料中,其比值接近于 0. 但是,我们最好的实验比值是 80,如图 2 中的插图所示. 并且,900°C 下氧化的样品的半高宽度是 62meV 与文献[5]中的 117meV 相比是相当窄的. 这些结果表明,通过 LP-MOCVD 工艺首先制备高质量纳米 ZnS 薄膜,然后,经适当的高温热氧化处理可以获得高质量纳米 ZnO 薄膜,具有极强的紫外光发射和非常弱的深能级发射.

在室温光泵浦激射实验中,为了比较光致发光线形,图 3(a) 给出了来自纳米晶 ZnO 近带边经归一化的室温发射谱,三条谱线分别是低于、等于和高于

泵浦光强阈值($I_{th} = 150 \text{ kW/cm}^2$). 同时,图 3(b) 给出了由 He-Cd 激光器的 325nm 谱线激发的光致发光光谱,强的近带边发射大约在 3.264eV.

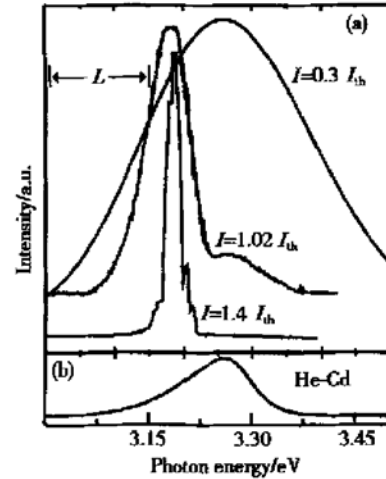


图 3 在 900°C 氧化的 ZnO 薄膜的近带边光致发光光谱 (a) 在低于、等于和高于泵浦光强阈值($I_{th} = 150 \text{ kW/cm}^2$) 时的近带边发射谱. 由六角微晶形成的法布里-珀罗谐振腔草图被画在图 3 的插图中,其腔长为激光激发条的长度 L . (b) 由 He-Cd 激光器的 325nm 线激发 900°C 氧化的样品的光致发光光谱

Fig. 3 NBE photoluminescence spectra of ZnO thin films oxidized at 900°C (a) NBE PL spectra at below, near, and above threshold, $I_{th} = 150 \text{ kW/cm}^2$. The natural Fabry-Perot microcavity formed by the hexagonal microcrystallines is schematically drawn in the inset. (b) PL spectrum excited by the 325nm line of a He-Cd laser

在低泵浦强度($I = 0.3 I_{th}$) 时,在 3.264eV 观察到一个宽发射带,具有 243meV 的半高宽度,这是近带边发射. 正如期望的那样,在泵浦光强低于阈值激发时,自发辐射强度随着泵浦强度的增加而线性增加,如图 3(a). 当泵浦光强($I = 1.02 I_{th}$) 接近阈值时,在宽自发辐射谱的低能侧出现一个新的而且窄的发射峰 P,位于 3.178eV. 当继续增加泵浦光强时,P 带的强度随着泵浦光强的增加而超线性增加,且峰位不变. 当 ZnO 薄膜被光强为 $I = 1.4 I_{th}$ 的泵浦光激发时有一个超强的发射,半高宽度是 21meV. 图 4 给出了室温下输出的集成光强与激发光强的关系. 根据线宽从 243meV 到 21meV 的窄化,P 带强度的超线性增加和完全抑制宽自发辐射带的结果表明我们观察到 ZnO 薄膜的受激发射^[6].

结合以前相关 ZnO 室温受激发射的报道,我们

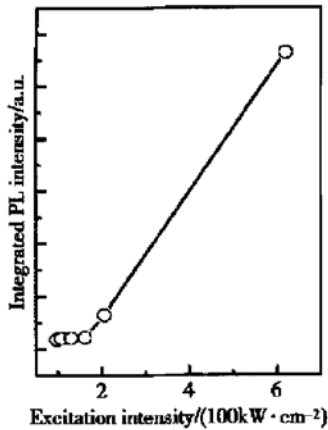


图4 在900°C氧化的ZnO薄膜的近带边发射积分强度随激发强度的变化

Fig. 4 NEB PL integrated intensity of ZnO thin films oxidized at 900°C as a function of excitation intensity.

的实验尖峰位置是由激子与激子的非弹性碰撞决定的^[12,13],发生碰撞的两个激子之一从另外一个激子获得能量而被散射到激子的高激发态($n > 2$),而另外的激子发生辐射跃迁.在此过程中放出的能量 P_n 由下式决定^[12]:

$$P_n = E_{ex} - E_b^{ex} (1 - 1/n^2) - 3kT/2 \quad (n = 2, 3, 4, \dots) \quad (1)$$

其中 P_n 是发射的光子能量; E_{ex} 是近带边发射能量; E_b^{ex} 是激子的束缚能量; n 是波函数的量子数; kT 是热能.根据方程(1)能给出室温下近带边发射和激子发射峰的能量差是84meV.本实验中,在3.178eV处的受激发射峰是在近带边发射下方86meV处.可见计算值和实验结果相一致.由于P带的位置与泵浦强度无关,我们认为这是激子发射的表现^[7].

然而,受激发射谱的等间距尖线是归于光学谐振腔的多纵模,其谐振腔长是激发光斑条的整个长度 L ^[2],这结果表明在纳米ZnO薄膜中出现激光.激光谐振腔是由纳米晶界面形成的,图3中的插图给出了纳米晶面形成的法布里-珀罗谐振腔草图.通常在氧化锌的样品内部自然或偶然地就形成非常好的谐振腔,支持着多纵模激光发射.其他的研究小组也发现了这一现象^[2].

根据光泵浦激射实验,观察到激发条四周溅射火花以及偏离激发条方向时没有探测到激射信号,表明平面波导降低光散射,增加了光泵浦激射.这也正是我们选择二氧化硅衬底的原因.

4 结论

通过热氧化方法制备了高质量的纳米ZnO薄膜,高质量的纳米ZnO薄膜具有六角纤锌矿晶体结构.在光致发光中,观察到极强的紫外光发射和非常弱的深能级发射,紫外发光强度与深能级发射强度的比值是80.同时,观察到紫外激光受激发射的现象.

参考文献

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(17): 2230
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3270
- [3] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and room-temperature PL spectrum of ZnO thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22: 1015 (in Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射ZnO薄膜的结构和室温PL谱. *半导体学报*, 2001, 22: 1015]
- [4] Stolt L, Hedström J, Kessler J, et al. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(6): 597
- [5] Bethke S, Pan H, Wesseis B W, et al. Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide. *Appl Phys Lett*, 1988, 52(2): 138
- [6] Chen Y, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. *J Appl Phys*, 1998, 84(7): 3912
- [7] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun*, 1997, 103(8): 459
- [8] Vispute R D, Talyansky V, Chooun S, et al. Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(3): 348
- [9] Giannini C, Peluso T, Gerardi C, et al. Structural analysis of ZnS/GaAs heterostructures grown by hydrogen transport vapor-phase epitaxy. *J Appl Phys*, 1995, 77(6): 2429
- [10] Cho S, Ma J, Kim Y, et al. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(18): 2761
- [11] Zhang X T, Liu Y C, Zhi Z Z, et al. Resonant Raman scattering and photoluminescence from high-quality nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films. *J Phys D, Appl Phys*, 2001, 34: 3430
- [12] Klingshirn C. The luminescence of ZnO under high one-and

two-quantum excitation. *Phys Status Solidi*, 1975, B(71): 547

Int Conf on the Physics of Semiconductors, 1996: 1453

[13] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. In: *Proceedings of 23rd*

Investigation on Nanocrystalline ZnO Thin Films Prepared by Thermal Oxidation of ZnS Thin Films*

Zhang Xitian^{1,2}, Liu Yichun², Zhi Zhuangzhi², Zhang Jiying², Shen Dezhen²,
Xu Wu², Zhong Gouzhu² and Fan Xiwu²

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

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

Abstract: High quality nanocrystalline ZnO film is prepared by using thermal oxidation of ZnS thin film, grown on a SiO₂ substrate by the low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (LP-MOCVD) technique. The X-ray diffraction (XRD) patterns show that ZnO thin film has a hexagonal wurtzite structure. In photoluminescence (PL) measurements, a strong PL with a full width at half maximum (FWHM) of 62meV around 3.3eV is observed from the samples oxidized at 900°C at room temperature. The PL intensity ratio of the UV emission to the deep-level emission is 80 at room temperature, providing evidence of the high quality of the nanocrystalline ZnO films. Afterwards, ultraviolet lasing from the ZnO thin films is observed at room temperature.

Key words: nanometer; thermal oxidation; ZnO thin film; photoluminescence; optically pumped lasing; free exciton

PACC: 7855; 7840

Article ID: 0253-4177(2003)01-0044-05

* Project supported by Program of CAS Hundred Talents, the National Natural Science Foundation of China (No. 69896260), the Innovation Foundation of CIOFP, Excellent Young Teacher Foundation of Ministry of Education of China, Jilin Distinguished Young Scholar Program, the National Natural Science Foundation of Heilongjiang Province

Zhang Xitian male, was born in 1964, associate professor. His research interests is in optoelectronic materials and semiconductor devices.

Received 29 March 2002, revised manuscript received 25 May 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics