

ZnO: Zn 荧光材料的光电子时间分辨谱和荧光光谱

董国义, 窦军红, 葛世艳, 林琳, 郑一博, 韦志仁

河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

摘要 采用微波吸收法, 测量了 ZnO 及 ZnO: Zn 荧光粉末材料受到超短激光脉冲激发后其导带电子的衰减过程, 并测量了室温下荧光材料的吸收光谱和发射光谱。发现 ZnO 材料的光电子寿命为 64 ns, 而 ZnO: Zn 荧光材料的光电子寿命为 401 ns。分析认为 ZnO: Zn 寿命的延长是由于材料中缺陷结构的增加导致电子在导带上的弛豫时间变长。

主题词 微波吸收; 光电子; 氧化锌

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)11-1753-03

引言

微波吸收法最早应用于非接触测量半导体晶片的光电子运动规律。其原理是当激光脉冲照射半导体晶片时, 电子从价带跃迁到导带, 成为自由光电子。自由光电子在导带的迁移会引起微波反射, 导致微波场强的变化。近年来, 经过对系统的改进^[1-4], 不但可以测量导带上光生载流子的衰减过程, 还能够测量浅电子陷阱中弱束缚电子的衰减过程, 而且提高了系统测量精度和时间分辨率。本工作采用的微波系统还特别适合测量微晶、纳米晶体、纳米薄膜晶体、多晶半导体薄膜的光电子过程。通过研究半导体的光电子运动过程, 可以更清晰的认识缺陷结构对导带光生电子的影响。

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有多种优良的光电性能。最近几年, 人们发现 ZnO 晶体在常温下存在紫外受激发射^[5-7], 有可能实现固体紫外或蓝光的激光器件, 其独特的光学性能引起人们的极大关注^[8-13]。

当 ZnO 中掺入离子杂质作激活剂或引入缺陷结构时, 会改变 ZnO 内部的能带结构, 形成各种不同能级的发光中心。ZnO: Zn 是一种利用本征缺陷发光的材料, Zn²⁺ 在 ZnO 中为复合发光中心, 发绿色光, 峰值波长为 500 nm。一般认为是 O 空位缺陷产生了发光中心, 但对其发光结构还没有很清晰的了解。本文测量了 Zn: ZnO 中缺陷对导带光电子运动过程的影响, 对了解缺陷发光中心结构, 提供了新的实验数据。

1 测量原理

图 1 是实验装置图, 从图可以看出, 当激光照射微波腔

内的样品时, 电子从价带跃迁到导带, 成为自由光电子。自由电子在导带的迁移会影响微波腔电场的分布, 引起微波介电强度的变化, 此时微波腔中的谐振状态被改变, 通过检测微波吸收功率的变化, 可以得到导带电子的衰减曲线。在文献[4, 14]中对其测量原理和方法已有详尽的论述, 经过计算可以得到微波的吸收信号与导带光电子数量成正比。

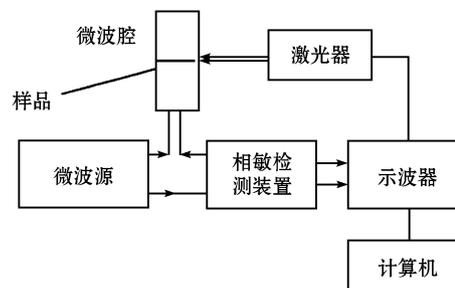


Fig.1 The diagram of the experimental apparatus

测量装置采用脉冲宽度 35 ps YAG 激光器, 激光波长为 355 nm, 脉冲频率为 0.1 s。数字荧光示波器为 Tek.3052 (500 MHz)型, 微波频率 35 GHz。

2 材料制备

将分析纯 ZnO 原料中掺入一定光谱纯的 ZnS, 在研钵中研磨 30 min, 将研磨均匀的原料放入石英管中在 970 °C 保护气氛(S)下高温灼烧 1 h, 置于室温下冷却, 可得实验所需的样品材料。

收稿日期: 2004-11-08, 修订日期: 2005-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(10354001)和河北省自然科学基金(E2004000, E20004000117)资助项目

作者简介: 董国义, 1964 年生, 河北大学物理科学与技术学院教授

3 实验结果和讨论

3.1 光电子衰减过程

图 2 为无任何掺杂的 ZnO 的光电子衰减曲线, 光电子的快过程为 64 ns, 慢过程为 180 ns。

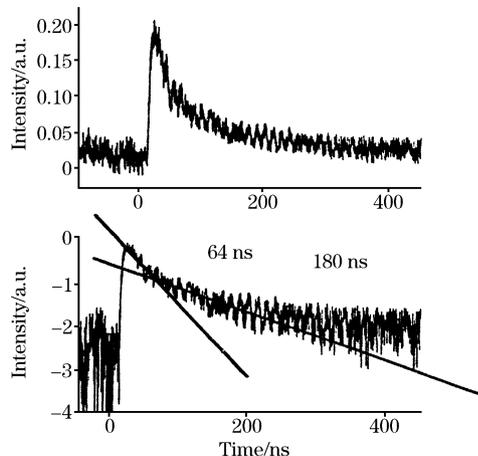


Fig.2 Decay curve of photoelectrons in conduct-band of ZnO

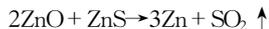
图 3 为当在 ZnO 中添加 5 wt% ZnS(重量百分比)时的光电子的衰减曲线, 将微波强度和时间关系做成对数关系曲线, 从衰减曲线可以看出光生电子浓度 n 的衰减为单分子过程(指数衰减), 寿命为 401 ns。

从上述结果来看, 由于灼烧过程引入了缺陷结构, 对导带电子有明显的弛豫作用, 延长了电子在导带上的寿命。

3.2 ZnO: Zn 的发射光谱和激发光谱

图 4a 为 ZnO: Zn 的激发光谱, 激发光的长波限为 420 nm, 激发峰值波长为 398 nm。图 4b 为 ZnO: Zn 的发光光谱, 发光峰值波长为 509 nm。从激发光谱可以看出, 激发光谱的峰值波长小于 ZnO 的禁带能级宽度。说明缺陷能级在 ZnO 中起了重要作用, 降低了激发光能量。

在灼烧过程中, 材料表面发生如下固相反应



ZnO 中有了过剩的 Zn, 在高温下 Zn 原子扩散到 ZnO 中, 形成 Zn 填隙和部分氧空位。一般认为, 氧空位的能级位于导带低 2.68 eV, 即为绿色发光中心能级, 有人认为 Zn 填隙形成的能级在导带底 0.46 eV, 可能是导致光生电子寿命增加

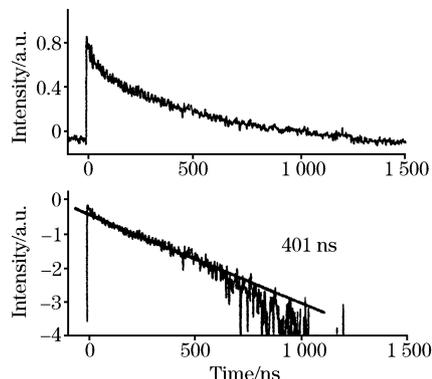


Fig.3 Decay curve of photoelectrons in conduct-band of ZnO: Zn
Zn content: 5 wt%

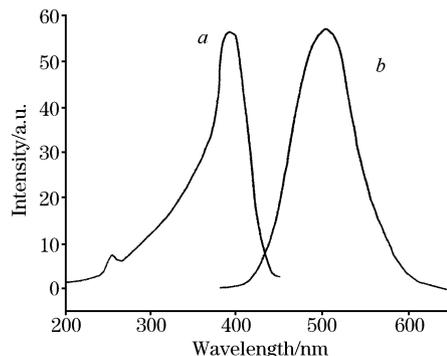


Fig.4 a, excitation spectrum of ZnO: Zn;
b, emission spectrum of ZnO: Zn

的原因。其内在机制还有待于进一步的系统研究。

4 结论

(1) 微波吸收法测量超短激光脉冲激发后的发光材料光生载流子的变化过程, 可以清晰的了解导带电子的衰减规律。

(2) 纯 ZnO 粉体的光生电子快过程寿命为 64 ns, 慢过程寿命为 180 ns。而经过灼烧后的 ZnO: Zn 荧光材料的光电子寿命为 401 ns。ZnO 中的缺陷结构可以影响光生载流子的衰减过程。使 ZnO 中的光电子寿命变长。

参 考 文 献

- [1] Th Müssig, et al. J. Image. Sci. Tech. , 1994,38: 526.
- [2] Th Müssig, et al. J. Image Sci. Tech. , 1997, 41: 118.
- [3] FU Guang-sheng, et al(傅广生, 等). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与化学), 2002, 20: 60.
- [4] Yang S P, et al. Chin. Phys. Lett. , 2002, 19: 429.
- [5] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Appl. Phys. Lett. , 1997, 70(17): 2230.
- [6] Zu P, Tang Z K, Kawasaki M, et al. Solid State Communication, 1997, 103(8): 459.
- [7] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Appl. Phys. Lett. , 1998, 73(8): 1038.
- [8] GUO Chang-xin, FU Zhu-xi, SHI Chao-shu(郭常新, 傅竹西, 施朝淑). Chin. J. Lumin. (发光学报), 1998, 19(3): 293.
- [9] LÜ Shu-chen, SONG Guo-li, et al(吕树臣, 宋国利, 等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2002, 23(3): 306.
- [10] Garces N Y, Wang L, Bai L, et al. Applied Physics Letters, 2002, 81(4):622.
- [11] MEI Zeng-xia, ZHANG Xi-qing, WANG Zhi-jian, et al(梅增霞, 张希清, 王志坚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 461.
- [12] LÜ Shu-chen, SONG Guo-li, ZHANG Jia-hua, et al(吕树臣, 宋国利, 张家骅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1049.
- [13] YU Hai-yin, DU Jun, GU Jia-shan, et al(宇海银, 杜俊, 顾家山, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 177.
- [14] DONG Guo-yi, et al(董国义, 等). Acta Phys. Sinica(物理学报), 2003, 52(03): 745.

Photoelectron Time-Resolved Spectrum and Phosphor Spectrum of Luminescent Material ZnO by Microwave Absorption Method

DONG Guo-yi, DOU Jun-hong, GE Shi-yan, LIN Lin, ZHENG Yi-bo, WEI Zhi-ren
College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract The process of decay of photo-generated electrons in the conduction band of ZnO:Zn and ZnO powder materials after excitation with a ultra-short pulse laser has been investigated in this paper by microwave absorption method. The excitation and emission spectra of ZnO:Zn were measured at room temperature. It was measured that the lifetime of photoelectrons in the materials ZnO and ZnO:Zn are 64 ns and 336 ns respectively. It is believed that the increase of the lifetime in the material of ZnO:Zn is due to the prolong of relaxation time caused by the defect structure in the material.

Keywords Microwave absorption method; Photoelectron; ZnO

(Received Nov. 8, 2004; accepted Mar. 28, 2005)