

ZnO 纳米线二极管发光器件制备及特性研究*

王艳新 张琦锋† 孙 晖 常艳玲 吴锦雷

(纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京大学信息科学技术学院, 北京 100871)

(2007 年 2 月 23 日收到, 2007 年 3 月 28 日收到修改稿)

运用液相法生长成 ZnO 纳米线薄膜, 并利用肖特基型异质结的发光原理, 构造成功肖特基型 ZnO 纳米线二极管发光器件. 在大于 6V 直流电压驱动下, 观察到近紫外波段 392 nm 处和可见光波段 525 nm 的发射谱带. 从单向导电特性及 ZnO 纳米线材料的能带结构等方面探讨了该种器件的电致发光机理.

关键词: ZnO 纳米线, 肖特基二极管, 电致发光

PACC: 7280E, 7860F

1. 引 言

ZnO 具有较大的禁带宽度(3.37 eV)和较大的激子束缚能(60 meV), 是一种优良的紫外发光材料. 但受到体内很强的自补偿效应^[1-3]及单晶材料生长工艺的制约, ZnO 薄膜的室温电致发光研究长期以来进展较为缓慢^[4-6]. ZnO 纳米结构在制备方法上呈现出多样性和易控性^[7-10], 尤其是 ZnO 纳米线具有完善的单晶结构和六角柱形几何形貌, 被认为有望用作制造新型短波长半导体纳米激光器^[11-13].

人们已经对 ZnO 纳米线的光致发光现象进行了较为深入的研究. Liu 等^[11]报道了 ZnO 纳米线在室温下用波长为 355 nm 的光激发的情况下的紫外发光行为, Huang 等^[12]发现 ZnO 纳米线阵列在 Nd:YAG 激光器(266 nm, 3 ns)的四次谐波抽运下在 385 nm 处的紫外激光发射行为. 为了实现 ZnO 纳米线在发光器件领域的应用, 已有文献报道通过 p-n 结发光原理, 分别利用 p 型 Si 衬底^[14, 15]和 p 型 GaN 衬底^[16]与 n 型 ZnO 之间形成 p-n 结, 研究了 ZnO 纳米线在电场或电流驱动下的发光特性, 但都未能观察到明显的紫外发射峰. 本文设计并制备了一种实现 ZnO 纳米线电致发光的新结构——利用 Au 电极与 ZnO 纳米线接触形成肖特基势垒, 在直流电压驱动下电子从 ZnO 纳米线的导带向价带跃迁并与空穴复合辐射发光, 从而构造成功一种基于 ZnO 纳

米的肖特基型二极管发光器件, 并在室温环境下观察到 ZnO 半导体位于近紫外波段 392 nm 处较强的本征光发射.

2. 实 验

2.1. 材料生长

采用 Vayssieres^[17]提出的液相方法生长 ZnO 纳米线. 将用丙酮、乙醇、去离子水依次超声清洗过的 p 型 Si 衬底浸泡于某摩尔浓度(0.05 mol)的硝酸锌($Zn(NO_3)_2$)和六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)混合溶液中, 90℃水浴, 反应 8—10 h, 然后将衬底从反应液中取出, 用去离子水洗净去表面附着物, 吹干, 得到一层乳白色薄膜状产物. 扫描电子显微镜、X 射线衍射、电子能量散射谱分析结果表明该产物为单晶 ZnO 纳米线, 图 1 所示为其典型的 SEM 形貌像, 单根纳米线平均直径为 70 nm, 长度达 2 μ m, 且呈现出规则的六角柱形几何结构.

2.2. 器件的制备

将生长在 p-Si 衬底上的 ZnO 纳米线样品在纯氧中 900℃环境下退火 90 min, 然后依次以 500 和 1500 r/min 的转速在 ZnO 纳米线薄膜上旋涂光刻胶, 以填充 ZnO 纳米线之间的空隙, 严格控制胶的粘度及甩胶的转速, 以使光刻胶涂层的厚度与纳米线的

* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(批准号: 2001CB610503)、国家自然科学基金(批准号: 60471007, 50672002)和北京市自然科学基金(批准号: 4042017)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: qfzhang@pku.edu.cn

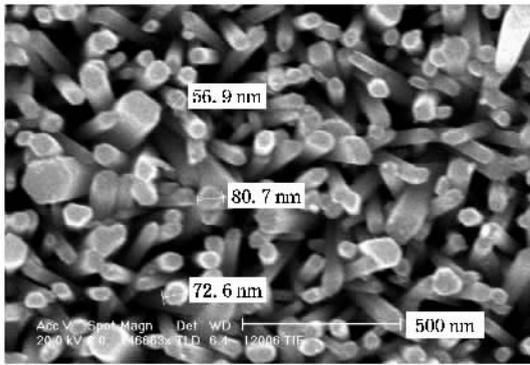


图 1 ZnO 纳米线的 SEM 像

高度相当,进而在经过 120°C 的坚膜后,在压强小于 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空条件下,在光刻胶与纳米线的复合膜上蒸镀一层半透明的 Au 薄膜作为上电极,所构造的直流驱动的肖特基型 ZnO 纳米线二极管发光器件的结构如图 2 所示。

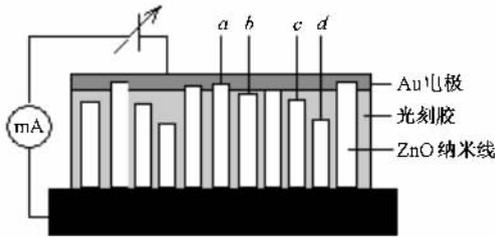


图 2 肖特基型 ZnO 纳米线发光二极管结构

3. 分析和讨论

液相法生长的定向 ZnO 纳米线长度分布为 $2 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 。因纳米线高度存在差异,器件组装过程中,当旋涂上光刻胶之后,将会出现四种可能的情况:第一种是 ZnO 纳米线很长,光刻胶未能覆盖其顶部,只起到填充纳米线间隙的作用,Au 电极与 ZnO 纳米线端部直接接触,形成肖特基势垒结构,如图 2 中 *a* 所示。第二种是 ZnO 纳米线略短,光刻胶能够将其覆盖,但 ZnO 纳米线端部与 Au 电极间所形成的绝缘层极薄,电子可以自由地隧穿该势垒,Au 电极与 ZnO 纳米线之间形成肖特基接触,如图 2 中 *b* 所示;第三种与第二种情况类似,但是与之相比,夹在 Au 电极和 ZnO 纳米线顶端的绝缘层稍厚一些,电子只能以一个较小的概率隧穿光刻胶形成的势垒,Au 电极附近 ZnO 纳米线的表面不能形成耗尽层,未能形成肖特基接触,如图 2 中 *c* 所示,第四种是 ZnO 纳米

线较短,其与 Au 电极间存在一层较厚的光刻胶,电子无法隧穿光刻胶形成的较大的势垒,如图 2 中 *d* 所示。其中,前两种情况下 ZnO 纳米线可以和 Au 电极形成有效的金属-半导体(M-S)肖特基势垒和金属-绝缘体-半导体(M-I-S)肖特基势垒结构,对于发光而言,是该器件的有效部分;后两种情况下,Au 电极与 ZnO 纳米线之间不能形成有效的肖特基势垒接触,为无效结构。

对图 2 所示结构的样品进行电学特性测量,当施加以正向偏压,即 Au 电极接正,Si 衬底接负时,其 $I-V$ 特性曲线如图 3 所示,可以看到,该结构在电学上具有单向导通特性,解释如下。

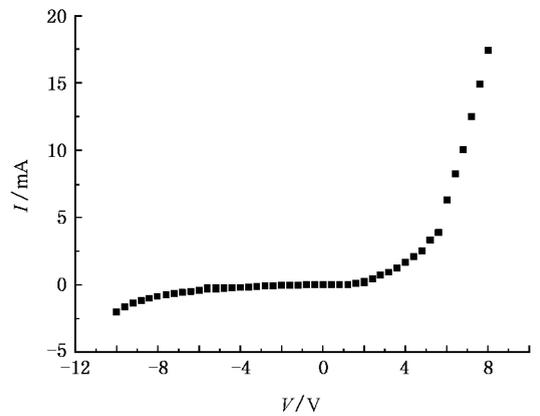
图 3 ZnO 纳米线二极管的 $I-V$ 特性曲线

图 2 所示结构可以分解为两个异质结的串联:一个是 p-Si 与 n-ZnO 纳米线形成的 p-n 结,另一个是 Au 电极与 ZnO 纳米线接触形成的肖特基结。无外加电场条件下,肖特基结的能带结构如图 4(a)所示,由于 Au 的功函数大于 ZnO 的功函数,二者接触时 ZnO 纳米线内的电子流向 Au 电极一侧,费米能级 E_f^s 下降,最终 Au 的费米能级 E_f^m 与 ZnO 纳米线的费米能级 E_f^s 平衡达到同一水平线上,Au 电极与 ZnO 纳米线之间建立起肖特基势垒,载流子在扩散作用和内建电场的作用下达到动态平衡分布。

当给肖特基结施加大小为 V_a 的正向偏压时, E_f^m 与 E_f^s 不再保持一致,如图 4(b)所示, $E_f^s > E_f^m$,ZnO 一侧的能带上移,肖特基势垒降低,ZnO 导带中的大量电子越过势垒进入 Au 电极,形成较大电流,肖特基结导通。而当给肖特基势垒施加反向偏压时, $E_f^s > E_f^m$,ZnO 一侧能带下移,肖特基势垒升高,ZnO 导带电子向 Au 的扩散受阻,因而肖特基结处于反向截止状态。

实验中 ,当 Au 电极接正 ,Si 衬底接负时 ,分压使 p-n 结工作在反向击穿区 ,其等效电阻迅速减小 ,大部分电压转而降落在肖特基势垒上 ,肖特基结处于正向导通状态 ,器件开启 ;相反 ,当 Au 电极接负、Si 衬底接正时 ,肖特基结反偏 ,p-n 结正偏 ,肖特基势垒由于高阻而获得大部分分压 ,p-n 结上的较小

电压不足以使其导通 ,故器件处于截止状态 .反向偏置下漏电流的原因之一是电子对肖特基势垒的隧穿 ,原因之二是电子隧穿图 2 中所示具有 c 种形貌的 ZnO 纳米线与 Au 电极之间的绝缘层而形成隧穿电流 .

基于以上分析 ,可以知道我们所组装的结构确

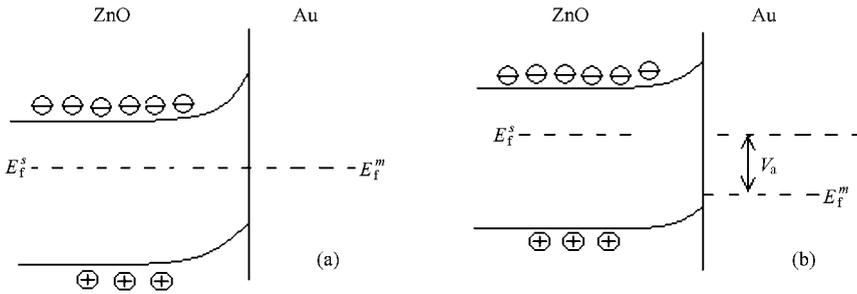


图 4 Au/ZnO 肖特基结能带结构 (a) 无外加电压情况 (b) 正向偏压 V_a 作用下

实可以实现对电流的单向导通 ,在一定范围内具有整流作用 .在肖特基结正向偏置的时候 ,流经器件的电流较大 ,结区电子从导带跃迁到价带的可能性增大 ,并与空穴复合实现光发射 .实验结果表明 ,在大于 6 V 直流电压驱动下 ,肉眼可以明显观察到 ZnO 纳米线薄膜的发光 .图 5 所示为该结构样品在 8 V 正向偏压驱动下的发光光谱 .

出现电子-空穴对 .肖特基势垒降低 ,一方面使得导带电子越过势垒形成电流 ,另一方面 ,由于外加电场破坏了热平衡态的电子的分布 ,一部分导带的电子就会向价带跃迁 ,与价带的空穴复合 ,释放出光子 ,其波长为 392nm ,对应于带隙宽度 3.16 eV .另外 ,由于 ZnO 在水溶液生长的过程中出现的氧空位 ,会导致禁带中的某些位置存在缺陷能级 ,如图 6 所示 .当处于非平衡态时 ,缺陷能级上的电子就会跃迁到价带和价带里面的空穴复合发光 ,相应的波长为 525 nm ,这就是所观察到位于可见光区、肉眼可直接观察到的绿光 .该实验结果同时也表明 ZnO 纳米线中的缺陷能级位于禁带中离价带顶 2.36 eV 的位置 .由于电子在缺陷能级存在的概率更大 ,其跃迁复合的比例也就更大 ,因此 525 nm 处的光发射强度高于 392 nm 处的光发射强度 .

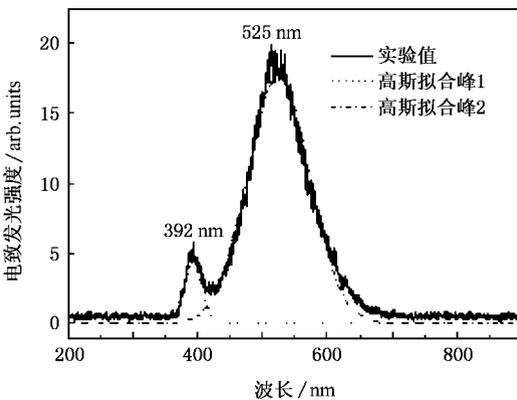


图 5 ZnO 纳米线的电致发光谱

可以看到 ,ZnO 纳米线的 EL 谱有两个发射峰 ,其中心波长分别位于 392 和 525 nm 处 .ZnO 纳米线的发光机理可以解释为 :当 Au 电极接正电位、Si 衬底接负电位时 ,分压主要落在肖特基势垒上 ,当这个分压大到可以把 Au 的费米能级 E_f^m 下拉到 ZnO 纳米线的价带顶以下时 ,ZnO 纳米线就可以从价带向 Au 电极发射电子 ,于是在价带里面形成空穴 ,结区

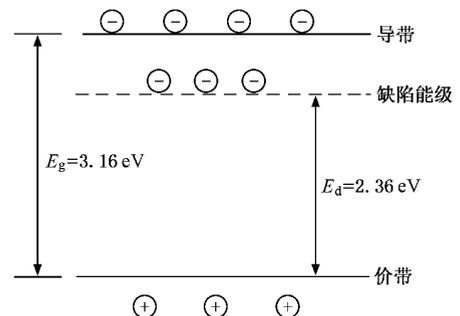


图 6 缺陷能级图 E_g 为 ZnO 的本征带隙宽度 , E_d 为缺陷能级到价带顶的宽度

4. 结 论

采用液相法制备出高密度、取向较为一致的 ZnO 纳米线阵列,在此基础上成功构造一种基于 ZnO 纳米线的肖特基型发光器件. ZnO 纳米线电致

发光谱有两个发射谱带,其中心波长分别位于紫外波段 392 nm 和可见光区 525 nm 处. 392 nm 处的发光是由于电子从 ZnO 导带底向价带顶跃迁,进而与空穴复合的结果,而 525 nm 处的绿色发射带则是由于氧空位在禁带中形成缺陷能级,电子从缺陷能级向价带跃迁并与空穴复合的结果.

- [1] Tuzemen S , Xiong G , Wilkinson J , Mischuck B , Ucer K B , Williams R T 2001 *Physica B : Condens . Matter* **308** 1197
- [2] Oba F , Nishitani S R , Isotani S , Adachi H , Tanaka I 2001 *J . Appl . Phys.* **90** 824
- [3] Fu Z X , Lin B X 2004 *Chin . J . Lumin.* **25** 11 (in Chinese) [傅竹西、林碧霞 2004 发光学报 **25** 11]
- [4] Konenkamp R , Word R C , Schlegel C 2004 *Appl . Phys . Lett.* **85** 6004
- [5] Qin Q , Guo L W , Zhou Z T , Chen H , Du X L , Mei Z X , Jia J F , Xue Q K , Zhou J M 2005 *Chin . Phys . Lett.* **22** 2298
- [6] Konenkamp R , Word R C , Godinez M 2005 *Nano Lett.* **5** 2005
- [7] Zhang L L , Guo C X , Chen J G , Hu J T 2005 *Chin . Phys .* **14** 586
- [8] Zhou X , Wang S Q , Lian G J , Xiong G C 2006 *Chin . Phys .* **15** 199
- [9] Yao Z G , Zhang X Q , Shang H K , Teng X Y , Wang Y S , Huang S H 2005 *Chin . Phys .* **14** 1205
- [10] Fang Z B , Tan Y S , Liu X Q , Yang Y H , Wang Y Y 2004 *Chin . Phys .* **13** 1330
- [11] 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
- [12] 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
- [13] Djuricic A B , Kwok W M , Leung Y H , Phillips D L , Chan W K 2005 *J . Phys . Chem . B* **109** 19228
- [14] Park W I , Yi G C 2004 *Adv . Mater.* **16** 87
- [15] Jeong I S , Kim J H , Im S 2003 *Appl . Phys . Lett.* **83** 2946
- [16] Alivov Y I , Van Nostrand J E , Look D C , Chukichev M V , Ataev B M 2003 *Appl . Phys . Lett.* **83** 2943
- [17] Vayssieres L 2003 *Adv . Mater.* **15** 464

Fabrication of ZnO nanowire-based diodes and their light-emitting properties^{*}

Wang Yan-Xin Zhang Qi-Feng[†] Sun Hui Chang Yan-Ling Wu Jin-Lei

(Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices , School of Electronics Engineering and Computer Science , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 23 February 2007 ; revised manuscript received 28 March 2007)

Abstract

A Schottky type light-emitting diode of ZnO nanowire was fabricated based on the principle of luminescence of Schottky barrier heterojunction. Driven by a voltage of above 6 V , an EL spectrum was obtained. The spectrum consisted of two peaks : one is centered at a wavelength of the ultraviolet 392 nm , and the other at the visible 525 nm. The mechanism of electroluminescence of this device was analyzed according to the rectifying I - V curve and the energy band structure.

Keywords : ZnO nanowire , Schottky type diode , electroluminescence

PACC : 7280E , 7860F

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2001CB610503) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60471007 , 50672002) and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 4042017).

[†] Corresponding author. E-mail : qfzhang@pku.edu.cn