

文章编号: 1000-7032(2012)05-0514-05

MOCVD 法制备的 p-ZnO/n-SiC 异质结器件及其电致发光性能

史志锋¹, 伍 斌¹, 蔡旭浦¹, 张金香¹, 王 辉¹,
王 瑾¹, 夏晓川², 董 鑫^{1*}, 张宝林¹, 杜国同^{1,2}

(1. 集成光电子国家重点联合实验室 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;
2. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 采用光辅助金属有机化学汽相沉积 (PA-MOCVD) 法在 n-SiC(6H) 衬底上制备出 As 掺杂的 p 型 ZnO 薄膜, 并制备出相应的 p-ZnO: As/n-SiC 异质结器件。X 射线衍射 (XRD) 和光致发光 (PL) 测试表明, ZnO 薄膜具有较好的结构和光学特性。电流-电压 (I - V) 测试结果表明, 该型异质结器件具有良好的整流特性, 开启电压为 5.0 V, 反向击穿电压约为 -13 V。正向偏压下, 器件的电致发光 (EL) 谱表现出两个分别位于紫外和可见光区域的发光峰, 通过和 ZnO、SiC 的 PL 谱对照, 证实异质结器件的发光峰来源于 ZnO 侧的辐射复合。

关键词: As 掺杂; p-ZnO/n-SiC; 电致发光; 金属有机化学汽相沉积

中图分类号: O484.1; TN383 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123305.0514

Fabrication and Electroluminescent Properties of p-ZnO/n-SiC Heterojunction Device by MOCVD

SHI Zhi-feng¹, WU Bin¹, CAI Xu-pu¹, ZHANG Jin-xiang¹, WANG Hui¹,
WANG Jin¹, XIA Xiao-chuan², DONG Xin^{1*}, ZHANG Bao-lin¹, DU Guo-tong^{1,2}

(1. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

* Corresponding Author, E-mail: dongx@jlu.edu.cn

Abstract: As-doped p-ZnO films were grown by photo-assisted metal-organic chemical vapor deposition (PA-MOCVD) system on n-SiC(6H) substrate and the p-ZnO/n-SiC heterojunction device was fabricated. The structural and optical properties of the As-doped ZnO film have been studied by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements. A typical p-n junction rectification behavior was acquired with a turn-on voltage of 5.0 V and a reverse breakdown voltage of about -13 V. Under forward bias, two obvious emission peaks at ultraviolet (UV) and visible regions were detected. By comparing with the PL spectra of ZnO and SiC, the origin of the UV and visible emission peaks was confirmed from the radiative recombination of ZnO side.

Key words: As-doping; p-ZnO/n-SiC; EL; MOCVD

收稿日期: 2012-02-15; 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 国家“973”计划(2011CB302005); 国家自然科学基金(60976010, 61006006)资助项目

作者简介: 史志锋(1987-), 男, 河南商丘人, 主要从事 ZnO 薄膜材料生长及器件的研究。

E-mail: shi_zhi_feng@126.com, Tel: (0431)85168240-8441

1 引言

作为第三代半导体的核心基础材料, ZnO 已经成为继 GaN 之后半导体光电领域又一研究热点。室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 远高于室温热离化能 (26 meV), 在低阈值、高效率的短波长光电子器件领域有着极为广泛的应用前景^[1-4]。一般非故意掺杂的 ZnO 薄膜均呈 n 型导电类型, 这是由于 ZnO 本身存在较强的自补偿机制, 使其很难进行 p 型掺杂^[5-6]。尽管一些研究小组已尝试各种方法制备出 p 型 ZnO 薄膜, 但其较低的空穴浓度和迁移率严重限制了 ZnO 基同质结器件的发光效率^[7-10]。因此, 制备 ZnO 基异质结器件成为科研人员广泛关注的一个研究方向。在异质结器件的制备过程中, 衬底材料的选择是决定器件表现的一个关键。6H-SiC 由于和 ZnO 之间较低的晶格失配和热失配, 已成为人们制备 ZnO 基异质结器件的一个重要选择^[11-12], 人们希望从 ZnO/SiC 的结构中得到更高效率的紫外光发射。然而, 通过分析 n-ZnO/p-SiC 异质结结构的能带图可以发现, 电子具有相对于空穴更低的能垒, 因此电子更容易从 n-ZnO 侧注入到 p-SiC 侧, 由此降低了 ZnO 侧的注入载流子浓度, 引起器件的发光效率降低^[13-14]。为了解决这个问题, 人们提出了 p-ZnO/n-SiC 的异质结结构, 利用势垒对载流子的限制作用, 以期实现在 ZnO 侧高效的辐射复合。

本文采用 As 掺杂的方式制备出较高质量的 ZnO 材料, 并制作了相应的 p-ZnO/n-SiC 异质结器件, 室温下得到了器件在紫外和可见光区域的电致发光。通过和 PL 对照, 证实器件表现出的光发射来自于 ZnO 侧的辐射复合。

2 实验

以二乙基锌和氧气作为反应源, 高纯氩气作为载气, 采用 MOCVD 法制备 p-ZnO:As 薄膜。生长使用的衬底材料为商用的 n-SiC (6H)。首先, 通过射频磁控溅射方法在 SiC 衬底上溅射一层约 20 nm 的 GaAs 层, 采用的靶材为高纯度多晶 GaAs 靶。然后将含有 GaAs 层的 SiC 衬底置入反应室中外延生长一层约 500 nm 的 ZnO 薄膜, 生长温度为 460 °C。生长结束后, 在反应室中对 ZnO 进行 10 min 的退火处理, 退火温度为 500

°C。通过对 ZnO 材料的后退火处理可以得到更高的 As 掺杂效率。同时, 在相同的条件下, 我们对在蓝宝石衬底上得到的 ZnO:As 薄膜进行霍尔测试表征, 发现薄膜呈现 p 型导电类型, 载流子浓度为 $8.97 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 空穴迁移率为 $0.685 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。为了制备相应的发光器件, 我们采用传统的热蒸发技术在 ZnO 的表面沉积圆形 Au 电极, 在 SiC 衬底的背面制备 Ni 电极。值得注意的是, SiC 上 Ni 电极的制备是在 GaAs 和 ZnO 层沉积之前完成的, 通过对其在 950 °C、氮气环境下的高温退火, 实现了 Ni 电极和 SiC 之间良好的欧姆接触^[15]。异质结器件的结构示意图如图 1 所示。样品的各项测试都是在室温 (RT) 下进行的, 其中, 利用 Siemens D5005 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射线, 波长为 0.154 nm) 分析了 ZnO 薄膜的结晶质量, 样品的表面形貌和光学特性是通过 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 He-Cd 激光器 (325 nm, 30 mW) 获得的。采用 Keithley 2400 电流-电压特性分析仪对异质结器件的 I - V 曲线进行了表征。器件在不同注入电流下的 EL 谱通过光电倍增管测得。

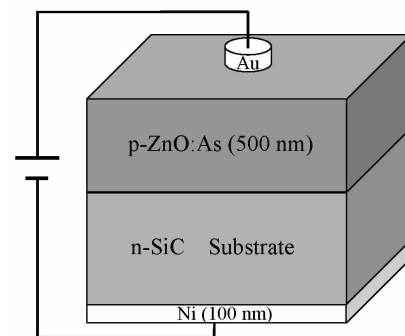


图 1 p-ZnO:As/n-SiC 异质结器件的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of p-ZnO:As/n-SiC heterojunction device

3 结果与讨论

3.1 ZnO 薄膜的结晶特性与形貌研究

图 2(a) 所示为 As 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 谱图。从图中可以看到, 样品只存在位于 34.44° 处的 (002) 面及位于 72.56° 附近的 (004) 面衍射峰, 没有出现由于掺杂而导致的其它衍射峰, 说明所制备的样品具有较好的 c 轴择优取向生长特性。此外, 图 2(b) 还给出了 SiC 衬底上制备的 ZnO:As 薄膜的表面形貌 SEM 照片。从图中可以看到,

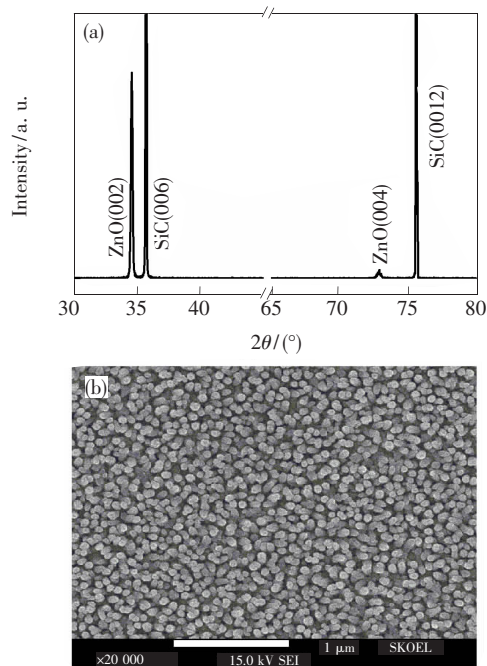


图2 (a) As 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱; (b) ZnO 薄膜表面形貌 SEM 照片。

Fig. 2 (a) XRD patterns of As-doped ZnO thin film; (b) the SEM image of ZnO layer.

ZnO 呈现出明显的柱状生长模式, 晶粒尺寸较为均匀, 其直径约为 80 nm, 为六角柱形状且均垂直于衬底表面生长, 具有较好的结晶取向。这和 XRD 测试结果是一致的。

3.2 异质结器件的 $I-V$ 特性曲线

异质结器件的 $I-V$ 特性曲线如图 3 所示, 其开启电压为 5.0 V, 反向击穿电压约为 -13 V, 具有明显的整流特性。此外, 我们还研究了 Au 电极与 ZnO、Ni 电极与 SiC 之间的接触特性。良好的线性关系表明金属电极和半导体之间的欧姆接触特性, 同时也表明异质结器件的整流特性来源

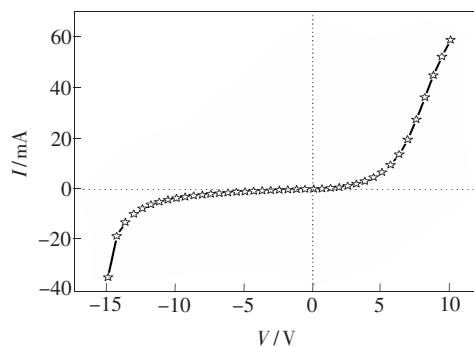


图3 p-ZnO/n-SiC 异质结器件的 $I-V$ 特性曲线

Fig. 3 $I-V$ characteristics of p-ZnO/n-SiC heterojunction device

于 p-ZnO/n-SiC 异质结。其中, 该器件较大的开启电压是由于 As 掺杂 ZnO 薄膜较低的载流子浓度所致^[16]。

3.3 样品的的光致发光

我们对 ZnO:As 薄膜和 SiC 衬底的 PL 谱进行了表征, 如图 4 所示。ZnO:As 的 PL 谱图主要由两个特征峰组成: 一个是位于 376 nm 附近的近带边(NBE)发射峰, 对应于 ZnO 中自由激子的辐射复合^[17]; 另一个是位于 495 nm 附近的可见光发射带, 对应于 ZnO 的深能级发射(DLE), 该发光峰主要是由于 As 掺杂在 ZnO 薄膜内部引起的缺陷所致^[18-19]。同时, 图中还给出了 SiC 衬底的 PL 谱, 光谱由一个较宽的可见发光带组成, 中心波长位于 557 nm 处。值得说明的是, 由于 SiC 材料的间接带隙特性, 其 PL 强度较弱, 图中给出的谱图是在放大 15 倍之后得到的。

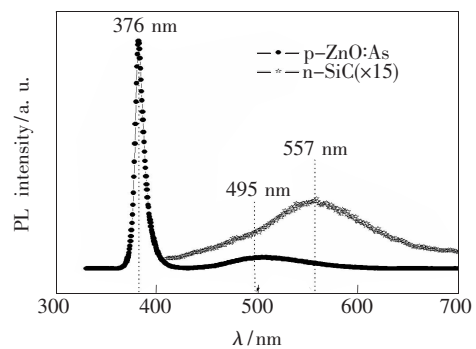


图4 As 掺杂 ZnO 薄膜和 6H-SiC 衬底的室温 PL 谱
Fig. 4 PL spectra of As-doped ZnO film and 6H-SiC substrate at RT

3.4 异质结器件的电致发光

图 5 是器件在注入电流分别为 20, 35, 50 mA 时的 EL 谱。值得注意的是, 在反向偏置条件下,

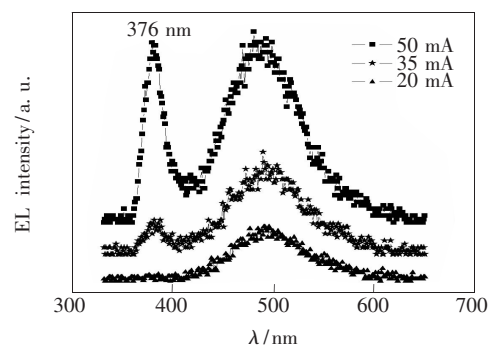


图5 异质结器件在不同注入电流下的电致发光谱
Fig. 5 EL spectra of the device with different driving current from 20 to 50 mA

没有 EL 现象产生。从图中可以看到,在较低的电流注入下,只能观察到位于 490 nm 附近的可见发光峰,在 380 nm 附近没有探测到对应于 ZnO 的紫外光发射。这主要由于在较小的正向偏置下,载流子优先填充较低的能级,所以 DLE 占优。随着电流的逐渐增大,ZnO 的 NBE 发射峰凸现并逐渐增强,当电流增至 50 mA 时,EL 谱中出现两个独立的发光峰,且两个发射峰具有相同的强度。通过和图 4 中的 PL 谱进行对照,证实两部分发光峰均来自与 ZnO 相关的发射。

3.5 p-ZnO/n-SiC 异质结理想状态下的能带图

为了进一步解释异质结器件的 EL 机制,我们根据 Anderson 模型定性地绘制出理想状态下 p-ZnO/n-SiC 异质结的能带图,此处忽略了界面态

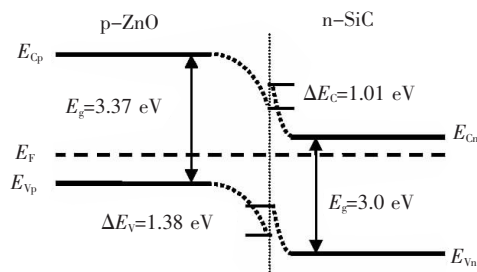


图 6 p-ZnO/n-SiC 异质结在理想状态下的能带图

Fig. 6 Schematic band diagram of p-ZnO/n-SiC heterojunction under ideal condition

的影响。从图 6 可以看到,SiC 和 ZnO 之间的导带、价带势垒分别为 1.01 eV 和 1.38 eV^[12]。正向偏压下,SiC 侧的电子很容易越过导带势垒注入到 ZnO 侧;相比之下,ZnO 侧的空穴很难越过较大的价带势垒到达 SiC 一侧。因此注入的电子可同位于 ZnO 中的受主能级和价带中的空穴进行复合,产生有效的光发射。此外,相比于商业化的 n-SiC(6H)衬底材料,As 掺杂制备的 p-ZnO 薄膜具有更低的载流子浓度和空穴迁移率,这样一来,耗尽层主要位于 p-ZnO 侧,因此注入的载流子更倾向于在 ZnO 侧进行辐射复合。

4 结 论

采用 GaAs 夹层掺杂技术在 n-SiC(6H)衬底上制备出 p-ZnO:As 薄膜,并制备出相应的 p-ZnO/n-SiC 发光器件。该异质结器件具有良好的整流特性,开启电压为 5.0 V。室温下异质结器件的 EL 谱包含位于 380 nm 和 495 nm 附近的紫外和可见两个发光峰,分别对应于 ZnO 一侧的 NBE 和 DL 相关的辐射复合,并通过异质结在理想状态下的能带图对载流子的传输和复合机制进行了分析。该实验结果的取得为未来实现高效率的 ZnO 基紫外发光二极管奠定了基础。

参 考 文 献:

- [1] Zimmer M, Voss T, Ronning C, *et al.* Exciton-related electroluminescence from ZnO nanowire light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(24):241120-1-3.
- [2] Zhao Long, Yin Wei, Xia Xiaochuan, *et al.* As-doped p-type ZnMgO films grown by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(10):1020-1023 (in Chinese).
- [3] Tan S T, Sun X W, Zhao J L, *et al.* Ultraviolet and visible electroluminescence from n-ZnO/SiO₂/(n,p)-Si heterostructured light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(1):013506-1-3.
- [4] Chu S, Olmedo M, Yang Z, *et al.* Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(18):181106-1-3.
- [5] Yuan G D, Ye Z Z, Zhu L P, *et al.* Control of conduction type in Al-and N-codoped ZnO thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(20):202106-1-3.
- [6] Su Shichen, Lv Youming. Ultraviolet electroluminescence of ZnMgO/n-ZnO/ZnMgO/p-GaN heterojunction light emitting diode [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):821-824 (in Chinese).
- [7] Wang J Z, Du G T, Zhang B J, *et al.* Epitaxial growth of NH₃-doped ZnO thin films on <0224> oriented sapphire substrates [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, 255:293-297.
- [8] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y, *et al.* Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36(2):L1453-L1455.
- [9] Yang Y, Sun X W, Tay B K, *et al.* A p-n homojunction ZnO nanorod light-emitting diode formed by As ion implantation

- [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(25):2531076-1-3.
- [10] Sun J C, Zhao J Z, Liang H W, *et al.* Realization of ultraviolet electroluminescence from ZnO homojunction with n-ZnO/p-ZnO: As/GaAs structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(12):121128-1-3.
- [11] Alivov Y, Xiao B, Fan Q, *et al.* Band offset measurements of ZnO/6H-SiC heterostructure system [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(15):152115-1-3.
- [12] Ashrafi A. Band offsets at ZnO/SiC heterojunction: Heterointerface in band alignment [J]. *Surface Science*, 2010, 604(21-22):L63-L66.
- [13] Mofor A, Bakin A, Chejarla U, *et al.* Fabrication of ZnO nanorod-based p-n heterojunction on SiC substrate [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2007, 42(15):415-420.
- [14] Yuen C, Yu S F, Lau S P, *et al.* Fabrication of n-ZnO: Al/p-SiC(4H) heterojunction light-emitting diodes by filtered cathodic vacuum arc technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 86(24):241111-1-3.
- [15] Kim J B, Byun D, Ie S Y, *et al.* Cu-doped ZnO-based p-n hetero-junction light emitting diode [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2008, 23(9):095004-1-6.
- [16] Liang H W, Feng Q J, Sun J C, *et al.* Room temperature electroluminescence from the ZnO homojunction grown on an n⁺-Si substrate by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2008, 23(08):025014-1-4.
- [17] Xu W Z, Ye Z Z, Zeng Y J, *et al.* ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(17):173506-1-3.
- [18] Bayram C, Teherani F H, Rogers D J, *et al.* A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/(InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(8):08111-1-3.
- [19] Wang J Y, Lee C Y, Chen Y T, *et al.* Double side electroluminescence from p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunctions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(13):131117-1-3.