

ZnO 纳米线双绝缘层结构电致发光器件 制备及特性研究^{*}

常艳玲 张琦锋[†] 孙 晖 吴锦雷

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

(2006 年 6 月 27 日收到; 2006 年 12 月 13 日收到修改稿)

在利用液相法生长 ZnO 纳米线薄膜的基础上, 构造成功基于 ZnO 纳米线双绝缘层结构的交流电致发光器件. 此器件呈现出良好的阻容特性, 在室温下以一定频率的交流电压驱动, 可观察到近紫外波段 387 nm 处和可见光波段 552 nm 处的发射谱带. 从阻容结构的导电特性及 ZnO 纳米线材料的能带结构等方面探讨了这种器件的电致发光机理及频率特性.

关键词: ZnO, 纳米线, 电致发光

PACC: 7280E, 7860F

1. 引 言

ZnO 半导体材料因其优越的光电特性可以用来制作各种光电子器件, 例如光波导器件^[1]、声光器件^[2]、表面声波传感器^[3]等. 特别是由于室温下 ZnO 半导体材料的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 因此它是一种理想的构造室温低阈值短波长发光器件^[4-10]的材料. 人们已经探索出多种 ZnO 纳米结构的制备方法, 并且通过多种表征手段发现 ZnO 纳米线不仅具有完善的单晶结构和六角柱形几何形貌, 而且 ZnO 取向附生膜和单晶 ZnO 纳米线均可以表现出良好的光电特性^[11-14], 因此 ZnO 纳米线十分有希望用来制造新型短波长半导体纳米激光器^[13, 15, 16].

目前, 人们已经较为深入地研究了 ZnO 纳米线的光致发光行为, 发现室温下利用光抽运 ZnO 纳米线会令 ZnO 纳米线有紫外激光发射行为^[13, 15]. 为了实现 ZnO 纳米线在发光器件领域中的应用, 人们展开了对 ZnO 薄膜及有关纳米结构室温电致发光特性的研究. 但由于 ZnO 半导体材料的 p 型掺杂问题始终没有得到很好的解决, 因此利用 ZnO 构成同质

p-n 结仍然存在较多困难. 于是人们尝试利用与 ZnO 具有相似的禁带宽度、纤锌矿晶体结构及较低的晶格失配度的 GaN 构成 n-ZnO/p-GaN 异质结^[17-19], 并研究了 ZnO 纳米线在电场或电流驱动下的发光特性. 但由于异质 p-n 结界面上会形成势垒, 降低载流子的注入效率, 因此发光效率并不高, 而且未能观察到明显的紫外发射峰.

本文探讨了一种利用液相法生长 ZnO 纳米线构成的双绝缘层型交流电致发光(EL)器件, 在室温环境下可以明显地观察到位于近紫外波段 387 nm 处较强的 ZnO 本征光发射.

2. 实 验

2.1. 材料生长

利用 Vayssieres 等^[20, 21]提出的液相法, 在已被氧化的硅片表面上生长 ZnO 纳米线. 首先将表面干净的硅片在纯氧中高温氧化 4 h, 使硅片表面形成一层厚度约为 120—150 nm 的 SiO₂ 绝缘层, 并用丙酮、乙醇、去离子水依次超声清洗干净作为衬底. 在 60 °C 水浴加热条件下, 将 65 mL 的 0.03 mol/L 的

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503) 国家自然科学基金(批准号: 60471007, 60471008, 90406024, 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

NaOH 乙醇溶液缓慢加入 125 mL 的 0.01 mol/L 的 $Zn(CH_3COO)_2$ 乙醇溶液中,利用磁搅拌至少 2 h,所得胶体即为 ZnO 晶核胶体^[22].将制好的晶核胶体以 500 r/min 的转速均匀旋涂于衬底上,并置于 150 °C 环境中退火约 30 min.然后将衬底浸泡于 0.05 mol/L 的硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2$) 与六亚甲基四胺 ($C_6H_{12}N_4$) 的混合溶液中,90 °C 水浴反应 6 h 后取出,用去离子水洗去表面附着物后,可以在衬底正面看到一层乳白色薄膜状产物^[23].最后在 80 °C 温度下退火 1.5 h.扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射以及电子能量色散谱分析表明,该产物为单晶 ZnO 纳米线.图 1 所示为 ZnO 纳米线典型的 SEM 形貌像,单根纳米线平均直径为 70 nm,长达 2 μm ,且呈现出规则的六角柱形几何结构.图 2 所示为 ZnO 纳米线典型的高分辨像,表明 ZnO 纳米线沿 [001] 晶向生长,面间距为 0.26 nm,内插图电子衍射图,衍射点阵进一步说明所得 ZnO 纳米线具有较为完善的单晶结构.

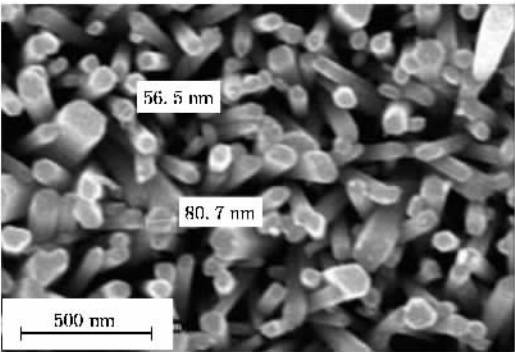


图 1 ZnO 纳米线的 SEM 像

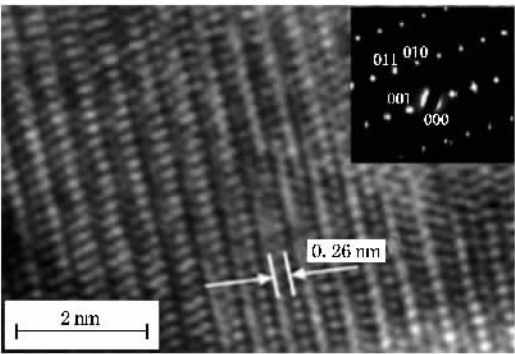


图 2 ZnO 纳米线的 TEM 像 内插图为选区电子衍射图

2.2. 器件的制备

依次以 500 和 1100 r/min 的转速在 ZnO 纳米线

表面旋涂 Al_2O_3 胶体,以充分填充 ZnO 纳米线之间的空隙,再放入 80 °C 烘箱中烘烤 60 min,除去 Al_2O_3 胶体中的水蒸气后,置于 450 °C 的烘箱中退火 3 h 即可得到 Al_2O_3 绝缘薄膜.图 3 为覆有 Al_2O_3 薄膜的 ZnO 纳米线 SEM 形貌像.由于 Al_2O_3 胶体黏度较低,不易与纳米线粘合,且一部分 ZnO 纳米线较长,所以尽管 Al_2O_3 薄膜能起到填充纳米线间隙的作用,却不能确保完全覆盖 ZnO 纳米线的顶部.为了构造完善的双绝缘层结构,我们在 Al_2O_3 薄膜表面旋涂聚乙烯醇 (PVA) 胶体,并经 60 °C 坚膜.最后在压强小于 5×10^{-3} Pa 的真空条件下,在 PVA 薄膜上蒸镀一层半透明的 Au 膜作为上电极.由此所构造的交流驱动的双绝缘层型 ZnO 纳米线 EL 器件的结构如图 4 所示.

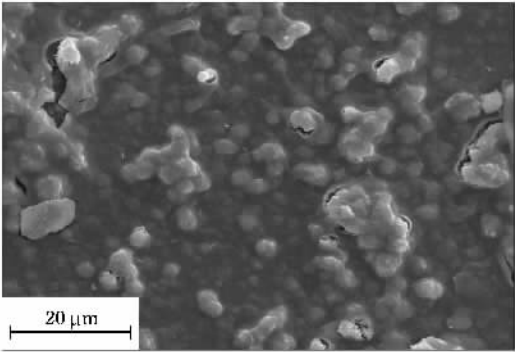


图 3 覆有绝缘层的 ZnO 纳米线 SEM 像

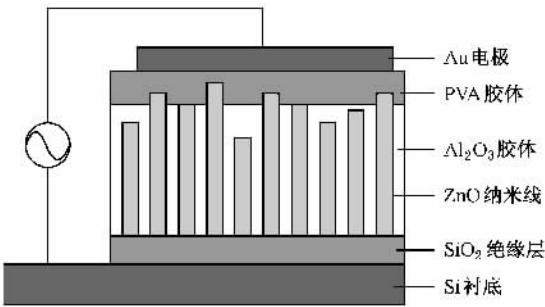


图 4 双绝缘层型 ZnO 纳米线交流 EL 器件结构示意图

3. 结果及讨论

对图 4 所示结构的样品进行电学特性测量,在 25 和 35 kHz 两种激励频率下的 $I-V$ 特性曲线如图 5 所示.从图 5 可以看出,此种双绝缘层型 ZnO 纳米线交流 EL 器件具有非线性的电学性质,在两种激

励频率下,电导都随激励电压的增大呈递增趋势. Fisher^[24]曾经提出场致发光电容器伏安特性分析表达式,

$$J \propto \epsilon^2 \exp(-b'/\epsilon), \quad (1)$$

式中 b' 为常数, ϵ 为电场强度. 从(1)式可知,当 ϵ 值较大时电流近似正比于电压的平方. 图 5 所给出的 I - V 特性曲线确实较好地符合上述关系. 这是由于场致发光的电容器一般可看作具有并联漏电阻的电容器,而且此电容器的性质还取决于激励电压以及器件以前所经历的状态,因此是一种非线性元件. 而漏电阻的产生与电容器中的自由载流子有关. 外来电子在电场作用下获得足够动能,通过连续的碰撞激发使自由电子倍增. 当激励电压增大,获得更大能量的电子就能激发出更高浓度的自由载流子,因此漏电阻随激励电压的增大而显著地减小. 而且在相同电压下激励频率越高,单位时间内电子碰撞激发产生载流子的次数就越多,载流子浓度也就越高,这不仅令电流更大,而且也会进一步加剧电导随激励电压的递增趋势. 纳米线中较高的载流子浓度有利于半导体材料在电场作用下产生碰撞离化发光现象.

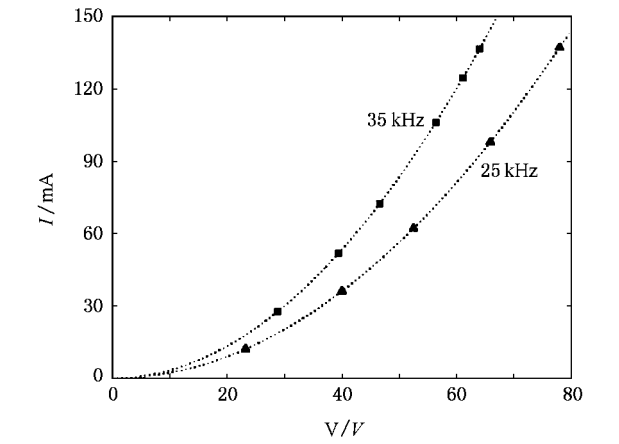


图5 双绝缘层型 ZnO 纳米线 EL 结构 I - V 曲线

对此阻容结构 EL 器件的测试结果表明,当输入激励频率为 25 kHz 时,在有效值大于 20 V 的交流电压驱动下,肉眼可以明显观察到 ZnO 纳米线薄膜的发光,并且 EL 强度随激励电压增大而超线性增长. 图 6 给出了激励频率为 25 kHz 时不同激励电压下该器件的场致发光谱. 从图 6 可以看出,器件的发光情况与激励电压的大小密切相关. 当激励电压很低时不能观察到明显的发光现象,而当激励电压有效值提高到 20 V 时,光谱中开始出现较宽的绿光发射波段,中心波长为 552 nm,对应于带隙宽度为

2.25 eV. 若继续提高激励电压有效值至 40 V,绿光发射强度则有明显的增强,而峰位却几乎没有偏移. 值得注意的是,当激励电压有效值升高到 30 V 以上时,在紫外波段开始出现光子发射,中心波长 387 nm,对应于带隙宽度为 3.20 eV,并且强度亦随激励电压的升高而逐渐增强,峰位也保持不动.

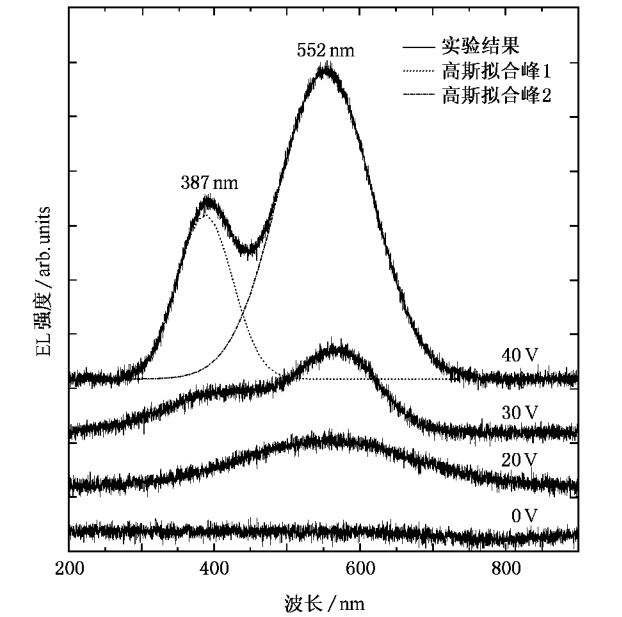


图6 双绝缘层结构 ZnO 纳米线器件的 EL 谱

液相法生长的 ZnO 纳米线中不可避免地存在有氧空位,这就会在禁带中产生缺陷能级. 当电子从导带底或缺陷能级向价带跃迁并与空穴复合时,能够以光子形式向外辐射能量. 图 7 所示为场致发光电容器晶体内的电子跃迁发光过程,其中 E_F 为费米能级. 如图 7(a)所示,在交流激励电压的一个周期内,随着正向激励电压增加,电场越来越集中于靠近阴极的晶体部分,并部分地进入绝缘层;当电场增长到足够大时,来自于邻近晶体的电子以及界面能级上的束缚电子就会穿过势垒进入晶体内部,并在高场区加速,获得足够动能后通过连续的碰撞激发使原有的电子-空穴对分离,电子从价带被激发到导带或缺陷能级上,电子和空穴分别向两极移动. 如图 7(b)所示,当正向激励电压减小,电子开始向阴极移动中和空间电荷,其中少量电子在靠近阴极的位置与空穴碰撞复合. 如图 7(c)所示,当进入电压的反向半周期时,在靠近上半周的阴极区域内,处于导带和杂质能级的电子开始向价带大规模跃迁复合,辐射的光子能量分别对应 ZnO 半导体的带隙宽度 (3.20 eV) 和缺陷能级与价带顶的能量差 (2.47 eV),

与此同时在晶粒的另一侧发生如上半周期所发生的电子-空穴对的碰撞激发. 在此后的周期内, 晶粒两端轮流地同时发生电子-空穴对的激发和复合, 在一个周期内可实现两次光子发射. 通常情况下由于电

子存在于缺陷能级上的概率很高, 并且碰撞激发时电子跃迁到杂质能级上所需的能量更小, 因此其跃迁复合的比例也就更大, 552 nm 处的光发射强度就会高于 387 nm 处的光发射强度.

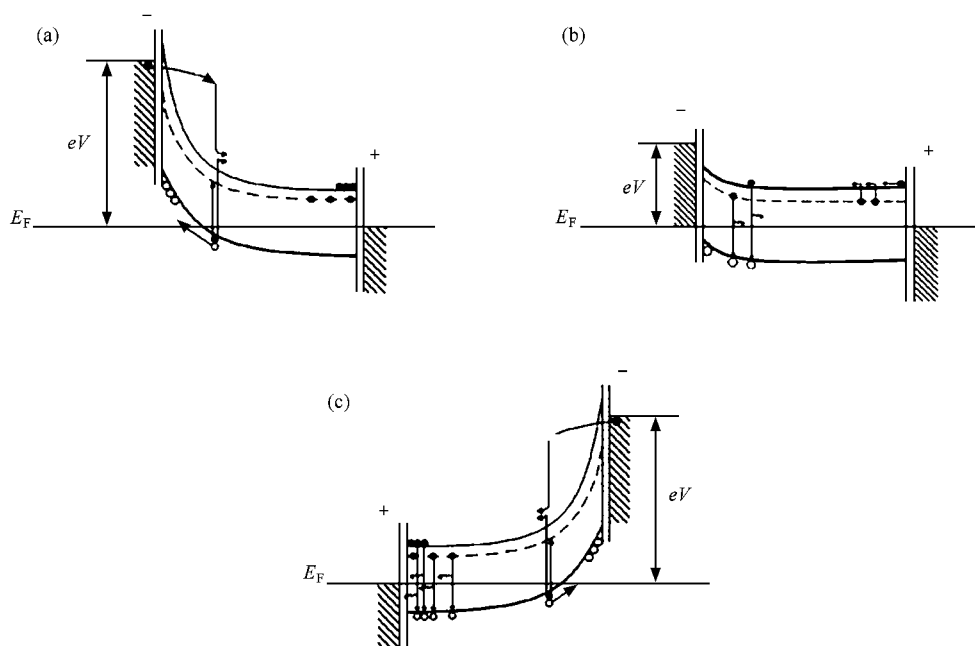


图7 双绝缘层型场致发光器件电子跃迁发光过程 (a)器件两端输入正向电压 (b)器件两端正向电压减小, (c)器件两端输入反向电压

图8给出的是在有效值为40 V的交流电压驱动下, 激励频率在10—35 kHz范围内的ZnO纳米线交流EL光谱随激励频率的变化情况. 图中除25 kHz激励频率下的发射光谱外, 其他激励频率下的发光光谱均被放大了1.6倍. 从图8可以看出, 在相同电压下, 存在某个最佳激励频率(25 kHz)使得器件的发光强度为最大, 紫外发射波段的发射峰也最为明显. 而且越接近于这个最佳激励频率, 器件的发光强度就越大. 低于此激励频率时发光强度随频率的升高而增强, 但发光光谱峰位并不随激励频率变化而移动. 这种EL强度随激励频率的变化特性是多种因素共同作用的结果.

当激励频率较低时, 单位时间内电子-空穴对的激发和复合次数会随着激励频率的升高而增加, 并且激励频率升高会造成电容性阻抗的减小, 从而加大晶粒上的分压, 因此发光强度应随着激励频率的升高而增强. 但在实际的电路中, 实用的交流电源会不可避免地引入电感, 从而与场致发光电容器形成共振回路, 当激励频率等于这个回路的共振频率时, 加到电容器两端上的有效电压为最大, 致

使亮度存在极大值. 从发光原理上看, 只有一定的空间电荷密度对场致发光是最有利的. 如果空间电荷密度过低, 电场不够集中, 场强不足以产生碰撞离化激发. 如果空间电荷密度过高, 内部电场都集中到电介质中, 实际落在晶粒上的电势差就不足以激发电子空穴分离. 只有在某些中等激励频率下, 空间电荷将接近于最有利的情况. 此外, 电子从为数不多的表面能级(电子源)进入强场区发生碰撞离化, 但随着这些能级上电子数的减少, 单位时间内进入电场区域的电子数也在减小, 同时离化速度也在减小. 由于大量的离化只产生在电子源没有耗尽时, 而不是在整个半周期过程中, 因此离化动作的次数取决于离化开始时存储在源中的电子数, 而不取决于半周期的时间, 所以发光强度将随着激励频率的增加而增加, 而在高频时电子来不及耗尽, 这就导致发光强度随激励频率的增长而降低, 甚至停止. 另外, 晶粒之间的电介质的介电常数也会随激励频率变化, 有可能影响电容器结构场致发光器件的发光特性. 因此, 发光特性随激励频率的变化是一系列内外因素相互竞争的复杂过程.

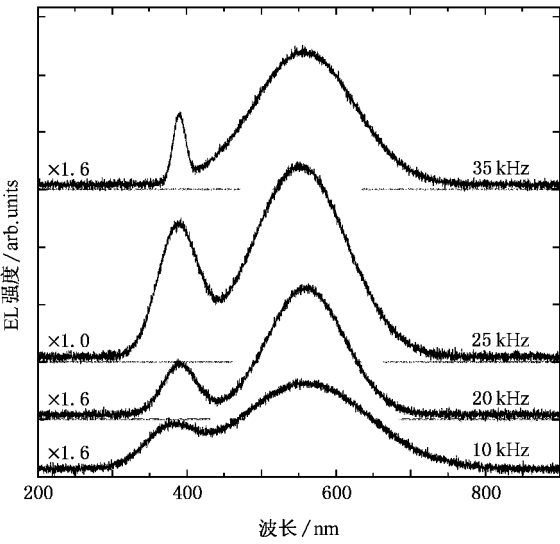


图 8 在有效电压值为 40 V 的交流电压驱动下,双绝缘层型 ZnO 纳米线发光器件的频率特性

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 纳米线薄膜的双绝缘层结构交流 EL 器件.室温下 ZnO 纳米线 EL 谱有两个发射谱带,分别位于紫外波段 387 nm 和可见光区 552 nm 波长处. 387 nm 处的发光是由于电子受激发从导带底跃迁到价带顶,进而与空穴复合的结果;而 552 nm 处的绿光发射带则是陷落在因氧空位而在禁带中形成的缺陷能级上的电子向价带跃迁并与空穴复合的结果.此器件在一定电压下存在特定激励频率使得发光强度达到最大,这是多种因素相互竞争的结果.

[1] Paradis E L , Shuskus A J 1976 *Thin Solid Films* **38** 131

[2] Chubachi N 1976 *Proc . IEEE* **64** 772

[3] Kadota M 1997 *Jpn . J . Appl . Phys . I* **36** 3076

[4] Wong E M , Secrsen P C 1999 *Appl . Phys . Lett .* **74** 2939

[5] Cao H , Zhao Y G , Ho S T *et al* 1999 *Phys . Rev . Lett .* **82** 2278

[6] Yao Z G , Zhang X Q , Shang H K *et al* 2005 *Chin . Phys .* **14** 1205

[7] Wang Z J , Wang Z J , Li S C *et al* 2004 *Chin . Phys .* **13** 750

[8] Tang Z K , Wong G K , Yu P *et al* 1998 *Appl . Phys . Lett .* **72** 3270

[9] Cao Q , Li X Y 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 1572 (in Chinese) [曹琦、李相银 2004 物理学报 **53** 1572]

[10] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]

[11] Zu P , Tang Z K , Wong G K L *et al* 1997 *Solid State Commun .* **103** 459

[12] Jung S W , Park W I , Cheong H D *et al* 2002 *Appl . Phys . Lett .* **80** 1924

[13] Huang M H , Mao S , Feick H *et al* 2001 *Science* **292** 1897

[14] Park W I , Jun Y H , Jung S W *et al* 2003 *Appl . Phys . Lett .* **82** 964

[15] Liu C H , Zapfen J A , Yao Y *et al* 2003 *Adv . Mater .* **15** 838

[16] Djurisic A B , Kwok W M , Leung Y H *et al* 2005 *J . Phys . Chem . B* **109** 19228

[17] Vispute R D , Talyansky V , Choopun S *et al* 1998 *Appl . Phys . Lett .* **73** 348

[18] Hong S K , Hanada T , Makino H *et al* 2001 *Appl . Phys . Lett .* **78** 3349

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

[20] Vayssieres L , Keis K , Lindquist S E *et al* 2001 *J . Phys . Chem . B* **105** 3350

[21] Vayssieres L 2003 *Adv . Mater .* **15** 464

[22] Pacholski C , Komowski A , Weller H 2002 *Angew . Chem . Int . Edit .* **41** 1188

[23] Greene L E , Law M , Goldberger J *et al* 2003 *Angew . Chem . Int . Edit .* **42** 3031

[24] Fisher A G 1963 *J . Electrochem . Soc .* **110** 733

Development and behavior study of a ZnO nanowire-based electroluminescence device with double insulating-layer structure^{*}

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

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

(Received 27 June 2006 ; revised manuscript received 13 December 2006)

Abstract

ZnO nanowire thin film was prepared by chemical solution method and a ZnO nanowire-based electroluminescence device has been successfully developed. The device was driven by the alternating current and presented a good *RC* behavior. Under the action of applied bias , light emission in the ultraviolet region with the wavelength of 387 nm and in the visible region with 552 nm has been observed. The mechanism of electroluminescence and its frequency dependence are discussed in this paper by analyzing the electric properties of the device and the structure of energy band of ZnO semiconductor.

Keywords : ZnO , nanowire , electroluminescence

PACC : 7280E , 7860F

^{*}Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610503) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60471007 , 60471008 , 90406024 , 50672002) and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. 4042017).

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