

MgZnO/ZnO p-n 异质结的制备与特性*

董鑫¹ 赵旺² 张源涛² 张宝林² 李香萍² 杜国同^{1,2,†}

(1 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116033)

(2 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 通过金属有机化学气相沉积(MOCVD)法在 GaAs 衬底上制备出了 MgZnO/ZnO 的 p-n 异质结,并研究了其 *I-V* 特性:开启电压约为 3.6V,结特性良好.比较了 n 型 ZnO 层与 p 型 Mg_xZn_{1-x}O 层的电阻率、迁移率和载流子浓度. ZnO 层的电阻率很小,载流子浓度很大;而 Mg_xZn_{1-x}O 层的电阻率却大幅度的增加,载流子浓度较 ZnO 层小了一个数量级.通过对 n 型与 p 型层的光致发光(PL)谱的测试发现, ZnO 层与 Mg_xZn_{1-x}O 层分别在 382 和 370nm 处存在着由自由激子复合而导致的紫外发光峰,为近带边发光. Mg_xZn_{1-x}O 的紫外峰明显弱于 ZnO 样品的,这是由于 MgZnO 合金中易形成相所造成的,所以现阶段其晶体质量还不能与 ZnO 的相比.另外,两样品在 480nm 附近都存在着比较弱的深能级发光峰,这是晶体的本征缺陷或其他杂质的引入造成的,并对样品进行了 X 射线衍射(XRD)谱与电致发光(EL)谱等测试与分析.

关键词: 金属有机化学气相沉积; 氧化锌; 镁锌氧合金; 异质结; 电致发光光谱

PACC: 8115H; 6855; 7860F

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)07-1338-04

1 引言

近些年来, ZnO 一直是人们关注的热点. ZnO 为六角柱结构, 室温下的禁带宽度为 3.37eV, 其激子束缚能为 60meV, *c* 轴取向良好. 这使得 ZnO 具有优良的光电、压电特性^[1~5]. 由 ZnO 与 MgO 所形成的 Mg_xZn_{1-x}O 合金具有与 ZnO 相似的性质. 因为 Mg²⁺ 的原子半径与 Zn²⁺ 的原子半径相近^[6,7], 所以 Mg_xZn_{1-x}O 的晶格失配很小(0.1%)^[8]. Mg_xZn_{1-x}O 合金的禁带宽度可以在 3.3~4eV 范围内变化^[7]. 它能够作为势垒层与 ZnO 形成 ZnO/MgZnO 异质结结构及复合量子阱结构^[9,10]; 也可以制作成太阳能电池的窗口, 用以减小吸收损耗, 进而提高其综合光电转换效率. 已有很多文献报道了获得 p 型 ZnO 的方法^[11~13]. 这些方法大部分也适用于 Mg_xZn_{1-x}O 合金. 这使得 Mg_xZn_{1-x}O 在未来紫外区光电器件的制作方面具备了广阔的发展前景^[14]. 近来, 一些相关的文献也报道了 p-MgZnO 合金的制备与器件方面的进展^[15~18], 但很少有关于器件发光以及光谱方面的报道.

本文介绍通过 MOCVD 的方法在 p-GaAs 衬底上制备 Mg_xZn_{1-x}O p-n 异质结, 其中的 p 型 MgZnO 薄膜来自于高温氧气退火而导致的衬底中的 As 原子扩散. ZnO 薄膜则是未经掺杂的 n 型. 我们对异质结的结晶特性、光致发光、电致发光光谱, 以及电学特性进行了讨论. Mg_xZn_{1-x}O/ZnO p-n 结的获得为今后制作 Mg_xZn_{1-x}O/ZnO 异质结构发光器件奠定了良好的

基础.

2 实验

我们采用等离子体增强型 MOCVD 技术生长 ZnO/MgZnO 异质结结构, 所用的反应源为二乙基锌、二茂镁和氧气; 有机源的载气为氩气, 衬底为 p 型 GaAs. 反应源通过特制的喷枪被分别引入反应室, 并在垂直喷射的氮气作用下到达衬底表面. 生长温度始终保持在 600°C, 二乙基锌与二茂镁的流量分别为 3 与 14sccm. 通过能量散射显微镜(energy dispersive spectroscopy)测得此流量比例下所制备的合金中的 *x* 值为 0.12. 当 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的厚度达到约 500nm 时, 暂停实验, 并将薄膜在纯氧气氛中退火 1h, 退火温度为 600°C. 其目的是使衬底中的 As 原子通过扩散作用进入薄膜. 具体的制备方法与薄膜中 As 含量的 XPS 测试已经在以前的文章中介绍过^[19]. 之后, 降低氧气的流量, 并继续通入二乙基锌, 生长未掺杂的 n 型 ZnO 薄膜, 其厚度约为 300nm. 我们通过热蒸发的方法, 将金属 In 电极沉积在 n 型 ZnO 与 p 型的 GaAs 衬底上. 然后将样品在 300°C 的氮气氛下退火 4min 以减小接触电阻. 异质结的示意图如图 1 所示. 利用 CuK_α 射线 Siemens D5005 型 X 射线衍射仪和 325nm He-Cd 激光器对样品的 XRD 与光致发光光谱进行分析. 为了进行相应的电学特性的测试, 在半绝缘的 GaAs 衬底上制备了同样的异质结中的各层薄膜. 异质结的电学特性测量是通过 Bio-Rad Microscience HL5500 霍尔测试仪来完成的.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60576054,50532080)

† 通信作者. Email:leyanai@email.jlu.edu.cn

2007-11-12 收到, 2007-12-21 定稿

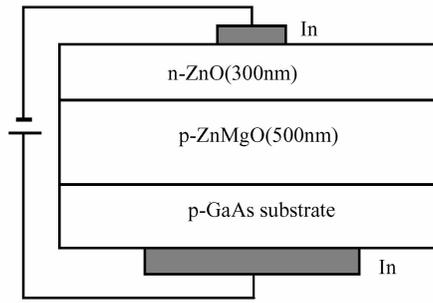


图 1 n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 异质结的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O heterojunction

上述测量均在室温下进行.

3 结果与讨论

图 2 为 n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 异质结的 *I-V* 特性图,这是非常典型整流特性的 *I-V* 曲线.考虑到 p-GaAs 衬底与 p-MgZnO 之间的结特性对器件整体 *I-V* 特性影响很小^[19],所以我们可以证实此异质结的确存在.曲线的开启电压约为 3.6V,而反向击穿电压大于 7.0V.当异质结的注入电流达到 50mA 的时候,它发出的光可在黑暗中通过肉眼观察到.图 2 中的插图 of In 电极分别与 n-ZnO 与 p-GaAs 衬底接触的 *I-V* 曲线图.从图中我们能够发现 In 电极与两种材料均已形成很好的欧姆接触,这也排除了肖特基结对异质结的 *I-V* 特性的影响.为了进一步证明 p-n 异质结的存在,我们对样品的 ZnO 层与退火前后的 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 层进行了电学特性的测量,结果见表 1.表中 n-ZnO 的电阻率很小,这主要是样品偏离化学计量比而产生的本征缺陷过多导致的.未退火的 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 薄膜的电阻率较 n-ZnO 的电阻率略大,主要是由于 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 薄膜中存在的电阻率很大的 MgO 组分.而 p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 薄膜的电阻率却明显的增加,这主要是由于长时间的高温氧气退火使得薄膜中的氧空位等本征缺陷的数量大量减少,从而使 Zn—O 键数量有了显著的增加.所以其电阻率增加了两个数量级之多.另外,长时间的高温氧气退火也是抑制 As—O 键形成的必要条件:掺杂到薄膜内的 As 原子形成了 As_{Zn}-2V_{Zn} 复合体,它们起浅受主作用,所以样品的导电类型由 n 型改变为 p 型^[20].但形成的 As_{Zn}-2V_{Zn} 复合体浓度较小,使得退火后样品的载流子浓度与迁移率较低.Hall 测量所得到的结果也证明了

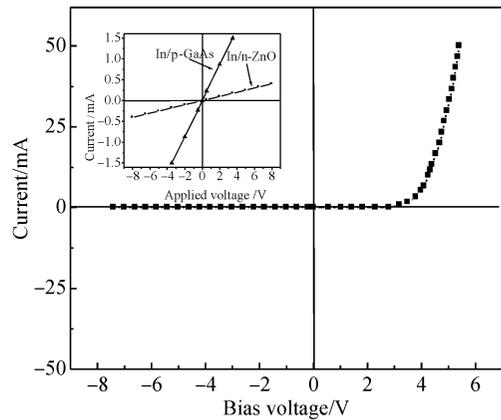


图 2 n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 异质结的 *I-V* 特性图 插图为 In 电极与 n-ZnO 和 p-GaAs 接触部分的 *I-V* 曲线.

Fig.2 *I-V* characteristics of n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O heterojunction Inset showed its *I-V* dependencies of In contacts on n-ZnO and p-GaAs substrate.

p-n 异质结的存在.

图 3 为 n 型 ZnO 与 p 型 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 薄膜的 XRD 谱.在图中我们能够发现两个样品都存在着明显的(002)衍射峰.但由于 MgO 晶体结构的关系导致三元材料的 *c* 轴晶格常数减小,这使得 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 的(002)衍射峰所在的 34.66°比 ZnO 的(002)衍射峰所在的 34.46°略大.n 型 ZnO 样品的(002)峰的强度较 p 型 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 的大很多,这说明未掺杂的 n 型样品有很好的晶面取向性.p 型样品(002)衍射峰强度的下降的主要原因有两个:一是主要由于 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 合金容易出现分相;二是由于 As 原子扩散进入薄膜,部分地破坏了晶体内部原有的结构与单一取向而导致的.

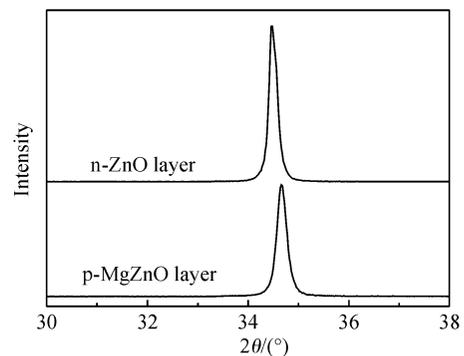


图 3 n 型 ZnO 与 p 型 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 薄膜的室温 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of n-ZnO and p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O thin films

表 1 n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 异质结中 n-ZnO 与退火前后的 Mg_{0.12}Zn_{0.88}O 层的电阻率、迁移率、载流子浓度与导电类型

Table 1 Electrical properties of the n-ZnO, the as-grown and annealed Mg_{0.12}Zn_{0.88}O layers in the n-ZnO/p-Mg_{0.12}Zn_{0.88}O heterojunction

Sample	Resistivity / (Ω · cm)	Carrier mobility / (cm ² / (V · s))	Carrier concentration / cm ⁻³	Conductive type
ZnO	0.447	4.16	- 3.36 × 10 ¹⁸	n
未退火 Mg _{0.12} Zn _{0.88} O	5.85	1.21	- 8.84 × 10 ¹⁷	n
退火 Mg _{0.12} Zn _{0.88} O	25.8	0.35	+ 6.91 × 10 ¹⁷	p

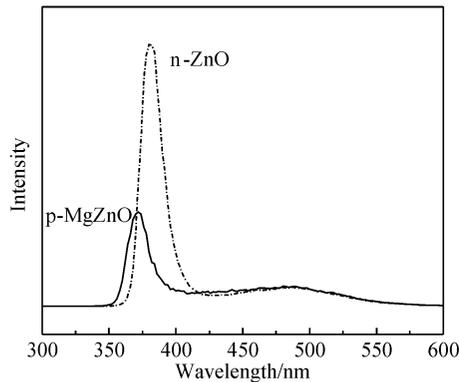


图 4 n 型 ZnO 与 p 型 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 薄膜的室温 PL 谱

Fig.4 Room temperature PL spectra of n-ZnO and p- $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ thin films

我们对两种样品的 PL 谱进行了测量,结果如图 4 所示.两种样品的 PL 谱的主要特征是相似的.总体包括两部分:近带边紫外发射(NBE)峰和深能级发射(DLE)峰,其中 NBE 峰主要来源于自由激子的发射.不同的是,n-ZnO 的 NBE 峰位于 380nm 附近,而 p- $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 的 NBE 峰则位于 372nm 附近.这个蓝移的现象主要是由于 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 较 ZnO 具有较大的禁带宽度,导致其带边发射能量的增强.另外,我们可以发现 n-ZnO 的 NBE 峰强度远远大于 p- $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 的 NBE 峰强度.我们认为其原因是由于 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 合金较差的晶体质量,这与前面对 XRD 谱进行的分析相吻合.两种材料的 DLE 峰均位于 490nm 附近,其形成原因为材料内部存在的本征缺陷(如氧空位等)或其他杂质的引入.

图 5 为异质结样品在不同的注入电流(50,70 和 100mA)下的室温 EL 谱.与室温 PL 谱不同的是,我们在图中的每个谱线中都能够发现一个明显较宽的黄绿光的峰,此峰的位置在 450 与 550nm 之间,其形成原因主要是深能级杂质之间的复合.这些深能级杂质的引入是生长中不可避免的,他们导致了样品的结晶和发光特性的下降,这一点我们会在今后的生长中进行改善.另外,我们并没有发现所期待的 380nm 附近的紫外发射峰,这主要归因于深能级导致的较低的辐射复合效率与自吸收现象^[21].这可能与所设计的样品结构的不完善有关,对此,我们也将在今后的实验中对结构的设计进行调整.

4 结论

通过 MOCVD 法在 GaAs 衬底上制备出了 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O/ZnO$ 的 p-n 异质结.样品的开启电压约为 3.6V,其结特性良好.样品的电学性质的对比表明,ZnO 层的电阻率很小,载流子浓度很大;而 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 层的电阻率却大幅度地增加,载流子浓度较 ZnO 层小了一个数量级.在对 PL 谱的测试中,ZnO 层与 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 层分别在 382 和 370nm 处存在着明显的紫外发光峰,为自由激子复合发光. $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 的

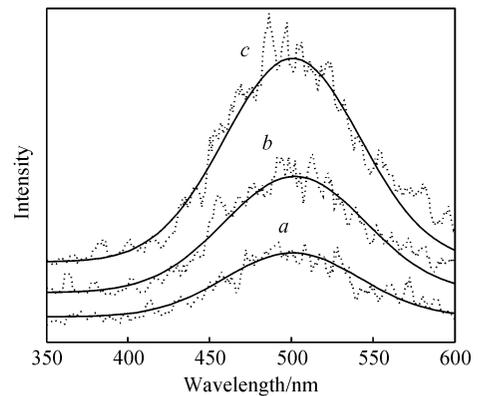


图 5 n-ZnO/p- $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 异质结在不同注入电流下的室温 EL 谱
a:50mA; b:70mA; c:100mA

Fig.5 Room temperature EL spectra of n-ZnO/p- $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ heterojunction for the inject current a:50mA; b:70mA; c:100mA

紫外峰明显弱于 ZnO 样品,其原因是由于 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 合金中易形成分相.另外,两样品在 480nm 附近都存在着比较弱的深能级发光峰,这是晶体的本征缺陷或其他杂质的引入造成的.另外,在样品的不同注入电流的 EL 谱中均发现了一个明显较宽的黄绿光的峰,其形成原因主要归于深能级杂质之间的复合.样品的结构设计与实验条件将在今后的实验中得到改善.

参考文献

- [1] Vanheusden K, Seager C H, Wareaen W L, et al. Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis. *J Lumin*, 1997, 75: 11
- [2] Tang Z K, Yu P, Wong G L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room-temperature. *Solid State Commun*, 1997, 103: 459
- [3] Koch M H, Timbrell P Y, Lamb R N. The influence of film crystallinity on the coupling efficiency of ZnO optical modulate waveguides. *Second Sci Technol*, 1995, 100: 1523
- [4] Carlotti G, Socino G. Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 1889
- [5] Koike J, Shimoe K, Ieki H. 1.5GHz low loss surface acoustic wave filter using ZnO/sapphire substrate. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: 2337
- [6] Ohtomo A, Sakurai Y, Yasuda T, et al. $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2466
- [7] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, et al. Structure and optical properties of ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ superlattices. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 980
- [8] Lambrecht W R L, Limpijumnong S, Segall B, et al. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*, 2000, 4S1: 1529
- [9] Ip K, Heo Y W, Norton D P, et al. Structure and optical properties of ZnO/ $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ superlattices. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1169
- [10] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, et al. Band gap engineering on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1237
- [11] Yuan N Y, Li J H, Fan L N, et al. Structure, electrical and optical properties of N-In codoped ZnO thin films prepared by ion-beam enhanced deposition method. *J Cryst Growth*, 2006, 290: 156
- [12] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films. *Materials*

- Letters, 2007, 61: 41
- [13] Yao B, Guan L X, Xing G Z, et al. P-type conductivity and stability of nitrogen-doped zinc oxide prepared by magnetron sputtering. *J Lumin*, 2007, 122/123: 191
- [14] MRS News, MRS Bull. 2003, 28: 314
- [15] Kim S, Kang B S, Ren F, et al. Contacts to p-type ZnMgO. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1904
- [16] Ye Y M, Ye Z Z, Chen L L, et al. Fabrication of p-type ZnMgO codoped with Al and N using DC reactive magnetron sputtering. *Appl Surf Sci*, 2006, 253: 2345
- [17] Zhang X, Li X M, Chen T L, et al. p-type conduction in wide-gap $Zn_{1-x}Mg_xO$ films grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 092101
- [18] Li Y J, Heo Y W, Kwon Y, et al. Transport properties of p-type phosphorus-doped (Zn, Mg)O grown by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 072101
- [19] Dong X, Zhang B L, Li X P, et al. Study on the properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ -based homojunction light-emitting diodes fabricated by MOCVD. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40: 7298
- [20] Limpijumong S, Zhang S B, Wei S H, et al. Doping by large-size-mismatched impurities: The microscopic origin of arsenic or antimony-doped p-type zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 155504
- [21] Bian Jiming, Liu Weifeng, Sun Jingchang, et al. Synthesis and defect-related emission of ZnO based light emitting device with homo- and heterostructure. *J Materials Processing Technology*, 2007, 184: 451

MgZnO/ZnO p-n Heterojunctions Fabricated by MOCVD*

Dong Xin¹, Zhao Wang², Zhang Yuantao², Zhang Baolin², Li Xiangping², and Du Guotong^{1,2,†}

(1 School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116033, China)

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

Abstract: A MgZnO/ZnO p-n heterojunction was grown on GaAs substrate by metal-organic chemical vapor deposition. The *I-V* characteristics showed a diode characteristic between the n-ZnO and p-MgZnO layers with a threshold voltage of 3.6V. When the injection current attained 50 mA, the emission was visible to the naked eye in the dark. Room temperature measurements, such as the HALL, XRD, PL, and EL spectra were carried out. The PL spectra of the n-ZnO and p-MgZnO layers both showed strong NBE peaks and weak broad DLE peaks. The EL spectra of the junction under different injection current all showed strong broad DLE peaks from 450 to 550nm, attributed to the deep-level transition.

Key words: MOCVD; ZnO; MgZnO; heterojunction; EL

PACC: 8115H; 6855; 7860F

Article ID: 0253-4177(2008)07-1338-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60576054, 50532080)

† Corresponding author. Email: leyanai@email.jlu.edu.cn

Received 12 November 2007, revised manuscript received 21 December 2007