

硅基氧化锌薄膜中的发光和复合中心*

刘磁辉[†] 姚 然 苏剑锋 马泽宇 付竹西

(中国科技大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 报道了用 MOCVD 方法制备的硅基 ZnO 薄膜中的中性施主-价带 D⁰h 发光. ZnO/p-Si 结构经空气中 700℃ 退火 1h, 然后进行 X 射线衍射(XRD)、光致发光(PL)谱和 I-V 特性测量. 实验得到不同载气流量制备的样品都具有整流特性. 深能级瞬态谱(DLTS)测量探测到各样品中存在两个施主深能级 E₁ 和 E₂. 相应的室温 PL 谱测量显示样品近带边发射包含不同的发光线. 利用高斯拟合方法, 样品 S2a 的 PL 谱分解为三条发光线 b, c 和 d, 其中发光线 b 可归结为 ZnO 中的激子发射; DLTS 测量得到的施主能级 E₁ 与发光线 c 和 d 的局域态电离能 E_d 相关, 为 D⁰h 中心. 此外, 实验揭示 E₂ 能级的相对隙态密度与 PL 谱的发光强度成反比, 表明深能级 E₂ 具有复合中心性质.

关键词: MOCVD; ZnO/p-Si; 异质结; 缺陷

PACC: 7820

中图分类号: O472+.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)02-0196-04

1 引言

短波长光电子材料一直是人们关注的研究热点, 宽禁带半导体材料对提高光通信和光信息的记录密度有非常重要的作用. 尽管人们对宽禁带化合物半导体材料 ZnO 的认识和研究已有数十年时间, 并将其应用在许多方面^[1~8], 但直到 1996 年 ZnO 微晶结构薄膜在室温下的光泵紫外受激发射现象的报道^[9], 才引起人们对 ZnO 材料发光性质的高度关注.

半导体禁带中的深能级在发光器件中有特殊的重要作用. 电子从导带跃迁到价带而放出光子, 深能级的存在将使发光效率降低; 而另一方面有些深能级的辐射复合却有利于发光效率的增强^[10]. 因此, 研究 ZnO 中的深能级对了解 ZnO 薄膜发光机理是十分重要的.

研究表明, 不同方法制备的 ZnO 薄膜光学和电学性质差别很大. 作为一种重要的薄膜生长方法, MOCVD(金属有机物化学气相淀积)制备薄膜具有生长温度低, 生长过程便于控制, 生长的薄膜质量好等诸多特点^[11]. 本文分别通过 DLTS 谱、I-V 特性、PL 谱测量结果分析讨论了 MOCVD 方法制备的 ZnO/p-Si 结构的电学和光学性质, 对深能级中心 E₁ 与 E₂ 的性质进行了讨论.

2 实验

制样使用的设备是经改造后的联通式、双反应室 MOCVD 系统. 实验使用的源为高纯的 DEZ 和 CO₂, 纯度均为 99.999%. 生长时, DEZ 使用高纯 N₂ 鼓泡携带, 载气流量分别为 0.86, 1.4, 1.7slm, 源温控制在 10℃, 流量为 10sccm; 同时, 为了加快 DEZ 的流速, 在 DEZ 鼓泡瓶的出口处, 使用了 N₂ 加速管道. N₂ 通过此路的流量为 50sccm, CO₂ 的流量控制在 80sccm. 生长时的真空度为 133.3Pa, 生长温度为 600℃, 以 p-Si(100)为衬底, 生长以后在空气中 700℃退火 1h.

利用 Model 439 Function Generator 的超低频锯齿波信号(0.01HZ)用来作为 I-V 测量的偏置电压源. 测量样品置于避光的屏蔽样品架内, 测量装置和方法详见文献^[12]. DLTS 谱测量使用 NJ. M. DLTS 深能级瞬态谱仪, 测量的温度变化范围为 77~350K. 样品 PL 谱的测量是利用 850 型荧光光谱仪在室温条件下进行的, 激发波长为 210nm. XRD 谱数据由对称的 Ge(220)作为单色仪, Philips X'Pert 双晶衍射仪测量.

3 结果与讨论

图 1 为 MOCVD 方法制备的 ZnO/Si 薄膜的

* 国家自然科学基金(批准号:50472009,10474091)和中国科学院知识创新工程(批准号:KJCX2-SW-04-02)资助项目

[†] 通信作者. Email: chliu@ustc.edu.cn

2006-06-08 收到, 2006-09-26 定稿

XRD 谱, N_2 总流量分别为 0.86, 1.4 和 1.7slm. 从 XRD 图中不难看出, 所有样品都具有良好的 c 轴取向. $ZnO(002)$ 衍射峰半宽和强度随载气流量增加显著增强.

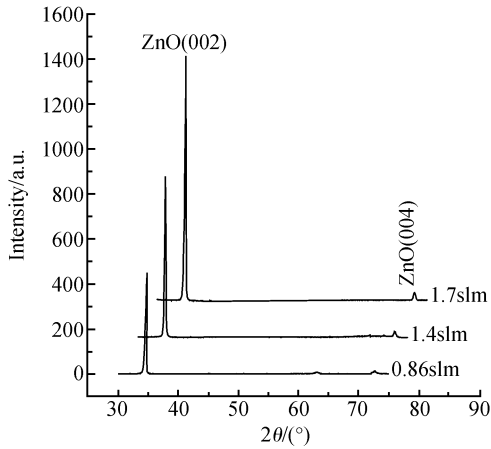


图 1 不同载气流量生长的 ZnO/Si 薄膜的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the ZnO films grown with different flow rates of N_2 eluting gas

试样 S2a(载气流量为 1.4slm)的 $I-V$ 特性曲线表示在图 2 中. 当正向偏置电压大于 1.5V 时, 曲线向电压轴偏移; 在 1.5V 电压范围内, 曲线基本为直线, 表明电流随电压指数上升. 正向电流接近毫安量级, 但反向漏电流也比较大. 考虑到 MOCVD 生长过程中杂质碳的污染, 可能造成了反向漏电流的增加.

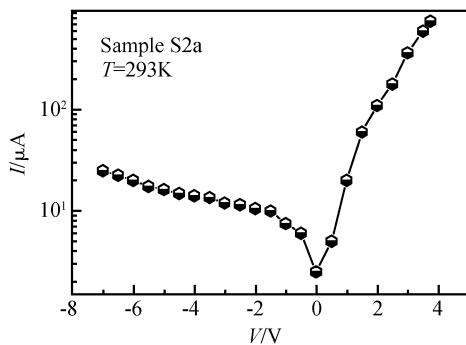


图 2 ZnO/Si 异质法 $I-V$ 特性
Fig.2 $I-V$ character of the ZnO/Si heterojunction

试样的伏安特性可以由公式(1)描述^[13]:

$$I_F = I_0 \exp(qV_F/nkT) \quad (1)$$

$$I_0 = A^* S T^2 \exp(-q\phi_B/kT) \quad (2)$$

式中 I_0 为异质结饱和漏电流; V_F 为加在 p 型和 n 型半导体上的偏置电压; n 为理想因子; k 为波尔兹曼常数; T 为开氏温度; A^* 为有效理查逊常数; S 为异质结有效截面积; ϕ_B 为异质结势垒高度. 对图 2 正向 $I-V$ 曲线作 $\ln I_F - qV_F/nkT$ 关系图, 以 1.5V

为分界分别线性拟合得到 $V_F \leq 1.5V, n \leq 16$; $V_F > 1.5V, n \leq 35$. 试样的理想因子远远偏离理想情况显示异质结中存在较大的串联体电阻. 考虑串联电阻对输运过程的影响, 公式(1)改写为

$$V_F = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_F}{A^* T^2} + \phi_B + I_F R_{on} \right) \quad (3)$$

式中 前两项为理想异质结上的压降; R_{on} 为正向体电阻; $I_F R_{on}$ 项表示热发射电流在体电阻上的压降. 随着电流 I_F 的上升, 降在串联电阻 R_{on} 上的电压迅速增大, 而异质结上的偏压增加不多, 导致正偏压较大时的理想因子变大. ZnO/Si 结构具有内在体串联电阻大的特点, 这与 ZnO 薄膜中电荷输运迁移率很低有关^[14]. 此外, $I-V$ 测量的温度, 不同偏压下表面态对势垒的影响都对理想因子有较大影响.

图 3 为试样 S2a 的 DLTS 谱. 根据 DLTS 原理, 电子发射几率^[15]为

$$e_n = B_n T^2 \exp \left(- \frac{E_C - E_T}{kT_p} \right) \quad (4)$$

式中 参数 B_n 为与温度无关的常数; $E_C - E_T$ 是深能级中心在禁带中离开导带的距离; T_p 是深能级发射峰对应的温度. 由图 2 的 DLTS 曲线, 在 136.1 和 238K 温度区域存在两个深能级发射峰. 我们称前者之为 E_1 能级, 后者为 E_2 能级. DLTS 测量通过改变取样率窗时间 t_1 , 获得深能级电子发射率和谱峰

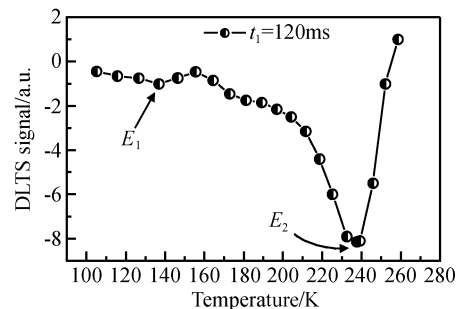


图 3 N_2 气氛 600°C 退火样品 DLTS 谱
Fig.3 DLTS spectrum of sample under N_2 , 600°C anneal

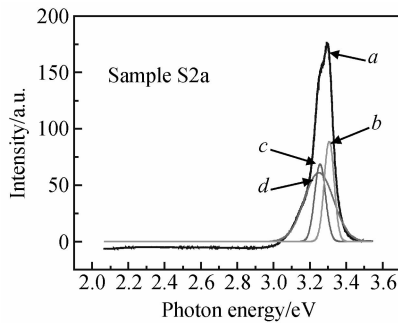
温度 T_p 关系, 以公式(4)作 $\ln(e_n/T^2) - 1/T$ 曲线, 由斜率求得深能级位置. 同样由 DLTS 测量原理可知, 深能级相对隙态密度与 DLTS 谱峰高度相关, 由此可获得深能级相对隙态密度. 我们测量和拟合计算了三种载气流量生长样品的深能级位置和它们的相对隙态密度, 实验得到三种载气流量下制备的样品中都存在深能级 E_1 和 E_2 . 但各样品的相应能级位置和相对隙态密度略有差别, 计算结果详细列于表 1 中. 其中 N_i 为深能级隙态密度; N_B 为 ZnO 薄膜载流子浓度; N_i/N_B 为深能级隙相对态密度.

表 1 不同载气流量生长的样品的深能级特性

Table 1 Characteristics of deep levels at various preparation flux in the samples

| Sample | Carrier gas Flux /slm | Energy level /eV | N_t/N_B |
|--------|-----------------------|-----------------------------|-----------|
| S2p | 0.86 | $E_1 = E_C - 0.15 \pm 0.06$ | 1.34% |
| | | $E_2 = E_C - 0.47 \pm 0.07$ | 3.39% |
| S2a | 1.4 | $E_1 = E_C - 0.13 \pm 0.02$ | 1.01% |
| | | $E_2 = E_C - 0.43 \pm 0.05$ | 5.10% |
| S1p | 1.7 | $E_1 = E_C - 0.09 \pm 0.06$ | 1.99% |
| | | $E_2 = E_C - 0.41 \pm 0.07$ | 8.71% |

图 4 给出试样 S2a 的 PL 谱(曲线 *a*). PL 谱的不对称揭示光谱发光能量不是单一的. 利用对 PL 谱的 Gauss 拟合, 分解得到发光能量分别为 3.242eV(曲线 *d*), 3.250eV(曲线 *c*) 和 3.305eV(曲线 *b*) 的 3 条紫外发光谱线. 考虑 ZnO 在室温下有 60meV 的激子束缚能, 因此我们认为能量为 3.305eV 的发光线 *b* 应该是 ZnO 中激子的发光. 发光线 *c* 和 *d* 处于激子发光线的低能一侧, 发光能级位置应处于半导体禁带中, 发光线的能量位置可由公式(5)估算^[16].

图 4 MOCVD 生长 ZnO/p-Si 薄膜的光致发光谱(曲线 *a*) 和 Gauss 拟合发光谱线(曲线 *b*, *c* 和 *d*)Fig.4 PL spectrum(curve *a*) of ZnO/p-Si film deposited by MOCVD and Gauss fit spectra(curves *b*, *c*, and *d*)

$$E_{\text{emission}} = E_g - E_d + kT/2 \quad (5)$$

式中 E_{emission} 为光发射能量; E_g 为禁带宽度; E_d 为施主电离能. 将图 4 中发光线 *c* 的发射能量 3.250eV 代入公式(5)计算, 得到其室温下电离能 $E_d = 0.133\text{eV}$, 发光线 *c* 在禁带中的能级位置为 $E_c - 0.133\text{eV}$. 这和 DLTS 测量探测到试样 S2a 中的施主深能级 $E_1 = E_c - (0.13\text{eV} \pm 0.02)$ 十分吻合, 可以推断施主深能级 E_1 就是局域态辐射中心. 由 E_1 能级在禁带中的位置, 来自 E_1 能级的电子跃迁符合 D^0h 的复合发光的特点. 另外, 由于发光线 *c*

和 *d* 能量十分接近, DLTS 测量已难以分辨这两个发光中心, 深能级 E_1 应该是能量相近的一些发射的叠加.

图 5 给出三种载气流量生长的 ZnO/p-Si 结构 ZnO 薄膜室温 PL 谱. 试样 S1p 和 S2a 的激子发光峰位于 376.3nm, 试样 S2p 的激子发光峰位于 377.3nm. 制样载气流量分别为 1.4 和 1.7slm 的样品 PL 谱中 382nm 附近有一个明显的肩(图 5 虚线位置), 其发光线能量约在 3.246eV 附近. 虽然载气流量为 0.86slm 的样品 S2p 发光谱线没有明显凸起的肩, 但是 PL 谱的不对称是明显的. 可以看到载气流量的增大对形成 PL 谱肩的影响. 另由表 1, 制样载气流量增大 E_1 能级位置稍微变浅. 上述说明局域态 E_1 能级与制样载气流量相关. 众所周知, 不同的载气流量不仅影响薄膜中晶核的最佳取向度和晶粒度, 也使晶界状况和表面粗糙度发生变化. 能带边附近的能量状态对晶体结构缺陷非常敏感^[17], 薄膜结构的变化直接影响局域态的束缚状态. 深能级 E_1 的状态与生长载气流量相关说明它具有结构缺陷发光的特点.

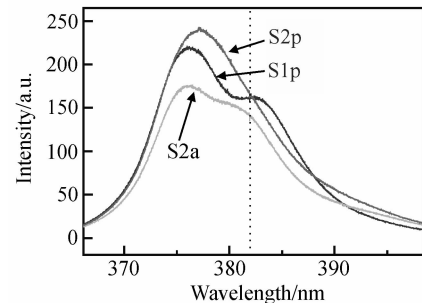


图 5 载气流量分别为 0.86, 1.4, 1.7slm 的样品 S2p, S2a, S1p 的室温 PL 谱

Fig.5 PL spectra of samples S2p, S2a, and S1p at room temperature

至于试样中 DLTS 探测到的深能级 E_2 , 首先由表 1 可以看到, 它们具有较大的相对隙态密度. 其次, 随载气流量增大 E_2 的能级位置变浅. 在图 4 的 PL 谱中没有明显的与 E_2 能量相关的发光线, 注意到表 1 中各样品 E_2 能级相对隙态密度越大, 图 5 的 PL 谱峰强度越低, 揭示了 E_2 能级是影响发光强度的复合中心. 实验证明, 增加制样载气流量使得飞向基片的膜料原子增加. 薄膜沉积速率的增大有利于薄膜的长厚. 薄膜的厚度增加到一定程度后, 薄膜力图恢复到膜材固有的晶格常数, 因而靠近基片的薄膜中晶格畸变能增加, 过大的畸变能导致基片附近出现位错, 同时薄膜与衬底的失配应力减少. 样品的 E_2 能级具有上述特点, 揭示了它是与内应力缺陷有关的深能级中心.

4 结论

利用 MOCVD 方法制备了 ZnO/p-Si 结构样品. 通过 PL 谱、 I - V 和 DLTS 特性测量, 实验揭示样品中激子和中性施主-价带 D^0h 发光中心的存在. DLTS 谱方法测量得到的两个深能级 E_1 和 E_2 分别是发光和复合中心, E_2 能级的存在影响光致发光强度.

参考文献

- [1] Vandepol F, Blom F, Popma T. RF planar magnetron sputtered ZnO films I: structural properties. *Thin Solid Films*, 1991, 204:349
- [2] Gorla C, Emanetoglu N, Liang S, et al. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}2$) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1999, 85:2595
- [3] Gao P, Wang Z. Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide. *J Appl Phys*, 2005, 97:044304
- [4] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, et al. Production and recovery of defects in phosphorus- implanted ZnO. *J Appl Phys*, 2005, 97:013528
- [5] Hur T B, Hwang Y H, Kim H K, et al. Strain effects in ZnO thin films and nanoparticles. *J Appl Phys*, 2006, 99:064308
- [6] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, et al. Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chemistry of Materials*, 2001, 13:4395
- [7] Chu T L, Chu S S. Thin film II-VI photovoltaics. *Solid-State Electron*, 1995, 38:533
- [8] Keis K, Magnusson E, Lindstrom H, et al. A 5 % efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 73: 51
- [9] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Room temperature stimulated emission from ZnO quantum dot films. 23rd Int Conf on the Physics of Semiconductors, World Scientific, Singapore, 1996, 2:1453
- [10] Liu Cihui, Zhu Junjie, Lin Bixia, et al. Deep level of ZnO/p-Si heterostructure and its influence on the photoluminescence. *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, 22(3):218 (in Chinese) [刘磁辉, 朱俊杰, 林碧霞, 等. ZnO/p-Si 异质结的深能级及其对发光的影响. *发光学报*, 2001, 22(3):218]
- [11] Chen Z M, Wang J N. Basic material physics for semiconductor devices. Beijing: Science Press, 1999:49 (in Chinese) [陈治明, 王建农. 半导体器件的材料物理学基础. 北京: 科学出版社, 1999:49]
- [12] Liu Cihui, Chen Yulin, Zhu Junjie, et al. Electrical properties of ZnO/Si heterostructure. *Chin Phys Lett*, 2001, 18:1108
- [13] Sze S M. Physics of semiconductor devices. New York: Wiley, 1981:255
- [14] Nikitin S E, Nikolaev Y A, Polushina I K, et al. Photoelectric phenomena in ZnO: Al-p-Si heterostructures. *Semiconductors*, 2003, 37:1291
- [15] Park W I, Yi G C. Photoluminescent properties of ZnO thin films grown on SiO₂/Si(111) by metal-organic chemical vapor deposition. *J Electron Mater*, 2001, 30(10):L32
- [16] Tamura K, Makino T, Tsukazaki A, et al. Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates. *Solid State Commun*, 2003, 127:265
- [17] Baltrameyunas R, Gavryushin V, Rachyukatiis G, et al. Effects of deformation of the fundamental edge by defects on two-photon spectroscopy of semiconductors. *Sov Phys Solid State*, 1991, 33(3):537

Luminescence and Recombination Centers in ZnO/Si Films*

Liu Cihui[†], Yao Ran, Su Jianfeng, Ma Zeyu, and Fu Zhuxi

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: D^0h luminescence of ZnO films deposited on p-type Si substrates grown by MOCVD is reported. After annealing in air at 700°C for 1h, the photoluminescence (PL) spectra, the I - V characteristics, and the deep level transient spectroscopy (DLTS) of the samples are measured. All the samples we measured have the rectification characteristic. The DLTS signals show two deep levels of E_1 and E_2 . The Gauss fit curves of the PL spectra at room temperature show three luminescence lines, one of which is attributed to the excitation emission. The donor level E_1 measured by DLTS and the other two emission lines, which are very close to each other, have a close relation with the location state donor ionization energy E_d , and are thought to be from neutral donors bound to hole emission (D^0h). Moreover, the intensity of the PL spectra decreases while the relative density of E_2 increases, showing that E_2 has the properties of a nonradiative center.

Key words: MOCVD; ZnO/p-Si; heterojunction; defect

PACC: 7820

Article ID: 0253-4177(2007)02-0196-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50472009, 10474091) and the Knowledge Innovation Engineering of the Chinese Academy of Sciences (No. KJCX2-SW-04-02)

[†] Corresponding author. Email: chliu@ustc.edu.cn

Received 8 June 2006, revised manuscript received 26 September 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics