

# 基于氧化锌纳米线的紫外发光二极管<sup>\*</sup>

孙 晖 张琦锋 吴锦雷<sup>†</sup>

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2006 年 11 月 9 日收到, 2006 年 12 月 19 日收到修改稿)

构建了基于  $n$ -ZnO 纳米线/ $p$ -Si 异质结的紫外发光二极管. ZnO 纳米线准阵列采用水热法生长于重掺  $p$  型 Si 片上. 此法简易, 反应温度低, 易于大规模生产. 其产物 ZnO 纳米线结晶良好, 以  $c$  轴为优势取向, 光激发下的紫外荧光发射很强. 二极管的电学接触采用聚合物填充的 In 阴极或以氧化铟锡 (ITO) 玻璃紧压形成阴极. 它们的  $I$ - $V$  特性体现出良好的二极管性质. 在正向偏置电压驱动下, 构建的发光二极管可稳定发射波长在 387 nm 的较强的近紫外光和较弱的绿光.

关键词: ZnO 纳米线, 异质结, 电致发光, 水热法

PACC: 7280E, 7340L, 7860F, 8115L

## 1. 引 言

ZnO 材料以其合适的禁带宽度(常温下 3.37 eV), 较高的激子束缚能(60 meV), 低廉的价格, 优良的抗辐射能力, 以及环保无毒等众多特点, 已被人们作为理想的光电子材料研究了很长时间. 但是由于其块体材料往往缺陷较多,  $p$  型掺杂困难等原因, 其电致发光方面的研究未能获得突破. 近年来随着纳米技术的发展, 多种 ZnO 纳米结构陆续被发现. ZnO 又成为人们研究的热点<sup>[1-7]</sup>. 其中 ZnO 纳米线和棒具有可作为微型法珀腔的平整端面, 为构造 ZnO 纳米激光器提供了便利条件. 在光激发下纳米线产生激射的现象国际上已经有所报道<sup>[8,9]</sup>, 但是要达到应用目的, 纳米线和棒的电致发光是首先需要研究的课题. 在这方面国际上有一些报道<sup>[10-13]</sup>, 不过其发光结构未能采用传统的  $p$ - $n$  结结构, 还存在激励阈值较高等问题. 人们希望通过  $p$ - $n$  结降低激励阈值, 构建近紫外发光二极管, 并且希望尽量降低缺陷发光(绿光峰位). 我们研究了以水热法在  $p$  型 Si 片上生长 ZnO 纳米线准阵列, 成功构建了  $n$ -ZnO 纳米线/ $p$ -Si 异质结. 分别使用铟 (In) 电极和透明导电氧化铟锡 (ITO) 玻璃作为阴极电极, 成功构造了发光二极管, 得到了稳定的具有一定强度的近紫外电致荧光发射.

## 2. 实 验

作为生长衬底的 Si 片为  $p$  型重掺杂(100)抛光片. 其电阻率小于  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , 掺杂浓度在  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  量级. 被裁为合适大小后, Si 片经丙酮超声清洗, 乙醇超声清洗, 去离子水冲洗, 无水乙醇脱水风干. 此后在 Si 片上旋涂 ZnO 甲醇胶体溶液, 再经 150℃ 烘干 10 min, 以增强 ZnO 胶粒的粘附. ZnO 甲醇胶体溶液由 NaOH 甲醇溶液和醋酸锌甲醇溶液混合加热至 60℃ 配制<sup>[14]</sup>. 甩布了胶粒的衬底用钼丝倒悬于 ZnO 生长溶液中, 水浴加热至 95℃ 生长 6 h 后取出, 以去离子水冲洗去除残余溶质, 无水乙醇脱水风干. ZnO 生长溶液以  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  的六水合硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液和  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  的六亚甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 水溶液等量均匀混合而成. 经过对 Si 片背面的清理后, 真空蒸积金 (Au) 阳极电极. 对于 In 电极接触的样品, 以 BP218 型光刻胶为填充物, 旋涂在 ZnO 纳米线准阵列样品上. 通过控制其粘度和旋涂转速使得纳米线间空隙完全填充而 ZnO 纳米线顶端仅被极薄的胶层覆盖. 在经过 150℃ 坚膜 2 h 后, 真空蒸积合适厚度(过薄则电极难以连续, 过厚则荧光难以透出)的 In 电极. 对于 ITO 玻璃为阴极电极的样品, 则直接将透明导电 ITO 玻璃紧

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503)和国家自然科学基金(批准号: 60471007, 60471008, 90406024, 50672002)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jlwu@pku.edu.cn

压在 ZnO 纳米线阵列上完成接触. 两种结构的发光二极管结构分别如图 1(a) 和图 1(b) 所示. 发光二极管的电学特性测量使用 Keithley 6487 完成, 其电致

荧光谱由 Hitachi F4500 荧光谱仪测量. ZnO 纳米线的光致荧光的激发光源为 325 nm 的 He-Cd 激光器. 所有测量均在室温下进行.

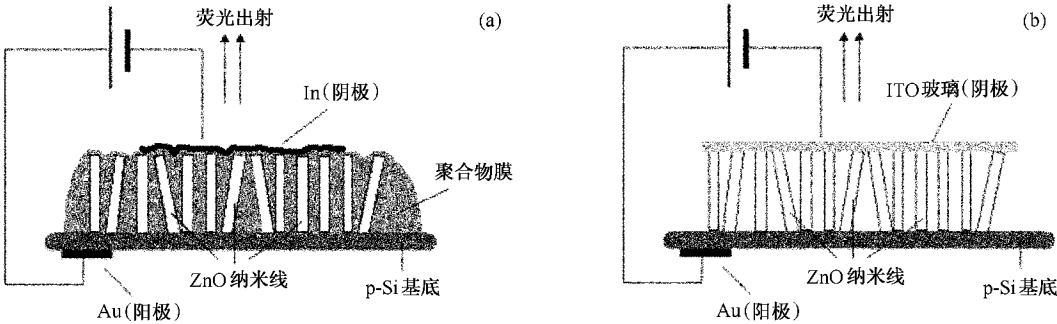


图 1 ZnO 纳米线发光二极管结构示意图 (a) 经过聚合物填充的 In 阴极电极结构 (b) 以 ITO 玻璃紧压形成阴极电极的结构

3. 结果和讨论

ZnO 纳米线生长的水热法技术最早是由 Vayssieres 报道的<sup>[15,16]</sup>, 简单易行, 适合于大规模生长. 由于 Si 和 ZnO 晶格失配较大, 最早的生长方法很难在 Si 片上得到高密度的纳米线, 更加无法得到具有相同取向的纳米线阵列. 为解决这一问题, 发展了先布种子后生长的方法, 生长种子主要有 Au 纳米粒子和 ZnO 纳米胶粒两类<sup>[16,17]</sup>. 为不引起异质结结构的不确定, 我们采用了 ZnO 纳米胶粒作为预

布的生长种子. 图 2(a) 为获得的 ZnO 纳米线准阵列的扫描电子显微镜( SEM )图像, 从中可见生长的 ZnO 纳米线端面平整, 晶体没有明显缺陷, 结晶状况良好. 其他方面的测试, 如电子能量散射谱和 X 射线衍射谱等, 也印证此法生长的 ZnO 纳米线具有明显的 *c* 轴优势取向, 缺陷较少, 与国际上的报道相一致<sup>[15-17]</sup>. 经过旋涂光刻胶的样品的 SEM 形貌如图 2(b) 所示. 可以明显看出, 纳米线间的空隙得到了完全的填充, 而纳米线顶端则仅被极薄的光刻胶层覆盖.

两种结构的发光器件, 其电学性质相类似, 基本

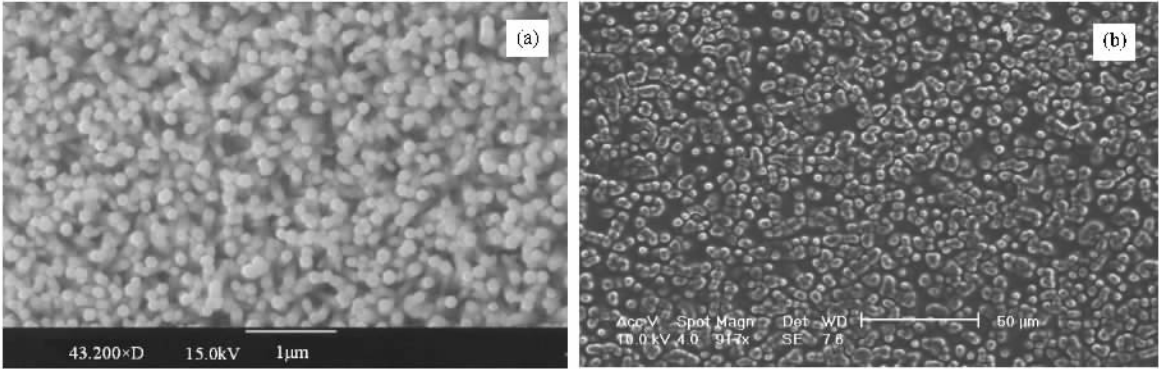


图 2 ZnO 纳米线准阵列的 SEM 形貌图相 (a) 没有旋涂光刻胶的 (b) 旋涂了光刻胶的

上为典型的二极管特性. 其中个别 In 阴极样品初始时电阻极大, 表现出电绝缘性; 在 10 V 左右正向偏置电压下电阻不可逆突减, 体现出二极管导电特性. 我们分析这应该这是由于覆盖在 ZnO 表面的光刻胶在高场下产生了导电性质的转变, 由绝缘体转变为导体, 而造成的. 图 3 是一个典型样品的 *I-V* 特性曲线. 从图中可以看出, 其正向开启并不明显, 约在

1—2 V; 在大于 3 V 的正向电压下电流明显增大. 这是因为根据安德森模型 n-ZnO/p-Si 接触为 II 型异质结<sup>[18]</sup>. 在低正向偏置下只有导带电子起传导作用, 而 ZnO 由于并未进行掺杂, 体内载流子电子浓度和迁移率均偏小, 在高正向偏置下, 空穴也参与导电, 致使电导迅速增大. 对于反向电流, 并未表现出明显的截止, 应该这是由于 ZnO 和 Si 失配严重, 难以形成

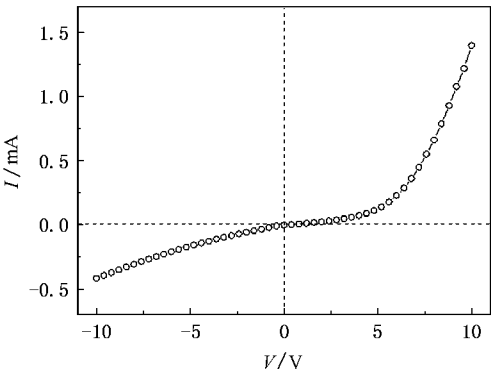
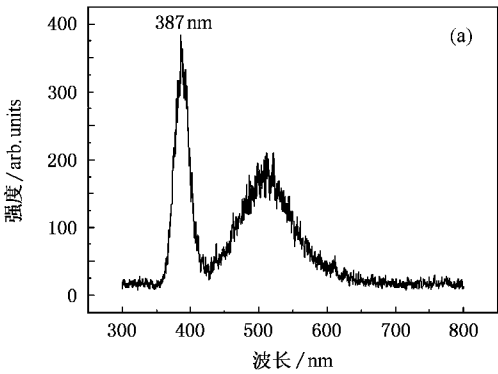


图3 ZnO 纳米线发光二极管的典型  $I$ - $V$  特性曲线

理想 p-n 结之故。  
大部分样品在10—20V的正向偏置电压下可



发出稳定荧光.其可见光部分在暗室中肉眼可见.图4(a)为其典型的电致荧光光谱,可明显分为两部分:中心在387 nm的近紫外光峰和中心约530 nm的绿光带.相比与ZnO纳米线的光致荧光谱(图4(b)),其紫外光峰部分位置一致,可以认定是ZnO纳米线内的近带边激子复合辐射.绿光部分在光致荧光谱中并不明显,应归因于ZnO内O 缺位能级造成的辐射跃迁.由此可以断定,我们获得的电致荧光完全是由ZnO纳米线所贡献.电致荧光强度随偏置电流同时增大,可以想象在更高的电压下能得到较强的荧光.但是我们的器件在稍高电压下很容易损毁.考虑到ZnO禁带宽度远远大于Si禁带宽度,ZnO/Si异质结电子空穴对复合易在Si侧完成,不利于ZnO发光,未来的研究应采用更高效的材料结构.

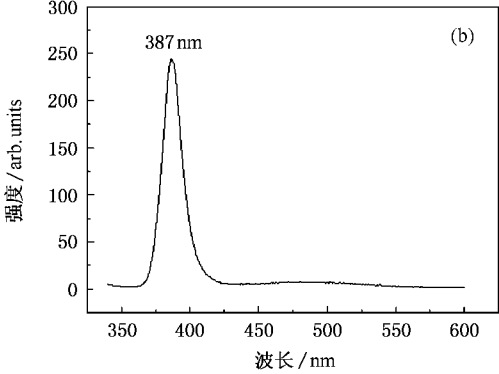


图4 (a) ZnO 纳米线发光二极管电致荧光谱 (b) ZnO 纳米线的光致荧光谱

4. 结 论

利用水热法生长的 ZnO 纳米线准阵列成功构建了 n-ZnO 纳米线/p-Si 异质结发光二极管.两种不

同电极结构的器件体现出类似的  $I$ - $V$  特性曲线.其室温下的电致荧光包含一定强度的明显的 ZnO 激子复合峰,波长为387 nm,同时包含有相对较弱的波长在530 nm左右的 ZnO 缺陷能级辐射.

[ 1 ]    Pearton S J , Norton D P , Ip K , Heo Y W , Steiner T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293

[ 2 ]    Özgür Ü , Alivov Y I , Liu C , Teke A , Reshchikov M A , Doğan S , Avrutin V , Cho S J , Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301

[ 3 ]    Kong Y C , Yu D P , Zhang B , Fang W , Feng S Q 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 407

[ 4 ]    Yang P D , Yan H Q , Mao S , Russo R , Johnson J , Saykally R , Morris N , Pham J , He R , Choi H J 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 323

[ 5 ]    Liu C H , Zapfen J A , Yao Y , Meng X M , Lee C S , Fan S S , Lifshitz Y , Lee S T 2003 *Adv. Mater.* **15** 838

[ 6 ]    Greene L E , Law M , Tan D H , Montano M , Goldberger J , Somorjai G , Yang P D 2005 *Nano Lett.* **5** 1231

[ 7 ]    Zhang L L , Guo C X , Chen J G , Hu J T 2005 *Chin. Phys.* **14** 586

[ 8 ]    Huang M H , Mao S , Feick H , Yan H Q , Wu Y Y , Kind H , Weber E , Russo R , Yang P D 2001 *Science* **292** 1897

[ 9 ]    Choy J H , Jang E S , Won J H , Chung J H , Jang D J , Kim Y W 2003 *Adv. Mater.* **15** 1911

[ 10 ]    Park W I , Yi G C 2004 *Adv. Mater.* **16** 87

[ 11 ]    Könenkamp R , Word R C , Schlegel C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6004

- [ 12 ] Könenkamp R , Word R C , Godinez M 2005 *Nano Lett.* **5** 2005 *Chem. B* **105** 3350
- [ 13 ] Chang C Y , Tsao F C , Pan C J , Chi G C , Wang H T , Chen J J , Ren F , Norton P , Pearton S J , Chen K H , Chen L C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 173503 [ 16 ] Vayssieres L 2003 *Adv. Mater.* **15** 464
- [ 14 ] Cui J B , Daghlia C P , Gibson U J , Püschel R , Geithner P , Ley L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 044315 [ 17 ] Ni S L , Chang Y Q , Long Y , Ye R C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5409 ( in Chinese ) [ 倪赛力、常永勤、龙毅、叶荣昌 2006 物理学报 **55** 5409 ]
- [ 15 ] Vayssieres L , Keis K , Lindquist S E , Hagfeldt A 2001 *J. Phys.* [ 18 ] Ye J D , Gu S L , Zhu M S , Liu W , Liu S M , Zhang R , Shi Y , Zheng Y D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 182112

## Ultraviolet light emitting diode based on ZnO nanowires<sup>\*</sup>

Sun Hui Zhang Qi-Feng Wu Jin-Lei<sup>†</sup>

( Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China )

( Received 9 November 2006 ; revised manuscript received 19 December 2006 )

### Abstract

The ultraviolet light emitting diode based on n-ZnO-nanowire/p-Si heterojunction was fabricated. Quasi-arrays of ZnO nanowires were grown on p-Si substrates using a simple low-temperature hydrothermal method that would be easily extended to mass production. As-grown ZnO nanowires showed good crystallinity , a preferable *c* axial orientation , and strong ultraviolet emission under optical excitation. Different kinds of cathodes were made to form the electrical contact. The *I-V* characteristics were diode-like. Under forward bias , the heterojunction diode emitted strong ultraviolet light at 387 nm and weaker green light.

**Keywords :** ZnO nanowires , heterojunction , electroluminescence , hydrothermal method

**PACC :** 7280E , 7340L , 7860F , 8115L

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2001CB610503 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60471007 , 60471008 , 90406024 , 50672002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : jlwu@pku.edu.cn