

# Na 掺杂 p 型 ZnO 和 ZnO/ZnMgO 多量子阱结构基 LED 的制备与室温电注入发射紫蓝光\*

叶志镇<sup>†</sup> 林时胜 何海平 顾修全 陈凌翔 吕建国 黄靖云 朱丽萍 汪 雷 张银珠 李先杭

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 在硅单晶上, 采用了环境友好的 ZnO/Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O 多层量子阱结构作为有源层, Na 作为 p 型掺杂元素, 制备了 ZnO 发光二极管(LED). 该 LED 在室温电注入条件下, 实现了较强的紫蓝发光, 且有效控制了缺陷发光. 这项工作将为 ZnO LED 走向应用起到重要的推进作用.

**关键词:** LED; Na 掺杂; p 型 ZnO; ZnO/ZnMgO 多量子阱

**PACC:** 6855; 7865K; 7280 **EEACC:** 4220; 4260

**中图分类号:** TN3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)08-1433-03

## 1 引言

ZnO 是一种非常重要的化合物半导体材料. 室温下 3.37eV 的禁带宽度和 60meV 的激子束缚能使 ZnO 在短波长发光二极管(LED)和激光二极管领域有着巨大的应用前景<sup>[1]</sup>. 长期以来, 困扰 ZnO 在光电器件应用的最主要问题是稳定、可重复和高质量的 p 型薄膜的制备. 在宽禁带半导体中, 非对称掺杂效应一直存在<sup>[2~4]</sup>. 在全世界科学工作者的努力下, 一些 ZnO 同质结 LED 原型器件被制备出来. 但在这些器件中, 普遍的问题是缺陷发光较强而带边和激子发光相对微弱<sup>[5~9]</sup>. 同时, V 族元素普遍被采用作为 p 型掺杂剂, 例如 N<sup>[5,6]</sup>, P<sup>[7]</sup>, As<sup>[8]</sup> 和 Sb<sup>[9]</sup>. 从理论上讲, 在 ZnO 中, I 族元素相对于 V 族元素有着较浅的受主能级. 以前的研究表明 Li 可以做为受主掺杂元素制备 p 型 ZnO<sup>[10~12]</sup>. 然而, 与 Li 相比较, Na 更不容易形成间隙态施主以及间隙施主态-替代受主态复合体<sup>[13,14]</sup>. 因此 Na 可能更适合做为 ZnO 的 p 型掺杂源. 另一方面, 使用 Si 做为衬底将有利于减少 ZnO LED 的制备成本. 先前研究了在 Si 衬底上制备了 ZnO/ZnMgO 多量子阱结构, 并观察到很有规律的量子限域效应引起的发光<sup>[15]</sup>. 并且, ZnO/ZnMgO 多量子阱结构与 ZnO/ZnBeO 结构相比, 具有明显的无毒优点. 我们在以前的研究中用 Na 做为掺杂源在硅片上制备了 ZnO 同质 p-n 结, 并在 160K 下实现了电注入发光<sup>[16]</sup>. 然而, 简单的 p-n 结电致发光普遍都在 p 型 ZnO 层<sup>[5~9,16]</sup>; 这样由于 p 型层缺陷密度相对较高, 导致缺陷发光很明显. 本文结合 Na 掺杂制备 p 型 ZnO 和 ZnO/ZnMgO 多量子阱的优点制备了 ZnO LED. 在室温下, 通过对 LED 施加直流电压, 观察到了强烈的紫蓝光, 而缺陷发光得到有效控制. 该项工作是 ZnO LED

方向的一个重要突破.

## 2 实验

本文采用脉冲激光沉积技术制备了具有 ZnO/ZnMgO 多量子阱结构的 ZnO LED. KrF 分子激光器 (Complex 102, 248nm, 5Hz) 作为激光源. (111)取向的 n 型 Si 做为衬底. 首先在 600℃ 下, 沉积 Al 掺杂的 n 型 ZnO 膜, 之后采用 Mg 掺杂含量为 20 at. % 的靶材沉积 Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O 限域层. 第二步, 生长了 8 个周期的 ZnO/Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O 多量子阱层, 采用 Mg 含量为 10at. % 的靶材做为原料制备 ZnMgO 薄膜垒层, ZnO 薄膜阱层采用纯 ZnO 靶材制备. 第三步, 采用 0.5 at. % Na 掺杂, 15 at. % Mg 合金的 Zn<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.15</sub>O:Na<sub>0.005</sub> 靶材制备 p 型 ZnMgO 薄膜, 接着采用 0.5 at. % Na 掺杂的靶材制备 p 型 ZnO:Na 薄膜做为整个 LED 结构的最上层. 具体的 p 型薄膜的制备过程见文献<sup>[16]</sup>. n 型薄膜和 p 型薄膜的欧姆接触都采用 InZn 合金制备. 整个 LED 的结构如图 1 所示. 掺 Na 的 ZnO 和 ZnMgO 薄膜的电学性能测试是通过生长对应在石英衬底上的相应薄膜的 Hall 测试得到的. 采用同样的靶材, 在硅片上生长了 8 个周期 ZnO/Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O 量子阱做为参比样品. 采用 Xe 灯产生的 300nm 光源进行光致发光特性研究. I-V 测试采用 Agilent E5270B 模块. 电注入发光测试利用 FLSP920 (Edinburgh Instruments) 荧光探测系统.

## 3 结果与讨论

首先对生长在石英衬底上的 Na 掺杂 ZnO 和 ZnMgO 薄膜进行了多次霍尔测试. 测试磁场强度为 0.34T. Na 掺杂 ZnO 薄膜显示可靠的 p 型导电信号,

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB604906)和国家自然科学基金(批准号: 批准号: 50532060)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: yezz@cmsc.zju.edu.cn

2008-07-21 收到

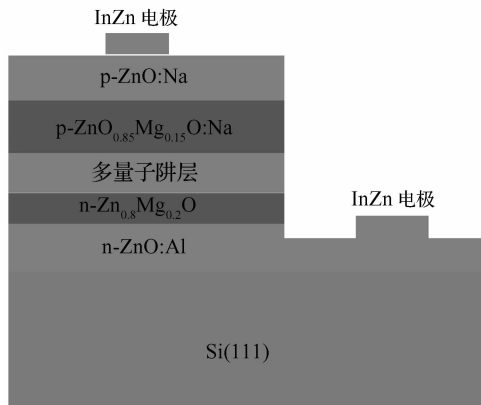


图 1 ZnO 多量子阱发光二极管示意图

Fig. 1 Schematic illustration of ZnO LED involving multi-quantum wells

其空穴浓度为  $2.68 \times 10^{17} \sim 9.05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率为  $0.07 \sim 0.24 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 同样, Na 掺杂  $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$  薄膜同样显示可靠的 p 型导电信号, 其空穴浓度为  $3.52 \times 10^{16} \sim 7.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率为  $1.93 \sim 4.39 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 为了模拟电注入发光条件, 采用 Xe 灯产生的 300nm 低功率光源做为激发源. 图 2 显示了 8 个周期量子阱(曲线 a)和 p 型  $\text{ZnO}:\text{Na}/\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}:\text{Na}$  双层结构(曲线 b)的光致发光图谱. 对曲线 a 紫外部分进行 Lorentz 拟合得到两个峰, 分别对应量子阱结构中的势垒层和势阱层的发光峰位:  $\sim 3.502\text{eV}$  和  $\sim 3.384\text{eV}$ . 对比理论计算, 阱层的宽度大概为  $2.5\text{nm}^{[15]}$ . 曲线 b 的发光峰位主要在 380nm, 说明了光致发光主要来自于  $\text{ZnO}:\text{Na}$  层中的电子-受主复合<sup>[5]</sup>. 另外, 在曲线 b 的高能端, 有个 350nm 附近的峰包, 这是 p 型  $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}:\text{Na}$  层的光致发光峰. 对比图 2 中曲线 a 和曲线 b, 曲线 a 具有较弱的缺陷峰, 证明了生长的多量子阱有着较好的晶体质量. 而曲线 b 的缺陷发光峰相对明显, 说明 p 型掺杂降低了薄膜的晶体质量.

在室温下, 当给 ZnO 薄膜施加正向电压时, 产生了 160mA 的导通电流. 值得注意的是采用的电极大小约

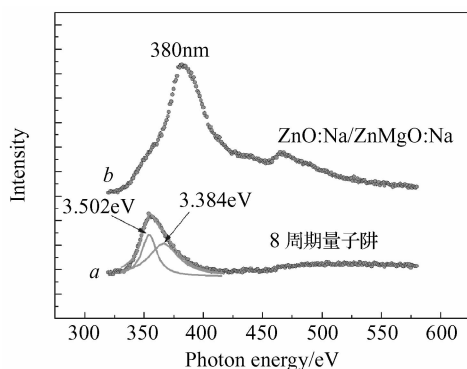
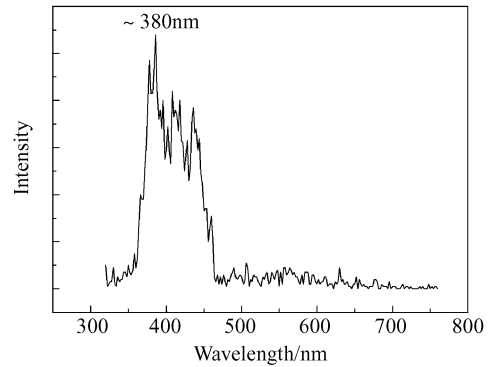
图 2 8 周期量子阱结构(a)和  $\text{ZnO}:\text{Na}/\text{ZnMgO}:\text{Na}$  双层结构(b)的光致发光谱Fig. 2 Photoluminescence spectra of 8 periods multilayer quantum wells (a) and  $\text{ZnO}:\text{Na}/\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}:\text{Na}$  two layer structures (b)

图 3 ZnO/ZnMgO 多量子阱 LED 的室温电注入发光谱

Fig. 3 Room temperature EL spectrum of ZnO LED involving  $\text{ZnO}/\text{ZnMgO}$  multi-quantum wells

为  $0.2\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ , 因此正向导通电流密度只有  $\sim 4\text{A}/\text{cm}^2$ , 这属于小电流密度情况. 在此条件下, 通过光探测器观察到很明显的 380nm 附近的紫蓝光峰, 而未探测到 500nm 附近的缺陷峰. 首先, 可以推断发光由于空穴和电子在量子阱层中复合产生, 因为如果辐射复合产生在 p 型层, 则应该只能产生缺陷峰占主导的电致发光<sup>[16]</sup>. 其次, 紫蓝光峰对应于  $\text{ZnO}:\text{Na}$  层的发光峰, 说明最终发射的光是量子阱层中电子-空穴辐射复合经  $\text{ZnO}:\text{Na}$  层的吸收产生的电子-受主光发射<sup>[5]</sup>. 这种现象表明采用多量子阱结构, 有效控制了缺陷发光和非辐射复合而提高了紫蓝光发光强度. 另外, Na 是制备 p 型 ZnO 和 ZnMgO 薄膜一种很好的受主掺杂源.

## 4 结论

使用 Na 作为 ZnO 和 ZnMgO 薄膜的 p 型掺杂元素, 采用无毒的  $\text{ZnO}/\text{ZnMgO}$  多量子阱层做为有源层, 在硅片上制备了 ZnO 同质结 LED. 在室温下, 正向电注入密度为  $\sim 4\text{A}/\text{cm}^2$  的条件下, 观察到了强烈的紫蓝光(380nm 附近). 这项工作证明了 Na 可以做为 ZnO 很好的受主掺杂源, 另外, 采用多量子阱层结构的 ZnO LED 具有比 ZnO 同质结有着更高的紫蓝光电发光效率, 并且缺陷发光可以得到有效控制. 由 Na 掺杂 ZnO 做为空穴注入层的硅基 ZnO 多量子阱层 LED 的研究具有重要意义, 这项工作是 ZnO 基发光器件向实际应用迈进了关键一步.

## 参考文献

- [1] Look D C, Claflin B. P-type doping and devices based on ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2004, 241:624
- [2] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63:075205
- [3] Yamamoto T, Yoshida H K. Unipolarity of ZnO with a wide-band-gap and its solution using codoping method. *J Cryst Growth*, 2000, 214/215: 552
- [4] Yan Y F, Li J B, Wei S H, et al. Possible approach to overcome the doping asymmetry in wideband gap semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2007, 98:135506
- [5] Ye Zhizhen, Xu Weizhong, Zeng Yujia, et al. Fabrication of

- ZnO light-emitting diode by using MOCVD method. Chinese Journal of Semiconductor, 2005, 26(11):2264(in Chinese) [叶志镇, 徐伟中, 曾昱嘉, 等. MOCVD 法制备 ZnO 同质发光二极管. 半导体学报, 2005, 26(11):2264]
- [6] 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
- [7] Kim H S, Lugo F, Pearton S J, et al. Phosphorus doped ZnO light emitting diodes fabricated via pulsed laser deposition. Appl Phys Lett, 2008, 92:112108
- [8] Ryu Y R, Lubguban J A, Lee T S, et al. Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices. Appl Phys Lett, 2007, 90:131115
- [9] Chu S, Lim J H, Mandalapu L J, et al. Sb-doped p-ZnO/Ga-doped n-ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes. Appl Phys Lett, 2008, 92:152103
- [10] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor. Appl Phys Lett, 2006, 88:062107
- [11] Zeng Y J, Ye Z Z, Lu J G, et al. Identification of acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films. Appl Phys Lett, 2006, 89:042106
- [12] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, et al. Control of p-and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films. Appl Phys Lett, 2006, 89:112113
- [13] Park C H, Zhang S B, Wei Suhuai. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. Phys Rev B, 2002, 66:073202
- [14] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping. Phys Rev B, 2005, 71:155205
- [15] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, et al. Room-temperature photoluminescence from ZnO/ZnMgO multiple quantum wells grown on Si (111) substrates. Appl Phys Lett, 2007, 91:022103
- [16] Lin S S, Ye Z Z, Lu J G, et al. Na doping concentration tuned conductivity of ZnO films via pulsed laser deposition and electroluminescence from ZnO homojunction on silicon substrate. J Phys D, 2008, 41:155114

## Room Temperature Blue-UV Electroluminescence from ZnO Light-Emitting Diodes Involving Na-Doped p-Type ZnO and ZnO/ZnMgO Multi-Quantum Wells\*

Ye Zhizhen<sup>†</sup>, Lin Shisheng, He Haiping, Gu Xiuquan, Chen Lingxiang, Lü Jianguo, Huang Jingyun, Zhu Liping, Wang Lei, Zhang Yinzhu, and Li Xianhang

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Using ZnO/Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O multi-quantum wells as active layer and Na as acceptor dopant of ZnO, we fabricate ZnO light-emitting diode (LED) on silicon substrate. We observe strong blue-violet emission and negligible defect emission from this device under low current injection at room temperature. This work could have significant impact on the practical application of ZnO LED.

**Key words:** LED; Na doped; p-type ZnO; multi-quantum wells

**PACC:** 6855; 7865K; 7280 **EEACC:** 4220; 4260

**Article ID:** 0253-4177(2008)08-1433-03

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB604906) and the National Natural Science Foundation of China (No. 50532060)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: yezz@cmsce.zju.edu.cn

Received 21 July 2008