

CVD 法制备 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结发光二极管及其性能研究*

冯秋菊[†] 蒋俊岩 唐凯 吕佳音 刘洋 李荣 郭慧颖 徐坤 宋哲 李梦轲

(辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

(2012 年 10 月 11 日收到; 2012 年 10 月 30 日收到修改稿)

利用简单的化学气相沉积方法, 首先在 n-Si 衬底上生长 Sb 掺杂 p-ZnO 薄膜, 并在此基础上制作了 p-ZnO/n-Si 异质结发光二极管. 对制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜在 800 °C 下进行了热退火处理, 发现退火后样品的晶体质量和表面形貌都得到明显提高, 并且薄膜呈现的电导类型为 p 型, 载流子浓度为 $9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 此外, 该器件还表现出良好的整流特性, 正向开启电压为 4.0 V, 反向击穿电压为 9.5 V. 在正向 45 mA 的注入电流条件下, 器件实现了室温下的电致发光. 这说明较高质量的 ZnO 薄膜也可以通过简单的化学气相沉积方法来实现, 这为 ZnO 基光电器件的材料制备提供了一种简单可行的方法.

关键词: CVD, p-ZnO, 异质结, 电致发光

PACS: 78.55.Et, 81.15.Gh, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.057802

1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能相对较高, 达 60 meV, 使 ZnO 材料成为下一代短波长光电器件的理想候选材料之一, 尤其是在蓝紫光发光二极管 (LEDs) 和激光器 (LDs) 等领域有着较好的应用前景和研发价值^[1,2]. 要实现 ZnO 在光电器件方面的应用, 高质量的 n 型和 p 型 ZnO 薄膜材料的是不可缺少的. ZnO 是一种非故意掺杂的 n 型材料, ZnO 对受主掺杂会产生很强的自补偿效应和受主杂质有限的固溶度或较深的受主能级, 使得制备出高质量的 p 型 ZnO 薄膜非常的困难, 极大的限制了 ZnO 基光电器件的开发应用^[3]. 但经过多年来人们对于 p 型 ZnO 薄膜掺杂的深入研究, p 型 ZnO 薄膜的研究已经取得了一些初步进展^[4-6]. 此外, 目前制备 ZnO 薄膜的方法有多种, 主要有金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[7]、分子束外延 (MBE)^[8]、脉

冲激光沉积 (PLD)^[9] 和磁控溅射^[10] 等方法, 然而据我们所知采用简单的化学气相沉积 (CVD) 方法制备 ZnO 薄膜的研究却非常少. 本文我们通过简单的 CVD 方法制备出了高质量的 p-ZnO 薄膜, 继而制作了 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结发光器件, 并且该器件实现了室温下的电致发光.

2 实验

2.1 p 型 ZnO 薄膜的制备

采用简单的 CVD 设备, 在 n-Si (111) 衬底上制备 Sb 掺杂的 ZnO 薄膜, 实验所用低阻 n-Si (111) 的载流子浓度约为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率约为 $310 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 首先将 Si 片先后放入丙酮和酒精中超声清洗, 以去除表面的有机杂质, 再用稀释的氢氟酸溶液去除衬底表面的氧化层, 然后用去离子水冲洗, 并用 N_2 吹干, 迅速放入生长室. 本实验采用高纯 Zn 粉 (99.999%), Sb_2O_3 粉末 (99.999%) 和氧气分

* 国家自然科学基金 (批准号: 10804040, 11004020, 11004092)、辽宁省博士科研启动基金 (批准号: 20081081, 20101061)、大连市自然科学基金 (批准号: 2010J21DW020) 和中科院空间激光通信及检验技术重点实验室开放基金 (批准号: KJJG10-1) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: qjfeng@yahoo.com.cn

别作为源材料,将 Zn 粉和 Sb_2O_3 粉末充分混合后放入石英舟上,然后放入管式炉的中央.生长过程中用机械泵将生长室内的压力控制在 10 Pa 左右,高纯氩气作为载气,流量控制在 200 sccm,生长过程中氧气流量控制在 60 sccm;生长温度控制在 67 °C,生长 30 min.此外,我们对制备出来的样品在 800 °C 氧气氛下进行了退火处理以改善薄膜特性.

2.2 p-ZnO/n-Si 异质结的制备

为了制备 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结发光器件,我们采用低阻 Si (111) 作为衬底,用 CVD 法在衬底上生长一层 p 型 ZnO 薄膜. p-ZnO 薄膜利用 Au-Ni 材料作为上电极, n-Si 利用 Al 作为背电极,所构造的 ZnO 异质结发光器件的结构示意图如图 1 所示.

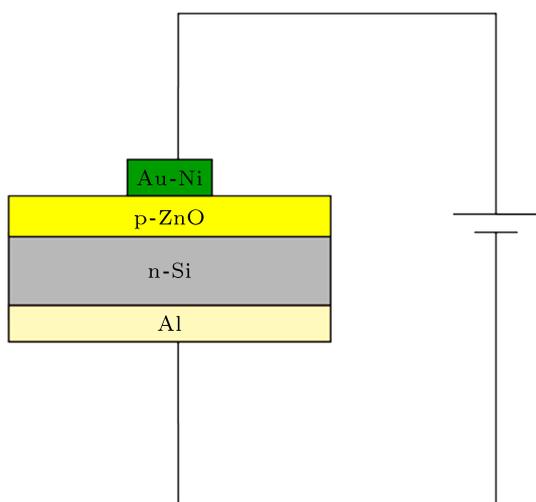


图 1 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结发光器件的结构示意图

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对样品的表面形貌进行了表征.样品的晶体结构采用 X 射

线衍射仪 (XRD) (Rigaku D/MAXSPSC MDG 2000, Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm) 来测定.样品的光致发光谱 (PL) 采用 He-Cd 激光器 (325 nm) 作为激发光源进行测量.采用 Accent HL5800 型 Hall 参数测试仪对制备出来的 ZnO 薄膜进行了电学性质的测试.此外,利用 DF4810 型晶体管特性图示仪及 KEITHLEY4200 电流-电压 (I - V) 特性测试系统测试器件的 I - V 特性.利用 Jobin Yvon HR320 型光谱仪来测试器件的电致发光光谱.

3 结果与讨论

图 2 是采用 CVD 方法制备 Sb 掺杂 ZnO 样品的表面形貌, (a) 图是未退火, (b) 图是退火后的表面照片,从图中可以清晰的看出样品的表面比较平滑,而且样品表面是由较大的块状单晶组成的膜状结构,单晶的尺寸,密度分布比较均匀,这说明采用简单的 CVD 方法可以制备出表面较好的薄膜结构.此外,发现退火后样品的晶块尺寸明显变大,并且晶界也变得不明显,这主要是由于在退火过程中高温使原子的热运动加剧,原子有足够的能量移动到晶格点上,从而降低了材料的表面能和内能,而内能和表面能的降低必然要求晶格重组和小晶粒的结合,因此退火促成了晶粒的长大^[11].通常利用 CVD 方法制备的 ZnO 多为纳米结构,而在我们的实验中,采用 Sb 掺杂后,样品为薄膜结构.我们认为这主要与样品的生长条件有关,除此之外还和 Sb 的表面活性剂性质有关, Sb 在 ZnO 的生长过程中除了会掺入薄膜中,还会促进晶粒的横向生长及合并,从而促进了薄膜结构的形成^[12].

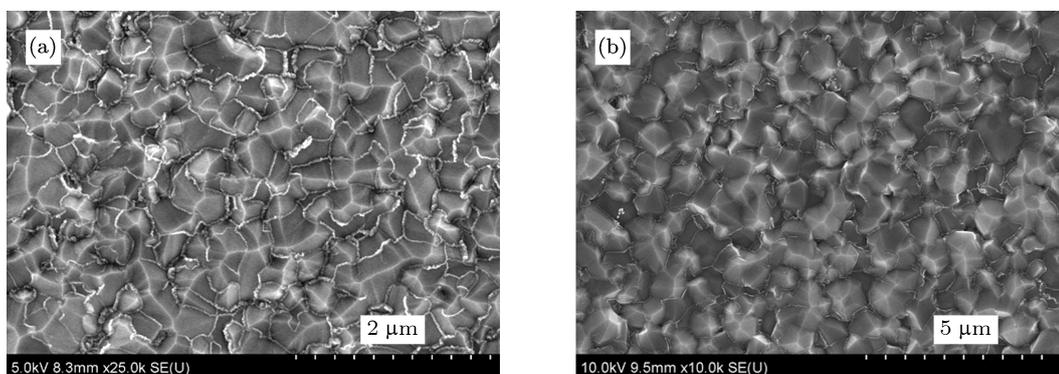


图 2 Sb 掺杂 ZnO 样品的表面形貌 (a) 未退火; (b) 退火

为了研究样品的晶体结构, 我们利用 XRD 分别对未退火 Sb 掺杂的薄膜和退火后的薄膜进行了晶体结构的分析, 如图 3 所示. 从图中可以观察到, 对于未退火的样品, XRD 谱中出现了 ZnO 六角纤锌矿结构 (002), (101), (102) 和 (103) 四个衍射峰. 而退火后的薄膜只出现了位于 34.52° 的 ZnO (002) 单一取向的衍射峰, 这表明退火后 ZnO 薄膜的晶体质量得到明显改善, 这是由于原子获得能量迁移到正常格点位置, 使薄膜中的缺陷减少, 应力得到释放, 从而使薄膜的晶体质量得到提高, 与前面 SEM 的结果是一致的.

采用 Hall 参数测试仪对同炉生长在半绝缘 Si 衬底和在相同退火温度的 Sb 掺杂 ZnO 样品进行了电学性质的测试, 测量结果如表 1 所示. 从表中可以发现, 对于未退火的样品, 由于样品呈现高阻, 所以相应的电学参数没有测出, 可能是由于晶界散射较强引起的. 而对于退火之后的样品由于晶粒合并,

晶界散射降低, 呈现的电导类型为 p 型, 载流子浓度为 $9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 这为 p-n 结发光器件提供了良好的空穴注入层.

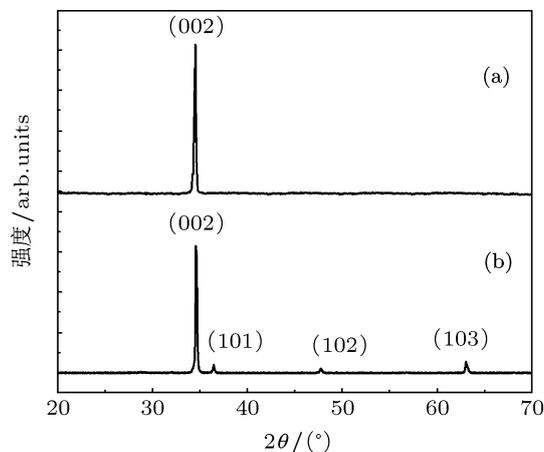


图 3 Sb 掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱 (a) 未退火; (b) 退火

表 1 p-ZnO 薄膜的电学性质

样品	导电类型	载流子浓度/cm ⁻³	霍尔迁移率/(cm ² /V·s)	电阻率 /Ω·cm
未退火	—	—	—	—
退火	p	9.56×10^{17}	1.16	5.64

低温 PL 谱是表征半导体材料中施主和受主杂质能级的一种常用测试方法, 图 4 为 11 K 下未掺杂 ZnO 和退火后 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的低温 PL 谱. 从图中可以看出对于未掺杂的 ZnO 薄膜 (见图 4(a)) 只能探测到位于 3.365 eV 处的一个发光峰, 这个发光峰是典型的中性施主束缚激子 (D⁰X) 发射峰 [13]. 而对于退火后的 Sb 掺杂 ZnO 样品 (见图 4(b)), D⁰X 发光峰消失, 同时出现了 3 个新的发光峰. 其中位于 3.356 eV 的发光峰, 一般被归结为中性受主束缚激子 (A⁰X) 的发光 [14], 3.312 eV 的发光峰, 一些研究者认为它是由导带自由电子向中性受主能级跃迁引起的 (FA), 而且 A⁰X 与 FA 之间的能量差为 44 meV, 这个实验结果与相关的理论报道相符合 [15,16]. 此外, 还发现了位于 3.234 eV 的发光峰, 它被归结为施主-受主对 (DAP) 的发光 [17], 发光谱中这些与 Sb 受主掺杂相关的发光峰的出现, 证明了 Sb 元素进入了 ZnO 晶格中.

图 5(a) 是异质结器件的电流-电压特性 (I-V) 曲线, 通过对器件 I-V 曲线图的分析, 可以看出 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结器件显示了良好的整流特性. 该器

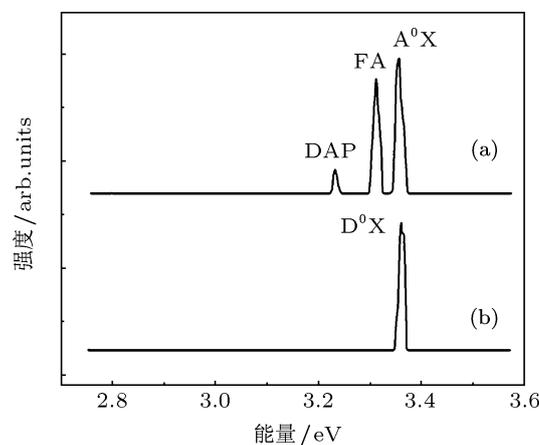


图 4 11 K 下样品的光致发光谱 (a) 未掺杂 ZnO 薄膜; (b) 退火后 Sb 掺杂 ZnO 薄膜

件的正向开启电压大约为 4.0 V, 反向击穿电压大约为 9.5 V. 此外, Al 和 n-Si 及 Au-Ni 电极和 p-ZnO 薄膜的电流-电压体现出较好的线性依赖关系 (见图 5(b)), 这表明 Al 和 n-Si 及 Au-Ni 电极和 p-ZnO 薄膜之间均呈现出欧姆接触特性. 这说明该器件表现出的良好电流电压特性应当来自于 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结之间形成的 p-n 结, 这一结果也证明

了,我们利用 CVD 方法成功制备出性能良好的 p 型 ZnO 薄膜.

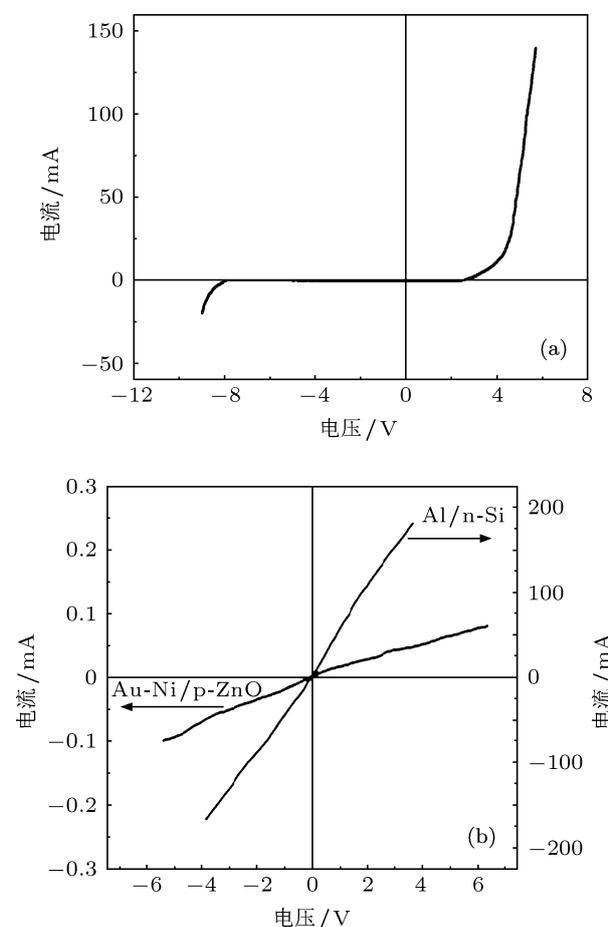


图5 (a) p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结器件 I - V 曲线; (b) Al 电极和 n-Si 及 Au-Ni 电极和 p-ZnO 薄膜之间的接触特性

该器件不但显示了良好的电流电压特性,同时也实现了室温下的紫外电致发光. 在正向偏压下,在暗室中用肉眼可以很清晰的观察到黄白光的发射,而在反向偏压下则没有观察到任何发光现象. 图 6 插图给出了正向注入电流为 45 mA 时异质结器件的电致发光照片. 同时采用 HR320 光谱仪,在室温条件下对 p-ZnO 薄膜/n-Si 异质结发光器件 EL 光谱进行了分析,测试结果如图 6 所示. 在图中出现了两个明显的发光峰,分别位于 2.45 eV 和

3.16 eV 附近. 我们认为电致发光谱中的 2.45 eV 可见发光应该是来自于薄膜中深能级 (DL) 复合产生的发光,如氧空位 (V_O)、锌填隙 (Zn_i) 等,而 3.16 eV 的紫外发光应该是由于 ZnO 的带边复合发光产生的^[18-20]. 同时器件的发光效率不高且集中在可见光区域说明电子和空穴在复合后很可能由于器件材料的缺陷较多,缺陷相关的复合较强且产生了强烈的自吸收^[21]. 另外,由于 Si 和 ZnO 的晶格失配比较大, Si 是立方结构,而 ZnO 是六方结构,由于应力的作用 Si 上制备的 ZnO 薄膜不可避免的要进入大量的缺陷,这些缺陷也导致了电子和空穴的辐射复合效率降低. 同时, Si 衬底对于 ZnO 的发光也有吸收作用,导致整体发光强度下降.

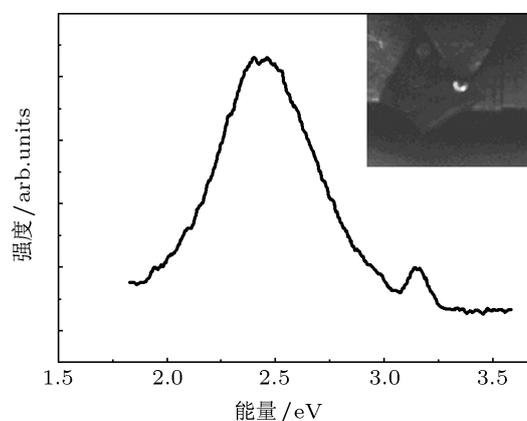


图6 室温下注入电流为 45 mA 时的发光器件的电致发光光谱,插图为正向注入电流为 45 mA 时器件的电致发光照片

4 结论

采用简单的 CVD 法,在低阻 n-Si 衬底上成功制备出 Sb 掺杂 ZnO 的异质结发光器件. 对 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的退火前后的表面形貌、晶体结构和电学性质进行了比较,发现退火后样品的表面形貌和晶体质量得到明显改善,样品导电类型为 p 型. 此外,该器件还表现出良好的整流特性,并实现了室温下的紫外电致发光,这表明 ZnO 薄膜的发光器件可以通过简单的 CVD 方法来实现.

[1] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383

[2] Liu H X, Zhou S M, Li S Z, Hang Y, Xu J, Gu S L, Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞,周圣明,李抒智,杭寅,徐军,顾书林,张荣 2006 物理学报 **55** 1398]

[3] Hu X Y, Tian H W, Song L J, Zhu P W, Qiao L 2012 *Acta Phys. Sin.*

61 047102 (in Chinese) [胡小颖,田宏伟,宋立军,朱品文,乔靓 2012 物理学报 **61** 047102]

[4] Kang H S, Kim G H, Kim D L, Chang H W, Ahn B D, Lee S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181103

[5] Ryu Y, Lee T S, Lubguban J A, White H W, Kim B J, Park Y S 2006

- Appl. Phys. Lett.* **88** 241108
- [6] Liang H W, Feng Q J, Sun J C, Zhao J Z, Bian J M, Hu L Z, Zhang H Q, Luo Y M, Du G T 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 025014
- [7] Zhao J Z, Liang H W, Sun J C, Bian J M, Feng Q J, Hu L Z, Zhang H Q, Liang X P, Luo Y M, Du G T 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 195110
- [8] Su S C, Lu Y M, Mei T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096801 (in Chinese) [宿世臣, 吕有明, 梅霆 2011 物理学报 **60** 096801]
- [9] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [10] Shantheyanda B P, Todi V O, Sundaram K B, Vijayakumar A, Oladeji I 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 051514
- [11] Gupta V, Mansingh A 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 1063
- [12] Zhao J Z, Liang H W, Sun J C, Feng Q J, Li S S, Bian J M, Hu L Z, Du G T, Ren J J, Liu Y L 2011 *Phys. Stat. Sol. (a)* **208** 825
- [13] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, Zhao D T, Liu J L, Beyermann W P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 152101
- [14] Feng Q J, Hu L Z, Liang H W, Feng Y, Wang J, Sun J C, Zhao J Z, Li M K, Dong L 2010 *Appl. Surf. Sci.* **257** 1084
- [15] Hwang D K, Kim H S, Lim J H, Oh J Y, Yang J H, Park S J, Kim K K, Look D C, Park Y S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 151917
- [16] Ahn C H, Kim Y Y, Kang S W, Cho H K 2007 *Phys. B* **401** 370
- [17] Ryu Y R, Lee T S, White H W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 87
- [18] Shan F K, Liu G X, Lee W J, Shin B C 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 053106
- [19] Li Y Y, Li Y X, Wu Y L, Sun W L 2007 *J. Luminescence* **126** 177
- [20] Tao P C, Feng Q J, Jiang J Y, Zhao H F, Xu R Z, Liu S, Li M K, Sun J C, Song Z 2012 *Chem. Phys. Lett.* **522** 92
- [21] Tsukazaki A, Kubota M, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani K, Ohno H, Chichibu S, Kawasaki M 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 643

p-ZnO thin film/n-Si heterojunction light-emitting diode fabricated by chemical vapor deposition and its characterization*

Feng Qiu-Ju[†] Jiang Jun-Yan Tang Kai Lü Jia-Yin Liu Yang Li Rong
Guo Hui-Ying Xu Kun Song Zhe Li Meng-Ke

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

(Received 11 October 2012; revised manuscript received 30 October 2012)

Abstract

The Sb-doped ZnO film/n-Si heterojunction is synthesized by simple chemical vapor deposition method. The quality of crystal and surface morphology of Sb-doped ZnO film are improved after annealing at 800 °C, which exhibits effective p-type conductivity with a hole concentration of $9.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The properties of the p-ZnO/n-Si heterojunction photoelectric device are investigated. The results show that this device has good rectifier characteristics with a positive open electric of 4.0 V, and a reverse breakdown voltage of 9.5 V. The electroluminescent is realized at room temperature under the condition of forward current 45 mA. These results also confirm that the high-quality ZnO film can be prepared by the simple chemical vapor deposition method, which opens the way for simple preparation of materials applied to ZnO based opto-electronic device.

Keywords: CVD, p-ZnO, heterojunction, electroluminescence

PACS: 78.55.Et, 81.15.Gh, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.057802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804040, 11004020, 11004092), the Doctoral Scientific Research Starting Foundation of Liaoning Province (Grant Nos. 20081081, 20101061), the Nature Science Foundation of Dalian City (Grant No. 2010J21DW020), and the Key Laboratory of Space Laser Communication and Testing Technology, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJJG10-1).

[†] Corresponding author. E-mail: qjfeng@yahoo.com.cn