# ZnO 单晶的微区光致发光特性研究

吴成玲1,郭俊宏1,2,姚恒斌1,潘凌楠1,王 斐1,吴文琪1,嵇 形1,胡芳仁1,2\*

1. 南京邮电大学光电工程学院, 江苏南京 210023

2. 南京邮电大学 Peter Grünberg 研究中心, 江苏 南京 210023

摘 要 ZnO单晶材料以其优良的综合性能在光电子器件方面掀起了研究热潮,因此对 ZnO 单晶的研究具 有重要的理论和实践意义。采用激光辐照的方式,对 ZnO 单晶进行了光致发光(photoluminescence, PL)光 谱实验,分析研究了 ZnO 单晶在不同温度(低温)和不同激光能量强度照射下其光致发光特性。研究结果表 明,ZnO 单晶内存在少量杂质及表面氧缺陷,这些结构对其发光特性有一定的影响;在低温条件下,ZnO 单 晶具有良好的发光特性,且随着温度的提高,发光光谱峰的位置会向长波长方向移动,但强度会减小;当激 光光源的强度增大,ZnO 单晶的 PL 发射光谱的强度也会随之增大,且峰的位置和相对强度不变。结合拉曼 (Raman)光谱实验,从分子及原子振动、转动类型验证了纤锌矿 ZnO 单晶的六方晶系结构;配合 X 射线衍 射(X-ray diffraction, XRD)技术,得出 ZnO 单晶良好的结晶特性以及晶轴取向。

关键词 ZnO 单晶; Raman 光谱; XRD; PL 光谱 中图分类号: O462.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)06-1700-03

## 引 言

ZnO单晶材料不仅在半导体器件领域被广泛应用,如透明导电显示器、气体传感器、换能器等,而且由于 ZnO 单晶 具有优良的光电子性能,在光电二极管及激光器研发领域吸 引了众多的关注。ZnO 单晶材料在光电子器件方面的应用成 为研究热点<sup>[1]</sup>,涌现了大量的实验和研究。因此对 ZnO 单晶 的研究具有重要的实践和理论意义。

早在1935年,科学家们对 ZnO 晶体材料的晶格结构就做出过研究,此后逐步研究了其晶格动力学、光学、电学等方面的性质,但是由于当时缺乏制备优质 ZnO 单晶的技术和条件,使得 ZnO 单晶的研究没有得到足够的重视。到1966年 Damen 等利用拉曼散射的方法研究了其晶格振动的性质。关于 ZnO 材料在器件方面的研究及应用由 1967年 Drapak研究光发射二极管开始,直到1997年,科学家在室温下观察到 ZnO 的紫外受激发射这一"伟大的工作"<sup>[2]</sup>,彻底改变了ZnO 晶体材料的研究局面。

室温下,稳定存在的 ZnO 单晶是纤维锌矿结构,属于六 方晶系。ZnO 单晶属于直接带隙结构,室温下禁带宽度为

3.37 eV,激子结合能高达 60 meV<sup>[3]</sup>,其发光波长比氮化镓 的蓝光波长还要短,可以进一步提高光存储的密度,因此 ZnO单晶能够用于蓝光紫外区的激光器及二极管器件。将 ZnO单晶应用于光电器件<sup>[4-5]</sup>以及激光器<sup>[6]</sup>方面具有很好的 应用前景。而且 ZnO 与其他的半导体材料(如氮化镓)相比, 具有资源丰富、制备工艺简单、器件稳定性好等优点,能够 很好地用于长寿命器件。

尽管如此,到目前为止,关于 ZnO 单晶的变温光致发光 光谱特性方面的报道少有全面的、深入的研究。本文以东京 电波公司最新生长的 ZnO 单晶为实验对象,利用激光拉曼 光谱仪和微区光致发光光谱测量系统研究 ZnO 单晶的变温 光谱特性。

### 1 实验部分

本论文所采用的激光光谱仪是 Horiba 系列的激光拉曼 光谱仪。实验中激光光斑大小为 10 µm。Raman 光谱实验和 PL 光谱实验,都是采用微域共聚焦的分光镜,而且配备彩 色电荷耦合相机,便于控制 Raman 实验和 PL 光谱实验。此 激光光谱仪具有两个激光源,分别为 325 nm 的 He-Cd 激光

\* 通讯联系人 e-mail: hufr@njupt.edu.cn

收稿日期: 2015-09-18,修订日期: 2016-01-30

**基金项目:**国家自然科学基金项目(61274121,61574080),江苏省自然科学基金项目(BK2012829),南京邮电大学人才引进项目 (NY212007)和江苏省普通高校学术学位研究生科研创新计划项目(KYLX0789)资助

作者简介:吴成玲,女,1991年生,南京邮电大学光电工程学院硕士研究生 e-mail: 1083485971@qq.com

源,用于 ZnO 单晶的 PL 光谱实验;以及 523 nm 的 He-Ne 激光源,用于 ZnO 单晶的 Raman 光谱实验。PL 光谱实验的 低温冷却系统是由牛津仪器的 OptistatAC-V 系统提供,采 用封闭的循环氦气冷却方式,代替了传统的液体制冷剂,能 够将中心温度降至 4 K,便于 PL 光谱实验的降温操作。本实 验系统除了温度和激光强度的不同,其他实验条件都是稳定 不变的。

X射线衍射实验所采用的是布鲁克公司的 X 射线衍射 仪。其精度能够达到 0.000 1°,测量范围为 1°~120°。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 晶体结构

从图 1 中可以看到,在 ZnO 单晶的 XRD 图谱存在三条 强度较强的特征峰。图中强度最大的峰值在衍射角 20 为 34.7°处,与之对应的晶面指数为[0002],是标准的 c 轴取 向。另一处强度较大的衍射峰位于衍射角 20 为 72.9°处,其 晶面指数为[0004],对应的也是标准的 c 轴取向。两衍射峰 都具有较大的半峰宽,这表明所使用的 ZnO 单晶材料具有 某些缺陷结构。另外还有一处位于衍射角 20 为 47.5°处,有 一个[1012]取向的较弱的衍射峰,是由于 ZnO 单晶内少量杂 质物质引起的衍射峰<sup>[7]</sup>。



图 2 是在室温条件下, ZnO 单晶的 Raman 光谱图, 结合 ZnO 单晶的纤锌矿结构进行分析。图中可看到 4 处散射峰, 强度最大的峰位于 438.2 cm<sup>-1[8]</sup>,其峰值最大、峰宽最窄, 是由于 ZnO 单晶中氧原子的非极性振动引起的,属于 ZnO 的高频非极性振动模  $E_2$  (high)。333.8 cm<sup>-1</sup> 处的峰是由于 ZnO 单晶的中频非极性振动模引起的二阶结构拉曼散射峰  $2E_2$  (M),是由氧晶格震动引起的高频  $E_2$  (high)与锌晶格震 动引起的低频  $E_2$  (low)共同作用的结果。在 375.2 cm<sup>-1</sup> 附近 可以看到强度较弱的峰,产生于 ZnO 单晶中极性光学振动 模劈裂形成的横光学模  $A_1$  (TO)。由于 ZnO 单晶结晶较好, 因此  $A_1$  (TO)强度极弱。483 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼峰是由于多声子 散射引起的 2LA 峰。



#### 2.2 发光特性

图 3 为 ZnO 单晶在 300, 250, 200, 150 和 50 K 温度下 PL 光谱图。如图 3 所示,在 50 和 150 K 下,均存在一个波 长为 368 nm 的发射峰。该发射峰对应 ZnO 晶体内的中性施 主束缚激子复合<sup>[9-10]</sup>,其对应的禁带宽度在 3.37 eV,与理论 相符。同时在主峰两边还有两个强度较弱的发射峰。这是由 于在低温下,ZnO 晶体内中性施主束缚激子复合比自由激子 复合能力强<sup>[11]</sup>,而且还伴有自由激子的结合能以及声子伴 峰<sup>[12]</sup>,因此在主峰旁边出现两个强度较弱的发射峰。



在 50 和 150 K下, PL 谱还存在一个峰位在 374 nm 的 发光峰,随着温度升高,该发光峰位逐渐消失。可以推测, 该发光峰是由单晶材料局部结构的缺陷引起的激子束缚能改 变而产生的<sup>[13]</sup>。随着温度升高,ZnO 单晶内部处于导带的激 子会与声子相互作用,使得激子能量转为声子振动能,因此 发光波长向长波长移动。为了进一步说明 ZnO 单晶变温过 程中 PL 谱的变化情况,图 4 为相应的 ZnO 能级结构图。如 图 4 所示,温度在 50~150 K时,ZnO 单晶存在中性施主束 缚激子复合和局部结构缺陷上的激子复合;这两种辐射复 合,随着温度升高到 200 K时,存在带边辐射和激子部分能 量转为声子振动能后辐射复合两种途径;当温度变为室温 300 K时,带边辐射消失,单晶内只存在激子与声子作用后 的辐射复合发光,并且随着温度的升高,复合的激子能量逐 渐降低。



图 4 不同温度下 ZnO 单晶 PL 发光机制示意图

# 3 结 论

通过三个实验分析了 ZnO 单晶在光学方面的一些性质。 ZnO 单晶 Raman 光谱实验,验证了 ZnO 单晶在一般情况下 是属于六方晶系的纤锌矿结构;同时结合 XRD 技术,探测 了 ZnO 单晶内部结构以及取向,进一步验证了 ZnO 单晶是 结晶性很强的一种 c 轴取向的晶体;最后,ZnO 单晶的 PL 光谱较详细地分析了其在不同温度条件下的光学发光性质。 实验数据表明,该 ZnO 单晶内部存在少量杂质及表面氧缺 陷,这些结构在晶体带隙中引入了相关的杂质态和表面态, 对其发光特性有一定的影响。本实验结果对于 ZnO 单晶的 应用,如制备单晶 ZnO 光子光栅、单晶 ZnO-DFB 激光器和 电子器件等提供了基础的光谱特性数据。

#### References

- [1] Thangavel R, Sabarinathan V, Ramasamy S, et al. Materials Letters, 2007, 61: 4090.
- [2] Basri S H, Sarjidan M A M, Majid W H A. Advanced Materials Research, 2014, 895: 250.
- [3] Zhang Y, Nayak T R, Hong H, et al. Curr. Mol. Med., 2013, 13(10): 1633.
- [4] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 3270.
- [5] Alenezi M R, Henley S J, Emersona N G, et al. Nanoscale, 2014, 6: 235.
- [6] Maiti U N, Ghosh P K, Nandy S, et al. Physica B: Condensed Matter, 2007, 387: 103.
- [7] Catto A C, da Silva L F, Bernardi M I B, et al. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16: 2760.
- [8] Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, et al. Phys. Rev. B, 2007, 75: 165.
- [9] Meyer B K, Alves H, Hofmann D M, et al. Physica Status Solidi (B), 2004, 241: 231.
- [10] HE Yong-ning, ZHU Chang-chun, HOU Xun(贺永宁, 朱长纯, 侯 洵). Journal of Functional Materials and Devices(功能材料与器件 学报), 2008, 14(3): 566.
- [11] Kennedy J, Murmu P P, Manikandan E, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616: 614.
- [12] Teke A, Özgür ü, Doğan S, et al. Phys. Rev. B, 2004, 70: 195207.
- [13] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. Journal of Applied Physics, 2005, 98: 041301.

# Study on the Photoluminescence Properties of ZnO Single Crystal

WU Cheng-ling<sup>1</sup>, GUO Jun-hong<sup>1, 2</sup>, YAO Heng-bin<sup>1</sup>, PAN Ling-nan<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>1</sup>, WU Wen-qi<sup>1</sup>, JI Tong<sup>1</sup>, HU Fang-ren<sup>1, 2\*</sup>

- 1. School of Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunicates, Nanjing 210023, China
- 2. Peter Grünberg Research Centre, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China

Abstract Zinc oxide (ZnO) single crystal is widely considered to be fabricated as a short wavelength light emitting device. In thsi paper temperature-dependent photoluminescence property of the ZnO single crystal was measured with laser irradiation method. Besides, the photoluminescence property was measured with different laser irradiation intensity. The results show that the peak of photoluminescence spectrum moves towards the ultraviolet region with the decreasing temperature. This phenomenon can be attributed to the stronger bound exciton combination in the lower temperature. The peak intensity of the photoluminescence is much stronger with stronger laser irradiation. Furthermore, the ZnO single crystal is hexagonal crystal from the X-ray diffraction pattern and Raman spectra. In addition, ZnO demonstrates good crystallization with C axis orientation. Furthermore, this paper has combined Raman scattering experimental and XRD technology to study the structure and energy level property of ZnO single crystal deeply.

Keywords ZnO single crystal; Raman spectrum; XRD; PL spectrum

\* Corresponding author

Fig. 4 Illustration of PL emission mechanism of ZnO single crystal with different temperature