

# ZnO : LiCl/p-Si 薄膜中的施主-受主发光\*

刘磁辉<sup>†</sup> 徐小秋 钟 泽 傅竹西

(中国科技大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 用溶胶凝胶法(sol-gel technique)在 p-Si 上制备 LiCl : ZnO 薄膜. 试样分别进行 O<sub>2</sub>-600℃, O<sub>2</sub>-900℃ 热退火处理. 在 77~325K 温度范围内作电流-温度(*I-T*)和深能级瞬态谱(DLTS)测量. DLTS 测量获得的两种试样中存在一个稳定的深能级中心. *I-T* 测量证实这个深能级中心是与 ZnO 的本征缺陷相关的. 室温 PL 谱测量得到两种试样存在较强的深能级发光, 而紫外发光较弱. 由实验结果推测, 试样主要的深能级发光过程是电子从双离子 Zn<sub>i</sub><sup>+</sup> 施主能级向单离子 V<sub>Zn</sub> 受主能级的跃迁. 在 O<sub>2</sub> 气氛退火作用下深能级的发光强度增强.

关键词: 氧化锌薄膜; *I-V* 特性; 深能级; 施主-受主发光

PACC: 7155

中图分类号: O472<sup>+</sup>.4 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2007)S0-0171-04

## 1 引言

ZnO 是一种纤锌矿结构化合物半导体, 具有 3.37eV 直接带隙和室温下 60meV 的激子束缚能. ZnO 的这些优势一直被视为紫外发光和激光首选材料而倍受人们的重视. ZnO 的许多性质, 包括电学和光学性质, 尤其是其电导率主要来源于晶体的结构缺陷. 相关 ZnO 多晶电导随电压、温度等的变化特性已经得到了广泛的研究<sup>[1~3]</sup>. 自从 ZnO 的光泵发光现象被发现以来, ZnO 的紫外发光特性受到了格外的关注. 目前 ZnO 薄膜的制备方法、薄膜性质的表征、ZnO 薄膜的掺杂以及发光器件的制作等诸多方面的研究都取得了明显进展<sup>[4]</sup>. 硅基衬底生长的 ZnO 薄膜能够形成异质结<sup>[5]</sup>, 这对研制短波光电器件具有许多好处. 但是, 目前对 C 轴取向硅基 ZnO 薄膜结构的电学和光学性质的了解仍不够充分, 尤其是沿 C 轴方向晶界和晶界缺陷与发光的关系依然知之甚少. 本论文利用 sol-gel 法制备了具有 C 轴取向的硅基 ZnO 薄膜. 通过 *I-T*, DLTS 以及光致发光特性测量讨论了其深能级发光机理.

## 2 样品制备与测量

在 p-Si(100) 上用溶胶-凝胶法制备掺锂样品, 溶胶-溶液由醋酸锌 (ZnO (AC)<sub>2</sub>) 和聚乙烯醇 (PVA) 配制而成, 浓度分别为 0.33mol/L 和

0.05g/cm<sup>3</sup>. 样品中加入 LiCl 作为掺杂剂, 其浓度为  $3.3 \times 10^{-4}$  mol/L, 所得到的溶液在 80℃ 搅拌 1h, 形成均匀透明的胶液. 用旋涂法进行涂膜, 旋转速度为 3000r/s, 旋涂后就在 300℃ 下预处理 5min, 重复以上过程 6 次; 制备的样品最后经 O<sub>2</sub>, 600℃ 和 O<sub>2</sub>, 900℃ 退火处理.

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. 试样置于避光的屏蔽样品架内, 测量装置和方法见文献[6]. DLTS 谱测量使用 NJ-M-DLTS 深能级瞬态谱仪, 测量的变温范围为 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, 激发波长为 210nm.

## 3 实验结果与讨论

图 1 给出 O<sub>2</sub> 气氛下 600℃ 和 900℃ 热退火后样品的室温 PL 谱. 采用高斯拟合方法将两样品的 PL 谱分解成 3 条发光峰, 可以看到两样品经 O<sub>2</sub> 退火处理后紫外发光峰的强度变化不大, 但是发光能量为 2.2eV 附近的发光中心经 O<sub>2</sub>, 900℃ 退火后得到加强. Potucek 等人<sup>[7]</sup>对掺 Li 氧化锌薄膜中的缺陷发光进行了研究, 他们认为 3.1~1.77eV 之间的光致发光起源于 ZnO 本征缺陷. Li 掺杂在 ZnO 薄膜中形成的局域态受主能级, 由导带底向受主局域态跃迁的光子能量为 1.68eV. 由此, 我们排除 PL 谱中光子能量 2.2eV 的发光中心与 Li 掺杂相关.

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50472009, 10474091 和 50532070)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: chliu@ustc.edu.cn

2006-11-14 收到

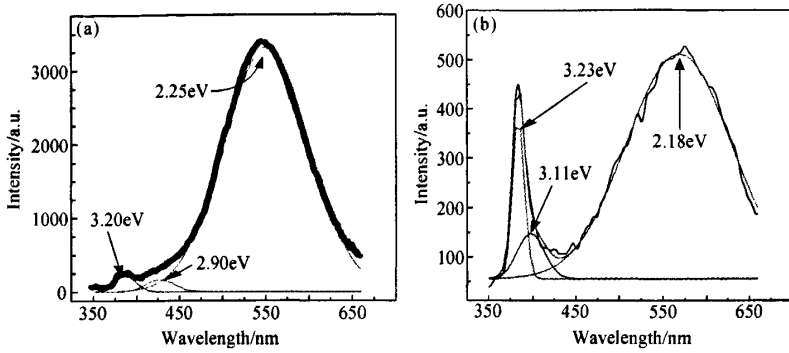


图 1 ZnO:Li/Si 薄膜的 PL 谱 (a)O<sub>2</sub>,900°C 退火;(b)O<sub>2</sub>,600°C 退火  
Fig.1 PL spectra of ZnO:Li/Si after O<sub>2</sub>,900°C annealing (a) and O<sub>2</sub>,600°C annealing (b)

图 2 给出 O<sub>2</sub> 气氛下两种退火温度样品的  $\ln I-1/T$  特性,测量在 ZnO:Li/p-Si 结构处于反向偏置状态下进行.对于由无数晶粒和粒界单元以及 Si 衬底形成复杂的串并联势垒结构,可用(1)式<sup>[8]</sup>描述 ZnO 中电流随温度的变化关系.

$$I = A \cdot T^2 \text{Sexp}(- (e\Phi_B + \epsilon_g)/kT) \quad (1)$$

其中  $A^*$  为有效 Richardson 常数; $T$  为绝对温度; $S$  为面积; $e\Phi_B$  为势垒高度; $\epsilon_g$  为导带底能级与费米能级  $E_F$  之差; $k$  为波尔兹曼常数.从图 2 可见,样品  $I-T$  特性受热激发射电流效应控制,表现出漏电流与环境温度的强烈相关性,这些性质都反映于(1)式中.由图 2 曲线左边斜率,通过拟合算法可算出高温区局域态激活能  $E_i$ .

异质结的表观势垒高度  $e\Phi_B$  是由图 3 变温  $I-V$  测量结果,通过 Arrhenius-plot 拟合计算得出的.激活能  $E_i$  和表观势垒高度  $e\Phi_B$  计算结果列于表 1 中.图 4 是两样品的典型 DLTS 谱线,可以看到

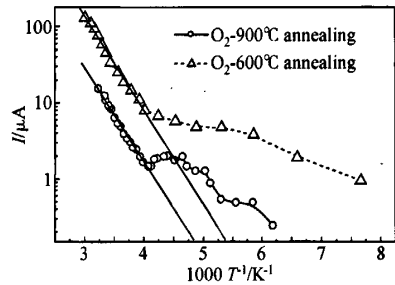


图 2 退火样品对数电流随温度倒数变化曲线  
Fig.2  $\ln I-1/T$  curve for O<sub>2</sub>-annealing samples

DLTS 谱有一个较强的深能级发射峰.由 DLTS 原理,深能级测量的率窗时间  $t_1$  决定了 DLTS 峰对应深能级的发射率,因此,深能级  $E_T$  的位置可由相关能级发射率与温度的 Arrhenius-plot 拟合得到.深能级的相对隙态密度则可由与发射峰高度相关的参

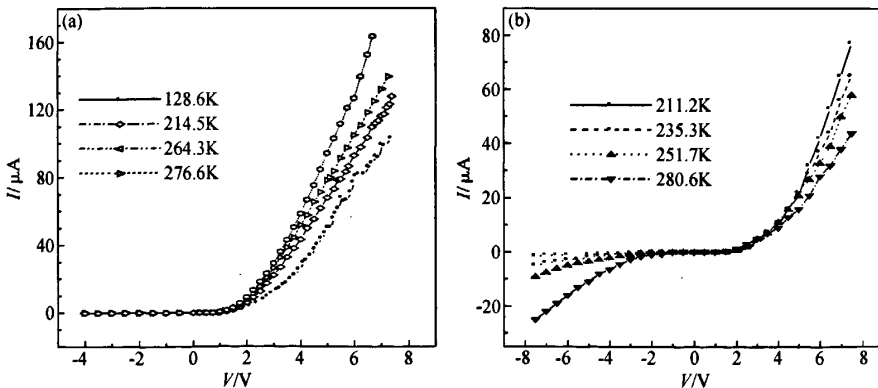


图 3 样品  $I-V$  曲线 (a)O<sub>2</sub>,900°C 退火;(b)O<sub>2</sub>,600°C 退火  
Fig.3  $I-V$  curves of samples (a)O<sub>2</sub>,900°C annealing;(b)O<sub>2</sub>,600°C annealing

数求出. 拟合计算得到的  $E_T$  位置和  $N_i/N_B$  也列于表 1. 其中  $N_i$  为深能级中心的隙态密度;  $N_B$  为衬底载流子浓度. 两样品的 DLTS 谱峰具有明显的不对称性, 表明对应的深能级中心并非单一能级, 应该是大量位置非常接近的能级组成的能级带. 比较 DLTS 和  $I-T$  实验结果, DLTS 得到的  $E_T$  能级能量与  $I-T$  测量得到的激活能  $E_i$  几乎相同, 并且基本不随退火温度变化, 这揭示  $E_T$  深能级与晶粒中本征缺陷相关. 有研究认为, 荷电的 ZnO 晶粒界与晶粒之间形成双肖特基势垒结构, 并且垒高度  $\Phi_B$  与半导体本体中存在的深能级有关<sup>[8]</sup>. 尽管 Mahan<sup>[9]</sup> 认为 ZnO 中主要的本征缺陷是  $V_o$ , 但是有文献<sup>[10,11]</sup> 认为, ZnO 中主导本征缺陷是  $Zn_i$  或是  $V_o$ . 与热处理过程等有关.

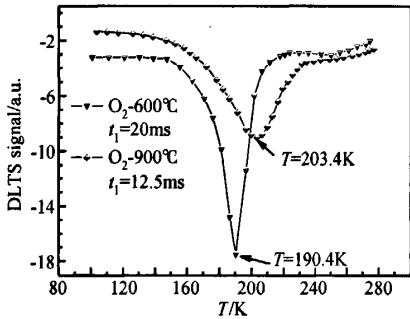


图 4 样品的 DLTS 谱

Fig.4 DLTS spectra of  $O_2$ -600°C and  $O_2$ -900°C annealing samples

表 1 两种退火温度处理样品的深能级特性

Table 1 Characteristics of deep levels at various anneals in the samples

退火气氛	退火温度 /°C	深能级位置 /eV	相对隙态密度 $N_i/N_B$	激活能 $E_i$ /eV	表现势垒高度 $e\Phi_b$ /eV
$O_2$	600	$E_T = E_C - 0.239$	8.99%	$0.246 \pm 0.09$	0.177
$O_2$	900	$E_T = E_C - 0.238$	8.47%	$0.245 \pm 0.08$	0.059

分析表 1 数据,  $O_2$ -900°C 与  $O_2$ -600°C 退火对比, 虽然深能级  $E_T$  的位置基本未变, 但深能级相对隙态密度和有效势垒高度下降. Fan 等人<sup>[12]</sup> 曾用 DLTS 方法研究了掺 Al 和 Ag 氧化锌材料, 其中得到一个与杂质无关的  $L_2$  ( $E_c = 0.25 \pm 0.01eV$ ) 深能级存在, 并且起源于 ZnO 本征缺陷  $Zn_i$ . 虽然我们的试样掺杂为 LiCl, 但是  $I-T$  和 DLTS 测量得到的深能级位置与文献报道的  $L_2$  能级符合得很好, 这使我们合理相信  $E_T$  能级起源于  $Zn_i^{*}$  缺陷. 此外, 实验数据也印证了这一观点. 在有  $O_2$  介入的退火过程中, 一方面 ZnO 薄膜中的  $V_o$  缺陷被补偿使得晶界势垒下降. 另一方面氧离子与  $Zn_i^{*}$  结合成

ZnO 使  $Zn_i$  数量下降.  $O_2$ -900°C 退火后  $E_T$  能级相对隙态密度减小即反映出这种变化. 同时, 图 3(a) 显示出整流特性变好和势垒高度下降, 表明  $V_o$  的减少. 再由试样的 PL 谱可知, 两个试样深能级发光中心能量在 2.2eV 左右, 假如发光过程是  $Zn_i^{*}$  能级电子向受主能级的跃迁, 则受主能级的位置应在  $(E_V + 0.95eV)$  附近. Lott<sup>[13]</sup> 在 Zn 分压与温度关系计算中引用  $V_{Zn}$  能级位置为  $(E_V + 0.94eV)$ ; 而 Xu<sup>[14]</sup> 计算得到  $O_{Zn}$  在禁带中的位置为  $(E_V + 1.0eV)$ . 这两种本征缺陷作为发光受主深能级都有研究报道. 由于我们的试样是在  $O_2$  气氛下退火, 氧化性气氛中热处理金属氧化物时, 过剩的氧造成负电中心(金属空位)和空穴. 其过程为:  $\frac{1}{2}O_2^g \rightarrow O_O^x + V_{Zn} + h^*$ ; 而且从能级位置来说  $V_{Zn}$  也符合得更好. 因此, 我们认为试样中光谱能量 2.2eV 左右的发光起源于施主-受主跃迁. 作为实验中的另一个重要结果, 虽然  $O_2$ -900°C 退火引起  $Zn_i^{*}$  相对隙态密度有所下降, 但是 PL 谱深能级发射强度却有约 6 倍的增加, 这一结果也支持受主能级为  $V_{Zn}$ . 我们认为, 退火温度上升有利于  $V_{Zn}$  的增多和结晶质量的提高, 也就是说增加了  $V_{Zn}$  能级的俘获率, 因此  $O_2$ -900°C 退火使得深能级发射强度增强.

### 4 结论

利用  $I-T$ , DLTS 以及 PL 测量方法对 LiCl : ZnO/p-Si 薄膜的发光机理进行了研究. 在  $O_2$ -600°C,  $O_2$ -900°C 热退火条件下, ZnO 薄膜中有一个稳定的起源于  $Zn_i^{*}$  的施主深能级  $E_T$ .  $E_T$  能级电子向  $V_{Zn}$  能级跃迁发光理论能比较合理地解释实验结果.

### 参考文献

- [1] Prisching D, Pecina A H. Temperature behaviour of ZnO varistors before and after post sintering heat treatment. Mater Lett, 2000, 43: 295
- [2] Alim M A, Li S T, Liu F, et al. Electrical barriers in the ZnO varistor grain boundaries. Phys Status Solidi A, 2006, 203 (2): 410
- [3] Baptista J L, Mantas P Q. High temperature characterization of electrical barriers in ZnO varistors. Journal of Electroceramics, 2000, 4(1): 215
- [4] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. Mater Sci Eng, 2001, B80: 383
- [5] Liu Cihui, Duan Li, Lin Bixia, et al. The research of characteristics of ZnO : Al/p-Si contact. Chinese Journal of Luminescence, 2005, 26(4): 526 (in Chinese) [刘磁辉, 段理, 林碧霞, 等. ZnO : Al/p-Si 接触特性的研究. 发光学报, 2005, 26 (4): 526]

- [6] Liu Cihui, Chen Yulin, Zhu Junjie, et al. Electrical properties of ZnO/Si heterostructure. *Chin Phys Lett*, 2001, 18(8): 1108
- [7] Potáček Z, Brykner Z, Ptáček P, et al. Luminescence of defects in Li-doped ZnO thin films. *Phys Status Solidi C*, 2005, 2(1): 256
- [8] Greutert F, Blatter G. Semicond electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. *Sci Technol*, 1990, 5: 111
- [9] Mahan G D. Intrinsic defects in ZnO varistors. *J Appl Phys*, 1983, 54(7): 3825
- [10] Lott K, Shinkarenko S, Kirsanova T, et al. Atomic absorption photometry of excess Zn in ZnO. *Phys Status Solidi C*, 2005, 2(3): 1200
- [11] Lin C C, Hsiao C S, Chen S Y, et al. Ultraviolet emission in ZnO films controlled by point defects electrochem. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151: G285
- [12] Fan J W, Freer R. Deep level transient spectroscopy of zinc oxide varistors doped with aluminum oxide and/or silver oxide. *Journal of The American Ceramic Society*, 1994, 77(10): 2663
- [13] Lott K, Volobujeva O, Raukas M, et al. Investigation of excess Zn in ZnO. *Phys Stat Solidi C*, 2003, 0(2): 622
- [14] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nucl Instrum Methods B*, 2003, 199: 286

## Donor-Acceptor Luminescence in ZnO : LiCl/p-Si Films \*

Liu Cihui<sup>†</sup>, Xu Xiaoqiu, Zhong Ze, and Fu Zhuxi

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

**Abstract:** The LiCl doped ZnO films on p-Si prepared by sol-gel were annealed at 600°C and 900°C in oxygen. The current-temperature (*I-T*) and deep level transient spectrum (DLTS) were measured in the temperature range of 77 and 325K. A stable deep level center of  $E_c = 0.24\text{eV}$  in both of the samples was obtained by DLTS. The *I-T* figure shows that the  $E_c = 0.25\text{eV}$  deep level is related to the local state of crystal grain boundary. The PL spectrum at room temperature is of strong peak at deep level, while the peak in UV region is weak. As a result, the luminescent process should be the transition of electron from  $\text{Zn}_i^+$  to the  $V_{\text{Zn}}$  in ZnO crystal grain. Annealed under oxygen atmospheres the intensity of deep level luminescent increased.

**Key words:** ZnO films; *I-V* characteristic; deep level; donor-acceptor luminescence

**PACC:** 7155

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0171-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50472009, 10474091, 50532070)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: chliu@ustc.edu.cn

Received 14 November 2006