

激发光强度对纳米 ZnO 荧光谱的影响规律和起因

张玉刚*, 张立德*

中国科学院固体物理研究所, 材料物理重点实验室, 安徽省纳米材料和纳米结构重点实验室, 合肥 230031

* E-mail: ldzhang@issp.ac.cn, ygzhang@issp.ac.cn

收稿日期: 2007-10-28; 接受日期: 2008-09-26

国家重点基础研究发展计划资助项目(编号: 2005CB623603)

摘要 采用气相法、溶液法和水热法 3 种不同的合成策略分别制备了四角状、棒状和片状等 ZnO 纳米结构. 荧光测试表明, 随激发光强度的变化这些纳米结构的荧光谱出现了类似的、有规律的反常变化. 随激发光强度的增大, 绿光峰位出现轻微的蓝移, 半峰宽变宽, 而强度先升高后降低; 紫外光峰位发生明显的红移, 半峰宽和强度出现了与绿光相似的变化规律; 另外, 绿峰和紫外峰的强度比不断降低. 研究结果表明这种现象的起因可归结于激光的热效应和纳米结构对热效应的敏感性.

关键词

ZnO
纳米结构
荧光谱
激发光强度
热效应

自从 2001 年 Huang 等人^[1]在《Science》上报道了 ZnO 纳米线阵列的自谐振腔室温激光增益效应以来, 纳米 ZnO 的发光现象引起了人们极大的研究兴趣. 纳米 ZnO 具有众多诱人的应用前景, 尤其是在光电子等领域, 如紫外激光发射器件, 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^[2].

但是根据大量文献的报道, 纳米 ZnO 发光的峰位、峰宽和峰强都存在很大的差异, 这固然和纳米材料的制备条件、形貌和尺度有关^[3,4], 然而, 激发光的强度也会引起荧光谱很大的变化. 例如, Bergman 等人^[5]发现随激发光强度的增加, ZnO 纳米晶的紫外峰位出现红移; Yang 等人^[6]报道了 ZnO 有序孔纳米结构随激发光强度变化的荧光光谱, 发现随激发光强度的增加, 紫外峰位出现红移, 而强度出现了先升高后降低的现象. 但是, 关于激发光强度对荧光谱的紫外和可见两个荧光峰影响的报道并不多. 研究激发光强度对两个荧光峰的影响规律, 对于深入理解纳米 ZnO 的发光机理以及纳米 ZnO 基发光器件的设计均有重要的意义.

本文对激发光强度与纳米 ZnO 的紫外和可见光峰位、峰宽、峰强及两峰消涨的关系进行了系统的研究, 并对激发光强度对荧光谱的影响机理进行了探讨.

1 试样的制备与测试

分别采用 3 种技术制备了 3 种不同形貌的纳米 ZnO: 以高纯锌粉(99.999%)为原料, 采用气相法在 Ar 和 O₂ 的气氛中, 在 950℃ 条件下制备了四角状 ZnO 纳米结构; 以硝酸锌和六亚甲基四胺为原料, 采用溶液法在 90℃ 条件下制备了棒状 ZnO 纳米结构; 采用水热法以硝酸锌和尿素为原料, 在 120℃ 条件下制备了片状 ZnO 纳米结构.

采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和场发射扫描电镜(field emission scanning electronic microscopy, FE-SEM)对样品的晶体结构和形貌进行了表征. 采用法国 Jobin-Yvon 公司的 ABRAM-HR 型谱仪对样品进行荧光测试, 激发光源是 325 nm 的 He-Cd 激光, 未作衰减时激光的强度密度大约为 2000 W/cm², 为叙述方便, 在本文中用 P_0 表示. 采用不同透光率的衰减玻璃片对激光强度衰减, 进行变激发强度的荧光测试. 变温荧光光谱的激发光强度固定为 $P_0/100$.

2 结果

2.1 产物的结构和形貌表征

图 1(a)~(c)分别给出了采用气相法、溶液法和水热法制备的产物的 SEM 照片, 可以看出

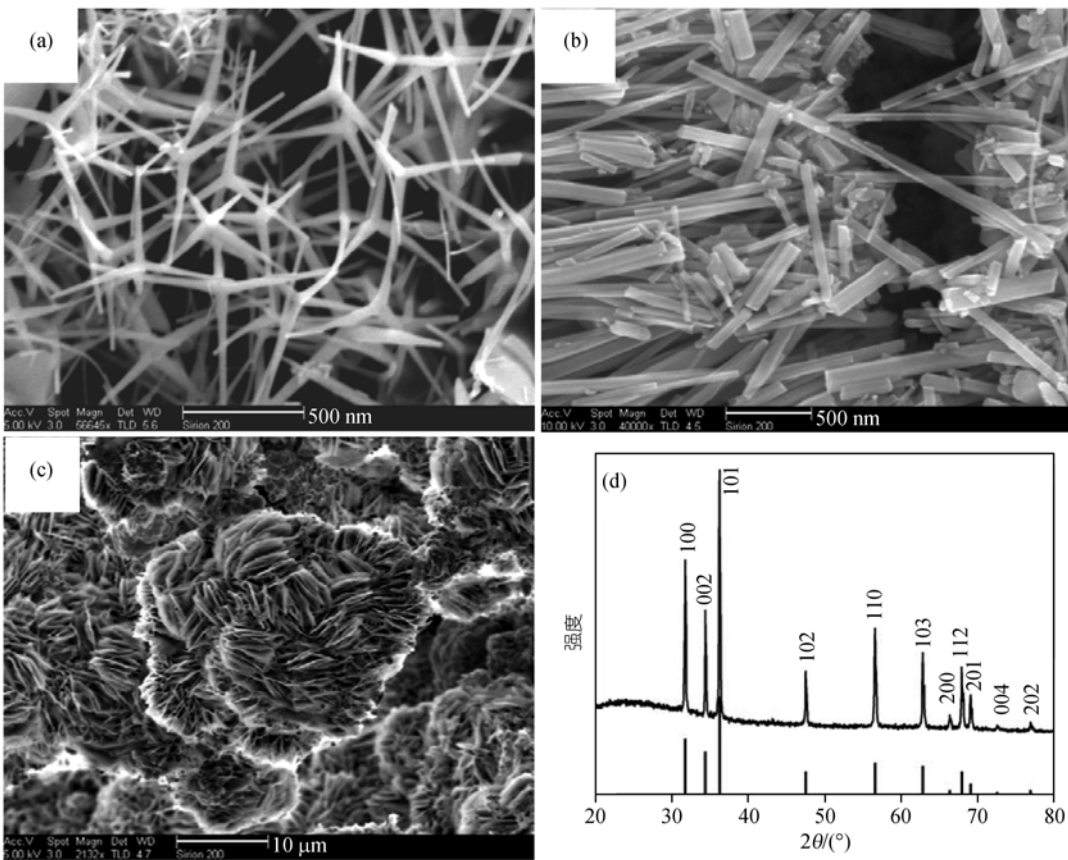


图 1 产物的 SEM 照片

(a) 气相法制备的四角结构; (b) 溶液法制备的棒状结构; (c) 高压釜制备的片状结构; (d) 四角结构的 XRD 图谱

形貌分别为四角状、棒状和片状的纳米结构. XRD 测试表明, 这些产物具有相同的物相. 图 1(d)给出了四角状产物的 XRD 图谱, 最底端给出了标准 ZnO 粉末的 X 射线衍射谱(JCPDS 卡片号: 36-1451). 所有峰位都对应六方纤锌矿结构的 ZnO.

2.2 ZnO 四角纳米结构的室温变激光强度荧光谱

室温荧光测试表明, 随激发光强度的变化, 四角状、棒状和片状的纳米结构的荧光谱的变化规律基本一致. 下面以 ZnO 四角纳米结构为例, 来阐述这种变化规律.

图 2(a)给出了室温下采用不同强度的 He-Cd 激光器激发的四角 ZnO 纳米结构的荧光谱.

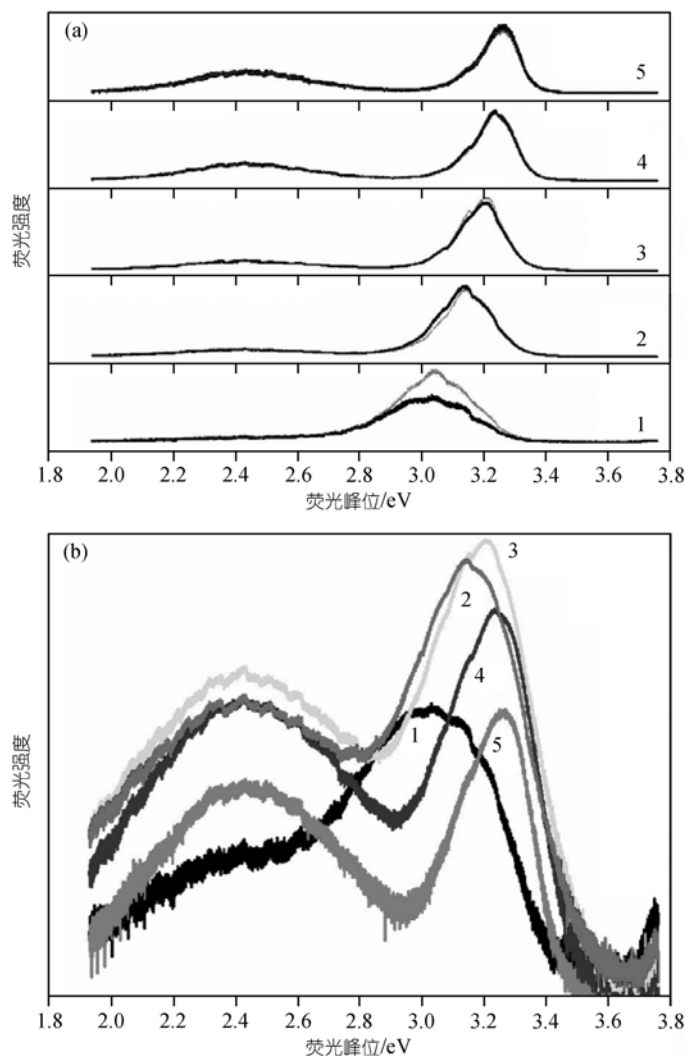


图 2 ZnO 四角纳米结构在不同功率的 He-Cd(325 nm)激光器激发下的室温荧光光谱

1~5 对应于激光的功率分别为 P_0 , $P_0/2$, $P_0/4$, $P_0/10$ 和 $P_0/100$. (a) 测试的顺序是实线 5~1, 然后是虚线 1~5. (b) 采用对数坐标(a)中的实线

图 2(a)中 1~5, 依次对应的激发强度分别为 P_0 , $P_0/2$, $P_0/4$, $P_0/10$ 和 $P_0/100$. 测试时, 激发光的强度先由 $P_0/100$ 依次升高到 P_0 , 对应的曲线为实线 5~1; 然后, 保持激光强度为 P_0 约 2 min 后, 再把激光强度依次降低到 $P_0/100$, 对应的曲线为虚线 1~5. 不难看出, ZnO 纳米结构有紫外和绿光两个发光峰, 这两个峰的位置、宽度和强度, 都随激发光强度的改变而变化; 还可看出, 正反向测试的结果基本相同, 唯一的差别是样品被 P_0 的激光照射 2 min 后, 发光强度有了轻微的增大. 为了更清楚的比较荧光强度, 将图 2(a)中的实线按对数坐标做图, 所得结果见图 2(b). 从图 2(a)和(b)中可以看出, 随着激发光强度的增大, 纳米结构的紫外光峰位发生了明显的红移, 半高宽逐渐变宽, 强度先升高后降低; 而绿光峰位发生轻微的蓝移, 半高宽逐渐变宽, 而强度也是先升后降; 而且, 这种变化规律是可逆的.

为进一步了解 ZnO 纳米结构这种变化规律的具体特征, 对各个光强激发下对应的谱线进行了全谱两峰高斯拟合, 两峰的峰位、峰强(积分强度, 包括紫外峰和绿峰的强度比值)和峰宽随强度的变化如图 3 所示. 随激光强度的依次增加, 紫外、绿峰及两峰强度比的变化规律总结如下.

(i) 紫外光. 峰位发生较大幅度红移, 由 381.66 nm(3.25 eV)逐渐移动到 411.67 nm (3.01

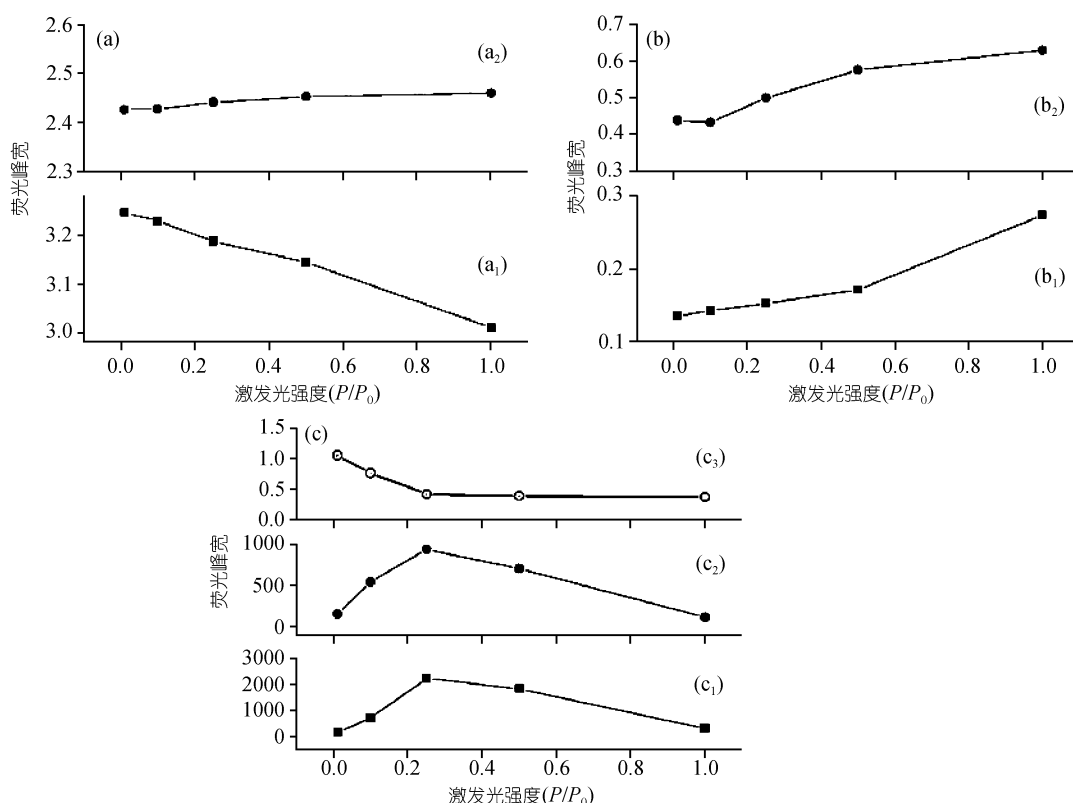


图 3 分别对应于 ZnO 四角纳米结构荧光峰位(a)、峰宽(b)和峰积分强度(c)与激光的强度关系

下标 1 和 2 分别代表紫外峰和绿峰, (c₃)绿峰与紫外峰比值与激光的强度的关系, 点是实验结果, 点划线仅是为了观察方便

eV), 共计 30 nm(0.24 eV); 峰宽逐渐增大, 从 14.7 nm(0.13 eV)增大到 36.9 nm(0.27 eV); 峰强先升高后降低, 激发强度为初始激发强度的 25 倍时, 发光强度达到最大, 为初始发光强度的 15.66 倍; 激发强度为初始激发强度的 100 倍时, 发光强度为初始发光强度的 2.13 倍.

(ii) 绿光. 峰位发生轻微蓝移, 由 510.56 nm(2.43 eV)移到 504 nm(2.46 eV), 幅度为 6 nm (0.03 eV); 峰宽不断增大, 从 93.6 nm(0.44 eV) 变化到 127.1 nm(0.63 eV); 峰强变化趋势和紫外峰的基本类似, $P_0/4$ 激发时, 发光强度最大, 为初始发光强度的 6.15 倍, 而 P_0 激发时, 发光强度比 $P_0/100$ 激发为弱, 是它的 0.74 倍.

(iii) 两峰的消涨关系与激发光强度的相关性. 图 3(c₃)中给出了绿光峰和紫外峰强度比随激发光强度变化的曲线. 可以看出, 随激光强度的增大, 它们的比值从 1.05 逐渐减小到 0.36, 即激发光强度越弱, 发光谱中绿光占的权重越大; 反之, 紫外光占的权重越大.

3 讨论

不论是气相法制备的四角 ZnO 结构, 还是液相法获得的 ZnO 纳米棒和纳米片, 都出现了类似的荧光随激发光有规律的变化, 这说明这种变化规律不仅与制备方法无关, 与纳米结构的形貌(包括比表面、尺寸等)也无关, 是 ZnO 纳米结构的共性. 正反方向增大或减小激发光的强度, ZnO 纳米结构的荧光谱出现了可逆的变化规律, 这说明激光并没有对样品造成损伤.

一般情况下, 对常规宏观试样, 激发光强度在本实验范围变化的幅度, 不至于引起荧光光谱峰位和宽度的变化, 更不会出现两个荧光峰消长的变化. 因此这种现象是与纳米结构自身对外界条件的敏感性有关. 我们认为不同激光强度产生热效应的差异将对上对现象负有重要的责任.

众所周知, 激光具有较高的能量, 会在样品中产生一定的热量, 如果样品的导热性不好, 则会引起样品温度的升高. 样品为粉末状, 比较疏松, 各个相互独立的纳米结构之间会存在很多的空隙, 而空气是不良的导热体. 当激光照射样品表面时, 产生的热量不容易散发出去, 因此较低功率的激光也会对纳米材料产生较大的热效应.

如果能够减少粉末纳米材料中的空隙, 以增加样品的导热性能, 这种光谱的变化应该得到抑制. 图 4 是用 400 MPa 的压力处理过的 ZnO 四角纳米结构的室温变强度激发的发光谱, 可以看出, 与蓬松的样品相比, 随着激发光强度的增大, 绿光和紫外光的峰位移动幅度及峰宽展宽幅度均减小; 两峰的强度没有出现先增大后减小的现象, 而是单调的增大. 这就验证了激光的加热确实对荧光谱的变化起到了作用.

那么, 激光的热效应是怎样引起光谱有规律的变化呢? 下面分别分析紫外光和绿光的变化起因.

3.1 紫外光

3.1.1 峰位

室温下 ZnO 的紫外发光是由自由激子和它的 LO(longitudinal optical)声子伴线组成的^[2], 而激子的跃迁只涉及到价带和导带. 我们知道半导体的能隙宽度会随温度的升高而减小, 这主要有两个原因, 一是热膨胀, 即温度导致了晶格常数的变化引起了能带结构的变化或能带

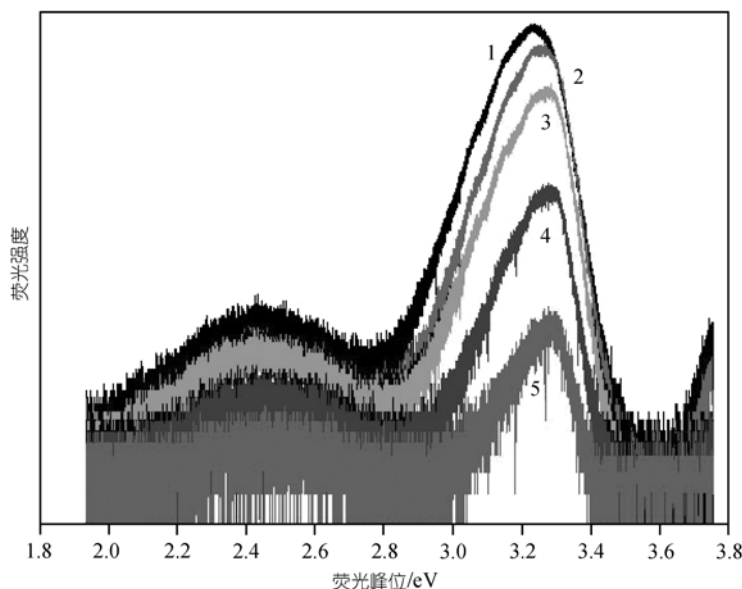


图4 压实的 ZnO 四角结构在不同功率的 He-Cd(325 nm)激光器激发下的室温荧光光谱
1~5 对应于激发光的功率分别为 P_0 , $P_0/2$, $P_0/4$, $P_0/10$ 和 $P_0/100$ (采用的是对数坐标)

边缘的移动;二是晶格振动状态的改变,即声子激发态的变化,从而导致电子-声子耦合及对能带微扰程度的变化^[7,8],因此,随激发光强度的增大,样品温度升高,能带宽度减小,导致了紫外光的峰位出现了红移.

3.1.2 峰宽

较低的温度下,紫外峰主要是自由激子和它的低级数的 LO 声子,如 LO, 2LO 等组成的,随温度升高,激子和声子的相互作用(Frohlich 作用)增强,具有较高级数的 LO 声子,如 3LO, 4LO..., 参与了紫外光的发射,这导致了紫外峰的宽化.

3.1.3 峰强

随激发光强度的增大,一方面,样品温度会升高,非辐射复合的几率增大,另外加上上面讨论的带边重吸收作用,紫外峰的强度降低;另一方面,更多的载流子会受到激发,载流子辐射复合的几率会增大,发光会增强.因此,以上两种因素相竞争,这就导致了紫外光在某个激发强度下具有最大的强度,当激发光大于这个强度时,温度升高很大,发光出现热淬灭;当激发光小于这个强度时,激发的载流子太少,发光强度也不高.

为验证以上观点,对 ZnO 四角纳米结构进行了变温的荧光测试.测试的温度范围是 83~653 K,而把激发光的强度固定为 $P_0/100$.图 5 给出了 ZnO 四角结构的变温荧光光谱.为了观察方便,谱线按温度顺序进行了纵向移动.可以看出,固定激光强度($P_0/100$)而升高测试温度的光谱变化与固定测试温度(室温)而增大激光强度的光谱变化相一致,这意味着激光强度增大时,ZnO 纳米结构发光测试点的温度会升高,即激光加热导致的温度变化的确是荧光光谱中紫外光和绿光随激光强度改变而变化的起因.

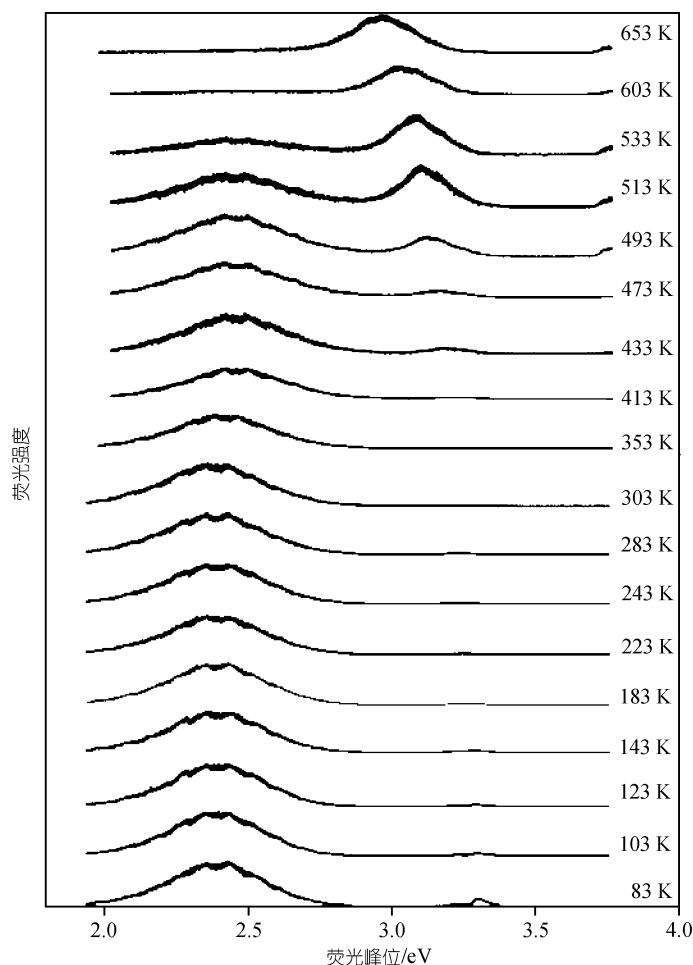


图 5 ZnO 四角纳米结构的变温荧光光谱

测试温度在对应谱线的右侧标出

由于在低温下,与绿峰相比,紫外峰强度太弱,不容易观察,图 6(a)给出紫外峰 83~303 K 变温谱线,图 6(b)中给出了 83 K 温度下的紫外光光谱。

为了定量的分析温度对紫外峰位的影响,对 83~303 K 温度下的紫外波段光谱进行多峰洛伦兹拟合,然后把取得的峰位数据与温度作图。图 7 给出了自由激子(free exciton, FX)和它的 LO 和 2LO 声子伴线、以及不同温度谱线中具有最大发光强度的荧光峰的峰位随温度的变化关系。可以看出,随温度的升高,这些峰的位置都发生了红移。通过对 FX 的拟合(见附录 I),可以得出禁带的宽度从 83 K 时的 3.367 eV 变化到 653 K 时的 3.115 eV,即收缩了 252 meV。同时,还可以看出,FX 的峰位和最强峰位并不重合,这由带边的重吸收效应引起的^[9,10]。通过拟合,可以得出最强峰位置从 83 K 的 3.3 eV 移动到了 653 K 的 2.9 eV,红移了 400 meV。

从图 6(b)中可以看出,83 K 下, ZnO 四角纳米结构的紫外峰由相互分立的 FX、束缚激子(bind exciton, BX)以及自由激子的纵光学声子伴线的发光组成的,这和文献的报道是一致的^[2]。

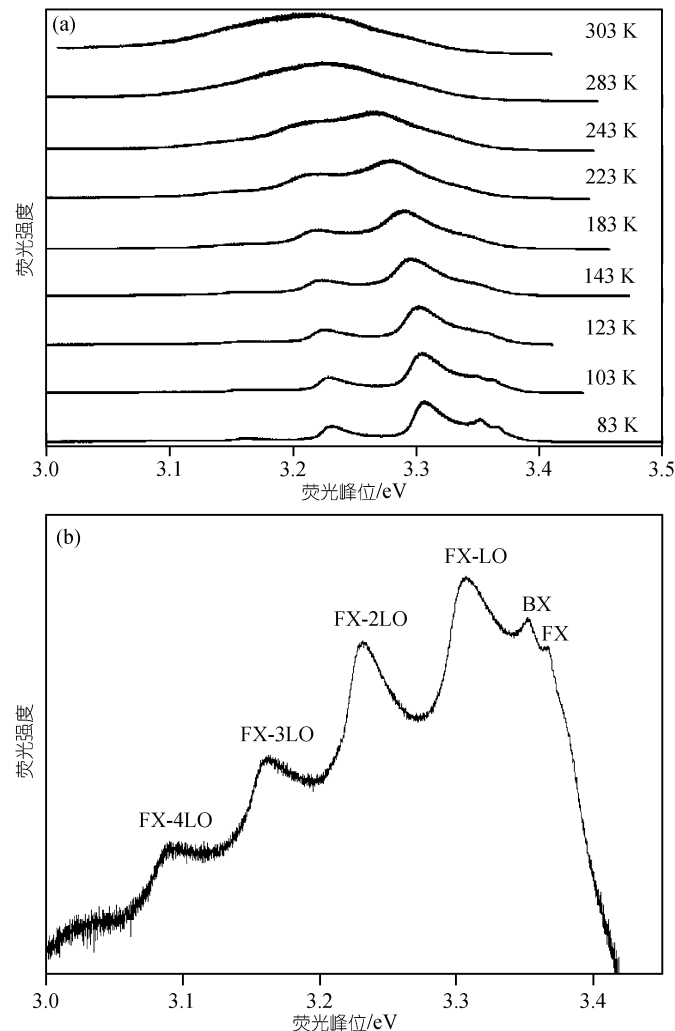


图6 ZnO 四角纳米结构紫外峰的变温荧光光谱(a)和 83 K 下的紫外光谱(b)
(a) 测试温度在对应谱线的右侧标出; (b) 采用对数坐标

随温度的升高, FX 和它的 LO, 2LO 伴线的峰宽不断展宽, 在室温下并成一个宽峰, 随温度的进一步升高, 这个宽峰也进一步宽化.

结合图 5 和 6, 低温下, 光谱的最强峰是 FX 的 LO 伴线, 而不是 FX, 这是由于带边的重吸收引起的; 高温下, 光谱的最强峰是 FX 和它的 LO 伴线合并成的宽峰. 不管光谱的最强峰的起源如何, 它的强度随温度的升高逐渐下降, 这和激光加热的效果一致.

3.2 绿光

3.2.1 峰位

随温度的升高, ZnO 的绿光峰位并没有因为带隙的收缩而红移, 而是出现了轻微的蓝移,

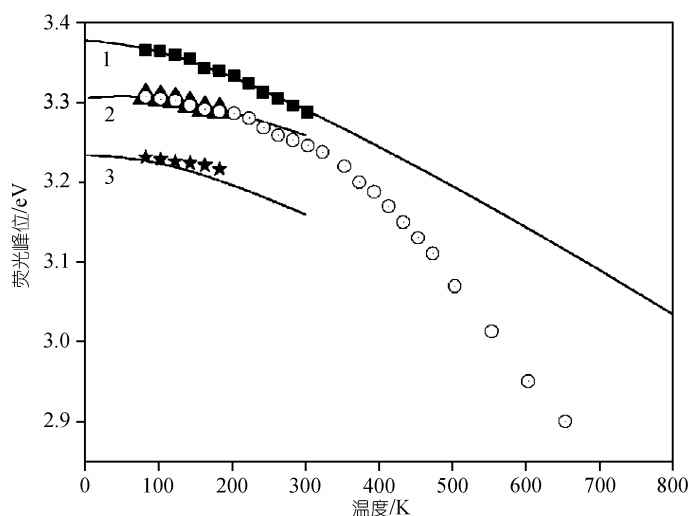


图 7 ZnO 四角纳米结构的自由激子(方形点)、自由激子的 LO 声子伴线(三角形点)和发光谱中的最强峰(带心的圆形点)和自由激子的 2LO 声子伴线(星形点)的峰位随温度变化而改变的关系

1~3 中的实线为拟合结果

这说明存在某种机制使 ZnO 绿峰蓝移, 而且移动幅度超过了能带宽度的收缩. 这种反常现象, 是由深能级的局域态到非局域态转变的结果^[11,12]. 当温度升高时, 处于深能级状态的载流子受热激活, 迁移到浅能级位置, 所以复合能量增大; 当这种能级变化的影响超过了由温度升高引起的带隙减小时, 峰位就会发生蓝移.

3.2.2 峰宽

样品温度升高后, 载流子与声子的散射增强, 分布发生热宽化, 导致它们复合发光的宽化.

3.2.3 峰强

与紫外光峰强随激光强度的变化类似, 激发强度的升高引起的温升导致了发光出现热淬灭, 强度出现降低; 而随激发强度的升高, 参与复合发光的载流子数量增大, 引起发光强度的增大. 这两方面竞争的结果是绿光强度随激发光强度的升高出现了先升高后降低的现象.

为证实这个观点, 对 ZnO 四角纳米结构绿光的峰位、峰宽和峰强随温度的变化也进行了分析. 从图 5 可以看出, 在低温下(83 K), 绿峰没有出现精细结构, 这说明绿峰的起源与杂质 Cu 等无关^[13]. 在所有测试的温度下, 绿峰的形状基本上是高斯线形的.

图 8 给出了绿峰随温度变化的曲线. 在 83~323 K 之间, 绿峰基本上没有变化, 而通过上面 FX 的拟合可知带隙收缩了 87 meV, 这说明绿峰涉及局域化的深能级; 323~553 K, 绿峰能量增大了 35 meV, 而带隙减小了 112 meV, 这正是深能级的局域态到非局域态转变的结果, 与激光加热效应引起的绿光蓝移相吻合.

图 9 中的星形点为绿峰半高宽随温度变化的实验值. 可以看出随温度升高, 绿光的半峰宽逐渐变宽, 这种变化趋势可以很好的用电子-声子耦合模型来拟合(见附录 I), 结果见图中的实线, 这与激光加热引起的绿峰宽化相一致.

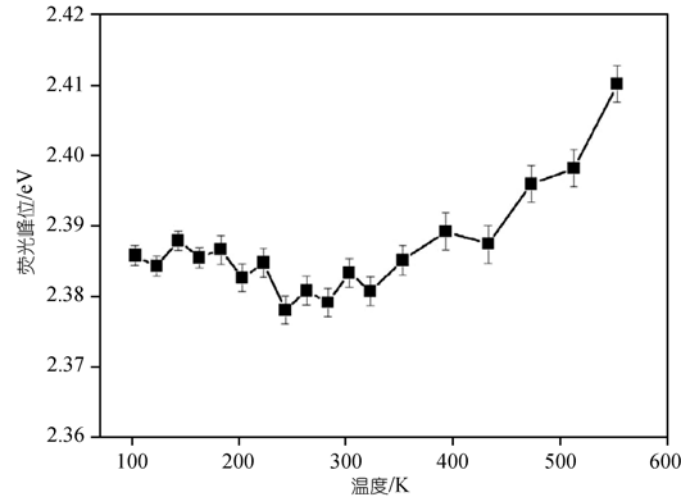


图 8 ZnO 四角纳米结构绿峰峰位随温度变化曲线

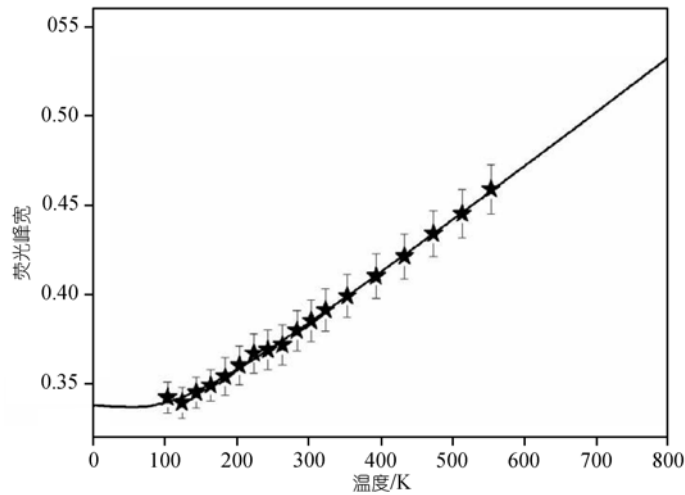


图 9 ZnO 四角纳米结构绿峰半峰宽随温度变化的曲线

星形点是实验数据, 实线是拟合结果

图 10(a)给出了绿峰的积分强度随温度的变化曲线, 随温度升高, 绿光强度出现了指数的下降. 图 10(b)中的星形点给出了强度的自然对数与温度的关系, 而实线是拟合的曲线(见附录 I). 可以看出绿光强度随温度成两段不同斜率的线性变化, 这说明随温度的升高, 绿光是通过两种非辐射通道衰减的. 这证实了绿光随激光加热而淬灭的结论.

3.3 两峰的消涨关系与激发光强度的相关性

随激光强度的增大, 虽然绿光和紫外光的发光强度都出现类似的先升高后降低的现象, 但是紫外光上升和下降的斜率比绿光的都大, 因此出现了绿光和紫外光强度比逐渐下降的趋

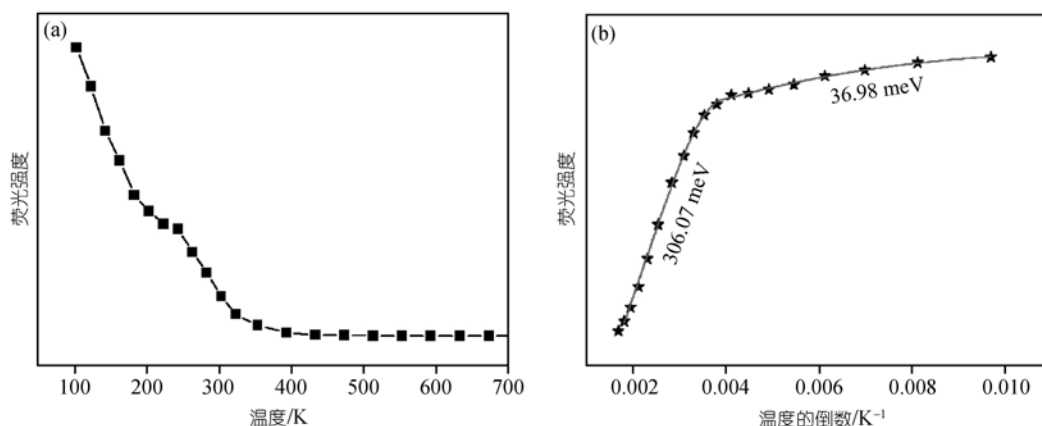


图 10 ZnO 四角纳米结构绿峰积分强度随温度变化的曲线

(a) 实线是为了观察方便而画的连接线; (b) 实线是拟合结果

势. 即激光强度的越大, 紫外光越强, 绿光越弱; 反之, 紫外光越弱, 绿光越强. 这就给我们一个启示, 可以通过加热对纳米 ZnO 的紫外和绿光的强度比进行调控.

接下来, 我们对这种相关性的起因加以分析. 激光加热后, 样品温度升高, 紫外和绿光都会出现热淬灭的现象. 但紫外光只涉及导带和价带的电子跃迁, 而绿光的发光涉及能量传递和深能级发光中心的复合. 与紫外光相比, 温度升高引起绿光的非辐射跃迁几率更大, 发光衰减更严重, 即升高温度更不利于绿光发射. 另一方面, 随激发光强度的增大, 紫外光中的激子发光强度成线性增大; 而绿光容易出现饱和现象, 这主要是由于与深能级跃迁有关的缺陷或杂质的数目有限引起的, 即激发光强度的增大, 更有利于紫外光的发射. 因此, 随激发光强度的升高和它引起的热效应的增大, 绿光和紫外光的强度比会逐渐下降.

4 结论

本文制备了不同形貌的纳米 ZnO 试样, 发现激发光强度的变化对紫外光和绿光的峰位、峰宽和峰强均有明显的影响, 找出了这两个荧光峰及消涨关系的变化规律, 揭示了激光产生的热效应是导致纳米 ZnO 主要荧光峰变化的基本原因.

对研究纳米 ZnO 的本征荧光现象, 正确选择激光强度有指导意义. 纳米试样的致密性也会对荧光谱产生很大影响, 因此研究 ZnO 的荧光行为需要采用高致密的试样, 以减小测量时热效应对本征荧光性能的影响. 这个工作有助于人们进一步认识文献上丰富的纳米 ZnO 荧光行为和深入理解荧光行为的差异. 本文的实验结果对我们有一个重要启示, 可以通过加热试样对 ZnO 的荧光峰进行调控.

参考文献

- 1 Huang M H, Mao S, Yang P D, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292: 1897—1899[[doi](#)]
- 2 Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys*, 2005, 98:

- 041301-1—103[doi]
- 3 Djurišić A B, Choy W C H, Roy V A L, et al. Photoluminescence and EPR of ZnO tetrapod structures. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 856—864[doi]
 - 4 Djurišić A B, Leung Y H. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small*, 2006, 2: 944—961[doi]
 - 5 Bergman L, Chen X B, Morrison J L, et al. Photoluminescence dynamics in ensembles of wide-band-gap nanocrystallites and powders. *J Appl Phys*, 2004, 96: 675—682[doi]
 - 6 Yang Y L, Yan H W, Fu Z P, et al. Photoluminescence investigation based on laser heating effect in ZnO-ordered nanostructures. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 846—852[doi]
 - 7 Lautenschlager P, Garriga M, Logotheidis S, et al. Interband critical points of GaAs and their temperature dependence. *Phys Rev B*, 1987, 35: 9174—9189[doi]
 - 8 Manoodlan A, Woolley J C. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Can J Phys*, 1984, 62: 285—287
 - 9 Kligshirn C. The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation. *Phys Stat Sol (b)*, 1975, 71: 547—556[doi]
 - 10 Jensen G H, Skettrup T. Absorption edge and urbach's rule in ZnO. *Phys Stat Sol (b)*, 1973, 60: 169—173[doi]
 - 11 Yamada Y, Ueki Y, Nakamura K, et al. Stokes shift of biexcitons in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers. *Phys Rev B*, 2004, 70: 195210—195215[doi]
 - 12 Manasreh M O, Friedman D J, Ma W Q. Photoluminescence of metalorganic-chemical-vapor-deposition-grown GaInNAs/GaAs single quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 514—516[doi]
 - 13 Dingle R. Luminescence transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 1969, 23: 579—581[doi]

附录 I

数据的拟和均采用 Matlab7.0 软件.

1 紫外光波段

FX 的拟和公式^[1]:

$$E(T) = E(0) + UT^s + V\Theta[\coth(\Theta/2T) - 1], \quad (1)$$

其中 $E(0)$ 为绝对零度下的带隙宽度, U, s, V 为与温度无关的常数, Θ 为爱因斯坦温度, 即材料平均声子的能量. 式中的第二项表示热膨胀效应, 第三项表示电子-声子相互作用.

拟和的曲线见图 7-1, 得到 $E(0) = 3.377 \text{ eV}$, $U = -0.0000256$, $s = 1.3406$, $V = -0.0001163$; $\Theta = 397.14 \text{ K}$ (34.2 meV), 即平均声子的能量为 34.2 meV, 这比纵光学声子(72 meV)和横光学声子(47.1 meV)小, 比纵声学声子(32.9 meV)和横声学声子(32.9 meV)大.

FX 的声子伴线 LO 和 2LO 的拟和:

$$E_{\text{LO}} = E_{\text{FX}} - \hbar\omega_{\text{LO}} + \frac{3}{2}k_{\text{B}}T, \quad (2)$$

$$E_{2\text{LO}} = E_{\text{FX}} - 2\hbar\omega_{\text{LO}} + \frac{1}{2}k_{\text{B}}T, \quad (3)$$

$\omega_{\text{LO}} = 72 \text{ meV}$, 拟和结果见图 7 的实线.

2 可见光波段

绿光半峰宽的拟和, 考虑声学声子的散射后, 半峰宽随温度的变化公式^[2]可以具体表达为

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + AT + \frac{\Gamma_{\text{ph}}}{\exp\left(\frac{E_{\text{OP}}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}, \quad (4)$$

其中 $\Gamma(0)$, E_{OP} , A 和 Γ_{ph} 分别是绝对零度时的禁带宽度, LO 声子的能量, 激子和声学声子的耦合常数以及激子和 LO 声子的耦合常数. 图 9 中的实线为按公式(4)拟合得到的曲线, 拟合结果为 $\Gamma(0) = 337 \text{ meV}$, $\Gamma_{\text{ph}} = 115 \text{ meV}$, $A = -0.0217 \text{ meV/K}$, $E_{\text{OP}} = 29.8 \text{ meV}$.

绿光峰强的拟合公式^[31]为

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_{\text{B}}T}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_{\text{B}}T}\right)}, \quad (5)$$

其中 $I(T)$ 为温度 $T(\text{K})$ 时的积分强度, I_0 为绝对零度时的积分强度, α 为与复合过程有关的常数, E_a 为热淬灭过程的激活能. 图 10(b) 中的实线是按(5)式拟合得到的曲线, 绿峰的淬灭激活能 E_a 约为 36.98 和 306.07 meV.

参考文献

- 1 Manoojian A, Woolley J C. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. Can J Phys, 1984, 62: 285—287
- 2 Sun H D, Makino T, Segawa Y. Temperature dependence of excitonic absorption spectra in $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}$ multiquantum wells grown on lattice-matched substrates. Appl Phys Lett, 2001, 78: 2464—2466 [\[doi\]](#)
- 3 Tanaka T, Hayashida K, Ogawa H. Photoluminescence of iodine-doped ZnTe homoepitaxial layer grown by metalorganic vapor phase epitaxy. J Appl Phys, 2003, 93: 5302—5306 [\[doi\]](#)