

氧化锌发光中心的统计力学模型

陈武鸣 欧阳容百
(南京大学物理系)

提 要

根据 ZnO 结构的两种空隙(四面体和多面体), 提出了一种发光模型。用统计系综求得了上述两种空隙锌的数量计算公式。

关键词: ZnO; 发光中心模型; 统计系综; 填隙锌。

一、发光中心的假定

氧化锌中除了出现施主能级外, 还有深的受主能级^[1]。受主有两种来源: 一是和锌向晶体的扩散过程有关, 另一是和热处理时的高温环境有关。我们认为, 高温环境下晶体中出现的受主是热缺陷导致的: 锌从格点上逃脱, 进入邻近的填隙位置, 这是一种 Frankel 缺陷。从超量锌角度来看, 外面扩散到晶体内部的锌, 一部分成为施主, 另一部分则为受主。这些锌不能占据晶格而只能成为填隙粒子。因此, 晶体中必然存在两种不同形式的填隙位置, 使外来锌进入后, 分别构成浅的施主能级和深的受主能级^[2, 3]。

理想的氧化锌晶体是六方结构的, 它有两种可能的填隙位置: 一种是由四个氧离子和四个锌离子之间的空隙所形成的梭状多面体空间, 如图 1 所示, 另一种是由四个氧离子组成的四面体空间, 如图 2 所示; 我们认为它们分别对应两种不同的填隙方式, 前者可能构成浅的施主能级, 后者可能成为深的受主能级。

至今, 关于 Zn:ZnO 发光中心有两种假定: 一种认为是由过量锌引起的, 另一种认为是氧空位和过量锌一起构成发光中心。然而, 通过分析讨论发光体制备的物理过程, 可以断定, 不论是氧空位还是超量锌, 都无法解释简单的实验事实。我们的看法是: 氧空位不是氧化锌中的受主能级, 也不是荧光体的发光中心; 经过高温处理而没有超量锌的氧化锌具有发光能力, 这表明发光中心可能是由 Frankel 缺陷引起; 超量锌有助于形成发光中心, 而且只能以填隙方式存在于晶体内部, 因此发光中心必然是锌进入某一特定填隙位置而形成的。

浅的施主能级和晶体导电性质密切相关, 它们太浅了, 不具备发光中心的条件, 看来深的受主能级才具备作为发光中心条件, 其理由是:

1. 当锌进入这种填隙空间后, 由于四面体体积只略大于锌的体积, 而周围的氧离子又能起静电屏障作用, 使这种状态较为稳定;

2. 受主能级的形成和超量锌向晶体内部扩散以及热处理时的高温环境密切相关, 这正是发光中心的形成条件;

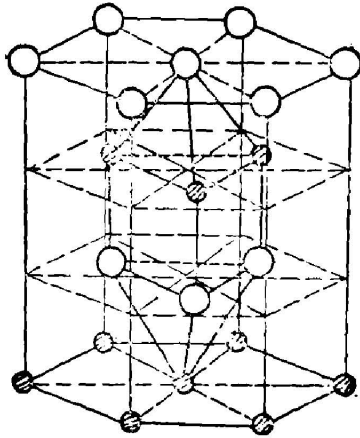


Fig. 1 Making of four pairs oxygen and zinc ions, the polyhedral room is one interstitial position, and its volume is bigger

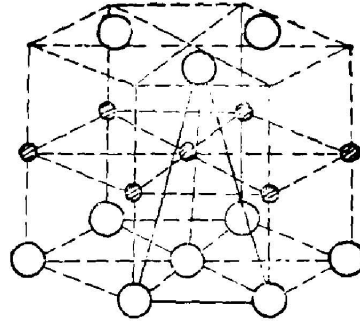


Fig. 2 Making of four oxygen ions, the tetrahedral room is the other interstitial position, and its volume is smaller

3. 发光中心应有一定浓度($10^{-5} \sim 10^{-7}/\text{mol}$), 而氧化锌受主能级恰恰也是这一数量级;

4. 发光中心应有较深的能级, 使它处于激发态后和电子结合时, 才能辐射可见光, 而受主能级正是接近于满带, 当晶体受到光子、电子等激发时, 在满带中留下大量空穴时, 受主完全有可能俘获靠近它的空穴, 然后与导带中电子结合产生光辐射。

根据以上的讨论, 我们假定, 锌进入由四个氧离子组成的四面体空隙空间后, 构成氧化锌荧光体的发光中心。

二、填隙锌的统计力学计算

从六方结构知道, 由 N 对锌和氧组成的晶体具有 N 个如图 2 所示的多面体空隙, $2N$ 个如图 3 所示的四面体。当 n 个锌扩散进入多面体内并达到热平衡时, 其微观状态数应为 $G = (N+n)!$, 考虑微观粒子全同性修正后则有

$$G(N, n) = (N+n)! / N! n! \quad (1)$$

实验表明, $N \approx (10^5 \sim 10^6)n$ 即 $N \gg n$, (1)式变成

$$G(N, n) \approx N^n / n! \quad (2)$$

若上述晶体出现 Frankel 缺陷, n 个锌从格点中跑到邻近的 N' 个四面体空隙位置上, 那么, 由这种缺陷产生的微观状态数为

$$G_f(N, N', n) = \frac{N!}{(N-n)! n!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n)! n!} \approx N^n N'^n / (n!)^2 \quad (3)$$

由 N 对氧和锌组成的理想晶体配分函数为

$$Z_0 = \prod_{i=1}^{N+n} \left[\exp\left(-\frac{1}{2} h\nu_i / kT\right) / \{1 - \exp(-h\nu_i / kT)\} \right] \quad (4)$$

其自由能是

$$F_0 = U_0 - kT \int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu \ln[1 - \exp(-h\nu/kT)] \\ = U_0 + 6NkT \ln[1 - \exp(-h\nu_D/kT)] - 2NkTD(h\nu_D/kT) \quad (5)$$

式中

$$D(h\nu_D/kT) = \frac{3}{(h\nu_D/kT)^3} \int_0^{h\nu_D/kT} \frac{(h\nu_D/kT)^3 d(h\nu_D/kT)}{\exp[(h\nu_D/kT) - 1]} \\ U_0 = \sum_i (h\nu_i/2)$$

是全体处于基态振子能量的总和, ν_D 为 Debye 频率。将(5)式中的指数项和 D 函数进行展开, 当温度较高时, 只取展开式中的第一项, 即可得到理想 ZnO 晶体自由能的近似表达式

$$F_0 = U_0 + 6NkT \ln(h\nu/kT) - 2NkT \quad (6)$$

其中 ν 为 ν_D 去掉下标, 看作晶体振动平均频率。

当 n 个锌扩散入晶体后, 注意到(2)式, 即可得 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 频率间隔内的振动方式数

$$g(\nu) d\nu = G(N, n) \beta \nu^2 d\nu \quad (7)$$

把 $g(\nu) d\nu$ 代入(5)式, 再进行积分, 当温度较高时, 只取指数项和 D 函数展开式中第一项, 得到

$$F = U_0 + nu + 6NkT \ln(h\nu/kT) - 2NkT - kT \ln(N^n/n!) \quad (8)$$

设每个锌周围有 m 个格点, 当锌出入多面体后, 共有 nm 个格点振动频率从 ν 变成 ν' , 注意到每个格点有三个振动方向, 则总共有 $3nm$ 个振动频率起变化, 而其余晶格振动频率仍然不变。 n 个锌扩散入晶体后, 晶体中自由能改变

$$\Delta F = F - F_0 = nu + 3nm \ln(\nu'/\nu) - kT \ln(N^n/n!) \quad (9)$$

达到平衡时, 应有

$$\partial \Delta F / \partial n = 0 \quad (10)$$

将(9)式代入(10)式, 即可求得平衡态的 n ,

$$n_d = N(\nu/\nu')^{3m} \exp(-u/kT) \quad (11)$$

处于多面体中的锌很容易失去电子, 成为施主。为表示这一特性, 在上式中以 n_d 代替了 n 。由于 $u = u(T, V)$, 因而

$$u = u_0 + (\partial u / \partial V) \Delta V = u_0 + (\partial u / \partial V) \alpha V_0 T \quad (12)$$

式中 α 为晶体膨胀系数, u_0 为与体积变化无关部分的扩散能。将(12)式代入(11)式并去掉 u_0 下标得

$$n_d = N(\nu/\nu')^{3m} \exp[-(\partial u / \partial V)(\partial V_0/k)] \exp(-u/kT) \quad (13)$$

如果不考虑频率变化的影响, 同时忽略体积变化的作用, 上式就退化为通常热扩散公式

$$n_d = N \exp(-u/RT) \quad (14)$$

四面体中锌一是 Frankel 缺陷, 记为 n_f ; 二是从多面体中进入四面体, 记为 n_i 。四面体中总的锌填隙数为

$$n_0 = n_f + n_i \quad (15)$$

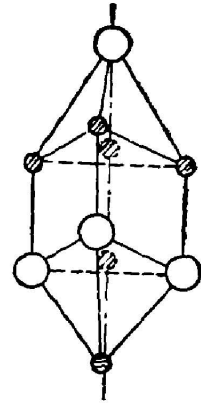


Fig. 3 The different positions of zinc in polyhedral rooms are diffuse temperature dependent

其中下标 a 表示受主的意思。

和上面讨论的扩散情形类似,容易算出含有 n 个 Frankel 缺陷的晶体的自由能

$$F_f = U_0 + nu_f + 6NkT \ln(n\nu/kT) - 2NkT - kT \ln(N'^n N^n / (n!)^2). \quad (16)$$

式中 u_f 表示 Frankel 缺陷生成能。与理想晶体相比,自由能的变化为

$$\Delta F = F_f - F_0 = nu_f + 3nmkT \ln(\nu'/\nu) - kT \ln(N'^n N^n / (n!)^2). \quad (17)$$

式中 m 为填隙锌周围离子数。当晶体处于平衡状态时, $(\partial \Delta F / \partial n) = 0$, 由(17)式即可得出

$$n^2 = NN'(\nu/\nu')^{3m} \exp(-u_f/kT). \quad (18)$$

再考虑体积变化时对缺陷生成能的影响。可将

$$u_f = u_{0f} + (\partial u_f / \partial V) \Delta V = u_{0f} + (\partial u_f / \partial V) \alpha V_0 T. \quad (19)$$

代入(18)式,并注意到 $N' = 2N$, 去掉 u_{0f} 的下标“0”, 便可得到

$$n_f = N \sqrt{2} (\nu/\nu')^{3m/2} \exp[-(\partial u_f / \partial V) (\alpha V_0 / k)] \exp[-u_f / 2kT]. \quad (20)$$

因热扩散进入晶体的大量锌 N_d , 其中一部分有机会进入四面体。设进入四面体的能量为 u_1 , 与上述讨论类似, 结合(13)式可得

$$n_1 = N f_1(\nu, \nu', m) f_2(u_1, \alpha, V) \exp[-u_1/kT]. \quad (21)$$

式中 f_1, f_2 是类似于(13)和(20)式中的相应项, 把(20)、(21)式代入(15)式得

$$n_a = \sqrt{2} N (\nu/\nu')^{3m/2} \exp[-(\partial u_f / \partial V) (\alpha V_0 / k)] \exp(-u_f / 2kT) + N f_1(\nu, \nu', m) f_2(u_1, \alpha, V) \exp(-u_1/kT). \quad (22)$$

三、计算结果

我们不预备从理论上估计 u, u_f 和 u_1 以及(13)、(22)式中指数项前系数, 而把它们和实验数据比较, 从而定出相应的数值。对于多面体(13)式中 $m=8$, 由于其空间较大, 锌进入后振动频率不会发生显著变化, $\nu' \approx \nu$; 扩散能和体积关系不大, $\partial u / \partial V \approx 0$ 。将这些估计值代入(13)式, 则有 $(\nu/\nu')^{3m} \exp[-(\partial u / \partial V) (\alpha V_0 / k)] \approx 1$ 。从文献[5]的实验结果, 可以定出(13)式的常数: $u = 12186(\text{K}) = 1.05 \text{ eV}$, $(\nu/\nu')^{3m} \exp[-(\partial u / \partial V) (\alpha V_0 / k)] = 1.13$ 。可见系数部分的理论预计和实验还是吻合得很好的。于是, 可以把(13)式写成

$$N_d / N = 1.13 \exp(-12186/kT). \quad (23)$$

另一方面, 对文献[1]的数据分析表明: n_a 正比于 $\sqrt{n_d}$, $\ln n_a \sim (kT)^{-1}$, 从前者可以定出

$$u_f = 2u = 24372(\text{K}) = 2.1 \text{ eV},$$

从后者还能求得

$$u_1 = \frac{1}{2}u = 6093(\text{K}) = 0.5 \text{ eV}.$$

利用 $T = 1273(\text{K})$ 这组数据, 通过计算机求出它们之间的数值关系。受主浓度为

$$n_a / N = 9.6 \times 10^{-7} + 5.3 \times 10^{-4} \sqrt{N_d / N}. \quad (24)$$

式中 N 按氧化锌晶体的密度值, 取

$$N = 4.21 \times 10^{22} \text{ Atom. Vol. / cm}^3.$$

将(24)式和(20)、(21)及(22)式比较, 则有

$$\sqrt{2} (\nu/\nu')^{3m/2} \exp(-\partial u_f / \partial V) (\alpha V_0 / k) = 1.4 \times 10^{-2},$$

$$f_1(\nu, \nu', m)f_2(u_2, \alpha, V_0) = 5.6 \times 10^{-4}.$$

对于四面体, (20)式中 $m=4$, 如果有了填隙原子进入, 每一个氧离子的振动频率从 ν 变成 ν' , 近似地 $\nu' \approx 2\nu$, 此外, $\partial u_j / \partial V \approx 0$, 于是(20)式中的系数值为

$$\sqrt{2} (1/2)^4 = 2.2 \times 10^{-2},$$

这和由实验定出的值是很接近的。于是 Frankel 缺陷数(20)式可写成如下的浓度形式

$$n_f/N = 0.014 \exp(-12186/T). \quad (25)$$

四面体中锌原子浓度为

$$N_z/N = 0.014 \exp(-12186/T) + 5.6 \times 10^{-4} \exp(-6093/kT). \quad (26)$$

四、讨 论

1. 由系综理论得到的两种填隙位置上的锌浓度公式(23)(25)和(26), 其计算结果和已有的实验结果符合很好^[1]。

2. 考虑到(23)式, 施主能级能量 E_d 和其密度 n_d 之间关系^[2]可以写成

$$E_d = 0.045 - 1.01 \exp(-4062/T). \quad (27)$$

可见在不同的扩散温度下, 有不同的施主能级。

根据我们的模型, 锌在多面体中可以有不同的位置: 当扩散温度高时, 填隙锌离子被迫靠向三个锌离子一端, 具有较大的能量, 能级较浅; 反之, 在较低扩散温度下, 填隙锌离子靠近三个氧离子一端, 能级较深, 图 3 表示了这种变化关系。

上面我们从施主所处位置的不同, 来说明施主能级的变化, 比施主波函数叠加的解^[3], 有更加明确的物理图像。

3. 四面体中的锌不容易失去电子, 它形成靠近价带的受主能级。当晶体受到激发时, 价带中产生了空穴, 受主俘获了附近的空穴。这可说明 ZnO 发光衰落过程的实验结果^[4]。

4. 当发光中心浓度减少时, 俘获空穴的几率随着降低。因此, 发光中心浓度存在一个下限阈值, 低于这一阈值晶体就失去发光性能。结果在烧制发光材料时, 存在一最低的荧光起始烧制温度。在硫法还原气氛中, 这一起始亮度温度为 873 K^[5]。根据(26)式, 其相应的发光中心浓度为 5×10^{-7} 。实验表明, 还存在最佳发光亮度的烧制温度, 在硫法还原气氛中, 这一起始亮度温度为其相应的最佳发光中心浓度为 1×10^{-8} 。可见氧化锌的发光效率对发光中心浓度变化非常敏感。

5. 在含氧气氛中烧制 ZnO, 含锌量大为降低, 使发光中心数大大减少, 为达到最佳发光中心数, 以获得最佳亮度, 根据(26)式计算, 必须把最佳烧制温度提高到 1273 K, 这一结论也得到实验证实^[7]。

参 考 文 献

- [1] K. I. Hagemark and L. C. Chacka; *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **15**, 261~270.
[2] A. R. Hutson; *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 222~230.
[3] James O. Barnes, *et al.*; *J. Electrochem. Soc. (Solid-State Science and Technology)*, 1980, **127**, No. 7, 1636~1639.
[4] A. Korger *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, No. 2, 250~252.
[5] K. I. Hagemark and P. E. Toren; *J. Electrochem. Soc. (Solid-State Science and Technology)*, 1975, **122**, No. 7, 992~994.
[6] 陈武鸣, 袁长江, 王美华. 《南京大学学报》(自然科学版), 1986, **22**, No. 2, 294~299.

A model of statistical mechanics for the luminescence centers of ZnO

CHEN WUMING AND OUYAN RONGBAI
(Department of Physics, Nanjing University)

(Received 18 August 1986; revised 31 August 1987)

Abstract

Bases on the ZnO crystal structure with two kinds of interstitial positions, a luminescent model is proposed in this paper. Formulae of two interstitial zinc population are obtained by using the theory of statistical ensemble.

Key words: ZnO; the model of luminescence centers; statistical ensemble; interstitial zinc.