

本征富受主型ZnO微米管光致发光的温度调控机制

王强 杨立学 刘北云 闫胤洲 陈飞 蒋毅坚

Thermal regulation mechanism of photoluminescence in intrinsic acceptor-rich ZnO microtube

Wang Qiang Yang Li-Xue Liu Bei-Yun Yan Yin-Zhou Chen Fei Jiang Yi-Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 197701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200655

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200655>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

白光发光二极管用 $\text{SrGdLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的浓度猝灭和温度猝灭行为

Concentration and thermal quenching of $\text{SrGdLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for white light-emitting diode

物理学报. 2018, 67(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181523>

Al纳米颗粒表面等离子激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

氧化对单颗粒层纳米金刚石薄膜硅空位发光和微结构的影响

Effects of oxidation on silicon vacancy photoluminescence and microstructure of separated domain formed nanodiamond films

物理学报. 2019, 68(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190422>

六角星形 MoSe_2 双层纳米片的制备及其光致发光性能

Synthesis and photoluminescence property of hexangular star MoSe_2 bilayer

物理学报. 2017, 66(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.137801>

用光致发光研究不同通量辐照磷酸二氢钾晶体的缺陷

Photoluminescence spectrum study of defects of potassium dihydrogen phosphate crystals irradiated by different laser fluences

物理学报. 2020, 69(17): 174208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200482>

本征富受主型 ZnO 微米管光致发光的温度调控机制*

王强¹⁾ 杨立学²⁾ 刘北云³⁾ 闫胤洲²⁾ 陈飞¹⁾ 蒋毅坚^{1)2)†}

1) (北京石油化工学院, 材料科学与工程学院, 北京 102617)

2) (北京工业大学, 激光工程研究院, 北京 100124)

3) (广西科技大学理学院, 柳州 545006)

(2020 年 5 月 3 日收到; 2020 年 6 月 11 日收到修改稿)

热效应是影响半导体器件发光性能的最关键因素之一. 本文针对光学气化过饱和析出法制备的本征富受主型 ZnO 微米管, 系统研究了其光致发光的温度调控机制. 研究表明, 所制备 ZnO 微米管具有规则的六边形截面形貌, 长度达 5 mm、直径达 100 μm , 室温下的光学带隙约为 3.30 eV; 随着环境温度的提高, 其光致发光强度呈现“热淬灭-负热淬灭-热淬灭”的反常变化. 在 80—200 K 温区内的热淬灭行为与浅施主的退/电离、自由激子热离化以及中性受主束缚激子的转变有关; 在 200—240 K 温区内发生的负热淬灭行为与导带底以下 488 meV 处深能级陷阱上电子的热激发有关; 在 240—470 K 温区内发生的热淬灭行为则与导带底以下 628 meV 处非辐射复合中心的 Shockley Read-Hall 复合有关. 非辐射复合中心和陷阱中心的形成均与本征富受主型 ZnO 微米管的氧空位缺陷有关. 上述研究结果在高温高效富受主型 ZnO 微米管基光电器件的设计与研发方面具有重要指导意义.

关键词: 氧化锌, 光致发光, 热淬灭, 负热淬灭

PACS: 77.55.hf, 78.55.-m, 33.50.Hv, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.69.20200655

1 引言

光致发光 (photoluminescence, PL) 谱是表征半导体材料缺陷状态和能级结构的有效手段. 随着环境温度的提高, PL 强度通常受热淬灭效应的影响而逐渐降低, 但近年来, 反常的负热淬灭效应在许多半导体材料中被发现并受到重视^[1–5]. 热淬灭效应相关的非辐射复合是限制半导体器件发光性能的关键因素, 而负热淬灭效应则被认为是电子-空穴在复合过程中有中间/局域态参与的特征标志, 通常需要变温 PL 光谱技术来确认, 例如: Chen

等^[1]在温度 180 K 以上时, 发现 InPBi 外延层的两个低能 PL 发光峰具有负热淬灭效应, 认为与 Bi 受主相关的中间态有关; Prashanthi 等^[2]在 300—438 K 温区内, 观察到了 BiFeO₃ 纳米线绿色 PL 发光峰的负热淬灭效应, 认为与缺陷引起的局域表面态有关; Zhu 等^[6]在 35—45 K 温区内, 发现 MgZnO 合金的 PL 发光峰随温度提高呈现显著增强, 认为与局域态激子的热离化有关; 秦莉等^[7]在温度 140—170 K 温区内, 发现 ZnO 微米花的中性受主束缚激子发光峰呈现出负热淬灭效应, 认为与 ZnO 中氮杂质引起的中间态有关. 因此, 基于 PL 温度调控的热效应研究是认识半导体缺陷分布状

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674018)、北京市科技新星计划 (批准号: Z171100001117101) 和北京石油化工学院科技创新资助项目 (批准号: 15031862005/298) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiangyijian@bipt.edu.cn

态和能量损失机制的有效手段,也是优化电荷输运与复合特性的重要指导.通过特定缺陷的识别及表征,有望构建和控制材料的浅能级缺陷态,为高性能电子器件设计提供技术基础^[8].这对于新兴半导体光电器件同样重要,以钙钛矿器件为例,研究指出其带间的陷阱态是制约器件发光效率突破30%瓶颈的关键所在^[9,10].

作为第三代半导体的典型代表,ZnO的激子束缚能高达60 meV,在室温下就能观察到明显的激子发光行为,被认为是实现高温激子发光和低阈值激射的理想材料^[11–13],同时也是实现自供能宽光谱光电探测器件的核心材料^[14].因此,研究并掌握ZnO材料的PL温度调控机制,有针对性地优化激子非辐射复合行为,在高温或大功率ZnO基光电器件的设计与研发方面有着重要指导意义.然而,由于ZnO材料的本征缺陷种类繁多,且严重依赖制备条件^[15],其能级结构和激子复合(包括辐射和非辐射)机制仍不清晰,PL发光峰的归属问题存在很大争议^[16].更重要的是,传统ZnO材料在室温以上时,紫外波段只存在单一近带边(near band edge, NBE)发光峰,在进行高温PL热效应研究时缺乏有效的参照对象,只能根据NBE发光峰变化来推断可能的电子-空穴复合机制,但仅凭单峰的能量标度来判定PL温度调控机制显然不够严谨.此外,ZnO的禁带宽度高达3.37 eV,其丰富的本征深能级缺陷很有可能在带间形成非辐射复合中心^[17],基于复合中心的间接复合会对PL强度发光特性产生重要影响.因此,在研究ZnO材料的PL温度调控机制时还应考虑非平衡载流子的间接复合行为.

近年来,我们在富氧环境下,基于光学气化过饱和析出原理(optical vapour supersaturated precipitation, OVSP)生长ZnO微米管,并通过变温PL光谱、X射线光电子能谱、电学特性表征等技术研究发现,所生长微米管内部富含锌空位缺陷主导的稳定受主态,是一种本征富受主型ZnO(acceptor-rich ZnO, A-ZnO)结构半导体材料,已在低阈值激射、片上集成光催化、多彩光源等方面显示出较强的应用前景^[18–21].A-ZnO微米管的典型光致发光特征是:在紫外波段,其高温PL光谱具有两个明显的发光峰,分别为NBE和反常的施主-受主对(DAP)复合发光峰^[18],这两个发光峰均具有很高的热稳定性,甚至在高达770 K时仍清晰可

辨^[19],这为研究ZnO材料的PL温度调控机制带来了新的契机.本文采用OVSP法制备了具有完整六边形截面形貌的A-ZnO微米管,并通过吸收光谱分析了A-ZnO微米管的光学带隙.在此基础上,利用变温PL光谱技术研究了单根A-ZnO微米管的热淬灭效应和负热淬灭效应,讨论了非平衡载流子在热效应过程中的复合机制,分析了非辐射复合中心和陷阱能级可能的起源.

2 实验

以高纯ZnO粉末(99.99%)为原料制备陶瓷棒,将陶瓷棒置于光学浮区炉,利用OVSP法制备A-ZnO微米管^[22].本研究中采用的生长气氛为氧气/氩气混合气,加热功率为900 W.反应腔冷却至室温时,取出载有A-ZnO微米管簇的托架,用高精度镊子夹取单根A-ZnO微米管用于实验.

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3400 N)表征A-ZnO微米管的微观形貌;采用紫外-可见分光光度计(UV-3600, Shimadzu)测试A-ZnO微米管的室温吸收光谱;采用变温PL光谱测试系统测试A-ZnO微米管的变温PL光谱,激发光源为波长325 nm的He-Cd激光器,信号处理系统为Acton SP2750型光谱仪,变温系统为THMS 600型变温平台,聚焦系统由14倍紫外聚焦镜头及位移平台构成.

3 结果与讨论

3.1 A-ZnO 微米管的形貌表征

图1(a)为单根A-ZnO微米管的SEM图,可以看出所生长ZnO微米管的形貌规则、轮廓清晰、长度达5 mm以上.图1(b)和图1(c)分别给出了A-ZnO微米管在不同区域的局部SEM图,可以看出微米管表面光滑、具有完整的六角形截面结构、直径约为100 μm .得益于光学浮区炉提供的均匀加热温度场,A-ZnO微米管在生长中受热扰动影响可以忽略不计,其六个侧壁的形貌均匀统一、壁厚基本一致.

3.2 A-ZnO 微米管的吸收光谱

图2为A-ZnO微米管粉末在室温下的吸收光谱.可以看出,A-ZnO微米管对紫外波段(200—

400 nm) 光线的吸收能力较强, 在 300—400 nm 波段存在明显的光吸收转变. 由于 ZnO 属于直接带隙半导体材料, 其光学吸收系数 α 满足 Tauc 关系^[23]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

其中, $h\nu$ 为激发光子的能量, C 为与材料厚度、浓度相关的常数, E_g 为光学禁带宽度. 因此, 利用“外推法”, 以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵轴, 以 $h\nu$ 为横轴即可得到 Tauc 曲线, 将曲线的线性部分延长与横轴相交, 交点截距即为 E_g . 由图 2 插图可得, E_g 的值约为 3.30 eV, 比室温下 ZnO 材料的禁带宽度略小, 这与 A-ZnO 微米管内存在大量锌空位缺陷有关, 这

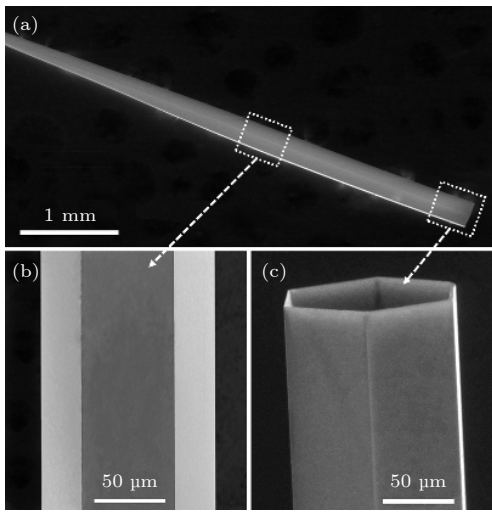


图 1 单根 A-ZnO 微米管的 SEM 图: (a) 整体; (b) 中部; (c) 管口

Fig. 1. (a) Overview, (b) side-wall view, and (c) close-up view of the A-ZnO microtube by SEM.

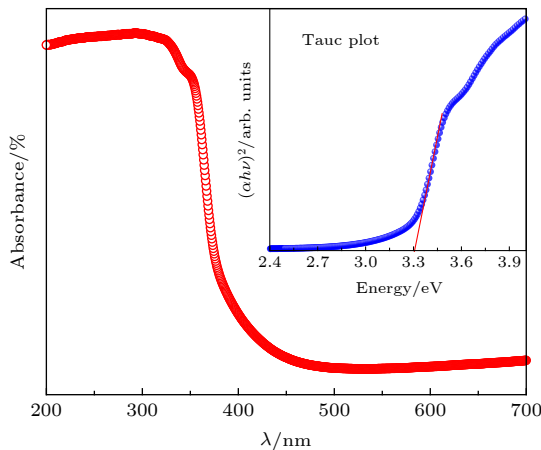


图 2 A-ZnO 微米管粉末的吸收光谱, 插图为由吸收光谱所得 Tauc 曲线

Fig. 2. The absorbance spectrum of powdered A-ZnO microtube. Inset: Tauc plot.

些受主型缺陷会在 A-ZnO 微米管的价带顶引入缺陷能级, 导致其吸收谱的长波长侧出现带尾, 从而使通过“外推法”得到的禁带宽度值偏小^[23].

3.3 A-ZnO 微米管的变温 PL 光谱

图 3(a) 为单根 A-ZnO 微米管在 80, 270 和 470 K 的 PL 光谱. 80 K 时, A-ZnO 微米管具有 5 个明显的发光峰, 分别位于 3.32, 3.31, 3.26, 3.19 和 3.12 eV 处, 其中位于 3.32 eV 处的发光峰来自于自由激子 (FX) 复合; 位于 3.31 eV 处的发光峰与中性受主束缚激子 (A^0X) 复合有关; 位于 3.26 eV 处的发光峰由导带中自由电子到受主能级的跃迁 (FA) 引起; 3.19 eV 处的发光峰来自于 DAP 复合; 3.12 eV 处发光峰为 DAP 复合发光的一阶声子伴线, 它与 DAP 复合发光峰的能量间隔为 72 meV^[16,18]. 270 K 时, A-ZnO 微米管的 FX 发光、 A^0X 发光、FA 发光简并为一个较宽的 NBE 发光, 中心峰位在 3.24 eV 处, 而 DAP 发光峰则红移至 3.14 eV 处. 在传统 ZnO 材料中, 受主容易受晶格失配或温度涨落而发生解离, 从而导致 DAP 发光在温度 100 K 以上时就会发生淬灭, 或并入 NBE 发光中不可分辨, 而 A-ZnO 微米管的 DAP 发光峰随着温度提高不但没有淬灭, 反而能够在高温 470 K 时红移至约 2.98 eV 处, 成为强度稍弱于 NBE 发光峰 (3.13 eV) 的第二发光峰, 这种反常现象与 A-ZnO 的受主态密切相关. 在前期的研究中发现, A-ZnO 微米管中的受主主要来源于本征的锌空位 (V_{Zn}) 缺陷, 相比于传统的替位式或复合式缺陷, V_{Zn} 受主具有天然的高稳定性和高时效性^[18,19], 所以其相关的 DAP 发光能够在高温下稳定存在.

图 3(b)—图 3(d) 给出了单根 A-ZnO 微米管在不同温度区间内的变温 PL 光谱图. 在温度为 80—200 K 区间. 随着温度升高, A-ZnO 微米管的所有 PL 谱线逐渐红移, 发光强度急剧下降, FX, FA, DAP 发光峰强度分别下降为原来的 18.2%, 33.3%, 16.7%; DAP-1 LO 因声子散射的增强而逐渐不可分辨; A^0X 发光逐渐被热离化为自由激子, 与 FX 发光峰合并. 在温度为 200—240 K 区间, FA 发光与 FX 发光峰进一步合并为一个较宽的 NBE 发光, NBE 和 DAP 发光强度随着温度的升高而逐渐提高, 两者的发光强度分别提高了 2.6 倍和 1.2 倍, 这一发光强度变化特性与 ZnO 材料中的 PL 热淬灭效应变化规律相反, 为负热淬灭效应,

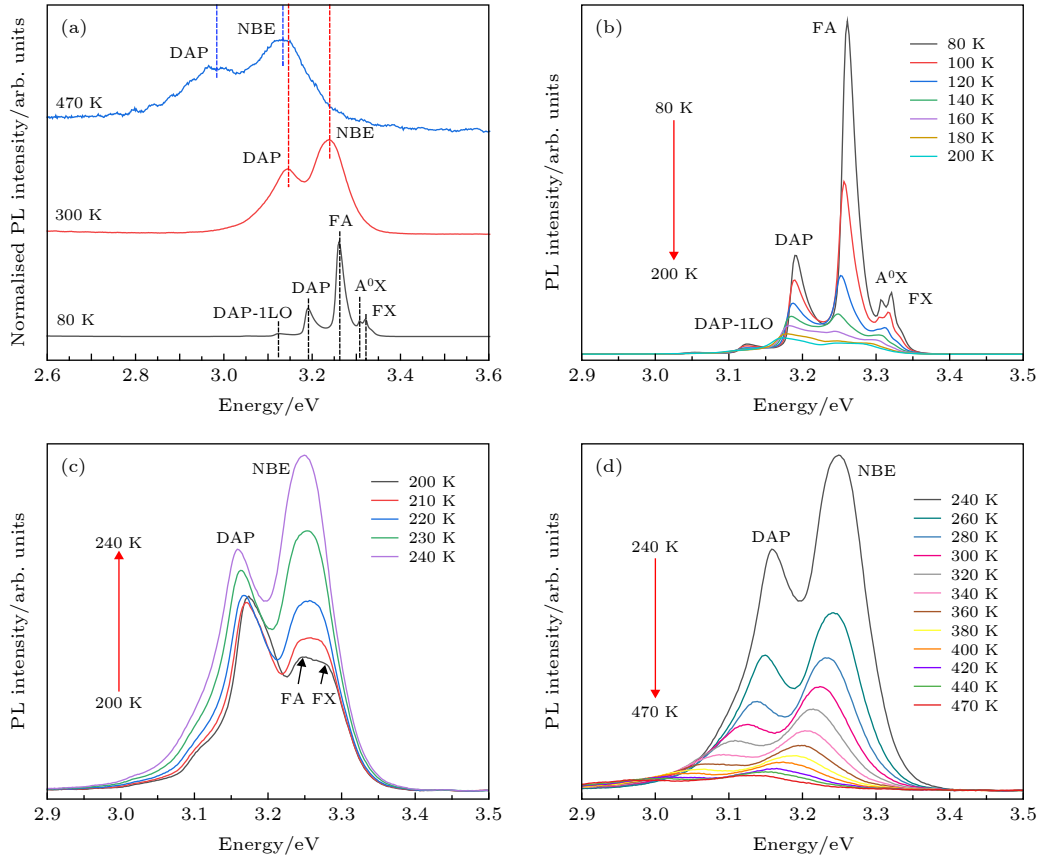


图 3 (a) A-ZnO 微米管在温度为 80, 270 和 470 K 时的 PL 光谱. A-ZnO 微米管在不同温度区间内的变温 PL 光谱: (b) 80—200 K; (c) 200—240 K; (d) 240—470 K

Fig. 3. (a) PL spectra of a single A-ZnO microtube at 80, 270, and 470 K, respectively. Temperature-dependent PL spectra of single A-ZnO microtube in different temperature ranges of (b) 80—200 K, (c) 200—240 K, (d) 240—470 K.

是电子-空穴在复合过程中存在中间态能级的重要标志. 在温度为 240—470 K 区间, NBE 和 DAP 发光行为重新由热淬灭效应主导, 两者的发光强度分别下降至原来的 5.0% 和 5.2%.

3.4 A-ZnO 微米管 PL 的温度调控机制

为研究 A-ZnO 微米管 PL 发光峰随温度变化的演变机制, 我们研究了各发光峰强度与温度变化的对应关系. 图 4(a) 给出了 $\text{FX} \rightarrow \text{NBE}$, $\text{FA} \rightarrow \text{NBE}$, DAP 发光峰强度随温度的变化, 可以看出上述 PL 发光峰随着温度变化, 经历了从热淬灭到负热淬灭再到热淬灭行为的转变, 这一变化过程可由多能级模型来描述^[24]:

$$I(T) = I(0) \frac{1 + \sum_{q=1}^w D_q \exp(-E'_q/k_B T)}{1 + \sum_{j=1}^m C_j \exp(-E_j/k_B T)}, \quad (2)$$

其中, $I(T)$ 和 $I(0)$ 为温度分别在 T 和 0 K 时的

PL 发光峰强; E'_q 为负热淬灭过程的活化能; E_j 为非辐射复合过程的活化能, j 取整数代表着不同非辐射复合过程; k_B 为玻尔兹曼常数 ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$); D_q 和 C_j 为拟合常数. 根据对实验数据的拟合, 当 $w = 1$ 而 $m = 2$ 时拟合效果较好, 即随着温度增加, A-ZnO 微米管 PL 峰强变化过程包含 1 个负热淬灭过程 E'_1 和 2 个非辐射复合过程 E_1 和 E_2 , 拟合结果如表 1 所列.

从表 1 可以看出, DAP 和 $\text{FX} \rightarrow \text{NBE}$ 发光的 E'_1 值接近, 约为 430 meV, 而 $\text{FA} \rightarrow \text{NBE}$ 发光的 E'_1 值为 488 meV, 两者相差约 58 meV, 正好与 DAP

表 1 不同 PL 发光峰热效应的拟合活化能

Table 1. Fitting activation energy of thermal effect for different PL emissions.

发光特性	E'_1 / meV	E_1 / meV	E_2 / meV
FA→NBE	488	628	57
FX→NBE	431	572	39
DAP	424	570	55

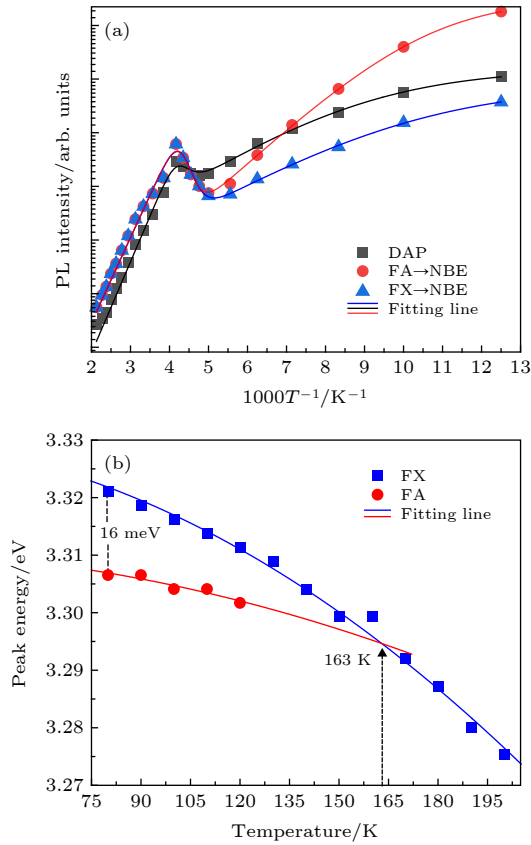


图4 (a) FX→NBE, FA→NBE, DAP 发光峰强度随温度的变化及其拟合曲线; (b) FX 和 FA 发光峰位随温度的变化及其拟合曲线

Fig. 4. (a) PL intensity of FX→NBE, FA→NBE, DAP emissions as a function of temperature, and their fitting curves; (b) peak energy of FX and FA emissions as a function of temperature, and their fitting curves.

发光浅施主能级以及自由激子能级距离导带底的能量间隔 (约 60 meV) 相近, 表明 A-ZnO 微米管在导带底以下 488 meV 处存在中间态能级, 该位置高于 A-ZnO 微米管的费米能级, 能够起到很好的陷阱效应, 负热淬灭效应的产生与此能级上局域载流子热激发密切相关. 同样地, DAP 和 FX→NBE 发光的 E_1 值约为 570 meV, 而 FA→NBE 发光的 E_1 为 628 meV, 表明 A-ZnO 微米管在导带底以下 628 meV 处存在一个非辐射复合中心, 载流子通过 Shockley Read-Hall (SRH) 形式非辐射复合^[17]. 理论及实验研究表明, ZnO 的深能级缺陷多位于价带顶以上 1.7—3.0 eV 处^[25], 其中氧空位缺陷位于价带顶以上 2.7—2.9 eV 范围内^[25–28], 很可能成为 A-ZnO 微米管的非辐射复合与陷阱中心.

另一方面, 在光激发下, 半导体的非平衡载流子通过 SRH 复合的效率 U 满足如下关系^[17]:

$$U = \frac{N_t r (np - n_i^2)}{n + p + 2n_i c h \left(\frac{E_t - E_i}{k_B T} \right)}, \quad (3)$$

其中, N_t 为复合中心的状态浓度; n 和 p 分别为非平衡电子和空穴浓度; r 为电子与空穴的复合概率, 取值只与温度有关; n_i 为本征载流子浓度; E_t 为复合中心能级; E_i 为本征半导体的费米能级, 约在禁带中线处. 由此可知, 越靠近禁带中线越容易成为有效的复合中心, 当 $E_t \approx E_i$ 时, 非平衡载流子在复合中心的复合效率趋向极大. 在本工作中, E_2 非辐射过程的 $E_t \approx E_g$, 能级较浅, 无法起到有效复合中心的作用, 所以 A-ZnO 微米管只存在一个由深能级缺陷引起的有效非辐射复合中心, 能级约在价带顶以上 2.7 eV 处. 事实上, DAP 和 FA→NBE 的 E_2 非辐射过程与 A-ZnO 微米管浅施主的电离和退电离有关, 而 FX→NBE 的 E_2 非辐射过程除了本身的热激活之外, 还涉及到 A^0X 向 FX 的转变. 图 4(b) 给出了 A^0X 和 FX 复合发光峰位置在温度 80—200 K 区间内的变化曲线, 两者的能量位置 $E(T)$ 可利用 Varshni 经验公式进行拟合^[29]:

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)}, \quad (4)$$

其中, $E(0)$ 为 A^0X 和 FX 复合发光在 0 K 时的能量位置; α 和 β 为拟合常数. 通过拟合可以看出, 在 80 K 时, A^0X 与 FX 发光峰相差约 15 meV. 随着温度提高, A^0X 逐渐向 FX 转变, 缓解了自由激子的热淬灭效应, 导致 FX→NBE 的活化能 E_2 低于热离能 (约 60 meV). 根据拟合结果可以推算出, 中性受主束缚激子在 163 K 时已全部转变为自由激子.

图 5 给出了 A-ZnO 微米管主要 PL 发光峰在不同温度区间内的复合行为示意图. 在低温区间, 各 PL 发光的强度淬灭主要由 E_2 非辐射复合主导; 随着温度的提高, 局域在陷阱能级上的电子被热激活, 逐渐释放至施主能级甚至是导带, 并参与相关的辐射复合, 产生了负热淬灭效应; 当温度进一步提高, 自由激子能级和浅施主能级上的部分电子通过非辐射复合中心, 以 SRH 形式与价带上的空穴复合, 各 PL 发光呈现为 E_1 非辐射复合主导的热淬灭效应. 值得注意的是, A-ZnO 微米管的受主能级均远离陷阱能级和非辐射复合中心, V_{Zn} 受主不直接参与 PL 发光的热淬灭效应, 这是 A-ZnO 微米管中受主具有高稳定性的主要原因, 表明了本

征 V_{Zn} 受主在氧化锌半导体发光的高热稳定性具有重要贡献, 拥有高温稳定性的 V_{Zn} 发光为高温高效 ZnO 基发光器件设计提供了新的技术思路.

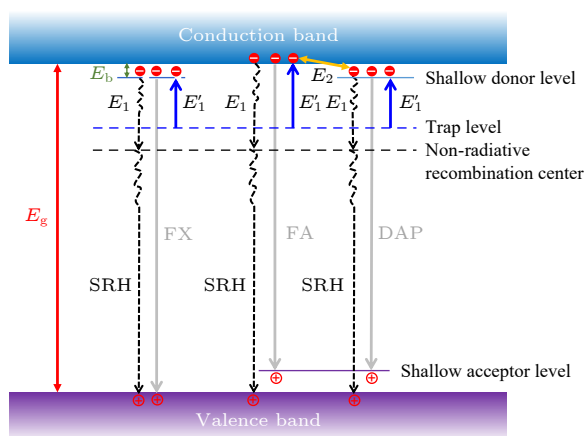


图 5 A-ZnO 微米管主要 PL 发光峰在不同温度区间内的复合行为示意图, 其中 E_b 为自由激子结合能, 约 60 meV

Fig. 5. Schematic diagram of recombination behavior for main PL emissions of A-ZnO microtube in different temperature ranges, E_b is free exciton binding energy, about 60 meV.

4 结 论

本文利用 OVSP 法制备富含 Zn 空位的 ZnO 微米管, 并研究了其相关光致发光的温度调控机制. 通过变温 PL 光谱研究发现, A-ZnO 微米管的 PL 发光强度随温度经历了“热淬灭-负热淬灭-热淬灭”转变. 在 80—200 K 温区内发生的热淬灭效应可能跟施主的退/电离、自由激子的热离、束缚激子的转变有关, 其中中性受主的转变温度为 163 K; 在 200—240 K 温区内发生的负热淬灭效应与中间态陷阱能级上电子的热激发有关, 陷阱能级位于导带底以下 488 meV 处; 在 240—470 K 温区内发生的热淬灭效应与基于非辐射复合中心的 SRH 复合有关, 非辐射复合中心位于导带底以下 628 meV 处. 非辐射复合中心和陷阱能级均远离 A-ZnO 微米管 V_{Zn} 主导的受主能级, 其形成与本征深能级氧空位缺陷相关. 本文建立了 A-ZnO 微米管光生载流子随温度变化的跃迁模型, 揭示了 A-ZnO 微米管光致发光的温度调控机理, 进一步确认了本征 V_{Zn} 受主的高温稳定性, 为高温高效 A-ZnO 微米管基光电器件的设计与研发奠定了研究基础.

参考文献

- [1] Chen X, Wu X, Yue L, Zhu L, Pan W, Qi Z, Shao J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 051903
- [2] Prashanthi K, Antić Ž, Thakur G, Dramićanin M D, Thundat T 2018 *Phys. Status Solidi RRL* **12** 1700352
- [3] Wu Y, Li J, Ding H, Gao Z, Wu Y, Pan N, Wang X 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 5360
- [4] Tangi M, Shakfa M K, Mishra P, Li M Y, Chiu M H, Ng T K, Ooi B S 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 3697
- [5] Lei L, Xia J, Cheng Y, Wang Y, Bai G, Xia H, Xu S 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 11587
- [6] Zhu H, Shan C X, Li B H, Zhang Z Z, Zhang J Y, Yao B, Shen D Z, Fan X W 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 103508
- [7] Qin L, Zhang X T, Liang Y, Zhang E, Gao H, Zhang Z G 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3119 (in Chinese) [秦莉, 张喜田, 梁瑶, 张镔, 高红, 张治国 2006 物理学报 **55** 3119]
- [8] Xie X H, Li B H, Zhang Z Z, Liu L, Liu K W, Shan C X, Shen D Z 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 167802 (in Chinese) [谢修华, 李炳辉, 张振中, 刘雷, 刘可为, 单崇新, 申德振 2019 物理学报 **68** 167802]
- [9] Doherty T A, Winchester A J, Macpherson S, Johnstone D N, Pareek V, Tennyson E M, Andaji-Garmaroudi Z, Stranks S D 2020 *Nature* **580** 360
- [10] Ni Z, Bao C, Liu Y, Jiang Q, Wu W Q, Chen S, Holman Z, Huang J S 2020 *Science* **367** 1352
- [11] Zhu H, Shan C X, Yao B, Li B H, Zhang J Y, Zhang Z Z, Tang Z K 2009 *Adv. Mater.* **21** 1613
- [12] Dai J, Xu C X, Sun X W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4115
- [13] Liu Z, Zhang H, Wu H, Liu C 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 107301 (in Chinese) [刘姿, 张恒, 吴昊, 刘昌 2019 物理学报 **68** 107301]
- [14] You D, Xu C, Zhang W, Zhao J, Qin F, Shi Z 2019 *Nano Energy* **62** 310
- [15] Zhang M L, Chen Y H, Zhang C R, Li G P 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 87101 (in Chinese) [张梅玲, 陈玉红, 张材荣, 李公平 2019 物理学报 **68** 87101]
- [16] Teke A, Özgür Ü, Doğan S, Gu X, Morkoç H, Nemeth B, Everitt H O 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195207
- [17] Ahrenkiel R K 1993 *Semiconduct. Semimet.* **39** 9
- [18] Wang Q, Yan Y, Zeng Y, Lu Y, Chen L, Jiang Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 27341
- [19] Wang Q, Yan Y, Qin F, Xu C, Liu X, Tan P, Li L, Zhao Y, Zeng Y, Jiang Y 2017 *NPG Asia Mater.* **9** e442
- [20] Xia W, Wang Y, Wang Q, Yan Y, Jiang Y 2020 *Appl. Surf. Sci.* **506** 145008
- [21] Wang Q, Yan Y, Tong F, Zhai T, Xing C, Zeng Y, Feng C, Zhao Y, Jiang Y 2019 *J. Lumin.* **208** 238
- [22] Wang Q, Yan Y, Zeng Y, Jiang Y 2017 *J. Cryst. Growth* **468** 638
- [23] Coulter J B, Birnie III D P 2018 *Phys. Status Solidi B* **255** 1700393
- [24] Shibata H 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 550
- [25] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M, Doğan S, Morkoç A H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 11
- [26] Van de Walle C G 2001 *Physica B* **308** 899
- [27] Wang L, Zhang X, Zhao S, Zhou G, Zhou Y, Qi J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 024108
- [28] Chen Z, Wu N, Shan Z, Zhao M, Li S, Jiang C B, Mao S X 2005 *Scr. Mater.* **52** 63
- [29] Varshni Y P 1967 *Physica* **34** 149

Thermal regulation mechanism of photoluminescence in intrinsic acceptor-rich ZnO microtube^{*}

Wang Qiang¹⁾ Yang Li-Xue²⁾ Liu Bei-Yun³⁾ Yan Yin-Zhou²⁾

Chen Fei¹⁾ Jiang Yi-Jian^{1)2)†}

1) (*Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China*)

2) (*Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

3) (*School of Science, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China*)

(Received 3 May 2020; revised manuscript received 11 June 2020)

Abstract

Thermal effect is one of the most important factors limiting the photoluminescence performances of semiconductor devices. With the increase of temperature, the PL intensity decreases gradually due to the effect of thermal quenching. However, the abnormal negative thermal quenching effect has been found in many semiconductor materials in recent years, e.g. ZnO, BiFeO₃, InPBi, etc. This effect is generally considered as the sign of the existence for middle/local energy state in the electron-hole recombination process, which usually needs to be confirmed by the temperature-dependent PL spectra.

Here, we report the thermal regulation mechanism of photoluminescence in intrinsic acceptor-rich ZnO (A-ZnO) microtubes grown by the optical vapour supersaturated precipitation method. The grown A-ZnO microtube with a length of 5 mm and diameter of 100 μm has regular hexagonal cross-section morphology. Its optical band gap at room temperature is about 3.30 eV. With the increase of temperature, the PL intensity of A-ZnO microtube exhibits an abnormal behavior from the thermal quenching to the negative thermal quenching and then to the thermal quenching. The thermal quenching effect at 80–200 K is associated with regurgitation/ionization of shallow donor, thermal ionization of free exciton, and conversion of neutral acceptor bound exciton. The negative thermal quenching effect at 200–240 K is associated with thermal excitation of electrons in a deep level trap of 488 meV below the conduction band minimum (CBM). The thermal quenching effect at 240–470 K is related to Shockley-Read-Hall recombination based on the non-radiative recombination center of 628 meV below the CBM. The non-radiative recombination center and trap level are far from the acceptor level of A-ZnO microtube, which may be related to the deep-level defect of oxygen vacancy in the intrinsic A-ZnO microtube. This work establishes the temperature-dependent transition model of photo-generated carriers and reveals the thermal regulation mechanism of PL for the A-ZnO microtubes. It provides a novel platform for designing the high-temperature and high-efficiency ZnO-based photoelectric devices.

Keywords: ZnO, photoluminescence, thermal quenching, negative thermal quenching

PACS: 77.55.hf, 78.55.–m, 33.50.Hv, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.69.20200655

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674018), the Beijing Nova Program, China (Grant No. Z171100001117101), and the Science and Technology Innovation Project of Beijing Institute of Petrochemical Technology, China (Grant No.15031862005/298).

[†] Corresponding author. E-mail: jiangyijian@bipt.edu.cn