

学校编码: 10384
学号: 19820070153903

分类号_密级
UDC

厦门大学

博士 学位 论文

氧化锌半导体材料的光学性质剪裁

Optical Property Modification of ZnO Semiconductor

Materials

陈锐

指导教师姓名: 刘宝林 教授
陈松岩 教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期:

答辩委员会主席:
评 阅 人:

2011 年 10 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

氧化锌(ZnO)是 II-IV 族直接带隙宽禁带半导体材料，室温下禁带宽度为 3.37 eV，激子束缚能高达 60 meV，具备高的可见光透过率、强的紫外吸收，同时拥有压电、热电等特性，被公认为新一代多功能半导体材料。由于其在太阳能电池、传感器、探测器、半导体发光二极管和半导体激光器等领域有着巨大的潜在应用，吸引了众多的研究者投身这一行业，使 ZnO 半导体材料的研究逐渐成为当前科研的一大重心。日益增长的器件需求要求我们全面了解 ZnO 半导体材料的物理性能。在充分了解其发光特性的基础上，才有可能将其应用到各种器件上面。经过十几年的科学的研究，人们对 ZnO 半导体材料的认识也日趋深入。并且随着研究的深入与总结，也渐渐意识到了 ZnO 半导体材料的表面态对其光学性质的巨大影响。为了更好地这一内在联系，澄清表面态影响 ZnO 半导体发光性能的机理，我们开展了本论文的研究工作。

本论文主要通过表面技术修饰 ZnO 半导体材料，实现对其光学性质的剪裁。经过系统的研究，取得了以下几个方面的成果：

第一，发现 ZnO 纳米线的绿色缺陷发光是由两条零声子线及它们的声子伴线组成。首次利用多模布朗散振子模型从理论上分析了 ZnO 纳米线绿色发光的光谱特征，阐述材料尺寸与电声子相互作用的关系。

第二，首次利用周期性铂金属结构使 ZnO 薄膜的带边发光增强了 12 倍。分析了表面等离子体与表面钝化对 ZnO 薄膜发光增强的机理。最后利用有机物验证了表面包覆对表面非辐射复合的钝化作用。

第三，利用低能氩离子束辐照对 ZnO 纳米线进行表面修饰，首次制得塑性弯曲的 ZnO 纳米线。分析了应力对 ZnO 纳米线的能带以及激子声子相互作用的影响。

第四，首次利用简单的铕化处理制备具有包覆结构的 ZnO 纳米线。在紫外光激发下获得了 ZnO 基的红色发光。详细讨论了从 ZnO 到稀土离子的能量传递过程。

关键词： 氧化锌；表面等离子体；表面钝化；能量传递。

Abstract

ZnO is one of the II-VI group direct wide band gap semiconductor. The band gap of ZnO at room temperature is 3.37 eV, and the exciton binding energy is as high as 60 meV. ZnO possesses a very high transparency in the visible range, and its ultraviolet absorption ability is very strong. At the same time, ZnO has piezoelectric and pyroelectric properties, which makes it a new multi-functional semiconductor. Due to the significant potential application such as solar cell, sensor, detector, light emitting diode and laser diode, the research of ZnO semiconductor has attracted intensive attention and many researchers devoted into this field, made it one of the most important topic today. In order to fit the requirement of the ever growing technique, we need to fully understand the physical properties of ZnO semiconductor. Starting from the study of basic optical property, we will thus be able to investigate the optical behavior of ZnO and then make use of it. Over more than ten years scientific research, the understanding of ZnO semiconductor goes in-depth gradually. Drawn from the information at hand, people realize that surface state plays an important role in the ZnO semiconductor material. In order to investigation this relationship and understand the mechanism of how surface states influence the optical properties of ZnO, we carried out the research works presented in this thesis.

In this thesis, we will modify the optical property of ZnO semiconductor through surface states. After systematic investigation, we obtain the following results.

Firstly, we note that the green emission from ZnO nanowires is constructed by two zero phonon lines with their phonon replicas. For the first time, Multi-mode Brownian Oscillator model is adopted to investigation the structured green emission theoretically. Finally, the relationship between material dimension and electron-phonon coupling is discussed.

Secondly, for the first time, we use periodic Pt metal structure to achieve 12 fold enhancement of band edge emission from ZnO thin film. The enhance mechanism is ascribed to the surface plasmon and surface passivation of ZnO thin

film by metal deposition. Finally, the passivation of surface nonradiative defects by organic material coating is demonstrated.

Thirdly, we use low energy argon ion milling to treat the surface of ZnO nanowires, and obtain inelastic bend ZnO nanowires at the first time by this approach. Then the influence of stress generated in the bent ZnO nanowires is discussed in terms of band gap and exciton-photon coupling strength.

Fourthly, for the first time, we achieve core-shell ZnO/Eu₂O₃ structure by simple Eu treatment. Under ultraviolet excitation at room temperature, red emission is achieved which is ascribed to the intra-4f emission from Eu ions. Detail discussion about the energy transfer from ZnO to Eu ion is carried out.

Keyword: ZnO; Surface Plasmon; Surface Passivation; Energy Transfer.

目 录

摘要	1
Abstract	11
第一章 绪论	1
1.1 ZnO 半导体的研究动机	2
1.1.1 宽禁带半导体	2
1.1.2 激子器件	4
1.1.3 氧化物电子学	5
1.2 ZnO 材料的基本性质	5
1.2.1 ZnO 的晶体结构	5
1.2.2 ZnO 半导体的能带结构	6
1.2.3 合金体系	7
1.2.4 ZnO 半导体的光学性质	8
1.3 研究目的与工作安排	9
参考文献	10
第二章 ZnO 材料的生长与表征	15
2.1 材料生长	15
2.1.1 ZnO 薄膜的外延生长	15
2.1.2 ZnO 纳米材料的气相-液相-固相(VLS)生长方法	16
2.2 材料表征	17
2.2.1 X 射线衍射(XRD)技术	17
2.2.2 电子显微镜	19
2.2.4 原子力显微镜(AFM)	21
2.2.5 光致发光(PL)	22
2.2.6 时间分辨光致发光(TRPL)	24
2.3 本章小结	26

参考文献	27
第三章 ZnO 纳米线深能级发光特性研究	29
3.1 介绍.....	29
3.2 ZnO 纳米线绿色发光的特征.....	30
3.2.1 低温光致发光.....	31
3.2.2 变温光致发光.....	32
3.3 ZnO 纳米线绿色发光的理论模拟以及电声子相互作用	34
3.3.1 多模布朗谐振子模型(MBO).....	35
3.3.2 电声子相互作用.....	36
3.5 本章小结	39
参考文献	40
第四章 表面等离子体与表面钝化对 ZnO 带边发光的影响	45
4.1 表面等离子体对 ZnO 外延薄膜带边发光的影响	45
4.1.1 利用聚苯乙烯小球制备表面等离子体金属结构.....	46
4.1.2 表面等离子体对 ZnO 薄膜光学性质的影响	48
4.1.3 发光增强机理研究.....	53
4.2 表面钝化对 ZnO 纳米材料发光的影响	54
4.2.1 有机物 PMMA 包覆的 ZnO 纳米线	54
4.2.2 表面覆盖对 ZnO 纳米材料发光的影响	55
4.2.3 表面覆盖引起 ZnO 纳米材料带边发光增强的机理	59
4.3 本章小结	60
参考文献	62
第五章 低能氩离子束辐照对 ZnO 纳米线发光的影响	68
5.1 简介.....	68
5.2 用低能氩离子束辐照制备弯曲 ZnO 纳米线	69
5.3 低能氩离子束辐照对 ZnO 纳米线发光的影响	70
5.3.1 低能氩离子束辐照对 ZnO 纳米线深能级绿色发光的影响	70
5.3.2 低能氩离子束辐照对 ZnO 纳米线带边紫外发光的影响	71

5.4 本章小结	75
参考文献	76
第六章 ZnO 纳米线与稀土铕离子(Eu^{3+})之间的能量传递 . . .	82
6.1 介绍.....	82
6.2 表面铕化 ZnO 纳米线.....	83
6.3 表面铕化 ZnO 纳米材料的发光特性	85
6.3.1 光致发光.....	85
6.3.2 载流子寿命.....	87
6.4 能量传递机理研究	89
6.5 本章小结	90
参考文献	91
第七章 总结与展望	96
7.1 ZnO 纳米线的深能级绿色发光.....	96
7.2 表面等离子体与表面钝化对 ZnO 带边发光的影响	97
7.3 低能氩离子束辐照对 ZnO 纳米线发光的影响	97
7.4 ZnO 纳米线与稀土铕离子(Eu^{3+})之间的能量传递	97
7.5 研究展望	98
附录：博士期间科研成果	100
致 谢	104

Table of Content

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 The Motivation of ZnO Research.....	2
1.1.1 Wide Band Gap Semiconductor.....	2
1.1.2 Excitonic Device.....	4
1.1.3 Oxide Electronics.....	5
1.2 Fundamental Properties of ZnO Semiconductor.....	5
1.2.1 The Crystal Structure of ZnO.....	5
1.2.2 The Band Gap Structure of ZnO	6
1.2.3 ZnO-Based Alloy	7
1.2.4 The Optical Properties of ZnO.....	8
1.3 Research Purpose and Outline.....	9
References.....	10
Chapter 2 Growth and Characterization of ZnO.....	15
2.1 Material Growth	15
2.1.1 Epitaxial Growth ZnO Thin Film.....	15
2.1.2 Vapor-Liquid-Solid Method for ZnO Nanowires.....	16
2.2 Material Characterizations	17
2.2.1 X-Ray Diffraction	17
2.2.2 Electron Microscopy	19
2.2.4 Atomic Force Microscopy.....	21
2.2.5 Photoluminescence	22
2.2.6 Time-Resolved Photoluminescence	24
2.3 Summary and Conclusion	26
References.....	27
Chapter 3 Investigation of Green Emission from ZnO..	29
3.1 Introduction.....	29

3.2 The Characteristics of Greem Emission from ZnO	30
3.1.1 Low Temperature Photoluminescence	31
3.2.2 Temperature Dependent Photoluminescence	32
3.3 Theoretical Investigation and Electron-Phonon Interaction	34
3.3.1 MBO Model for Simulation.....	35
3.3.2 Electron-Phonon Interaction	36
3.5 Summary and Conclusion	39
References.....	40
Chapter 4 Surface Plasmon and Surface Modification..	45
4.1 Surface Plasmon Enhanced ZnO Emission	45
4.1.1 Fabrication of Structured Metal Pattern.....	46
4.1.2 The Influence of Surface Plasmon on the Emission of ZnO.....	48
4.1.3 The Mechanism of Enhanced ZnO Emission	53
4.2 Surface Passivation Enhanced ZnO Emission	54
4.2.1 PMMA Passivate ZnO Nanowires	54
4.2.2 The Influence of Passivation on the Emission of ZnO	55
4.2.3 The Mechanism of Enhanced ZnO Emission	59
4.3 Summary and Conclusion	60
References.....	62
Chapter 5 Low Energy Argon Ion Milling.....	68
5.1 Introduction.....	68
5.2 Fabrication of Bent ZnO Nanowire from Ar⁺ Milling.....	69
5.3 The Influence of Ar⁺ Milling on the Emission from ZnO.....	70
5.3.1 The Influence of Green Deep Level Emission.....	70
5.3.2 The Influence of Ultraviolet Near Band Edge Emission	71
5.4 Summary and Conclusion	75
References.....	76
Chapter 6 The Energy Transfer from ZnO to Eu Ions... .	82
6.1 Introduction.....	82

6.2 Surface Eu-Treat ZnO Nanowires	83
6.3 The Photoluminescence Characteristics	85
6.3.1 Photoluminescence	85
6.3.2 Carrier Lifetime	87
6.4 Mechanism of Energy Transfer	89
6.5 Summary and Conclusion	90
References	91
Chapter 7 Conclusion and Future Prospects.....	96
7.1 Green Deep Level Emission from ZnO Nanowires.....	96
7.2 Surface Plasmon and Surface Modification	97
7.3 Low Energy Argon Ion Milling.....	97
7.4 Energy Transfer between ZnO and Eu Ion	97
7.5 Fugure Prospects.....	98
Publications.....	100
Acknowledgement.....	104

第一章 绪论

随着科学技术的发展，各种各样的半导体器件在人们的生活中几乎无所不及，不仅改变了人们的生活方式与思维方式，提高了人们的生活质量，而且促进了人类社会的文明进步。这些都归功于人们对半导体材料的研究。是它们给我们的生活带来了巨大的变化。

回顾半导体的发展历史，大致可以分为三个阶段。上半个世纪以来，以硅(Si)为基础的微电子器件给我们的生活带来了革命性的变化，集成度以及经济效益是 Si 集成技术取得巨大成功的关键性因素。^[1-3] 但随着信息时代的来临，当人们对信息的存储、传输及处理的要求也越来越高时，以砷化镓(GaAs)为代表的第二代化合物半导体材料显示了其巨大的优越性，推动了微电子和光电子技术的迅猛发展。^[4, 5] 然而受到材料性能的限制，用这些材料制成的器件都只能在 200 °C 以下工作，而且抗辐射和耐高压性能以及发射可见光波长范围都不能满足现代电子科技的发展需求。而以宽禁带半导体(包括 SiC、GaN 和 ZnO 等)为第三代半导体材料，由于其优越的特征正成为目前研究最火热的半导体材料。^[6-8] 其中 ZnO 是继 GaN 以后出现的又一种第三代宽禁带半导体。它在某些方面具有比 GaN 更优越的性能，如：更高的熔点和激子束缚能、激子增益更高、外延生长温度低、成本低、容易刻蚀而使后继工艺加工更方便等。第三代半导体器件由于它们的独特的优点，在国防建设和国民经济上有很重要的应用，前景无限。

经过长时间的探索，人们对 ZnO 的认识也在不断的积累。为了能够充分利用半导体材料，我们必须清楚地认识其本征的物理特性。基于更好地了解 ZnO 这样一个目的，本论文讨论 ZnO 材料表面态与其光学性能的关系。通过对 ZnO 半导体材料的光学特性进行剪裁。本章主要有三个部分：ZnO 半导体材料的研究动机，基本性质以及本论文的结构安排。

1.1 ZnO 半导体的研究动机

ZnO 是锌的氧化物，俗称锌白。在自然中，ZnO 是以矿物红锌矿存在，并且是一种常见的添加剂，广泛地应用于化学产品的制作中。在光电子领域，ZnO 在压敏电阻、荧光粉、表面声波器件(Surface acoustic wave devices: SAWDs)和透明电极等领域有着广泛的应用。^[9-12] 然而，ZnO 在半导体领域中刚开始只是扮演着次要的角色。特别在光电子器件的应用等领域，ZnO 也没有吸引到太多的注意力。这是因为高纯度、高质量的 ZnO 块材或薄膜很难制备，而且其 n 型与 p 型掺杂很难控制。一直到了 21 世纪初，这种格局才被打破。为了满足日益增长的器件需求，人们开始了探索新一代光电子和光子器件。在试验中观测到 ZnO 激子特性之后，人们才对 ZnO 这种古老的陶瓷材料有了新的认识。这些新的认识也使 ZnO 在超导、铁磁、铁电材料等领域崭露头角，成为多功能的半导体材料。

1.1.1 宽禁带半导体

为了满足日益增长的高性能产品需求，现有的研究重心已经转移到了制备可以在高温下或恶劣的环境下工作的高功率半导体器件。其中，工作在蓝紫外的光电子发光材料的研究尤为重要。由于受到半导体本身物理性能的限制，以 Si 或 GaAs 材料制成的半导体器件都只能在较低温度下工作。而像 SiC、GaN 或金刚石等宽禁带半导体材料，它们有着很好的热导性、大的击穿条件，可以满足人们对器件性能的需求。^[6, 13] 而在光电子器件领域，一些新的器件应用也激励着人们去寻求开发新的材料。比如高密度光存储需要短波长的激光器，半导体白光照明需要三基色半导体发光材料等。可以预想，一旦高效而低损耗的白光照明器件一旦问世，将会取代已有的照明系统。这就像半导体晶体管取代真空管成为信息时代的核心技术一样，不但节约了能源，也将改变我们的生活。

在此之前，短波长半导体材料的研究主要集中在 GaN 和 ZnSe 上面。在 GaN 研究刚开始的时候，人们也遇到了很多难题，比如高质量的薄膜以及其半

导体异质结构的外延生长。^[14] 因为缺少用以同质外延的 GaN 单晶或用以异质外延的合适的衬底。另外一个问题是 InGaN 的高温生长，使得 In 的掺杂十分困难。虽然现在市场是已经有 GaN 基激光器的成品，^[15] 但是 GaN 基器件的缺陷密度还较高，需要在材料生长方面进行优化。

相比之下，ZnSe 与 GaAs 衬底的晶格互相匹配。通过适当地控制生长条件，ZnSe 基激光器结构可以外延生长在 GaAs 衬底上面，并且缺陷密度较低。

^[16] 另一方面，与 III-V 族半导体化合物相比，II-VI 族半导体化合物有着较大的电子/空穴的有效质量，而且晶格常数较小。因此 II-VI 族半导体化合物的激子较为稳定，激子特性较强。然而，研究发现 ZnSe 半导体材料的机械性能较差，在器件的工作过程中很容易产生缺陷，而使器件的寿命大大缩短。

表 1.1 宽禁带半导体材料的特性

Crystal Structure	Lattice Constant		Cohesive Energy	Melting Point	Bandgap (at RT)	Carrier Effective Mass		Exciton Binding Energy
	a (Å)	c (Å)	E_{coh} (eV)	T_m (K)	E_g (eV)	m_e^*	m_h^*	E_b (meV)
ZnO	WZ	3.246	5.207	1.89	2250	3.37	0.28	0.59
ZnS	WZ	3.823	6.261	1.59	2103	3.80	0.28	1.4/0.49
ZnSe	ZB	5.668	-	1.29	1793	2.70	0.16	1.44/0.14
GaN	WZ	3.189	5.185	2.24	1973	3.39	0.16	-
GaAs	ZB	5.653	-	1.63	1513	1.42	0.063	0.51/0.08

直到 21 世纪初，ZnO 才再次进入人们的视野，作为光电子器件的原材料而被广泛研究。ZnO 半导体材料从某种意义上说集成了 GaN 和 ZnSe 的特点。

^[17, 18] 表 1.1 总结了几种宽禁带半导体的材料性质。我们加入了 GaAs 半导体材料以方便比较。可以看到，II-VI 族 ZnO 半导体的带隙在室温下为 3.37 eV，属于紫外波段(380 nm 附近)。从结合能与熔点可以看出，ZnO 的化学键很强。此外，ZnO 的激子结合能较大，室温下为 60 meV，为 GaN 或 ZnSe 的两三倍。因此，ZnO 半导体中的激子可以在高达 400 °C 的温度下仍然存在。再者，ZnO 的激子波尔半径为 18 Å，是 Mott 密度可以高达 10^{19} cm^{-3} 。这些特征都是 ZnO

成为激子器件领域的明星材料。

1.1.2 激子器件

激子是由于当半导体吸收光子时，电子虽已从价带激发到导带，但仍因库仑作用而和价带中留下的空穴联系在一起，形成了激子态。^[19] 激子效应对半导体中的物理过程和光学性质具有重要的影响。激子的能谱结构与氢原子的吸收谱线非常类似也具有相应的基态和激发态，但其能量状态与固体中的介电效应和电子空穴的有效质量有关。实际上，半导体中的激子态可用类氢模型加以描述，并按此模型很好地估算出激子在带边下方分立能级的能态和电离能。总的来说，宽禁带的半导体材料，激子束缚能较大，而激子玻尔半径则比较小。而禁带较窄的材料，其激子电离能较小，激子玻尔半径则较大。^[20]

近年来，信息产业迅猛发展，已经成为支柱产业之一。光电子是信息产业中的重要领域。在有源发光器件中，激子发光占据重要的地位。与一般的载流子相比，激子有着以下几个特点：^[21]

(1) 与自由载流子相比，激子在半导体带边的振动较强，因此其辐射复合速率较快。

(2) 激子的光增益谱线分布较窄，因此其激光的激发阈值较低。

(3) 作为一种准粒子，激子可以与激子或其它粒子之间发生相互作用。比如激子可以与半导体中的电子或声子发生相互作用而产生一些新的发光机制。这些新的过程十分重要，如激子间的非弹性碰撞会引入 M 带，^[22] 激子散射引起的 P 带等，^[23] 这些激子现象都有着更大的光增益，能减低激光器的激发阈值。

(4) 激子可以通过电偶极矩与电磁波(或光)发生相互作用。这意味着在合适的光腔中，一旦激子与腔模耦合，将会引入新的现象：极化子(Polariton)。极化子属于半光半物质粒子，可以在半导体结构中形成激子的波色-爱因斯坦能聚，理论上可以形成无阈值的半导体激光器。

为了能够将激子的特性应用到器件中，我们需要激子能够在室温或者更高的温度下稳定地存在。这一要求在其他半导体材料中都未能被实现。早在

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库