

氢化对 ZnO 发光性质的影响*

张源涛[†] 马 艳 张宝林 杜国同

(集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

摘要: 通过低温光致发光(PL)谱研究氢化对 ZnO 发光性质的影响. 氢通过一个直流等离子体发生装置引入到 ZnO 晶体. 研究发现氢的引入影响了束缚激子的相对发光强度, 特别是氢化以后 I_4 峰(3.363eV)的强度增加. 与未氢化样品相比较, 氢化样品显示出不同的温度依赖 PL 谱. 在 4.2K 温度下, 测量了氢化样品表面以下不同深度处的 PL 谱. 研究发现 I_4 峰的强度和 I_4 峰与 I_8 峰强度比随深度变化而变化, 说明了在引入的氢和浅施主之间的直接联系. 一般而言, 氢化会增强带边发射并钝化绿光发射.

关键词: ZnO; 氢化; PL 谱

PACC: 7280E; 7855E; 7865K

中图分类号: TN304. 2⁺ 5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)03-0526-04

1 引言

ZnO 是一种宽禁带半导体, 由于它在光电器件方面的潜在应用价值^[1~3], 多年来一直备受关注. 然而, 未掺杂的 ZnO 通常呈现 n 型的导电性. 尽管关于它的导电性已经被讨论了很多年, 但是它的起源仍然处于争论中. 在一些文献中, ZnO 呈现 n 型导电性的原因被认为来自 ZnO 中的内部缺陷, 例如: Zn 间隙(Zn_i)和 O 空位(V_o)^[4]. 但是第一原理计算预测在 ZnO 中的氢作为一种浅施主存在, 是 ZnO 呈现 n 型导电性的一个原因^[5]. 大多数关于 ZnO 中氢的研究都是基于这个理论预测. 氢存在于晶体生长环境中, 在晶体生长过程中很容易被引入到 ZnO 中. 目前关于 ZnO 中氢的研究中, 几个科研小组已经使用 ENDOR (electron paramagnetic resonance, electron nuclear double resonance), μ SR (muon spin resonance), PL 谱和红外光谱证实了在 ZnO 中有个和氢有关的浅施主存在^[6~9]. 在 PL 谱测试中, I_4 峰已经被认为来自于与氢有关的施主束缚激子发光^[9~11].

本文通过低温 PL 谱分析了引入的氢对 ZnO 发光性质的影响. 在未氢化样品和氢化样品的低温 PL 谱中均观察到了 I_4 峰, 研究了 I_4 峰在氢化以后的变化.

2 实验

本研究中使用的 ZnO 晶体是通过气相方法生长的. ZnO 晶体呈六角形棱柱, 直径 1.6mm, 长度 10mm. 氢通过直流等离子体发生装置引入到样品中, 用于产生氢等离子体的平板电压为 1000V, 样品置于氢等离子区后方 10cm 处可加热的样品台上, 等离子区和样品台之间

偏压为 300V. 氢化时间为 30min, 在氢化处理过程中样品温度保持在 350°C, 装置气压保持在 1mbar. 为了研究氢扩散深度对 ZnO 发光特性的影响, 氢化样品表面在一个小角度下(0.7°)被抛光, 最大的抛光深度 $100\mu\text{m}$. 之后不同深度处的 PL 谱沿着楔形表面被记录.

为对于样品的 PL 谱测试, 样品被放置于温度可变的 Oxford 低温保持器中. 测试在 4.2~160K 的温度范围内进行, 这是因为大多数重要的变化都发生在这个范围内. 样品通过 325nm 的 He-Cd 激光器激发, 发射光通过装备有 1200/mm 光栅的 1m 长的单色仪色散, 通过工作在光子计数模式下的 GaAs 光电倍增管探测. 在测试过程中, 单色仪狭缝宽度保持为 $30\mu\text{m}$, 所能分辨的最小波长差为 0.025nm.

3 结果与讨论

图 1 所示为温度 4.2K 时未氢化样品和氢化样品近带边 PL 谱, 谱线用半对数坐标显示. 未氢化样品的谱

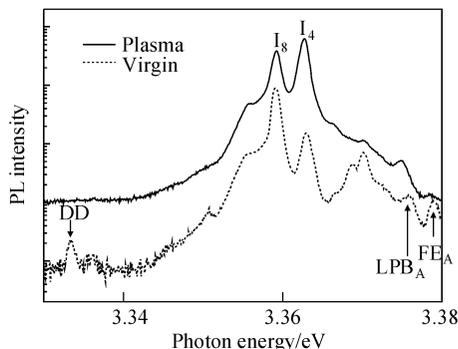


图 1 4.2K 时未氢化样品和氢化样品在近带边的 PL 谱
Fig. 1 PL spectra of the virgin and hydrogenated ZnO samples in the near band edge at 4.2K

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50532080,60676040)

[†] 通信作者. Email: zhangyt@jlu.edu.cn

2007-08-02 收到, 2007-11-06 定稿

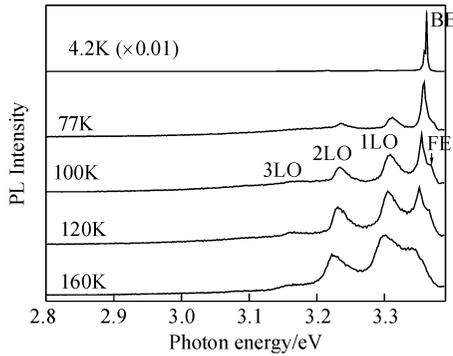


图 2 氢化样品的温度依赖 PL 谱

Fig.2 Temperature dependent PL spectra of the hydrogenated ZnO sample

线显示一个众所周知的特性,例如 A 自由激子 (FE_A, 3.377eV), 激子极化激元的下光学分支 (LPB_A, 3.374eV) 和束缚激子 (BE) 等^[12]. 谱线中占主导地位的峰是位于 3.359 和 3.363eV 的两个束缚激子峰 (在图中分别标记为 I₈ 和 I₄), 而 I₈ 峰 的强度比 I₄ 峰更强. 另外, 位于 3.333eV 的峰被暂时认为来自于一个深施主 (DD)^[10]. 氢化以后, PL 谱线的相对强度发生变化, 发光峰被增强和展宽. 尽管 I₈ 和 I₄ 仍然在谱线中占主导地位, 但是 I₄ 峰强度增加并取代 I₈ 峰成为最强的发光峰. I₄ 峰已经被认为来自于与氢有关的施主束缚激子发光^[9~11], 而 I₈ 峰则被认为来自于 Ga 有关的施主束缚激子发光^[9]. 本研究中, I₄ 峰强的增加, 与氢的引入并作为一种浅施主存在相一致. 此外, 氢的引入改善了 ZnO 中的辐射复合过程, 导致了整个紫外发光强度的增加. 在几个小组的研究中, 已经发现引入氢以后, ZnO 紫外发光强度增加了^[13~15].

温度依赖的 PL 谱被测试, 图 2 显示了温度在 4.2~160K 之间几种温度下氢化样品的 PL 谱. 每个温度谱线用线性坐标表示, 并且为了清楚显示, 谱线垂直排列. 在 4.2K 时, 束缚激子发射峰在谱线中占主导地位, A-自由激子很弱. 随着温度的增加, 束缚激子发射减弱, 同时自由激子发射增强. 在 100K 时, 位于 3.306eV 的峰是自由激子发射的一级声子伴线. 在图中二级和三级声子伴线也能被观察到. 声子伴线的间距是 71~73meV, 与 ZnO 的声子能量相一致^[16]. 在 160K 时, 自由激子发射的峰强接近于束缚激子发射的峰强, 自由激子发射的一级声子伴线在谱线中占主导地位. 在图中, 自由激子和主要的束缚激子的温度特性能被观察到, 它们的温度特性可通过施主束缚激子分解为自由激子和中性施主来解释, 分解引起自由激子发射峰强增加及高温下主导谱线. 然而, 比较未氢化样品, 在氢化以后温度依赖的 PL 谱是明显不同的. 这个变化如图 3 所示, 图 3 比较了在 120K 时氢化样品和未氢化样品的 PL 谱. 谱线用线性坐标表示, 并且为了清楚显示, 谱线垂直排列. 对于未氢化的样品, 自由激子发射主导谱线和束缚激子发射是不可见的. 中心在 3.305eV 的宽峰来自于自由激子发射的一级声子伴线. 在氢化以后, 束缚激子发射

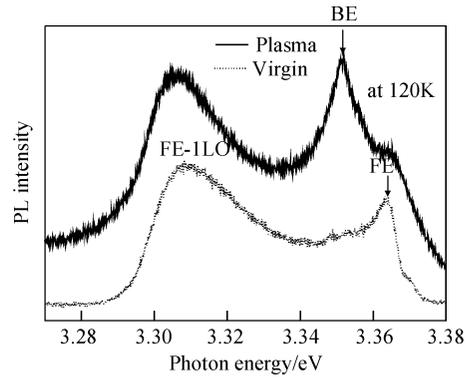


图 3 120K 时未氢化样品和氢化样品在近带边的 PL 谱

Fig.3 PL spectra of the virgin and hydrogenated samples in near band edge at 120K

主导谱线和自由激子发射是一个弱的肩峰. 很明显氢的引入导致了这个不同. 在氢化以后, 氢有关的施主浓度增加, 并且更多自由激子束缚于这个施主. 随着温度的增加, 部分束缚激子热分解, 未分解的束缚激子导致了氢化样品不同的温度依赖 PL 谱.

氢化样品的表面在一个小的角度下被抛光, 在 4.2K 温度下对不同深度处的 PL 谱进行测试, 测试结果如图 4 所示. 谱线用线性坐标表示, 并且为了清楚显示谱线垂直排列. I₄ 和 I₈ 在谱线中占主导地位, 且 I₄ 的强度大于 I₈ 的强度, 这与氢化样品表面的 PL 谱相一致. 随着抛光深度的增加, I₄ 的峰强明显降低, I₄ 和 I₈ 峰强比逐渐减小, 直到最后这个比值接近 1. I₄ 峰已经被归属为与氢有关的浅施主束缚激子. ZnO 中氢的扩散已经由几个科研小组研究^[17]. 根据以前的研究结果, 在氢化处理以后, 样品中氢的浓度应该随着氢扩散深度的增加而逐渐减少. 这意味着由热扩散形成的氢的浓度梯度导致 I₄ 强度和 I₄ 与 I₈ 峰强比减小, 说明了引入的氢和施主束缚激子之间的直接联系. 另一方面, 随着深度的增加 PL 谱强度减小, 暗示着氢的浓度影响着发光强度和更高的氢浓度能引起一个相对强的发光强度.

图 5 所示为 4.2K 时未氢化和氢化样品在宽范围内的 PL 谱. 谱线用半对数坐标表示. 未氢化和氢化样

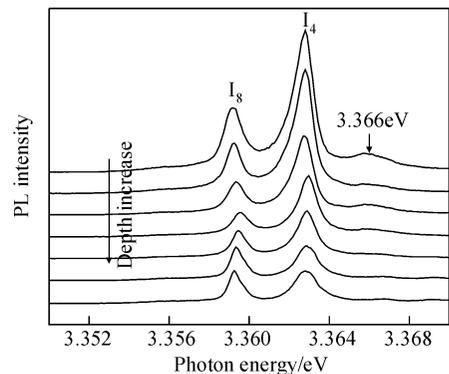


图 4 4.2K 时氢化样品在近带边的深度依赖 PL 谱

Fig.4 Depth dependent PL spectra in the near band edge at 4.2K of the hydrogenated ZnO sample

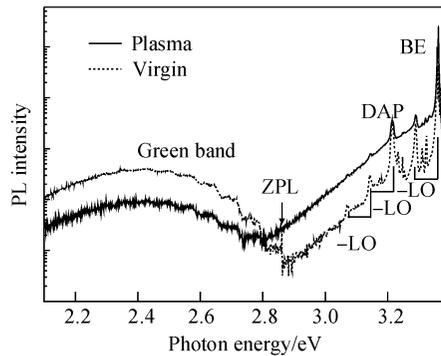


图 5 4.2K 时未氢化和氢化样品在宽范围内的 PL 谱

Fig. 5 PL spectra of the virgin and hydrogenated ZnO samples in a broad range at 4.2K

品的谱线相似,都包括一个紫外发射带和一个宽的绿光发射带.在近带边占主导地位的尖锐发射峰归属于几个束缚激子及其声子伴线.位于 3.22eV 的发射峰是施主受主对(DAP)跃迁^[9,18,19],低能侧还可以观察到其一级和二级声子伴线.无意掺杂的受主来自于取代氧原子的氮原子^[20].比较两个谱线,很明显氢的引入增强了紫外发射和钝化了绿光发射.紫外发射增强的可能原因是,通过钝化非辐射复合中心和绿光发射,改善了辐射复合过程^[14,15].绿光发射在体 ZnO 晶体中经常被观察到.在 ZnO 中通常有两种绿光发射带:一种是非结构绿带,另一种是结构绿带.结构绿带被认为来自于 Cu 杂质^[20,21].对于在这个研究中使用的样品,谱中包括几个声子伴线的结构绿带可被观察到,在声子伴线之间的能量间距是 72meV.对于未氢化的样品,在 2.859eV 处结构绿带的零声子伴线(ZPL)能被观察到,与以前报道的 Cu²⁺ 有关的发光相一致^[20].绿光发射来自于单独的 Cu²⁺ 离子局部发射,电子从一个邻近的氧原子转移到 Cu²⁺ 离子.在氢化以后,绿光发射带被抑制.绿光发射带被抑制可以通过两种可能的模式来解释,一个是 Cu-H 复合体的形成,这个复合体包括一个氢原子和取代 Zn 的 Cu 原子,氢原子被束缚于 Cu 原子邻近的氧原子. ZnO 中的 Cu-H 复合体已经通过红外吸收谱进行研究,它在 3192cm⁻¹ 具有一个振动模式,Cu-H 复合体的微观结构已经被很好地建立^[22];另一个可能的模式是氢的引入改变了 Cu_{Zn} 电子态.因为氢被作为一个浅施主引入,费米能级上移到 Cu²⁺ (3d⁹) 以上,导致了 3d 轨道的空穴不再稳定和绿光带被抑制^[23].

4 结论

ZnO 晶体氢化是通过直流等离子体处理获得的.通过低温 PL 谱测试表明,氢化影响了 ZnO 发光特性.氢的引入改变了束缚激子的相对发光强度并增加了 I₄ 峰的强度.在氢化以后,温度依赖 PL 谱不同于未氢化样品的 PL 谱.深度依赖 PL 谱显示,随着抛光深度的增加,氢的浓度减少,I₄ 峰强度和 I₄ 与 I₈ 峰强比逐渐减小,暗示着引入的氢和施主束缚激子之间的直接联系.

在宽范围的 PL 谱中,可以发现氢化增加了带边发射和钝化了绿光发射.

参考文献

- [1] Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *J Electron Mater*, 2000, 29:69
- [2] Rau U, Schmidt M. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se-2 solar cells aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 2001, 387:141
- [3] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Materials*, 2005, 4:42
- [4] Look D C, Hemsky J W, Sizelove J R. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys Rev Lett*, 1999, 82:2552
- [5] Van de Walle C G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2000, 85:1012
- [6] Hofmann D M, Hofstaetter A, Leiter F, et al. Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2002, 88:045504
- [7] Cox S F J, Davis E A, Cottrell S P, et al. Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2001, 86:2601
- [8] Lavrov E V, Weber J, Boerrnert F, et al. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy. *Phys Rev B*, 2002, 66:165205
- [9] Meyer B K, Alves H, Hoffman D M, et al. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2004, 241:231
- [10] Schildknecht A, Sauer R, Thonke K. Donor-related defect states in ZnO substrate material. *Physica B*, 2003, 340~342:205
- [11] Strzhemechny Y M, Mosbacher H L, Look D C, et al. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:2545
- [12] Teke A, Özgür Ü, Dogan S, et al. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *Phys Rev B*, 2004, 70:195207
- [13] Sekiguchi T, Ohashi N, Terada Y. Effect of hydrogenation on ZnO luminescence. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 1997, 36:L289
- [14] Ohashi N, Ishigaki T, Okada N, et al. Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various types of ZnO. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:2869
- [15] Ohashi N, Ishigaki T, Okada N, et al. Passivation of active recombination centers in ZnO by hydrogen doping. *J Appl Phys*, 2003, 93:6386
- [16] Wang L J, Giles N C. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *J Appl Phys*, 2003, 94:973
- [17] Nickel N H. Hydrogen migration in single crystal and polycrystalline zinc oxide. *Phys Rev B*, 2006, 73:195204
- [18] Thonke K, Gruber T, Teofilov N, et al. Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *Physica B*, 2001, 308:945
- [19] Wang L J, Giles N C. Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:3049
- [20] Dingle R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 1969, 23:579
- [21] Garces N Y, Wang L, Bai L, et al. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:622
- [22] Lavrov E V, Weber J. Uniaxial stress study of the Cu-H complex in ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2006, 243:2657
- [23] Kuhnert R, Helbig R. Vibronic structure of the green photoluminescence due to copper impurities in ZnO. *J Lumin*, 1981, 26:203

Effect of Hydrogenation on Luminescence Properties of ZnO Crystals*

Zhang Yuantao[†], Ma Yan, Zhang Baolin, and Du Guotong

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Effect of hydrogenation on the luminescence properties of ZnO is investigated with low temperature photoluminescence (PL) spectrum. Hydrogen is incorporated into the ZnO crystals from a remote DC plasma. It is found that hydrogen incorporation influences the relative luminescence intensities of bound excitons, and, in particular, the intensity of I_4 (3.363eV) is enhanced. Hydrogenated ZnO samples show a different temperature dependence on PL spectra from the virgin ZnO samples. PL spectra of the hydrogenated ZnO samples were measured at 4.2K from different depths below the surface. The intensity of I_4 and the intensity ratio of I_4 to I_8 change with depth, indicating a direct connection between the incorporated hydrogen and the shallow donor. In general, hydrogenation enhances the band edge luminescence and passivates the green emission.

Key words: ZnO; hydrogenation; PL spectrum

PACC: 7280E; 7855E; 7865K

Article ID: 0253-4177(2008)03-0526-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50532080, 60676040)

[†] Corresponding author. Email: zhangyt@jlu.edu.cn

Received 2 August 2007, revised manuscript received 6 November 2007