

MOCVD 法制备 ZnO 同质发光二极管 *

叶志镇 徐伟中 曾昱嘉 江 柳 赵炳辉 朱丽萍 吕建国 黄靖云 汪 雷 李先杭

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 在 n 型 ZnO 体单晶片上, 首次采用 N 等离子体辅助金属有机化学气相沉积方法外延生长了 p 型 ZnO 薄膜, 制成了同质 ZnO 的发光二极管(LED)原型器件; 在室温下, 观察到同质 ZnO 的 LED 施加电压后由电注入激发出紫外至绿光波段的光谱。

关键词: ZnO; LED; p 型掺杂; 金属有机化学气相沉积

EEACC: 6855; 7860F; 7280

中图分类号: TN3 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2005)11-2264-03

1 引言

ZnO 是一种重要的化合物半导体光电材料, 因为它具有良好的物理特性: 直接禁带能带结构、室温禁带宽度 3.3eV、激子束能量 60meV, 且 ZnO 资源丰富、热稳定性好, 因此, 是制备紫外光电器件, 尤其是制备室温紫外半导体激光器最好的潜在材料^[1,2]。但是, 具有优良电学和光学性能的 p 型 ZnO 薄膜的制备被认为是研制 ZnO 基光电器件的最大障碍。目前, 有较多文献报道了 p 型 ZnO 薄膜的制备, 其方法有磁控溅射^[3]、脉冲激光沉积^[4]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[2,5]、分子束外延^[6]等, 其中 MOCVD 方法最具工业应用前景。最近有文献报道了以分子束外延法制备了 ZnO 发光二极管^[7]。

本文采用等离子体辅助 MOCVD 方法, 通过在 ZnO 体单晶片上外延生长 p 型 ZnO 薄膜实现了 ZnO 同质结发光二极管的制备, 观察到了 ZnO 二极管在室温下的电注入发光。

2 实验

p 型 ZnO 薄膜是在垂直反应器 MOCVD 系统上生长的。锌源是二甲基锌, 载气为氮气。O 源和 N

源是经射频等离子体发生器活化 NO 气体产生。衬底为 n 型 ZnO 体单晶片, 其电阻率为 100 ~ 500 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。ZnO 的同质 p-n 结是由 n 型 ZnO 衬底和掺氮的 p 型 ZnO 薄膜直接形成, n 型和 p 型的欧姆接触电极均采用铜锌合金, 图 1 为 ZnO 发光二极管结构示意图。掺氮 ZnO 薄膜的电学性能是通过在玻璃衬底上的 ZnO 薄膜通过霍尔测试得到的; 薄膜的发光特性由 He-Cd 激光器(325 nm)激发并测得。

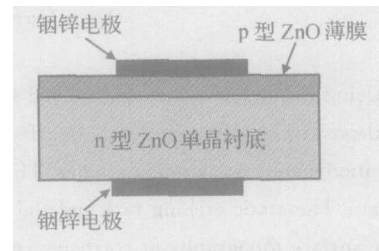


图 1 ZnO 同质结发光二极管结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ZnO homostructural light-emitting diode

3 分析与讨论

我们首先对生长在玻璃衬底上的掺氮 ZnO 薄膜进行了霍尔测试。结果表明, 薄膜导电类型为 p 型, 其空穴浓度为 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 1 ~ 10

* 国家重点基础研究专项经费(批准号:G2000068306)、国家自然科学基金(批准号:90201038)和香港-大陆两地基金资助项目

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料和器件研究。

徐伟中 男, 1976 年出生, 博士研究生, 从事 ZnO 基半导体发光材料和器件研究。

2005-10-10 收到

cm²/(V·s),电阻率为 50~500 Ω·cm.当 ZnO 薄膜同质外延生长在单晶 ZnO 衬底上时,由于薄膜晶体质量相对于生长在玻璃衬底上的材料会有较大的改善,所以其空穴迁移率预计有较大的提高.图 2 是非故意掺杂的 n 型 ZnO 薄膜和掺氮的 p 型 ZnO 薄膜在室温下的光致发光谱.未故意掺杂的 ZnO 薄膜只有一个峰位在 378nm 带边发光峰,它是由激子发射和同缺陷相关某些辐射跃迁混合发光的结果^[8].而掺氮 p 型 ZnO 薄膜的光致发光谱出现了两个较宽的峰,峰位分别在 390nm 和 540nm.p 型 ZnO 薄膜的带边峰峰位向长波方向发生了移动,此外,它的半高峰宽变宽,强度减弱.我们认为这是由于氮替代氧形成受主,在激光的激发下 p 型 ZnO 会发生施主-受主对辐射跃迁,产生了在 400nm 左右的跃迁辐射;该辐射跃迁同激子发射和其他缺陷相关的辐射复合跃迁叠加后形成了较宽的、峰位在 390nm 的发光峰.掺氮 p 型 ZnO 薄膜的 540nm 的绿光峰是同氧空位缺陷有关复合造成的^[8],这说明在 ZnO 掺氮的过程中也带入了缺陷施主氧空位,所以为了提高空穴浓度还需采取适当措施降低施主缺陷氧空位.

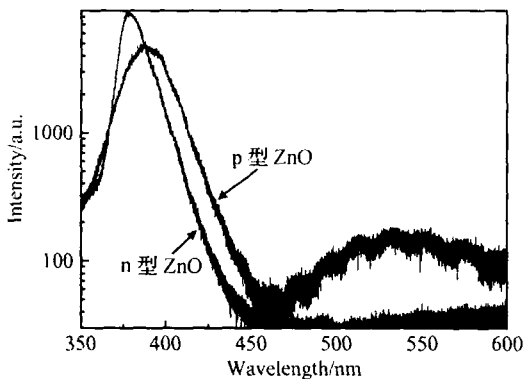


图 2 n 型和 p 型 ZnO 薄膜的室温光致发光谱

Fig. 2 Room temperature photoluminescence spectra of n-type and p-type ZnO thin films

当在 ZnO 二极管两端加以正向偏压时,光谱仪可以采集到明显的发光信号;而且在黑暗的环境下,肉眼也能够观察到 ZnO 二极管发出微弱的蓝绿光.图 3 给出了室温下对 ZnO 发光二极管加 22V 正向偏压、80mA 电流时的电致发光谱.从图中可以清楚地观察到两个明显的发光峰,一个是在 370~388 nm 的紫外发光峰,另一个是在 400~600 nm 的蓝绿发光峰.其中紫外发光峰是由 ZnO 带边跃迁辐射产生的,它由导带电子和价带空穴的带间复合、激子

发射、电子或空穴在缺陷上的复合等多种不同的辐射跃迁组成.蓝绿发光峰是由电子和空穴在多种施主、受主或者中性缺陷态位置上的复合产生的,其机制还需要进一步研究.我们所观察到蓝绿光的强度比紫外光的强度大,其中可能的原因是部分紫外光在出射过程中被 ZnO 吸收了,尽管如此,我们研制的同质 ZnO LED 带边紫外发光特性优于 2005 年 Tsukazaki 等发表在 Nature Materials 上的结果^[7].

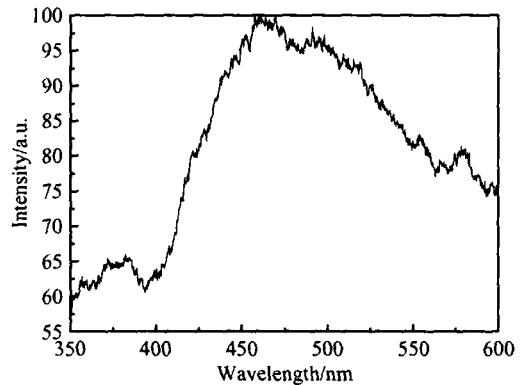


图 3 ZnO 同质结发光二极管的电注入发光谱

Fig. 3 EL spectra of ZnO homojunction light-emitting diode

4 结论

使用 N 等离子体辅助金属有机化学气相沉积方法生长了掺氮 p 型 ZnO 薄膜,并采用 n 型 ZnO 体单晶片为衬底,制备了 ZnO 同质结发光二极管.在室温下,首次观察到同质 ZnO 的 LED 电注入激发出的带间复合的紫外光(370~388 nm)和缺陷复合辐射跃迁的蓝绿光(400~600 nm)光谱.由同质 ZnO 衬底和工业化可行的 MOCVD 技术制备出 ZnO-LED,实际意义重大,为 ZnO 基发光器件成功走向应用迈出了重要的、关键的一步.

参考文献

[1] Ye Zhizhen, Ma Dewei, He Junhui, et al. Structural and photoluminescent properties of ternary Zn_{1-x}Cd_xO crystal films grown on Si(111) substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 256:78

[2] Xu Weizhong, Ye Zhizhen, Zhou Ting, et al. MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as dopant source. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(1):38 (in Chinese) [徐伟中,叶志镇,周婷,等. MOCVD 法以 NO 气体为掺杂源

- 生长 p 型 ZnO 薄膜. 半导体学报, 2005, 26(1):38]
- [3] Ye Zhizhen, Lu Jianguo, Chen Hanhong, et al. Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering. *J Cryst Growth*, 2003, 253(1~4):258
- [4] Nakahara K, Takasu H, Fons P, et al. Growth of N-doped and Ga + N-codoped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2002, 237:503
- [5] Li X, Yan Y, Gessert T A, et al. Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films. *J Vac Sci Technol*, 2003, 21(4):1342
- [6] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(10):1830
- [7] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Natural Materials*, 2005, 4:42
- [8] Xu W Z, Ye Z Z, Ma D W, et al. Quasi-aligned ZnO nanotubes grown on Si substrates. *Appl Phys Lett*, 2005, 87:093110

Fabrication of ZnO Light-Emitting Diode by Using MOCVD Method *

Ye Zhizhen, Xu Weizhong, Zeng Yujia, Jiang Liu, Zhao Binghui, Zhu Liping,
Lü Jianguo, Huang Jingyun, Wang Lei, and Li Xianhang

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

Abstract: p-type zinc oxide (ZnO) thin films are grown by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). A ZnO homostructural light-emitting diode is fabricated by growing p-type ZnO epi-layer on n-type bulk ZnO wafer. The room temperature electroluminescence spectrum from violet to green regions is observed while the ZnO-LED is supplied with a DC voltage.

Key words: ZnO; LED; p-type doping; metalorganic chemical vapor deposition

PACC: 6855; 7860F; 7280

Article ID: 0253-4177(2005)11-2264-03

* Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Project (No. G2000068306), the National Natural Science Foundation of China (No. 90201038), and the Hong Kong-Mainland Cooperation Foundation

Ye Zhizhen male, was born in 1955, professor. He is engaged in research on semiconductor materials and devices.

Xu Weizhong male, was born in 1976, PhD candidate. He is engaged in research on ZnO-based semiconductor optical materials and devices.