

# 室温下激发强度对 ZnO 晶须发光的影响

郭星原<sup>1</sup>, 丁战辉<sup>1,2</sup>, 赵旭东<sup>2</sup>, 邱利霞<sup>1</sup>, 薛燕峰<sup>1</sup>, 许大鹏<sup>1</sup>

(1. 吉林大学物理学院, 长春 130021;

2. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 采用浮区法(FZ)在高氧压条件下生长出大尺寸的 ZnO 单晶晶须. X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)分析结果表明, 生长的 ZnO 单晶晶须为六方结构晶体, 沿(100)晶面方向有明显的择优生长取向. 研究了 0.3 MPa 氧压下生长的 ZnO 晶须的变功率光致发光光谱, 结果表明, 晶须在室温下有比较高的紫外光致发光效率和较低的缺陷, 其紫外发光激发强度的阈值  $> 1 \text{ kW/cm}^2$ .

**关键词** 氧化锌; 晶须; X 射线衍射; 拉曼光谱; 光致发光

**中图分类号** O611; O614; O649.4

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2010)02-0243-04

ZnO 由于在室温下具有宽禁带(3.37 eV)和高激子结合能(60 meV)的特点, 在紫外波段光电器件上具有广阔的应用前景, 被认为是 GaN 最好的替代材料. 因此, 研究 ZnO 晶体的制备方法和提高其紫外发光强度是当前半导体发光领域中的一个重要研究课题.

一维纳米结构 ZnO 大多通过气态-液态-固态(Vapor-liquid-solid, VLS)相变<sup>[1,2]</sup>或水热合成等方法制备<sup>[3,4]</sup>. 尽管 ZnO 的熔点温度(约 2000 °C)很高, 但加热温度超过 900 °C 后 ZnO 极易升华, 利用这一特性可以把 ZnO 沉积在不同的基底上(Au, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等). 通过 VLS 方法已经制备出针状、线状、管状和带状纳米晶体<sup>[5-7]</sup>. 由于 ZnO 与目前可用的基底晶格常数不同, 在生长过程中易发生晶格畸变, 使生长的 ZnO 晶体产生不同的缺陷. 近年来发展的浮区法(Floating zone method, FZ)是生长高熔点氧化物单晶比较好的方法之一<sup>[8]</sup>. FZ 法生长单晶只经过液态-固态(Liquid-solid)两种相变过程, 为晶体自生长方法. FZ 法晶体生长可以不使用籽晶, 能有效地避免因基底晶格不匹配所造成的 ZnO 晶体缺陷.

本文采用浮区法生长 ZnO 晶体, 在 0.3 MPa 氧气(纯度 99.9%)气氛下, 生长出较大尺寸的 ZnO 透明棒状晶须. 利用 X 射线衍射对晶体结构进行表征, 并通过 Raman 光谱和光致发光光谱研究了其光谱特性. 研究表明, FZ 法生长的 ZnO 晶须具有优异的发光特性.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

将 ZnO 粉末(纯度 99.9%)装入到特制的小胶囊中, 用玻璃棒捣实, 手工整型成  $\phi 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  的圆棒. 将圆棒在 7 MPa 静水压下压致定型, 然后放入垂直马弗炉中, 并通入流动氧气( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), 在 1200 °C 下烧结 2 h, 制成  $\phi 6 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  的瓷白色 ZnO 圆形预制棒. 预制棒放入生长装置中的石英玻璃管(壁厚 5 mm)中进行单晶生长, 实验装置为 FZ-T-10000-H1-VP 单晶炉, 热源是由 4 个椭球面反射镜和 4 只卤素灯组成的红外聚焦型加热器, 焦点温度最高可达到 2200 °C. 预制棒通过最高加热温区的速率为 2.5 mm/h, 旋转速率 5 r/min. 晶体生长气氛为 0.3 MPa 的氧气气氛. 为保证生长区氧气的纯度, 升温前先对生长晶体的石英管抽真空, 并通入氧气( $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ )冲洗 30 min, 氧气纯度为 99.9%.

收稿日期: 2009-03-23.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 20871052)资助.

联系人简介: 郭星原, 男, 博士, 讲师, 主要从事发光与稀释磁性半导体材料研究. E-mail: guoxy@jlu.edu.cn

丁战辉, 男, 博士, 讲师, 主要从事高压纳米复合材料及性能研究. E-mail: dingzh@jlu.edu.cn

## 1.2 样品表征

ZnO 单晶晶须的显微形貌观测在 OLYMPUS-C5060-ADU 型偏光显微镜(日本, 奥林巴斯公司)下进行; 利用日本理学 Rigaku D/Max-rA 旋转靶 X 射线衍射仪(Cu 靶,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ )对晶体结构进行表征; 利用法国 JY-HR800 Raman 光谱仪(激发波长  $632.8 \text{ nm}$ )和法国 JY-U-1000 型光谱仪(激发光源为 Nd: YAG, 4 次谐波:  $266 \text{ nm}$ )测试样品的发光光谱特性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌

在区熔单晶炉中生长的 ZnO 单晶晶须照片如图 1 所示. 晶须外观为无色透明的针状晶体. 单根晶须的偏光显微照片如图 2 所示, 晶须沿生长方向的长度约  $7 \text{ mm}$ , 图 2 右上小图显示其横断面为不等边的六边形, 横断面积约  $800 \sim 1000 \mu\text{m}^2$ . 改变偏光角度后, 未能发现晶须表面颜色变化, 显示出很好的单晶材料对线偏振光的单一折射特性.



Fig. 1 Photograph of ZnO whiskers

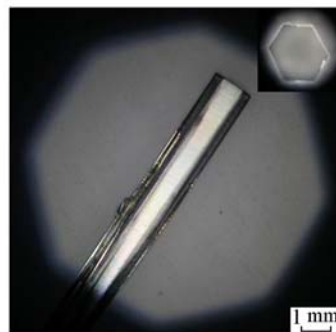


Fig. 2 Microphotograph of a single ZnO whisker  
The inset shows the cross-section of a ZnO whisker.

### 2.2 样品的结构表征

图 3 为  $0.3 \text{ MPa}$  氧压下生长的 ZnO 晶须的 XRD 谱图. 结果表明, ZnO 晶须具有六方纤锌矿型晶体结构, 其晶格常数  $a = 0.3248 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5201 \text{ nm}$ . 具有纤锌矿结构的 ZnO 粉末的 XRD 谱图中, 最强衍射峰位出现在(101)晶面方向( $2\theta = 36.3^\circ$ ), 而在实验中, ZnO 晶须的最强峰出现在(100)晶面方向( $2\theta = 31.8^\circ$ )(如图 3 所示), 这说明 ZnO 晶须沿(100)方向有择优生长取向.

通常, 通过 VLS 相变过程制备的 ZnO 纳米结构材料由于在升华-凝结过程中会有部分 O 原子逸出, 残余的 Zn 原子将伴随着 ZnO 气体沉积到基体上, 在 XRD 谱图甚至会出现金属 Zn 的衍射峰. 在图 3 中, 在 ZnO 晶须的 XRD 谱中并没有发现 Zn 的衍射峰, 说明在高氧压条件下通过 FZ 法生长的 ZnO 单晶能够解决氧逸出的问题. 需要指出的是, FZ 法生长 ZnO 单晶作为一种新型的 ZnO 单晶生长技术, 无论是其生长机制还是实验方法, 都与传统的 VLS 法存在很大的不同.

### 2.3 ZnO 晶须的 Raman 光谱

Raman 散射光谱对于晶体材料的微结构变化特别敏感, 可以用其检验 ZnO 的晶体结构. 纤锌矿结构的 ZnO 属于  $C_{6v}^4$  空间群, 群论预测 Brillouin 区中心附近的活性光学声子模包含  $A_1 + 2E_2 + E_1$ , 其中,  $A_1$  和  $E_1$  同属红外及拉曼活性模, 是极化的且分裂成横光学声子模(TO)和纵光学声子模(LO).  $E_2$  模也由 2 个模组成, 一个高频  $E_2^{\text{high}}$  模和一个低频  $E_2^{\text{low}}$  模, 均属拉曼活性振动模.

图 4 为在  $0.3 \text{ MPa}$  氧压下生长的 ZnO 晶须的室温 Raman 谱图. 在  $437 \text{ cm}^{-1}$  处出现的 Raman 峰为

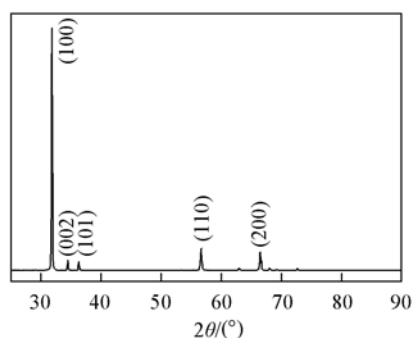


Fig. 3 XRD pattern of ZnO whiskers under  $0.3 \text{ MPa}$

$E_2^{\text{high}}$  模, 说明晶须具有纤锌矿结构的能带特征<sup>[9]</sup>. 583, 380 和 334  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别属于  $E_{1\text{L}}$ ,  $A_{1\text{T}}$  和  $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ <sup>[10]</sup>.  $A_{1\text{T}}$  模是由氧缺陷、锌间隙及其混合所引起<sup>[11]</sup>, 图 4 中  $A_{1\text{T}}$  模 Raman 峰强度很弱, 说明晶须中缺陷较少. 这与文献<sup>[11, 12]</sup>报道的 ZnO 单晶的 Raman 光谱一致, 进一步证明 FZ 法生长的 ZnO 晶须具有完整的六方纤锌矿结构.

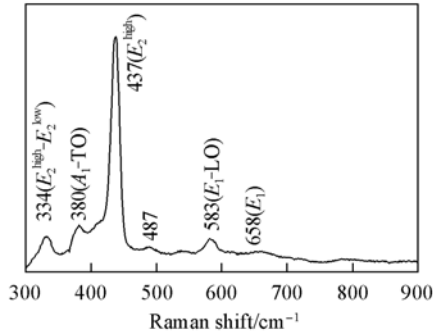


Fig. 4 Raman scattering at room temperature for the ZnO whiskers

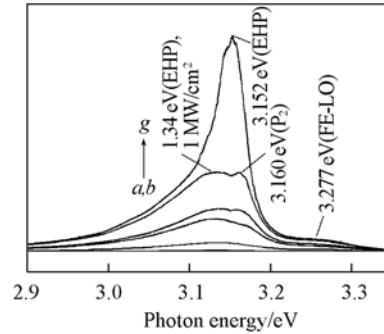


Fig. 5 Photoluminescence of ZnO whiskers at different excitation intensity

Excitation intensity/ $(\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2})$ : a. 1; b. 2; c. 20; d. 100; e. 200; f. 1000; g. 1500.

#### 2.4 ZnO 晶须的光致发光 (PL) 特性与激发强度的关系

利用脉冲 Nd: YAG 倍频泵浦的染料 (R590) 激光的倍频激光 (290 nm, 10 Hz, 7 ns) 测试了 0.3 MPa 水压下生长的 ZnO 晶须的 PL 谱与激发强度的关系, 结果如图 5 所示.

当激发强度很低 ( $< 1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ) 时, 只能观察到波长为 2.405 eV (515.6 nm) 的绿光, 如图 6 谱线 a 所示. 该荧光主要来源于晶体内氧空位、锌间隙及杂质等的发射<sup>[13~16]</sup>, 可认为是束缚激子发光, 只要激发光的光子能量大于该发射带的能量, 原则上就能产生绿光发射, 它没有激发强度阈值的要求. 当激发强度足够大 ( $> 1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ) 时, 开始出现 396.2 nm (3.130 eV) 紫外发射, 如图 6 谱线 b, 把这一发射带记作 P 带, 它属于近带边 (Near band) 自由激子复合 (Recombination) 发射过程<sup>[17]</sup>. 激子复合的驱动力主要来自激子-激子碰撞过程, 因此对激子密度必然有一定要求, 即阈值. 只有达到并超过这一阈值才能实现碰撞复合, 这一实验现象是对 ZnO 的紫外发光来自自由激子复合理论研究的有力支持. 随着激发强度的增加 ( $I_3 = 20 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ), ZnO 紫外发光强度也增加, 并且高能边出现另一个新峰, 光子能量为 3.263 eV, 如图 6 谱线 c 所示, 其对应荧光波长为 380.0 nm, 该荧光正是室温下纳米 ZnO 粒子的禁带本征发射. 目前在研究 ZnO 发光的文献中, 均未发现与本实验中 ZnO 紫外发光实验结果相近的报道. 当进一步增大激发强度达到 100  $\text{kW}/\text{cm}^2$  时, 由于激子-激子碰撞加剧, P 带被分成 2 个峰, 如图 5 谱线 d 所示, 靠近高能边的是  $P_2$  带, 靠近低能量边的是  $P_1$  带. 随着激发强度的增加, 所产生的激子密度达到足以使它们重迭, 这个临界密度称为 Mott density (MD). 在 MD 以上, 激子失去它们的个性, 形成电子-空穴等离子体 (EHP)<sup>[18]</sup>, 在激子的这种简并系统中, 电子和空穴之间的强相互作用缩小了带隙, 来自 EHP 的荧光将进一步移入带隙. 最后,  $P_2$  和  $P_1$  相互作用的结果, EHP 将在 PL 谱中起主导作用, 所以当激发强度超过某一限度时, 只能观察到 EHP 和 FE-LO 2 个发射带. 当激发强度达到 1.5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  时, 荧光强度出现非线性增长, 谱线明显变窄, 如图 5 谱线 g 所示, 在峰顶出现受激发射现象.

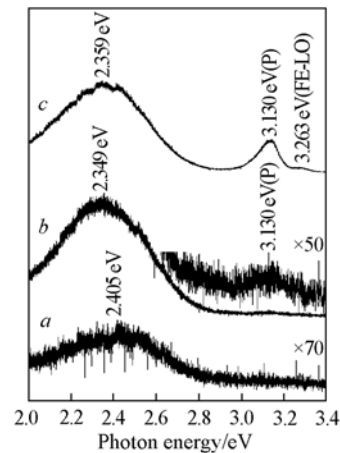


Fig. 6 Photoluminescence of ZnO whisker at low excitation intensity

Excitation intensity/ $(\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2})$ : a. 1; b. 2; c. 20.

### 3 结 论

采用 FZ 法在 0.3 MPa 氧压的保护下生长出 ZnO 晶须. XRD 和 Raman 光谱分析表明, 晶须具有六方结构, 沿(100)方向取向生长. PL 变激发强度光谱测量结果发现, 激子发射光谱的阈值为  $1 \text{ kW/cm}^2$ . FZ 法晶体生长的优点在于其自生长晶体过程不需要任何基底和催化剂, 从而减少了 ZnO 单晶生长过程中由于与基底材料的晶格失配而产生的缺陷.

### 参 考 文 献

- [1] Dai Z. R., Pan Z. W., Wang Z. L. . *Adv. Funct. Mater.* [J], 2003, **13**: 9—11
- [2] Wang Z. L. . *J. Phys. Condens. Mater.* [J], 2004, **16**: 829—858
- [3] ZHOU Ze-Guang(周泽广), CHAI Chun-Fang(柴春芳), MI Yan(米艳), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2007, **28**(10): 1812—1816
- [4] YE Hong-Yong(叶红勇), LAI Hong-Wei(赖宏伟), WU Shu-Jie(吴淑杰), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2007, **28**(2): 312—315
- [5] Gao P. X., Wang Z. L. . *J. Phys. Chem. B*[J], 2002, **106**: 12653—12658
- [6] Lao J. Y., Huang J. Y., Wang D. Z., *et al.* . *Nano Lett.* [J], 2003, **3**: 235—237
- [7] Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L. . *Science*[J], 2001, **291**: 1947—1949
- [8] Koohpayeh S. M., Fort D., Abell J. S. . *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*[J], 2008, **54**: 121—137
- [9] Zeng J. N., Low J. K., Ren Z. M., *et al.* . *Appl. Surf. Sci.* [J], 2002, **197**: 362—368
- [10] Xing Y. J., Xi Z. H., Xue Z. Q., *et al.* . *Appl. Phys. Lett.* [J], 2003, **83**(9): 1689—1691
- [11] Youn C. J., Jeong T. S., Han M. S., *et al.* . *J. Crystal Growth*[J], 2004, **261**: 526—532
- [12] Damen T. C., Porto S. P. S., Tell B. . *Phys. Rev.* [J], 1966, **142**(2): 570—574
- [13] Vanheusden K., Seager C. H., Warren W. L., *et al.* . *Appl. Phys. Lett.* [J], 1996, **68**: 403—405
- [14] Vanheusden K., Seager C. H., Warren W. L., *et al.* . *J. Appl. Phys.* [J], 1996, **79**: 7983—7990
- [15] Van Dijken A., Meulenkamp E. A., Vanmaekelbergh D., *et al.* . *J. Luminescence*[J], 2000, **87—89**: 454—456
- [16] Guo B., Qiu Z. R., Wang K. S. . *Appl. Phys. Lett.* [J], 2003, **82**: 2290—2292
- [17] Bagnall D. M., Chen Y. F., Zhu Z., *et al.* . *Appl. Phys. Lett.* [J], 1997, **70**: 2230—2232
- [18] Klingshirn C. . *J. Cryst. Growth*[J], 1992, **117**: 753—757

## Influence of Excitation Intensities on Photoluminescence of ZnO (Wurtzite) Whiskers at Room Temperature

GUO Xing-Yuan<sup>1\*</sup>, DING Zhan-Hui<sup>1,2\*</sup>, ZHAO Xu-Dong<sup>2</sup>, QIU Li-Xia<sup>1</sup>, XUE Yan-Feng<sup>1</sup>, XU Da-Peng<sup>1</sup>

(1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** ZnO (wurtzite) whiskers were grown with a floating zone method using ZnO powder as starting materials under 0.3 MPa oxygen pressures. The as-grown samples were characterized by X-ray diffraction and Raman scattering, and their characteristic peaks verify that the as-grown ZnO whiskers have excellent hexagonal wurtzite phase and (100) orientation. The photoluminescence properties of the as-grown ZnO whiskers were measured under 266 nm-light excitation from a Nd:YAG laser, and the influence of various laser intensity on the photoluminescence of the ZnO whiskers was investigated. It was found that the threshold of UV was higher than  $1 \text{ kW/cm}^2$ .

**Keywords** ZnO; Whisker; X-ray diffraction; Raman spectrum; Photoluminescence

(Ed.: S, I)