

文章编号: 1000-7032(2014)01-0001-60

氧化锌基材料、异质结构及光电器件

申德振^{1*}, 梅增霞², 梁会力², 杜小龙², 叶建东³, 顾书林³, 吴玉喜⁴,
徐春祥⁵, 朱刚毅⁵, 戴俊⁵, 陈明明⁶, 季旭⁶, 汤子康^{6,7},
单崇新¹, 张宝林⁸, 杜国同⁹, 张振中¹

- (1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院清洁能源前沿研究重点实验室 北京新能源材料与器件重点实验室 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190;
3. 南京大学 电子科学与工程学院和南京微结构国家实验室(筹), 江苏 南京 210046;
4. 中国矿业大学 物理学院, 江苏 徐州 221116;
5. 东南大学 生物科学与医学工程学院 生物电子学国家重点实验室, 江苏 南京 210096;
6. 中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275;
7. 香港科技大学 物理系, 香港 999077;
8. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012;
9. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: II-VI族直接带隙化合物半导体氧化锌(ZnO)的禁带宽度为3.37 eV,室温下激子束缚能高达60 meV,远高于室温热离化能(26 meV),是制造高效率短波长探测、发光和激光器件的理想材料。历经10年的发展,ZnO基半导体的研究在薄膜生长、杂质调控和器件应用等方面的研究获得了巨大的进展。本文主要介绍了以国家“973”项目(2011CB302000)研究团队为主体,在上述方面所取得的研究进展,同时概述国际相关研究,主要包括衬底级ZnO单晶的生长,ZnO薄膜的同质、异质外延,表面/界面工程,异质结电子输运性质、合金能带工程,p型掺杂薄膜的杂质调控,以及基于上述结果的探测、发光和激光器件等的研究进展。迄今为止,该团队已经实现了薄膜同质外延的二维生长、硅衬底上高质量异质外延、基于MgZnO合金薄膜的日盲紫外探测器、可重复的p型掺杂、可连续工作数十小时的内同质结紫外发光管以及模式可控的异质结微纳紫外激光器件等重大成果。本文针对这些研究内容中存在的问题和困难加以剖析并探索新的研究途径,期望能对ZnO材料在未来的实际应用起到一定的促进作用。

关键词: 氧化锌; 氧化镁锌; 外延薄膜; 表面/界面工程; 紫外探测器

中图分类号: O472.3; O472.4; TN248 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143501.0001

ZnO-based Material, Heterojunction and Photoelctronic Device

SHEN De-zhen^{1*}, MEI Zeng-xia², LIANG Hui-li², DU Xiao-long²,
YE Jian-dong³, GU Shu-lin³, WU Yu-xi⁴, XU Chun-xiang⁵, ZHU Gang-yi⁵,
DAI Jun⁵, CHEN Ming-ming⁶, JI Xu⁶, TANG Zi-kang^{6,7}, SHAN Chong-xin¹,
ZHANG Bao-lin⁸, DU Guo-tong⁹, ZHANG Zhen-zhong¹

- (1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2. Key Laboratory for Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Beijing 100190, China;
3. School of Electronic Science and Engineering, Nanjing National Laboratory of Microstructures(Preparing), Nanjing University, Nanjing 210046, China;

4. Department of Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
 5. School of Biological Science & Medical Engineering, Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China;
 6. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;
 7. Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China;
 8. State Key Laboratory on Intergrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;
 9. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)
- * Corresponding Author, E-mail: shendz@ciomp.ac.cn

Abstract: Zinc oxide (ZnO), as a typical wide bandgap (3.37 eV) semiconductor, has abstracted increasing interests in optoelectronics field. Its large exciton binding energy of 60 meV endows it with high radiative recombination efficiency, which is a unique advantage in light emitting and lasing devices. After more than a decade of developments, the thin film growth, doping and the device study have achieved much improvement. In this review, we introduce a part of results on the above aspects in the last five years. In these improvements, the ones achieved by the “973” project group (2011CB302000) are shown in detail. So far, their jobs cover hertero- and homo-epitaxy of thin film, interface and surface engineering, carrier transport, energy engineering, p-type doping and optoelectronics devices. They have realized the 2-D growth of thin film, epitaxial growth on silicon, solar blind UV detector, LED with dozens-hour continual-operating time, and lasing device with controllable mode. These advancements are expected to accelerate the process of practical applications of ZnO.

Key words: ZnO; MgZnO; molecular beam epitaxy; surface/interface engineering; ultraviolet photodetector

1 引 言

以硅为代表的第一代半导体和砷化镓为代表的第二代半导体的发展,导致了微型计算机、集成电路的出现和整个信息产业的飞跃,促成了信息高速公路的崛起和社会的信息化。宽禁带半导体作为第三代半导体,在固态照明、短波长半导体激光和紫外光电探测等领域有明显的优势,其继续发展必将极大地改善人们的生活。经过几十年的快速发展,Ⅲ族氮化物成为第三代宽禁带半导体的主要代表。与Ⅲ族氮化物相比,以氧化锌(ZnO)为代表的Ⅱ族氧化物半导体如氧化铍、氧化锌、氧化镁、氧化镉及其合金具有更大的激子结合能,有望实现室温激子型发光器件和低阈值激光器件。ZnO的禁带宽度为3.37 eV,与GaN相似,其发光波长也位于蓝紫区域,并且其激子结合能高达60 meV,在常见的半导体中首屈一指,远大于室温下的热能(26 meV),因此其激子可以在室温下稳定地存在。这样,ZnO可以通过激子-激子散射的方式实现受激发射,这种模式比其他激

子结合能较小的半导体中通常采用的电子-空穴等离子体的受激发射模式的阈值低两个量级以上。因此,在ZnO中有望得到更低阈值的激光器件。1997年,本项目课题负责人之一汤子康教授在室温下得到了ZnO薄膜的光泵浦受激发射^[1],美国*Science*杂志以“Will UV Lasers Beat the Blues?”为题对该结果作了报道^[2]。随后美国西北大学研究人员在ZnO的多晶粉末中观察到了室温下的受激发射。这也证实了ZnO确实在低阈值激光方面有独特的优势。受激发射的研究进展使氧化锌的研究进入了一个新的阶段。此外,氧化锌还可以作为光探测器件的理想材料。通过与MgO合金化,可以将带隙调节到更短波长的日盲紫外区,在导弹预警、高压漏电监测和火焰监测领域也有广阔的应用前景。与GaN系列材料相比,氧化锌电子和空穴的碰撞离化系数相差更大,在低噪音雪崩型光探测器件方面具有独特的优势^[3]。为了实现氧化锌的器件应用,人们在薄膜生长、界面控制、杂质调控和器件设计方面取得了一系列成果。目前,虽然距离氧化锌的器件应用

还有相当一段漫长的道路,但氧化锌材料在短波长激光和探测器件上的优势已经逐渐凸显出来。在下面的章节中,我们将分别介绍氧化锌材料、器件在近 5 年来取得的一些研究进展。

2 氧化锌基单晶薄膜的同质、异质外延与界面

高质量 ZnO 薄膜的生长是实现 ZnO 基众多光电器件的基础。晶格匹配的衬底可以使外延薄膜的失配位错大大降低。ZnO 与 GaN 具有形同的晶体结构和相近的晶格常数,与 GaN 通常采用的蓝宝石衬底上的大失配异质外延相比,目前已有合适的 ZnO 单晶衬底可供同质外延生长,这使得 ZnO 基结构材料在研制高性能的光电器件方面具有独特的优势。

ZnO 表面作为一个极化平面,如果没有重构或钝化,在低指数平面中将具有最大的表面能量。(0001)面具有最高的能量,同时也导致沿 c 轴方向生长速率最快,因此一般很容易在几乎所有的衬底上获得 c 轴取向的薄膜,即使是在非外延条件下。只要具备适当的生长条件,颗粒将沿(0001)方向优先生长,这往往导致粗糙的生长表面,使实现光滑的生长表面的控制存在困难。因此,当 ZnO 在大失配的蓝宝石衬底表面异质成核生长时,它强烈倾向于形成三维柱状结构,这样就会在薄膜内形成大量的晶界,积累大量的缺陷和杂质。另外,三维柱状结构的形成还使得薄膜较难获得平整的表面和界面,使得平整度要求较高的量子阱和超晶格结构的制备存在相当大的技术困难。相对于蓝宝石衬底上的大失配异质外延而言,采用 ZnO 的同质外延技术可以实现低缺陷、低补偿和很高晶体质量的 ZnO 薄膜以及表面光滑、界面陡峭的高质量异质结构材料。但是,由于受到可提供的 ZnO 单晶衬底的较小尺寸和较高价格的限制,使得相关的 ZnO 同质外延技术并未能得到真正的系统和广泛的深入研究,目前所报道的零散的技术探索和不一致的实验规律导致 ZnO 同质外延技术存在较大的技术困难,高质量的 ZnO 薄膜的同质外延技术依然有待人们深入的研究和探索,而 ZnO 基异质结构的同质外延及其光电器件的应用则更是充满了未知。

商业化的 ZnO 单晶衬底的采用使得 ZnO 的外延生长与器件制备似乎具有了某种特别的优

势,但是实际上,ZnO 的同质外延生长并没有达到人们的期望。这可能主要由于以下几个原因:

(1) ZnO 单晶衬底尽管已商业化,但价格极高导致非常高的外延成本,无法开展大批量的生长实验研究;

(2) 商用的 ZnO 单晶仅有小尺寸基片提供,这不利于外延的生长和优化,极大地限制了同质外延生长技术的发展;

(3) 不同 ZnO 单晶基片质量的稳定性和可靠性问题使得 ZnO 实际的同质外延生长的可控性较差,所报道的外延薄膜质量和表面形貌差异较大;

(4) 易吸附的 ZnO 单晶表面的特性使得同质外延生长前的处理具有非常重要的作用,也使得外延生长存在较大的不稳定性,所报道的表面处理工艺条件与获得的结果一致性较差;

(5) ZnO 单晶基片中杂质的不稳定性也使得其电学和光学性质具有较大的弥散性,导致不同单晶衬底的电子迁移率和光致发光性质的较大差异,也不利于同质外延薄膜光电性能的优化调控。

基于此,外延生长的工作主要还是基于蓝宝石衬底上的异质外延技术。尽管如此,项目组还是克服了 ZnO 单晶基片质量、数量和尺寸以及片与片之间的结构与质量的差异性等问题,探索开展了 ZnO 基片的表面处理技术研究,通过结合 ZnO 单晶基片的热处理温度、气氛的优化处理,实现 ZnO 单晶基片外延生长前的表面形貌的控制,并采用外延生长的气氛和生长优化控制技术在部分 ZnO 单晶基片上成功实现了具有光滑表面的 ZnO 高质量外延生长。

2.1 氧化锌薄膜的同质外延

本章节所涉及的 ZnO 单晶薄膜的同质和异质外延均采用 MOCVD 方法进行,选用蓝宝石(0001)或者 ZnO 单晶衬底作为衬底材料。在异质外延生长中采用低温缓冲层和高温外延相结合的两步生长法,解决蓝宝石衬底与 ZnO 材料之间的失配问题。实验采用氮气作为载气和缓冲气体,二甲基锌(DMZn)作为锌源,叔丁醇和 N_2O 分别用于低温缓冲层和高温外延层的氧源。研究表明,叔丁醇的裂解温度低,裂解效率高,但在高温下容易引入碳污染; N_2O 的裂解温度相对较高,因此在低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下容易导致外延过程严重缺

氧,造成金属有机源裂解引起的碳污染,并降低晶体质量。低温缓冲层的优化生长温度约为 450 ~ 480 °C,而高温外延层的生长温度窗口在 850 ~ 1 000 °C 之间。生长压力保持为 $(1 \sim 2) \times 10^4$ Pa,高温外延过程 VI/II 为 2 000 ~ 4 000,高温层典型生长速率为 1 ~ 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

图 1 是同质外延薄膜表面准二维外延生长的表面形貌。霍尔测量结果显示同质外延薄膜的迁移率与掺杂浓度分别为 50 ~ 70 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $(1 \sim 5) \times 10^{16}/\text{cm}^3$,与所采用的 ZnO 单晶衬底基本相当。

此外,围绕着 ZnO 的高质量同质外延技术,我们研究探讨了 ZnO 表面处理温度、气氛、压力等关键参数对 ZnO 表面形貌的影响,并进而通过工艺参数的优化控制实现了高质量 ZnO 薄膜的低温外延,其结果如图 2 所示。研究表明,合适的表面预处理温度(1 000 °C)将实现高质量的 ZnO 薄膜外延生长,并且 O 面较 Zn 面更有助于

薄膜质量的提高与改进。研究显示同质外延生长技术确实可以显著地改善 ZnO 外延薄膜的晶体质量,这表明一旦 ZnO 单晶基片的成本、质量、数量、尺寸及其结构性质的一致性获得解决,ZnO 在结构与性能上的优势将有望得到较好的实现。

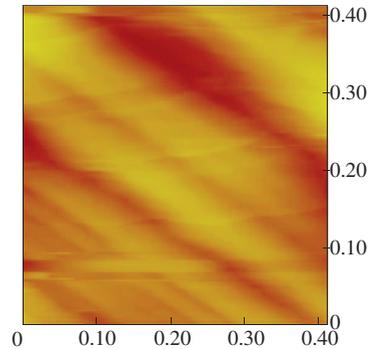


图 1 ZnO 单晶衬底上高质量同质外延生长薄膜的表面形貌,显示出准二维的台阶生长模式。

Fig. 1 The surface morphology of high quality homogenous epitaxial film grown on ZnO single crystal substrate, showing quasi-two dimensional growth mode.

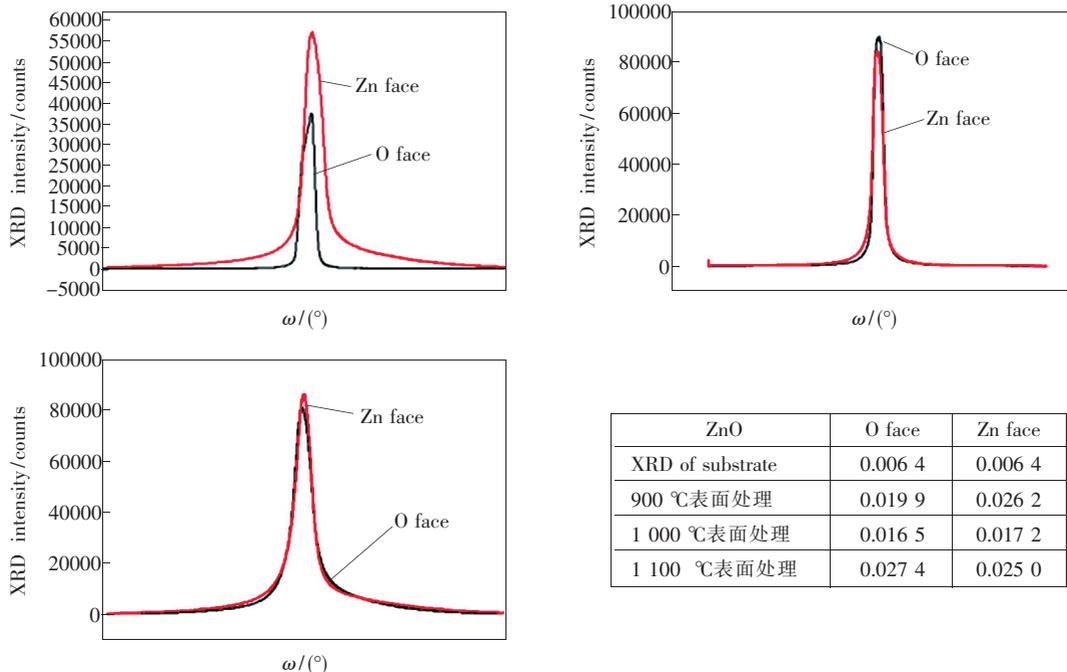


图 2 热处理温度与表面极性对 ZnO 单晶衬底上同质外延薄膜的 XRD(0002) 摇摆曲线的影响

Fig. 2 Influence of annealing temperature and surface polarity on (0002) XRC of the homogenous epitaxial film grown on ZnO single crystal substrate

在同质外延薄膜的基础上,项目组进一步开展了 ZnO 单晶基片上的同质外延薄膜受主掺杂的研究。在该原位掺杂的外延薄膜的光致发光谱中,除了在带边观察到较强的紫外发射之外,在带

内 600 nm 左右观察到较强的黄光发射,如图 3 (a) 所示,可以发现该峰的位置基本不依赖于测量温度,显示与深能级杂质之间的强烈关联。一般认为该可见发射峰可能与采用的水热法生长

ZnO 衬底中较高浓度的 Li 有关, 较小的原子半径导致 Li 极易扩散迁移到 ZnO 外延薄膜, 使外延的质量显著下降和杂质浓度提高。并且该原位掺杂层与 n 型衬底之间形成的同质结构并没有观察到预期的电流-电压整流特性, 而呈现出隧穿特性, 显示材料中较高的缺陷密度和补偿行为以及 p 型

掺杂的不确定性。但是有趣的是, 其光发射功率与电流之间的关系呈现明显的两个不同的变化区间, 即较小电流下的线性变化区间和加大电流下的指数变化区间, 显示其不同的光发射机制, 如图 3(b) 所示。进一步的光发射谱研究表明: 当注入电流较小时, 主要为与 Li 的深能级相关的红外发射; 而注入电流的增加导致发光峰从红外向可见变化, 如图 3(c) 所示, 主要表现为与 Li 的深能级相关的可见光发射 (与光荧光谱类似), 而在大电流下则进一步出现紫外带边发射。该研究表明, 衬底杂质的控制在未来 ZnO 基光电器件研究中具有重要的作用。

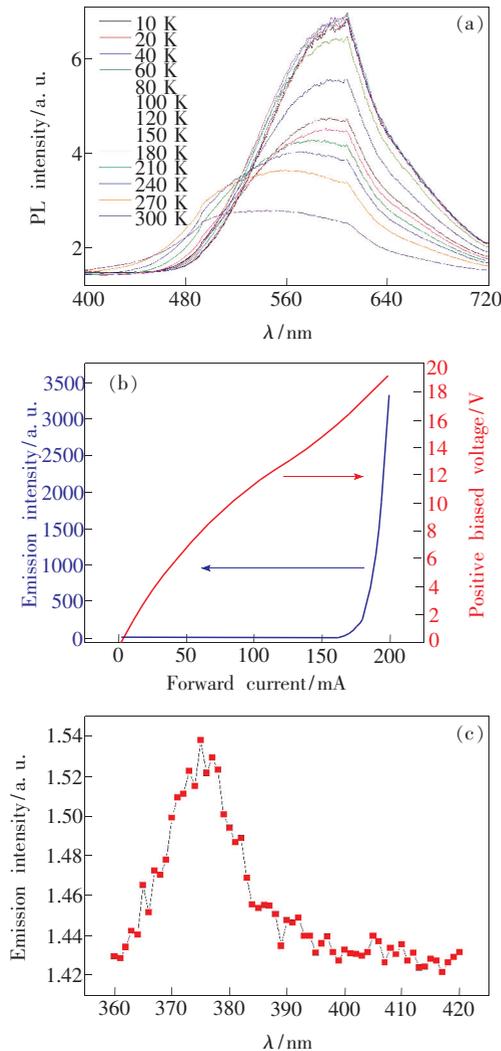


图 3 (a) 原位掺杂的外延薄膜的光致发光谱; (b) 外延掺杂层与 ZnO 单晶衬底之间形成的同质结构的电流-电压特性曲线 (红色) 和光发射强度随注入电流的变化曲线 (蓝色); (c) 在大电流注入下, 该同质结构出现明显的紫外带边发射。

Fig. 3 (a) PL spectra of the *in situ* doping epitaxial ZnO film. (b) I - V (red) and emission intensity-forward current (blue) characteristics of the homogenous structure formed by the doping epitaxial film and ZnO single crystal substrate. (c) EL spectrum of the homogenous structure under large forward current, showing obvious UV band-edge emission.

2.2 ZnO 薄膜的 MOCVD 异质外延生长

目前, 由于 ZnO 单晶衬底制备成本较高且尺寸相对较小, 开展较为系统的同质外延生长技术的优化研究工作还比较困难, 因此文献报道的有关 ZnO 同质外延的工作较少。目前大部分外延工作均选择异质衬底, 主要包括 Si、GaN、蓝宝石等。其中 c 面蓝宝石 (0001) 面具有六方结构, 且大尺寸单晶制备工艺成熟, 是制备 III 族氮化物异质结构的优选衬底材料, 也普遍用于外延高质量 ZnO 单晶薄膜。高质量 ZnO 薄膜的异质外延主要是通过分子束外延 (MBE)、激光脉冲沉积 (PLD) 和金属有机气相外延 (MOCVD) 等方法得以实现^[2-4], 而 MOCVD 相对于前两种制备技术兼具大尺寸、低成本等优点, 有望推动 ZnO 基器件的产业化发展。目前报道 ZnO 的 MOCVD 制备主要是低于 700 °C 以下的低温外延, 晶体质量仍需进一步提高, 仅有少数报道利用 MOCVD 高温近平衡外延技术制备出高品质 ZnO 单晶薄膜^[4-7]。主要面临的挑战是如何克服与异质衬底之间的较大晶格失配和热失配问题以及如何控制高温下的气相预反应。基于同质外延衬底的限制, 项目组首先从异质外延生长技术的优化研究出发, 发展了缓冲层技术, 通过高温近平衡外延方法实现了蓝宝石基 ZnO 及其异质结构的二维层状异质外延。并以异质外延技术工艺为基础, 初步探索了 ZnO 单晶薄膜同质外延的相关技术。

2.2.1 蓝宝石衬底上氧化锌薄膜的异质外延

2.2.1.1 缓冲层厚度对薄膜生长模式的影响

III-V 族氮化物的研究表明, 实现高质量的大失配异质外延的关键在于缓冲层技术的优化。因此, 项目组首先开展了缓冲层厚度的优化研究, 探

讨其对外延生长模式的影响。实验中采用的 ZnO 低温缓冲层分别是 400 nm 和 50 nm。生长表面的反射率变化可以反映出表面形貌的演变,因此对生长表面的原位实时监测有助于判断生长过程的模式转化。图 4(a) 显示了缓冲层厚度为 400 nm 的外延生长过程中反射率和生长温度的变化过程。生长过程包括:(1) 低温缓冲层在蓝宝石衬底上的成核生长;(2) 原位高温处理的表面熟化过程;(3)、(4) 高温二维外延过程。当缓冲层较厚时,晶格失配引起的应力经过原位高温退火将基本释放,表面形貌得到进一步改善,为后续的高温外延提供了“同质”衬底,较接近于同质二维外延生长。而对于较薄的缓冲层(50 nm),高温外延的生长模式相对复杂,如图 4(b) 所示。图 5 为生长过程示意图:(1) 缓冲层成核及横向聚集过程;(2) 高温下三维横向聚合生长;(3) 横向聚合生长完成;(4)、(5) 高温二维生长。通过比较可看出,当缓冲层较薄时,高温外延过程由三维横向聚合生长过程逐渐转化为二维层状外延,这可通过不同过程表面形貌的演变得到验证。图 6 是不同生长阶段的原子力显微镜测量结果。当缓冲层厚度低于 50 nm 时,原位高温处理使得连续的低温缓冲层形成具有六方特征的自组织三维岛状结构,如图 6 所示。通过透射电镜测量其剖面可判断该岛状剖面为梯形结构,在(0002)方向具有

生长平台,且侧面为表面能较低的(1012)面,同时高温下界面固态反应也使得 ZnO 和蓝宝石在

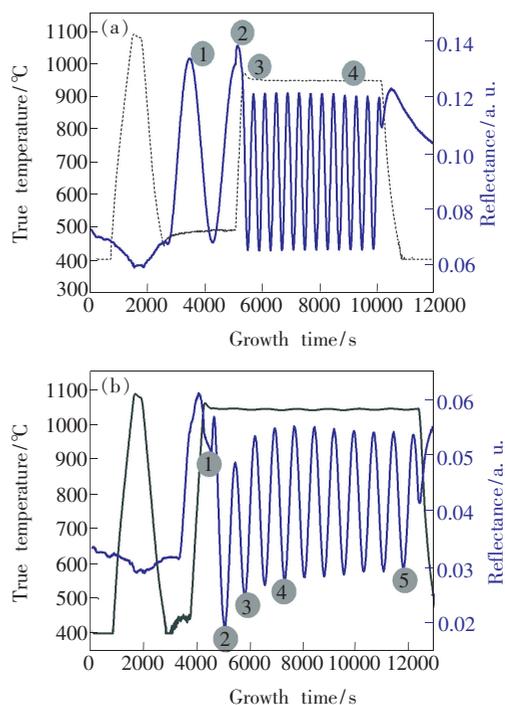


图 4 缓冲层厚度为 400 nm (a) 和 50 nm (b) 的 ZnO 在 MOCVD 生长过程中的表面温度及反射率的原位监测曲线

Fig. 4 *In situ* monitoring curves of the surface temperature and reflectivity of ZnO film with 400 nm (a) and 50 nm (b) buffer layers in MOCVD growth process

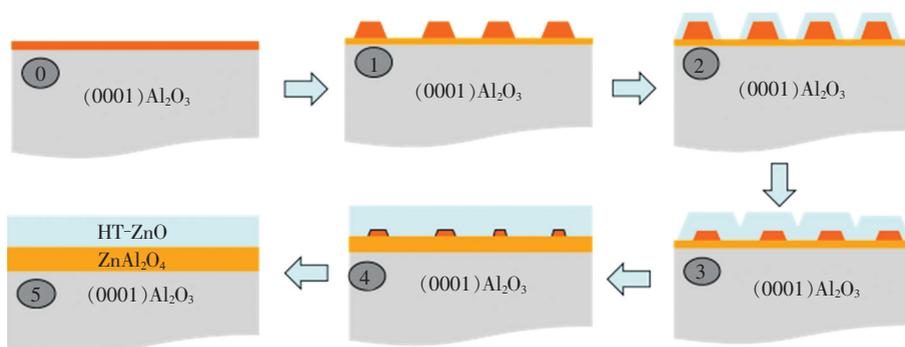


图 5 不同生长阶段 ZnO 表面形貌形成示意图

Fig. 5 Schematic diagram of ZnO surface morphology formed at different growth stages

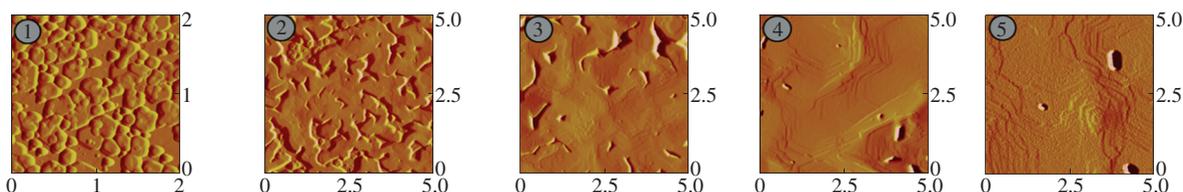


图 6 不同生长阶段 ZnO 材料表面原子力显微镜图像

Fig. 6 AFM images of ZnO surface morphology under different growth stages

界面形成具有尖晶石结构的 $ZnAl_2O_4$ 界面层(图 7(a))。随着高温外延继续进行,表面横向聚合生长逐渐完成,表面粗糙度先变大再变小,(002)和(101)面 XRD 摇摆曲线的半宽也逐渐减小,如图 7(b)所示,说明其生长模式由三维逐渐向二维生长过渡,最终表现为二维层状生长。图 8 分别是具有 400 nm 和 50 nm 缓冲层的外延薄膜的 XRD 倒易空间图。可看出缓冲层的晶格常数略小于外延层,说明 400 nm 厚的压应力并未完全释放。而缓冲层较薄时,由于高温外延作用,界面固态反应使得缓冲层消失。实验结果显示,具有较厚缓冲层的外延层具有较窄的 XRD (0002) 面摇摆曲线(约 0.051°),说明具有较好的晶体质量;但低温缓冲层中碳含量较高,影响了载流子的迁移率。相反,具有较薄缓冲层的外延层载流子迁

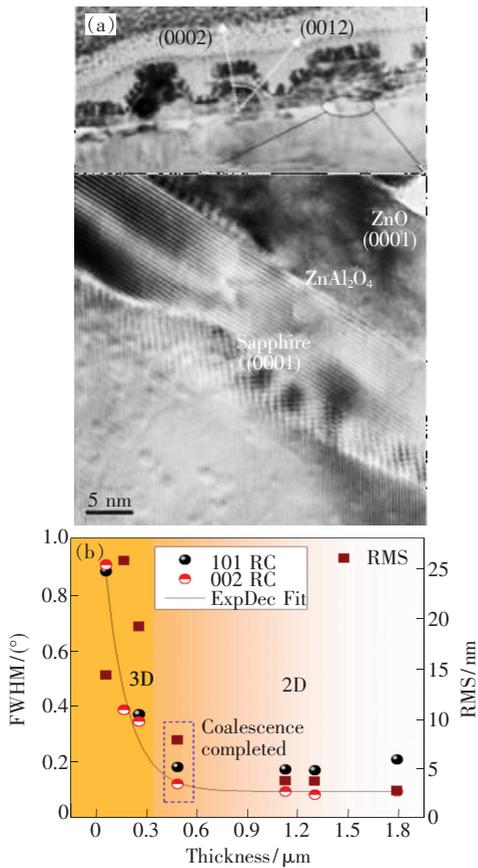


图 7 (a) ZnO 缓冲层成核及原位退火后 TEM 剖面图; (b) 摇摆曲线半宽及表面粗糙度随外延层厚度的关系。

Fig. 7 (a) TEM cross-section images of ZnO buffer layer during nucleus forming and after annealing. (b) XRD FWHM and surface roughness vs. thickness of the epitaxial film.

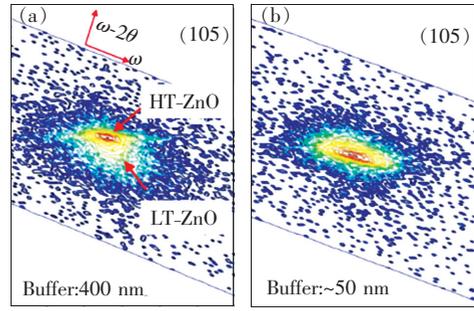


图 8 缓冲层为 400 nm (a) 和 50 nm (b) 的 ZnO 最终外延层的 XRD 二维倒易空间图

Fig. 8 XRD reciprocal space mapping of the final ZnO epitaxial film with 400 nm (a) and 50 nm (b) buffer layers, respectively.

移率可高达 $143 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,但 XRD 摇摆曲线稍宽,这可能和不同晶畴旋转导致的位错坑有关系,如图 6 所示。

2.2.1.2 表面活性剂对二维层状外延的改善

ZnO 是一种极性半导体,因此其二维层状模式外延比较难以实现。如何在极性 ZnO 外延过程中抑制三维岛状生长,获得具有平整表面的 ZnO 薄膜具有很大的挑战性。表面活性剂在一些外延薄膜制备工艺中常被用来有效改变生长模式,实现二维外延。目前已有报道在分子束外延(MBE)制备过程中,利用 Li 或 H 作为表面活性剂促进和改善 ZnO 的二维生长^[8]。MOCVD 生长 GaN 过程中,Sb 也用作表面活性剂促进和维持生长表面的二维外延模式^[9-10]。在 ZnO 材料研究中,第五主族元素曾被大量尝试用于实现 p 型掺杂。由于固溶度的限制,其掺杂行为大多在低温非平衡状态进行。研究发现当 MOCVD 生长接近平衡状态时,原位引入的砷将起到表面活性剂的作用,提高表面吸附原子的迁移率,并改善了二维层状外延模式,ZnO 外延层中螺旋位错的密度和背景载流子显著降低^[10]。实验上,利用 TBAs 作为砷源,As/Zn 的气相摩尔比为 0 ~ 2%。低温缓冲层厚度为 400 nm,生长温度为 480 °C;外延层生长温度为 1 000 °C,厚度约为 1.3 μm。实验中并未发现砷掺杂导致的生长速率的改变。表 1 是不同 As/Zn 气相摩尔比外延制备的 ZnO 外延层 XRD 摇摆曲线半宽和 AFM 表面粗糙度的对比结果。当引入砷掺杂后,(0002) 摇摆曲线半宽减小,表明螺旋位错密度降低,而(10 $\bar{1}$ 1)面摇摆曲线半宽略有增加,说明较少量的砷会造成晶格变

形,导致刃位错密度的增加^[11]。AFM 测量结果如图 9 所示,非故意掺杂的 ZnO 外延层表面主要由螺旋的六方丘状结构所组成。当引入砷掺杂后,六方丘状台阶变宽,形状无序,且形成六方结构的微小凹坑。当 As/Zn 气相比超过 1% 后,表面台阶宽度更大,且表现出向 $[11\bar{2}0]$ 方向延伸的趋势^[12-13]。可见砷的掺杂在很大程度上改变了外延层的位错分布和表面形貌。图 10 显示了飞行时间型二次离子质谱仪 (ToF-SIMS) 分析结果。砷集中在 ZnO 生长表面,并且主要以 As—O

表 1 不同 As/Zn 气相比制备的 ZnO 单晶外延的表面粗糙度和摇摆曲线半宽

Table 1 Surface roughness and XRC FWHM of ZnO single crystal epitaxial films with different As/Zn ratio

Sample	$R_{As/Zn}$	RMS/nm (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)	XRC FWHM/arcsec	
			(002)	(101)
A	0%	0.75	281	767
B	0.5%	0.91	267	878
C	1.0%	0.61	267	812
D	1.5%	0.87	288	828
E	2.05	0.73	252	778

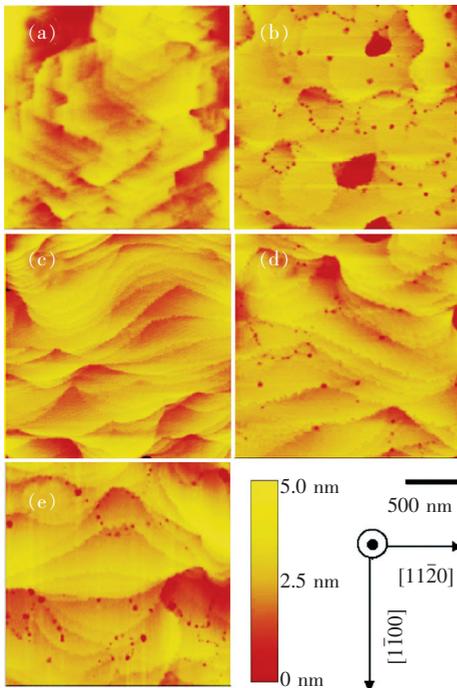


图 9 不同 As/Zn 气相摩尔比制备的 ZnO 单晶外延的表面 AFM 图像

Fig. 9 AFM images of ZnO single crystal epitaxial films-grown with different As/Zn ratio

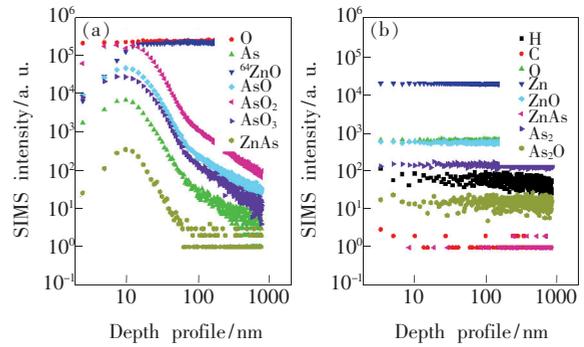


图 10 As/Zn 气相摩尔比为 2% 的 ZnO 材料的 ToF-SIMS 图

Fig. 10 ToF-SIMS diagrams of ZnO film grown with As/Zn ratio of 2%

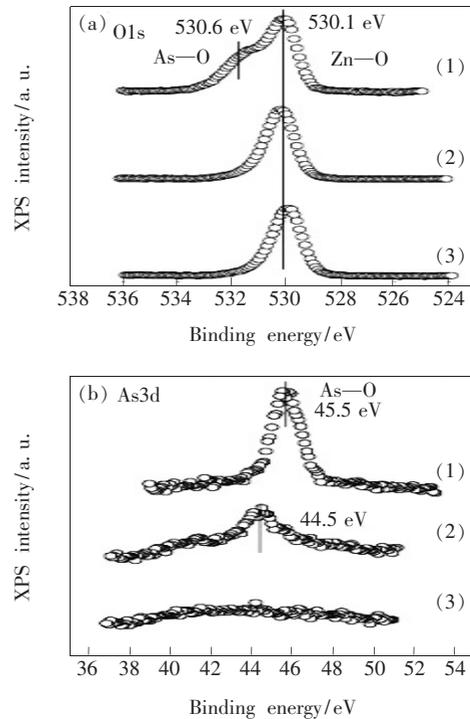


图 11 As/Zn 气相摩尔比为 2% 的 ZnO 材料 O1s(a) 和 As3d(b) 壳电子光电子能谱图。(1) Ar⁺ 溅射前;(2) Ar⁺ 溅射 1 min;(3) Ar⁺ 溅射 5 min。

Fig. 11 O1s(a) and As3d(b) photoelectron spectroscopy of ZnO film grown with As/Zn ratio of 2%. (1) Before Ar⁺ sputtering. (2) Ar⁺ sputtering for 1 min. (3) Ar⁺ sputtering for 5 min.

键合状态存在。图 11 是 O1s 和 As3d 壳层电子的光电子能谱图。可以看出,当利用 Ar 离子剥离 5 min(约 20 nm)后,几乎探测不到砷掺杂的信号,这和 SIMS 结果是一致的。同时发现砷主要是以氧化态形式 As³⁺ 存在。综合分析,发现

砷的引入减小了生长表面能量,起到了表面活化剂的作用。热力学和动力学分析显示, As_2O_3 和 ZnO 的形成焓是 -657.4 kJ/mol 和 -348.0 kJ/mol , 分别对应于每个氧原子 -2.3 eV 和 -3.6 eV 。因此, 表面吸附的氧原子倾向于结合为 ZnO 而非 As_2O_3 , As 在生长过程中总被交换到最前面。在无掺杂的生长表面, 由于氧吸附原子的迁移率较小, 所以容易形成丘状结构, 台阶较小; 而 As 在生长表面容易形成非稳定的 AsO_2^- , 该原子团迁移势垒较小, 较易迁移到台阶边缘处。在边缘处由于 Zn 悬挂键的存在, 该原子团分解, 重新形成更稳定的 $\text{Zn}-\text{O}$ 键, 砷再次被释放, 并扩散到下一台阶处。因此, 在该过程中, 砷似乎作为吸附氧的快速“搬运工”, 改善了 ZnO 的二维台阶形貌。

2.2.1.3 高温异质外延

通过蓝宝石表面高温预处理、缓冲层生长和原位退火等关键工艺的优化, 项目组在蓝宝石大失配衬底上实现了高品质的 ZnO 单晶薄膜的二维层状外延。图 12 显示 ZnO 外延层具有很好的原子台阶, 表面粗糙度仅为 0.4 nm 。图 13 显示 (0002) 和 $(10\bar{1}2)$ 面摇摆曲线的半宽分别是 0.051° 和 0.175° , 说明材料位错密度较低, 这也可从 TEM 图得到佐证。图 14 显示位错主要是沿着生长方向的线位错为主, 并在表面形成位错环, 这可能与蓝宝石和 ZnO 衬底间 30° 的晶畴旋转有关。材料质量可与 PLD 和 MBE 制备的 ZnO 外延相比拟^[14-15], 为深入研究 ZnO 的物性及研制 ZnO 光电器件提供了材料基础。

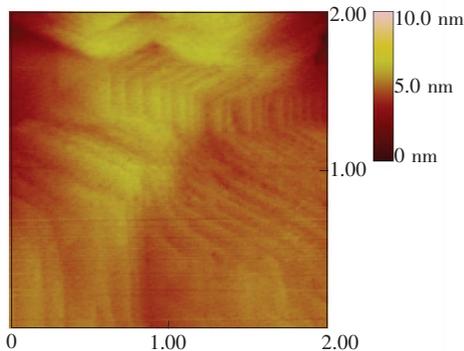


图 12 工艺优化后的 MOCVD 制备的 ZnO 单晶 AFM 表面形貌图

Fig. 12 AFM image of ZnO single crystal surface prepared by MOCVD after the optimization of the preparation process

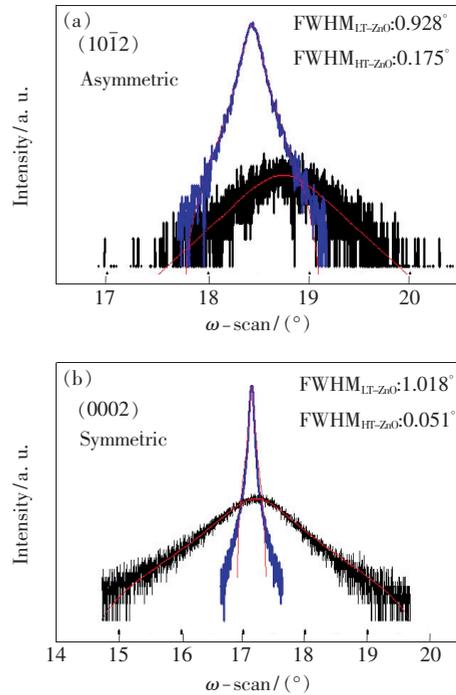


图 13 优化生长后的 MOCVD 制备的 ZnO 单晶及其缓冲层的 XRD 摇摆曲线

Fig. 13 XRC of ZnO single crystal and its buffer layer prepared by MOCVD after the optimization of preparation process

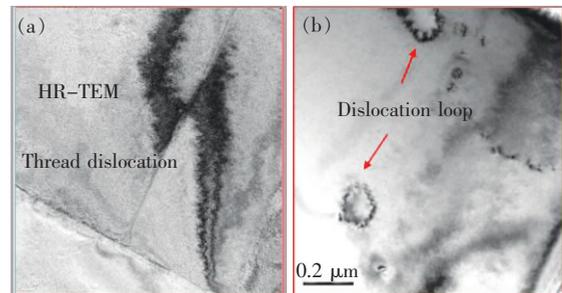


图 14 优化生长后的 MOCVD 制备的 ZnO 单晶剖面 (a) 和表面 (b) TEM 图像

Fig. 14 Cross section (a) and surface (b) TEM images of ZnO single crystal prepared by MOCVD after optimization of the preparation process

2.2.2 Si 衬底上 ZnO 薄膜的异质外延

单晶 Si 衬底是半导体工业中常用的薄膜衬底。与绝缘的蓝宝石基底不同, Si 衬底不仅价格便宜, 结晶质量好, 而且其电性大范围可调的优势使后续的器件制备工艺更加简便, 并有望与先进的硅基微电子技术结合, 制成单片集成电路。因此, 在 Si 衬底上探索高质量 ZnO 基单晶外延薄膜的制备具有重要的科学研究意义和产业应用价值。

目前在 Si 衬底上外延生长 ZnO 基薄膜,尤其是高质量的 ZnO 基单晶薄膜,仍然存在很大困难。一个重要原因是由于 Si 在氧气氛下很容易被氧化成无定形结构的硅氧化物(SiO_x),因而对单晶 ZnO 的外延生长造成极大的困难。目前,国内外已开发出一些表面、界面处理工艺来保护硅表面,从而制备出 ZnO 薄膜,如傅竹西小组在 Si 衬底上预先制备 SiC 层,然后再生长 ZnO 薄膜,取得了一定的效果^[16]。日本 Kawasaki 小组采用 ZnS 缓冲层技术,但是获得的 ZnO 薄膜室温光荧光谱显示了很强的黄绿带深能级发光,表明薄膜具有很高的缺陷密度^[17]。日本 Fujita 等采用在 350 °C 下沉积 2 min 的 Mg 后再开氧气的方法制备了 20 nm 的 MgO 缓冲层,然后沉积了 ZnO 薄膜^[18]。众所周知,在较高温度下, Si 与活泼金属 Mg 之间会发生反应而生成硅化镁(Mg_xSi),而硅表面的 Mg_xSi 层会影响 MgO 的生长,从而影响 ZnO 外延层的质量。另外, W-Mg_xZn_{1-x}O 单晶薄膜,尤其是高 Mg 组分 W-Mg_xZn_{1-x}O 的制备对界面层的结构有很严格的要求。为了降低合金体系能量,界面层的原子配位数要与外延层中的一致,这样才可能使晶格中原子成键的扭曲程度降至最低,从而获得亚稳相的高 Mg 组分 W-Mg_xZn_{1-x}O 合金薄膜。美国 Vispute 小组采用在 Si(100) 衬底上沉积 SrTiO₃、Bi₂Ti₃O₁₂、TiN 等缓冲层的方法保护 Si 表面,制备了立方相 MgZnO 单晶薄膜^[19];美国 Narayan 小组利用 PLD 技术在 Si(111) 衬底上先沉积了 TiN 界面层,然后制备了 Mg 组分仅为 10% 的 W-Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 薄膜^[20];日本 Koike 等人采用先沉积单晶 CaF₂层、再沉积 ZnO 缓冲层的

方法在 Si(111) 衬底上制备了 W-MgZnO 单晶薄膜,其 Mg 组分及带隙最高可调节至 34%、4.1 eV 左右^[21]。

由此可知,表面/界面控制是 Si 基 ZnO 薄膜材料制备的基础,如何抑制生长初始阶段 Si 表面无定形结构 SiO_x 的生成以及避免界面硅化物的形成,是生长单晶薄膜的关键。而在制备 W-MgZnO 时,如何合适的外延模板以抑制相分离的出现从而提高 Mg 组分,则是能否对薄膜带隙及电性进行有机调控的核心问题。

针对上述难题,项目组利用超高真空射频等离子体辅助分子束外延(RF-MBE)方法,在蓝宝石(0001)、Si(111)衬底上开发了独特的表面/界面控制工艺,结合具有自主知识产权的金属源束流精确原位控制和准同质外延模板技术,系统研究了 ZnO 的 Si 衬底异质外延。

在硅基 ZnO 薄膜界面工程研究中,项目组通过化学清洗结合超高真空高温热处理,首先获得了清晰的 Si(111)-(7×7)表面,图 15 给出了衬底在升温前和经过 800 °C 高温热处理后的 RHEED 图案的变化。从图中锐利的衍射条纹和清晰的菊池线可以看出,化学清洗能有效去除 Si 表面的金属杂质和氧化物层,800 °C 热处理能使表面残留的微量杂质进一步脱附,并以(7×7)表面重构的方式来降低表面能。

为了防止 Mg₂Si 的形成,项目组降低衬底温度到 0 ~ -30 °C,发现 Mg 与 Si 的反应在低温下完全被抑制,形成了结晶质量优异的 Mg 单晶薄膜。图 16(a) 显示,随着温度的降低, Si(111)-(7×7)表面重构在超高真空环境中一直保持得常

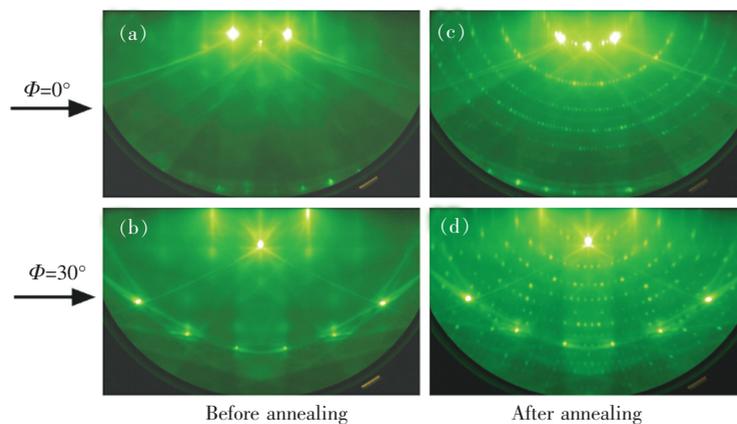


图 15 (a) ~ (b) 化学清洗后 Si(111) 衬底的 RHEED 图案; (c) ~ (d) 800 °C 热处理后的 Si(111)-(7×7) 重构图案。
Fig. 15 (a) ~ (b) Si(111)-(1×1) surface after chemical etching. (c) ~ (d) Si(111)-(7×7) surface after thermal annealing at 800 °C.

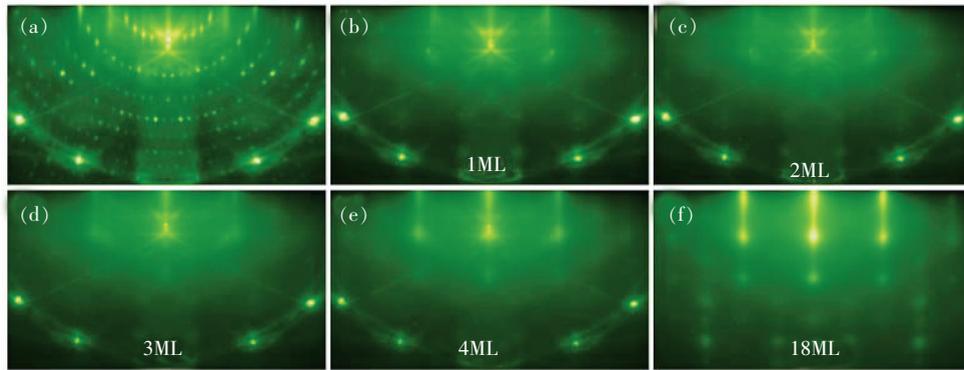


图 16 低温下 Mg(0001) 膜的生长过程, 电子束入射方向为 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 。(a) Si(111)-(7×7) 表面; Mg 的覆盖度分别为: (b) 1ML, (c) 2ML, (d) 3ML, (e) 4ML, (f) 18ML。

Fig. 16 Deposition of Mg single crystal film (0001) on Si at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Si(111)-(7×7) surface. Mg coverage of 1ML (b), 2ML(c), 3ML(d), 4ML(e), and 18ML(f).

稳定。图 16(b) ~ (f) 显示了衬底温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 Mg 膜的生长过程, 图 16(f) 显示了厚度约为 4 nm 的 Mg(0001) 薄膜的 RHEED 图案, 锐利的衍射条纹和高阶衍射信号说明获得了单晶 Mg 膜, Si 的化学活性在低温下已被完全抑制。

在此基础上, 项目组开发了低温界面控制三步法来获得用于制备 ZnO 薄膜的 MgO 模板, 即: (1) 在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 外延生长 Mg(0001) 薄膜; (2) 用射频氧等离子体对 Mg 膜进行氧化; (3) 生长 MgO 缓冲层。原位的 RHEED 监测结果如图 17(a) ~ (c) 所示。继续生长了 ZnO 低温缓冲层(图 17(d)), 然后升温到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 ZnO 的外延生长。图 17(e) 显示了外延层厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 ZnO 单晶薄膜的 RHEED 图案, 锐利的衍射条纹和清晰的菊池带证明薄膜具有良好的结晶质量。

为了进一步研究低温界面控制过程对 ZnO 薄膜外延生长所起的作用, 项目组利用高分辨透射电镜对 ZnO 薄膜样品界面处的结构进行了细致研究(图 18)。从图 18(a) 中可以看到在 ZnO 和 Si 衬底之间存在一个过渡层, 其中靠近衬底一侧存在一个厚度较薄的质量较差的非晶层, 说明经过升温过程和高温($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) 生长后, Mg/Si 界面发生了退化。在该过渡层的上部分区域可以清楚地看到厚度约为 5 nm 且结晶质量高的 MgO 层, 然后是 ZnO 晶格的有序排列。由图 18(b) 的选区电子衍射(SAED) 结果可知, 过渡层中的 MgO 属于岩盐矿结构, ZnO 属于纤锌矿结构, MgO、ZnO 以及 Si(111) 之间的外延关系与 RHEED 原位监测结果一致。

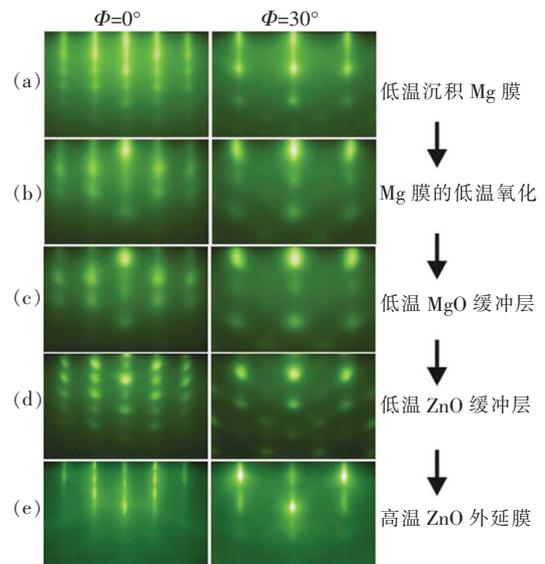


图 17 硅基 ZnO 生长过程中的 RHEED 原位监测结果
Fig. 17 RHEED patterns along two fixed electron azimuths as measured after different steps of ZnO sample fabrication on Si

图 18(c) 表明 ZnO(0001) 在 MgO(111) 上的生长呈畴匹配生长模式, 即沿 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 方向每 10 个 ZnO 晶格与 11 个 MgO 晶格相匹配。因此, ZnO 与 MgO 膜的晶格失配仅为 -0.8% 。这种畴匹配生长模式亦被 MgO/ZnO 界面处的位错证实, 每 11 个 MgO 的晶格单元内有一个位错, 由 Si 衬底引起的晶格失配在 MgO 缓冲层内获得了一定的缓解, 因此 MgO 为高质量 ZnO 的生长提供了非常好的外延模板^[22]。

ZnO 薄膜的 XRD 结果如图 19 所示。图 19(a) 中除了 Si(111) 的衍射峰外, 仅能观测到锐利

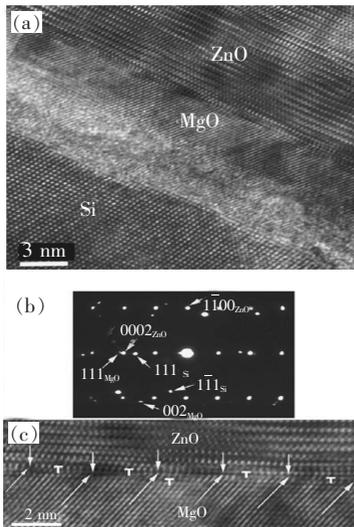


图 18 ZnO/MgO/Si 界面结构研究。(a) 电子束沿 Si $\langle 10\bar{1} \rangle$ 方向入射时 ZnO/Si 界面附近的 HRTEM 截面图; (b) 相应的选区电子衍射 (SAED) 照片; (c) 图 (a) 中界面附近区域的放大图。

Fig. 18 (a) Cross-section HRTEM micrograph along Si $\langle 10\bar{1} \rangle$ direction near the interface region. (b) Corresponding SAED pattern. (c) High magnification image near ZnO/MgO interface.

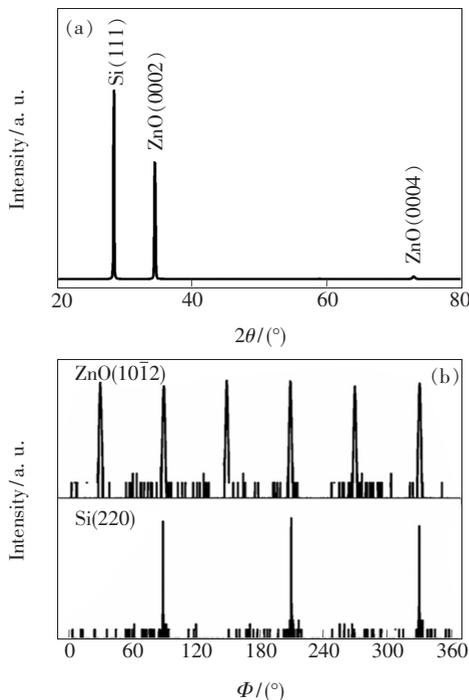


图 19 Si(111) 上 ZnO 薄膜的 XRD 图。(a) θ - 2θ 扫描谱; (b) ZnO(10 $\bar{1}2$) 面和 Si(2 $\bar{2}0$) 面的 Φ 扫描结果。

Fig. 19 XRD patterns of ZnO film on Si(111). (a) θ - 2θ scan. (b) Φ scans of ZnO(10 $\bar{1}2$) and Si(2 $\bar{2}0$) planes.

的 ZnO(0002) 和 ZnO(0004) 衍射峰,说明 ZnO 薄膜严格沿 c 轴生长。图 19(b) 的 Φ 扫描结果说明样品是单畴的 W-ZnO 单晶薄膜。

薄膜的光致发光测量采用 325 nm 激光作为激发源,功率小于 5 mW,分别在 300 K 和 10 K 下进行,结果如图 20 所示。当温度为 300 K 时,在 3.30 eV (376 nm) 处能观测到强烈的带边发光峰 (NBE),而 2.3 ~ 2.6 eV 处的黄绿光几乎可以忽略不计,说明 ZnO 薄膜内部的深能级杂质浓度很低,这与薄膜优异的结晶质量密切相关。同时,对 3.30 eV 带边发光峰的高斯拟合结果表明,其半高宽仅为 95 meV,小于通过采用其他缓冲层技术在 Si(111) 上制备的 ZnO 薄膜,如 ZnS (> 100 meV)^[23]、Si₃N₄ (110 meV)^[24] 和非晶缓冲层 (> 500 meV)^[25] 等。因此,上述结果证实了该低温界面工程对获得高质量的 ZnO 外延薄膜具有很好的可行性。从图 20(b) 中可以清楚地看到分别位于 3.379 eV 和 3.373 eV 处的 FX_B 和 FX_A 发光,以 3.362 eV 为中心的 H 施主杂质引起的束缚激子 (I₄) 的强烈发光带^[26],以及 3.310 eV 和 3.238 eV 处的 FE-1LO 和 FE-2LO 的发光,其中,FE、FE-1LO 和 FE-2LO 相互之间相差一个或两个声子的能量(单声子的能量为 71 ~ 73 meV)^[27]。由 FX_A 和 I₄ 发光峰

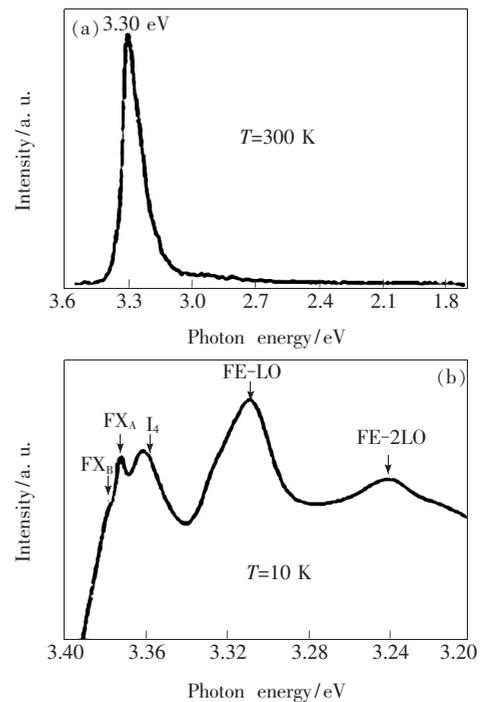


图 20 ZnO 薄膜的 PL 光谱。(a) 300 K; (b) 10 K。
Fig. 20 PL spectra of ZnO epitaxial film. (a) 300 K. (b) 10 K.

的位移之差可以得出杂质与自由激子的结合能约为 11 meV, 与 Viswanath 等推算的结果很接近。这些精细发光峰的清晰可辨不仅与薄膜优异的结晶质量有关, 并且 FX_A 与 I_A 的半高宽也分别仅为 3 meV 和 10 meV, 说明薄膜内部残余的应变非常均匀而且较小^[28], 再一次证明了通过低温界面控制三步法获得的缓冲层可以在很大程度上缓解由 ZnO 与 Si 衬底间的晶格和热失配所引起的应变。

2.3 ZnO 基异质结构的极化调制和界面工程

2.3.1 异质结界面的二维电子气

过渡氧化物因其体系的极化和强关联特征, 具有丰富的物理和化学性质, 在能源、环境和电子等重要领域具有巨大应用价值。尤其在过渡氧化物异质界面, 由于对称性的破缺, 体系中电荷、自旋、轨道、晶格等自由度的耦合作用增强, 可以诱导出比体材料更为丰富的物理现象^[29]。以 ZnO 为代表的简单氧化物兼具半导体特性和电子强关联特征。和 III 族氮化物相比, ZnO 体系材料具有相当的带隙宽度、高饱和电子漂移速率和高击穿场强等优越电子性能, 是继 III 族氮化物之后发展高频、高功率和高温微电子器件的优选材料^[30]。特别是纤锌矿结构 II 族氧化物的六方晶体结构, 缺少反演对称性, 呈现很强的极化效应, 包括自发极化和压电极化。ZnO 的自发极化系数为 -0.057 C/m^2 , 将近 GaN 材料 (-0.029 C/m^2) 的两倍^[31], 其自发极化场可高达 10^6 V/cm 。在异质结构体系中, 材料的应变又导致极强的压电极化, 这导致 ZnO 基异质结构体系中极强的极化效应。在氧化锌基异质结构或量子结构的界面处, 极化效应所产生的极化电场将导致面束缚电荷, 从而对异质结构的能带产生调控进而影响相关结构与器件的性能。另外, 由于 ZnO 和 MgO (7.6 eV)、BeO (10.2 eV)^[32] 材料的带隙相差悬殊, 所以异质结构界面导带存在巨大的能带偏移 (Band offset),

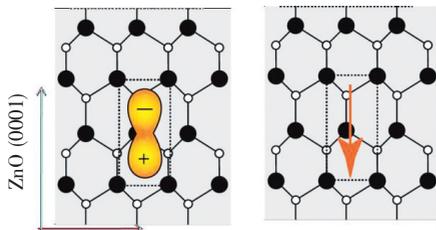


图 21 ZnO 晶体结构及其自发极化形成示意图

Fig. 21 Schematic diagram of ZnO crystal structure and the spontaneous polarization formation

可形成深量子阱。基于强极化诱导作用和巨大能带偏移, 极性氧化物界面可形成强量子局域化的高浓度二维电子气系统 (2DEG), 即使在不掺杂的情况下, 也可感生高达 $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的 2DEG。

氧化物的极化性质由其晶格结构所决定。图 21 为纤锌矿 ZnO (1120) 面的原子排列示意图。纤锌矿结构属于六方晶系非中心对称 C_{6v} 点群, 呈现 $[0001]$ 和 $[000\bar{1}]$ 两种相反的原子层排列方向, 分别对应于 Zn 面极化和 O 面极化。由于 Zn 和 O 的电负性相差较大, 比 GaN 具有更强的离子性, 因此电子云的分布更靠近氧原子而远离 Zn 原子。尤其在 c 方向, 由于 Zn—O 键和四面体其他的 3 个 Zn—O 键长不一致从而形成一电偶极子, 其极化场方向指向 Zn 原子。由于相邻晶胞间偶极子相互中和, 极化净电荷只分布在薄膜上下表面而在体内密度为 0。通常在纤锌矿结构中采用一无量纲量 μ 来表示平行于 c 轴 (即 $[0001]$ 方向) 的键长 c_0 和晶格常数 a_0 之比。理想纤锌矿晶格常数比 μ 为 1.633。而 ZnO、BeO 及 III 族氮化物的晶格常数比均小于理想值, 且偏离值越大, 由此导致的自发极化强度就越大。通常定义极化正方向为沿 c 轴从阳离子 (Zn) 指向最近邻阴离子 (O) 的方向。如图 21 所示, ZnO 和 III 族氮化物中电偶极子的方向表明自发极化方向为负, 即与 $[0001]$ 方向相反。除了自发极化, ZnO 材料中还存在很强的压电极化, 其强度由压电系数和应变张量的乘积决定。

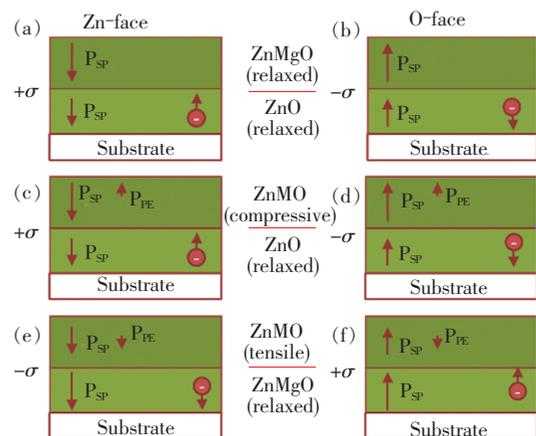


图 22 不同应变情况下的 MgZnO/ZnO 异质结中自发极化和压电极化方向及其极化电荷分布

Fig. 22 The directions of spontaneous polarization and piezoelectric polarization, and the distribution of polarization charge in MgZnO/ZnO heterojunction under different strains.

在 MgZnO/ZnO 异质结的 c 轴方向, MgZnO 应变层中的压电极化强度可表示为:

$$P_{PE}(\text{ZnMgO}) = 2(1-R) \frac{a(\text{ZnMgO}) - a(\text{ZnO})}{a(\text{ZnO})} \left(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right), \quad (1)$$

其中 R 为应变层的弛豫度。当晶格全应变时, $R=0$; 完全弛豫时, $R=1$, 即不存在压电极化。在纤锌矿的 MgZnO 外延层中, 无论 Mg 组分大小, 都满足 $(e_{31} - e_{33} C_{13}/C_{33}) < 0$ 。MgZnO/ZnO 界面由于两种材料极化强度不连续导致界面感生固定极化电荷 σ 。图 22 为不同应变条件下 MgZnO/ZnO 异质结构及其自发极化 P_{SP} 和压电极化 P_{PE} 的方向。对于(a)、(c)、(f) 3 种情况, 界面极化电荷为正, 电子将被吸引至界面形成二维电子气。这就是极化诱导和能带限制造成的结果。相反, 若在(b)、(d)、(e) 3 种情况下, 界面感生负极化电荷, 则吸引空穴。若 MgZnO 势垒层完全弛豫, 则如(a)、(b)所示, 只存在自发极化。虽然弛豫层会增大二维电子气浓度, 但弛豫造成位错的产生将大大降低载流子的迁移率。正如(c)和(f)两种情况所预计, 东京大学 Kawasaki 小组率先利用 PLD 和 MBE 方法在 O 面 ZnO(张应变)/MgZnO 和 Zn 面 MgZnO(压应变)/ZnO 两种异质结中实现了高迁移率二维电子气, 并分别观察到整数和分数量子霍尔效应^[33]。而项目组率先利用 MOCVD 方法制备出高质量的 Zn 面 MgZnO/ZnO 异质结, 成功诱导产生二维电子气, 并观察到 SdH 振荡和整数量子霍尔效应^[34]。图 23 是 MOCVD 制备的 MgZnO/ZnO 异质结及其极化场分布。由于 Zn 面的 MgZnO 处于压应变状态, 所以压电极化方向反平行于自发极化。由于 ZnO 外延层较厚, 无应变存在, 所以界面感生的极化电荷密度为

$$\sigma = \Delta P_{SP} + \Delta P_{PE} = P_{SP}(\text{ZnMgO}) - P_{SP}(\text{ZnO}) - P_{PE}(\text{ZnMgO}), \quad (2)$$

其中极化强度近似和 Mg 组分成正比: $\Delta P_{SP} = 0.066x$ (C/cm^2) 和 $P_{PE} = -0.037x$ (C/cm^2), 因此, 界面极化电荷密度可表示为 $\sigma = 0.029x$ (C/cm^2), x 为 Mg 组分含量, 如图 24 所示。因此, 理论上即使不掺杂, 通过极化诱导的二维电子浓度也可高达 10^{13}cm^{-2} , 可与 III 族氮化物异质结中 2DEG 浓度相比拟^[35]。

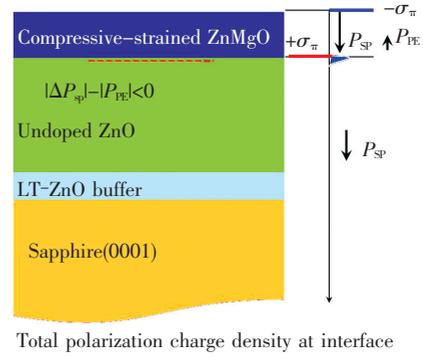


图 23 MgZnO/ZnO 异质结中的极化场及其极化电荷分布
Fig. 23 Polarization field and polarization charge distribution in MgZnO/ZnO heterojunction

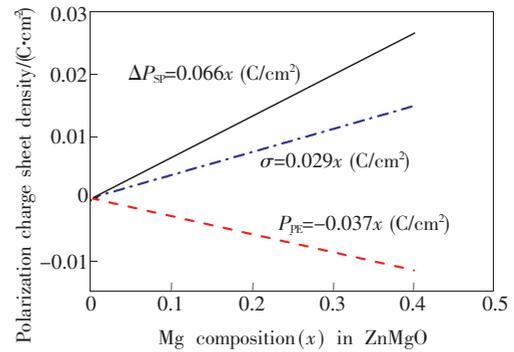


图 24 压电极化和自发极化随 Mg 组分的变化关系
Fig. 24 Relationship of piezoelectric polarization and spontaneous polarization varied with Mg composition

实验结果表明, 二维电子气浓度不仅取决于极化电荷的密度, 它与异质结中 Mg 组分、势垒层厚度、应变和掺杂等有很强的依赖关系。综合文献报道及项目组的研究结果, 当 MgZnO 全应变时, 2DEG 浓度随着 Mg 组分的增加而增大。这是由于 MgZnO 势垒层极化增强导致界面正极化电荷密度增加, 其次是异质界面导带偏移增大, 三角形量子阱加深, 对载流子的限制作用增强。同时, 当 Mg 组分固定时, 2DEG 浓度随着 MgZnO 厚度的增加而增大, 并逐渐达到饱和。这一现象可通过基于表面态模型的理论自洽计算获得证实^[36]。自洽计算简化为基于一维薛定谔方程和泊松方程的联合求解。根据表面态模型, 界面二维电子气的最大浓度 (n_s) 可表示为

$$n_s(x) = \frac{+\sigma(x)}{e} - \left[\frac{\varepsilon_0 \varepsilon(x)}{de^2} \right] \times [e\varphi_b(x) + E_F(x) - \Delta E_C(x)], \quad (3)$$

其中 d 为 MgZnO 势垒层厚度, x 为 Mg 组分含量。表面势随组分的变化关系为 $e\varphi_b(x) = 0.8 + 1.2x$ (eV)。

界面导带偏移为 $\Delta E_C = 0.9 \times \Delta E_g$ 。六角相 MgZnO 势垒层带隙随 Mg 组分变化关系为 $E_g(x) = E_g(0) + 2.145x$ 。在三角量子势阱中, 费米能级位置 E_F 可近似表示为

$$E_F(x) = \left[\frac{9\pi\hbar^2}{8\varepsilon_0\sqrt{8m^*}} \frac{n_s(x)}{\varepsilon(x)} \right]^{2/3} + \frac{\pi\hbar^2}{m^*} n_s(x), \quad (4)$$

有效质量 $m^* \approx 0.26m_e$; 介电常数近似认为随组分线性变化, $\varepsilon(x) = 8.75 + 1.08x$ 。

图 25 中实线为理论计算结果。从图 25(a) 不难看出, 2DEG 浓度的理论计算值和实验值非常吻合, 其浓度随 Mg 组分的增加而线性增大, 变化率为 $(1.83 \sim 1.98) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。图 25(b) 给出了二维电子气面密度随不同 Mg 组分的 MgZnO 厚度的变化情况。当 Mg 组分为 0.05, MgZnO 厚度小于 38 nm 时, 由于表面态位于费米能级以下, 不发射电子, 因此在界面无法形成二维电子气。随着 MgZnO 厚度的增加, 表面施主态逐渐释放电子, 载流子被转移到界面形成二维电子气; 同时由于极化电荷被平衡, 势垒层中的极化场因为载流子的屏蔽作用而减小。当 MgZnO 厚度超过一定值时, 表面施主态几乎完全释放电子, 二维电子气浓度也趋向饱和, 逼近极化电荷密度。其他实验结果均证实了这一变化趋势。这一电荷转移过程也在 LAO/STO 和 AlGaIn/GaN 材料体系中得到验证^[37-38], 也是 III 族氮化物 HEMT 传感器的工作原理。图 26 是 $\text{Zn}_{0.84}\text{Mg}_{0.16}\text{O} (40 \text{ nm})/\text{ZnO}$ 异质结界面二维电子气的电容-电压导出的载流子分布图及其自洽理论计算结果。实验和理论计算较

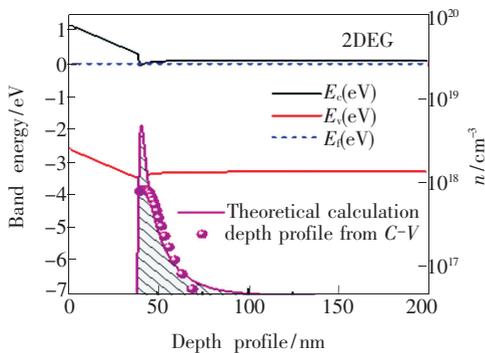


图 25 自洽计算得到的 $\text{Zn}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结的能带结构和 2DEG 载流子分布

Fig. 25 Energy band structure and 2DEG carrier distribution in $\text{Zn}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction by self consistent calculation

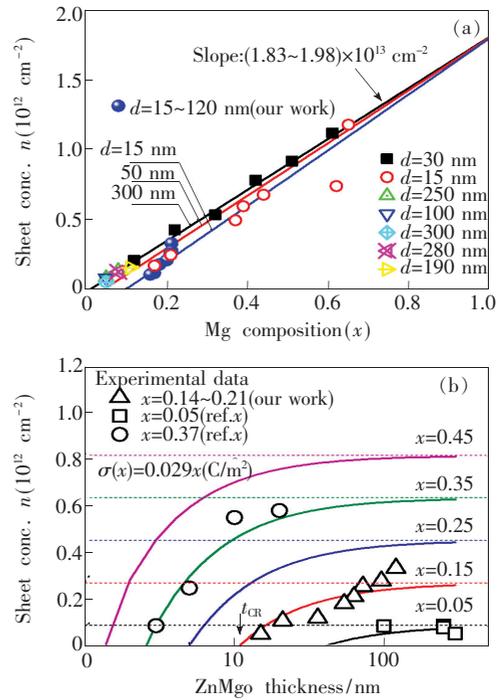


图 26 MgZnO/ZnO 的 2DEG 面密度随 Mg 组分(a) 和 MgZnO 厚度(b) 的关系 (理论计算和实验值对比)

Fig. 26 Relationship of 2DEG sheet concentration of MgZnO/ZnO with Mg composition (a) and thickness of MgZnO film (theoretical calculation value vs. experimental value)

为符合, 理论计算峰值相比实验较高, 是由于界面不够陡峭所致。另外, 势垒层的掺杂及其应变也是影响界面二维电子气浓度的主要因素。

在 MgZnO/ZnO 突变结中, 感生的固定极化电荷分别分布在 MgZnO 上下表面, 而在体内无净的极化电荷。而在 Mg 组分渐变的 MgZnO/ZnO 中极化电荷的分布情况不同, 如图 27 所示。若 MgZnO 层厚度为 d , Mg 组分由 0 渐变到 z_0 。在 ZnO 中每个单元的正极化电荷和近邻单元上表面

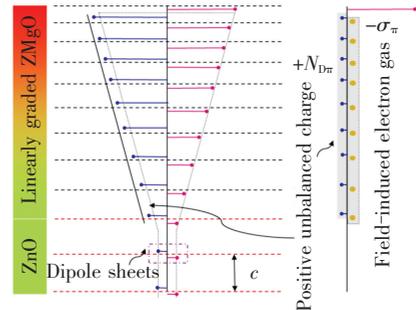


图 27 Mg 组分渐变 MgZnO/ZnO 异质结中的极化电荷分布
Fig. 27 Distribution of the polarization charge in MgZnO/ZnO graded heterojunction

的负极化电荷数目相同,被完全中和,而 MgZnO 渐变层中极化强度依赖于 Mg 组分的增加。将 MgZnO 渐变层分为 N 个单元,其数目为 d/c ,其中 d 为渐变层厚度, c 为晶格常数。对于第 i 个单元,Mg 组分为 $(N-i)z_0/(N-1)$ 。因此,在第 i 和第 $i+1$ 单元界面存在未被中和的极化电荷 $(P_{SP+PE}^i - P_{SP+PE}^{i+1})/q$ 。由极化强度梯度 $\Delta P = |\Delta P_{SP}| - |P_{PE}| < 0$ 判断,未被中和的极化电荷

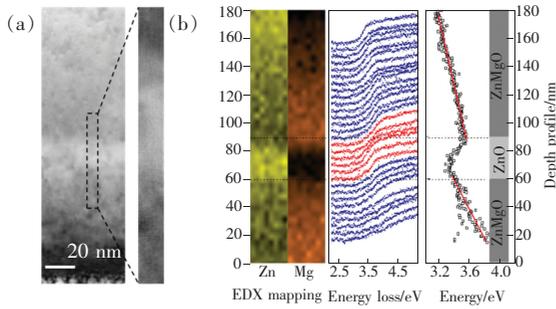


图 28 渐变 MgZnO/ZnO/MgZnO/ZnO 双异质结的 HR-TEM (a) 和 EDX、EELS (b) 谱。

Fig. 28 HRTEM (a), EDX and EELS (b) spectra of MgZnO/ZnO/MgZnO/ZnO graded double heterojunction.

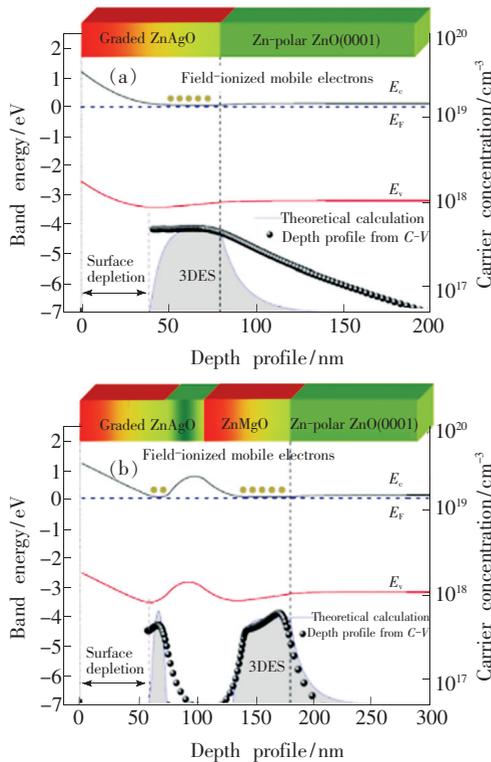


图 29 自洽计算得到的渐变 MgZnO/ZnO 单异质结 (a) 和双异质结 (b) 的能带结构和 3DEG 载流子分布

Fig. 29 Energy band structure and 3DEG carrier distribution in MgZnO/ZnO single heterojunction (a) and double heterojunction (b) by self-consistent calculation

为正,其体密度为 $N_{Dn} = \nabla P = \sigma_{\pi}/dq$ 。这些固定极化电荷将会吸引电子以满足泊松方程和局域电中性特征,从而诱导具有体材料特征的“三维电子气”^[39]。为验证这一想法,我们利用 MOCVD 分别制备了 MgZnO/ZnO 渐变单异质结和双异质结。图 28 是渐变 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O (60 nm)/ZnO (30 nm)/渐变 Mg_{0.15}Zn_{0.85}O (90 nm) 双异质结的 TEM 图。从 EDX 和 EELS 剖面分布可以看出,MgZnO 渐变结构的带隙随着 Mg 组分的增大而线性增加。通过电容-电压特性可导出载流子随深度的分布。如图 29 所示,载流子并不是局域在界面,而是平均分布在组分渐变的势垒层中,和理论计算结构非常吻合。由于电子分布的带宽大于电子的费米长度 ($\lambda = 2\pi/k_F \approx 26$ nm),因此体现为典型的三维特征。由极化诱导的三维电子气和传统的掺杂形成的自由载流子相比,具有迁移率高的优势。实验结果表明,3DEG 中室温的载流子迁移率比 ZnO 外延层高 30%。由于无离化杂质散射作用,3DEG 在低温下的迁移率可达到 ~ 3500 cm²/(V·s),并能观察到 SdH 振荡和整数量子霍尔效应^[39]。

2.3.2 ZnO 基异质结构中的散射机制和量子输运特性

在提高二维电子气浓度的同时,不容忽视的重要问题是提高载流子的迁移率。影响 MgZnO/ZnO 异质结构中载流子的散射机制主要包括合金无序散射、离化杂质散射、界面粗糙度散射、声学声子散射、极化光学声子散射、贯穿位错散射和电偶极子散射 (Dipole scattering) 等。目前,对 MgZnO/ZnO 界面 2DEG 散射机制的研究非常少。Falson 等^[40]报道,当 2DEG 浓度低于 1.4×10^{11} cm⁻²时 (图 30),迁移率随着浓度的增加而增大,即表现为 $\mu \sim n$ 的关系。这是因为载流子浓度增加会对残余的离化杂质进行屏蔽,从而降低了离化杂质散射几率,提高了载流子迁移率。当 2DEG 浓度高于 $n_m = 1.4 \times 10^{11}$ cm⁻²时,迁移率随着浓度的增加而下降 ($\mu \sim n^{-2/3}$),这是由截面粗糙度散射所主导的。在 MOCVD 制备的 MgZnO/ZnO 2DEG 气中,其电子面密度均大大超过 n_m ,因此离化杂质散射可以忽视。图 31 为 ZnO 外延层与 MgZnO/ZnO 的 2DEG 载流子浓度和迁移率随温度的变化关系。可以看出,在室温下,迁移率与温度变化关系近似为 $\mu \sim T^{-3/2}$,这是声学声子散

射限制的结果。若温度继续降低, 则迁移率继续增大, 证明离子杂质散射可以忽略, 其变化关系为 $\mu \sim T^{-1/2}$, 说明其散射机制主要是由合金无序散射所主导。由于在高温外延条件下, Al 会扩散到 ZnO 中形成浅施主, ZnO 的缓冲层载流子面密度约为 10^{14} cm^{-2} [41-42], 因此室温下 Hall 信号主要是由 ZnO 层所主导; 而在低温下, ZnO 因受杂质散射影响而迁移率较低, 电导主要由 2DEG 决定, 因此载流子浓度随温度的降低而减小。

开展对宽禁带半导体异质结构 2DEG 量子输运性质的研究对丰富和发展半导体低维物理和材

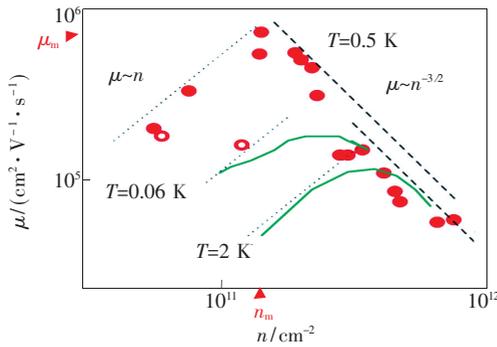


图 30 MgZnO/ZnO 的 2DEG 迁移率与面密度的关系
Fig. 30 2DEG mobility vs. sheet concentration in MgZnO/ZnO

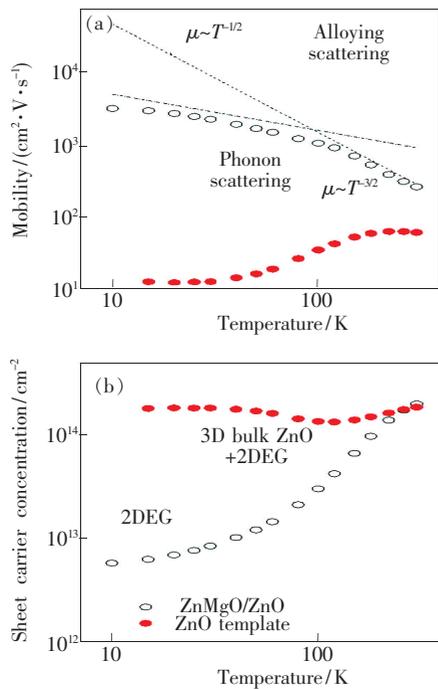


图 31 MgZnO/ZnO 及 ZnO 模板的 Hall 迁移率和载流子浓度的温度变化曲线
Fig. 31 Hall mobility and carrier concentration of MgZnO/ZnO and ZnO template vs. temperature

料器件应用有重要的意义。低温量子输运测量为研究半导体异质结构中二维电子气的性质提供了强有力的工具, 例如载流子的有效质量、量子散射时间、影响载流子输运的主要散射机制以及载流子的自旋输运性质等都可以从量子输运测量中得到。与 AlGaIn/GaN 体系相比, 由于 ZnO 属于过渡金属氧化物, 因此在简单体系极性氧化物 MgZnO/ZnO 异质界面的 2DEG 中已被报道观察到自旋霍尔效应、电子有效质量增强和自旋极化等新奇现象 [29]。在 MOCVD 制备的 MgZnO/ZnO 的低场和高场下磁输运特性的系统研究中, 南京大学“973”项目组率先观察到 MOCVD 生长的 MgZnO/ZnO 异质结构中二维电子气的 SdH 振荡现象和量子霍尔效应。

实验所用样品为 $\text{Zn}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}$ (27 nm)/ZnO (3.3 μm)/Sapphire (0001), 采用 Hall-bar 图形制备电极。测量过程中采用直流电流测量法, 所加电流为 1 μA 。低场下 Hall 浓度为 $2.41 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 迁移率为 $2987 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。图 32 为 1.4~6 K 低温下的磁电子和 Hall 电阻随磁场的变化关系图。当磁场大于 3 T 时, 磁电阻随磁场呈现明显的周期性振荡, 即 SdH 振荡现象, 反映出该 MgZnO/ZnO 异质结构界面具有良好的电子气的存在。相应地, Hall 电阻也呈现出量子 Hall 电阻平台的现象。当磁场较低时, 磁电阻变化出现负阻现象, 这和低温下电子系统的弱局域化有关 [44]。而 SdH 振荡所叠加的正磁阻现象则来源于 ZnO 平行电导的贡献, 这与变温 Hall 测量得到的电子浓度和迁移率变化关系得到的结果相吻合 [45]。为确定 MgZnO/ZnO 异质结构界面的电子气的维度, 项目

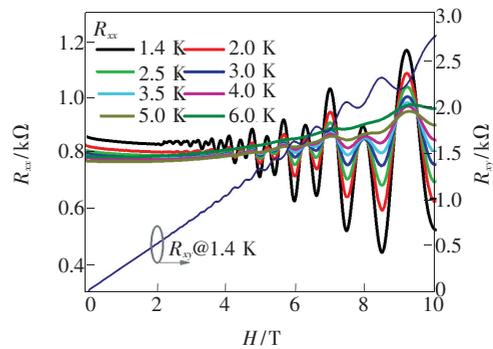


图 32 不同温度下 2DEG 的纵向电阻和 Hall 电阻随磁场的变化
Fig. 32 Longitudinal resistance and Hall mobility of 2DEG vs. magnetic field under different temperatures

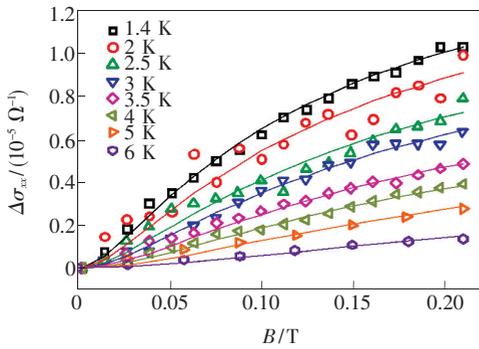


图 33 $B < 0.25$ T 条件下不同温度 2DEG 的电导随磁场的变化关系

Fig. 33 2DEG conductivity at different temperatures vs. magnetic field ($B < 0.25$ T)

组对其 SdH 振荡曲线进行变角度测量。结果显示, SdH 振荡频率和 $\cos\theta$ 成正比, 即将磁阻对总磁场的依赖关系转换为磁阻对磁场垂直分量的依赖关系后, 磁阻振荡周期基本未发生变化, 从而证明高迁移率电子气具有二维特征。

2.3.3 ZnO 基异质结构中二维电子气的光致发光与时间劣化

在关注二维电子气的电学性质的同时, 我们对异质结构中的二维电子气的光学性质也开展了深入的比较研究。异质结构中 MgZnO 垒层的组分与厚度的不同将导致不同的激光穿透深度, 从而可观察到不同的发光, 如图 34 所示。图中标示为 2DEGh 的发光峰被指认为与二维电子气的复合发光相关的发光峰, 其激活能的典型值约为 10 meV 左右。项目组有关二维电子气的发光峰的指认^[46]被东京大学 Kawasaki 教授研究组在其最近发表的论文中证实^[47], 他们在论文中特别指出: “我们确认在单异质界面的确存在 2DEG 相关的 PL 发光峰, 这已被 Chen 等人所报道”。

有趣的是, 对部分二维电子气样品的深入跟踪研究显示, 其所具有的二维电子气的特征随时间而变化, 特别是其电子迁移率的大小和二维电子气的浓度均随着时间而呈现显著的变化。图 35(a) 为某一刚刚生长出的具有新鲜表面的二维电子气样品的电子迁移率和载流子浓度随温度的变化关系, 而图 35(b) 则为 1 年后该样品的电子迁移率和载流子浓度随温度的变化关系, 显示载流子浓度和迁移率均有了较大程度的下降。电容-电压测量结果如图 36 所示, 同样证明随着时间的变化, 二维电子气的载流子浓度有了显著的

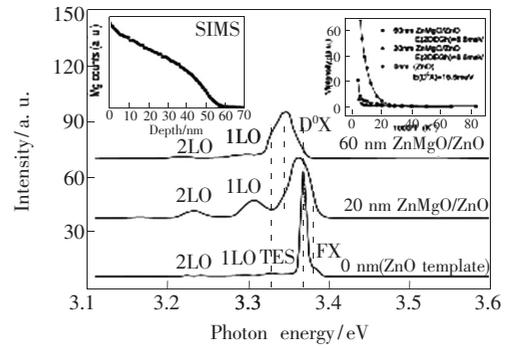


图 34 MgZnO 垒层的组分与厚度的不同导致不同的激光穿透深度, 从而观察到不同的光致发光谱。

Fig. 34 Different Mg content and thickness of MgZnO barrier will lead to different laser penetration depth, so different PL spectra can be observed.

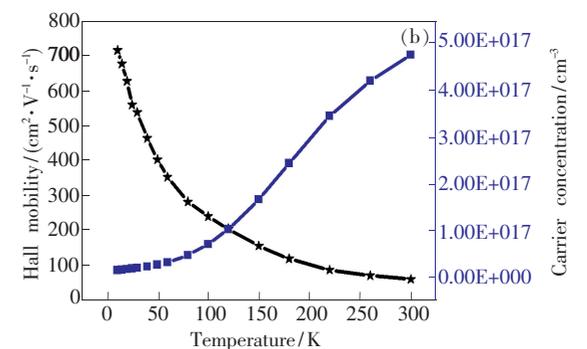
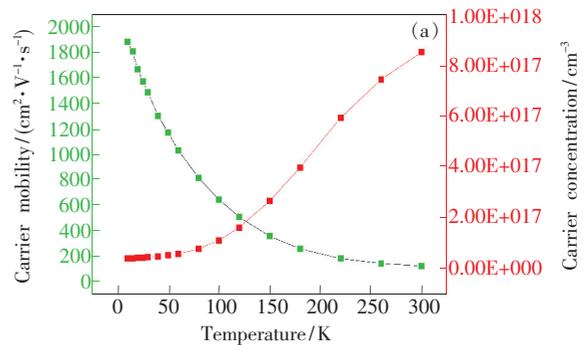


图 35 二维电子气样品的电子迁移率和载流子浓度随温度的变化关系。(a) 具有新鲜表面的样品; (b) 放置 1 年后的样品。

Fig. 35 Electron mobility and carrier concentration of 2DEG vs. temperature. (a) The sample with fresh surface. (b) The sample being placed over 1 year.

降低。类似的现象在 GaN 基的异质结构中也同样被报道, 被认为与存在于异质结构表面的表面态的吸附作用和行为有关。事实上, 广泛存在于异质结构表面的表面态被认为是二维电子气来源之一, 也被认为是 HFET 电流崩塌效应的原因之一, 同时也是二维电子气电学性能时间劣化原因之一^[48]。而表面钝化被认为是抑制表面态效应的主要方法。

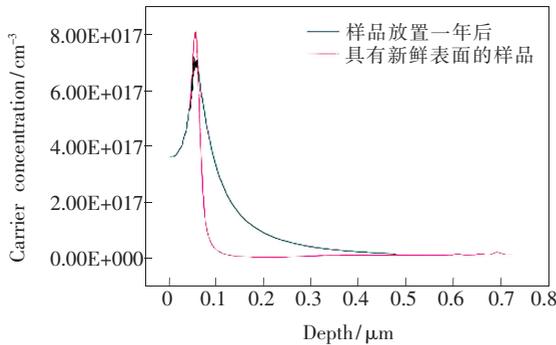


图 36 具有新鲜表面和放置一年后的二维电子气样品的载流子浓度

Fig. 36 2DEG carrier concentration of the sample with fresh surface and the one being placed over 1 year

为进一步研究二维电子气的特征随时间的演变, 项目组还测量了二维电子气相关的光致发光性质随时间的变化关系。图 37(a) 和 (b) 为具有新鲜表面和 1 年后的吸附表面的 ZnO/MgZnO 表面吸附的光致发光谱, 明显可以发现, 与原具有新鲜表面的二维电子气相关的发光峰 2DEGh 消失, 并在新的能量位置出现了 1 个新的峰, 该峰经常在纳米氧化锌和氧化锌单晶的光致发光谱中被观察到^[49-50], 并被指认为与表面态相关的表面激子峰 SX, 而原来未能被观察到的体束缚激子峰 D⁰X 也重新被观察到。表面激子被认为是由于表面吸附导致的束缚在 ZnO 表面的激子, 一般认为是来自 HO 基, 其行为强烈依赖于纳米 ZnO 的表面形貌。

为研究表面吸附对二维电子气的影响, 我们采用 H₂O₂ 水溶液对吸附的样品表面进行处理以去除吸附气体, 期望获得表面态的变化所导致的二维电子气的变化。图 37(c) 为化学处理后被吸附的 ZnO/MgZnO 表面的光致发光谱。明显可以发现: 化学处理后, 被观察到的体内的束缚激子峰 D⁰X 的强度大幅度减弱, 几乎重新消失; 但是, 表面激子峰 SX 仍然存在, 369.5 nm (3.35 eV) 处出现一新的发射峰, 与原有指认的 2DEGh 的峰位较

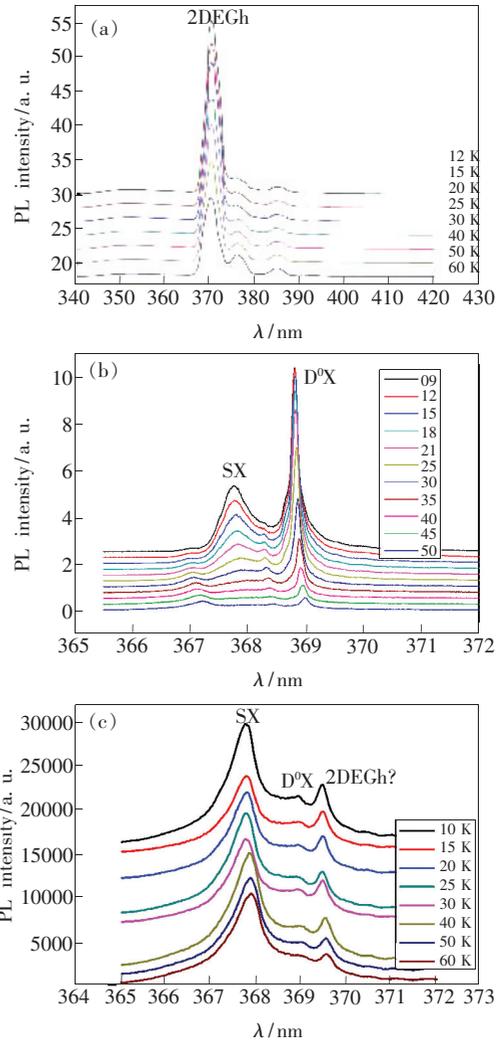


图 37 ZnO/MgZnO 异质结构的低温 PL 谱随测量温度的变化关系。(a) 新鲜表面; (b) 吸附 1 年后; (c) 化学处理后。

Fig. 37 PL spectra of ZnO/MgZnO heterojunction under different temperatures. (a) The sample with fresh surface. (b) The sample being placed over 1 year. (c) The sample after chemical treatment.

为一致, 被从低温 PL 谱随测量温度的变化所证实。但是, 尽管变温霍尔效应测量显示化学处理确实导致了二维电子气浓度的显著增加, 但并未如期获得二维电子气迁移率的提升。这可能与表面化学处理所导致的表面损伤有关, 这将导致 ZnO/MgZnO 异质界面的结构和质量的变化。

3 能带工程及探测器应用

随着 ZnO 基发光激光器件研究的兴起, 基于 ZnO 的紫外探测器件也逐渐吸引了人们的研究兴趣。得益于 ZnO、MgO 等准同质衬底工艺的日趋

成熟, MgZnO 薄膜可望获得更高的结晶质量从而得到更好的器件性能。目前, 即使是 ZnO 基的单晶衬底, 其位错密度就已经远低于 GaN 基薄膜, ZnO 外延薄膜的位错密度将进一步降低。这使得暗电流和缺陷能级的光响应会明显降低, 器件开关比提高, 器件在非兴趣波段的噪音得到显著抑制。此外, 理论研究表明, ZnO 基材料中电子和空穴的碰撞电离系数比远远偏离于 1, 这意味着 ZnO 基雪崩探测器件的信噪比将优于 GaN 基器件。因此, 尽管 GaN 基紫外光电探测器件已经走在 ZnO 的前面, 有关 ZnO 的紫外探测器件研究仍然得到了人们的广泛关注。早在 1986 年, 丹麦科学家就开始了 ZnO 紫外光电探测器件的研究。但是, 直到 2000 年该类器件才开始受到关注。在第一届全国氧化锌学术会议之后, 国内在氧化锌方面的研究进入了快速发展阶段, 并在 2007 年出现了一个文章高发期。2003 年, 浙江大学的叶志镇研究组报道了光导型 ZnO 紫外探测器^[51]。2005 年, 邓宏研究组报道了肖特基结型 ZnO 紫外探测器^[52]。2006 年, Xu 等^[53]通过光电导增益, 在 5 V 偏压下获得了 18 A/W 的响应度, 响应下

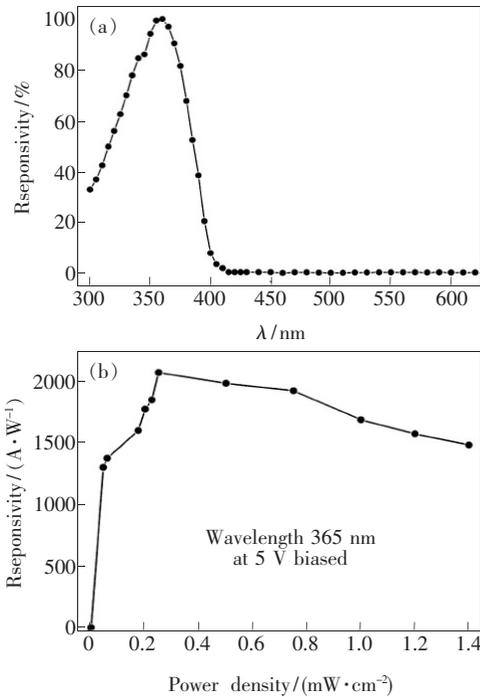


图 38 MSM 型 ZnO 探测器在 365 nm 紫外光照射下的响应光谱(a) 和 5 V 偏压下的响应度曲线(b)^[54]

Fig. 38 Response spectrum and responsivity of the MSM ZnO UV detector under different UV (365 nm) illumination^[54]

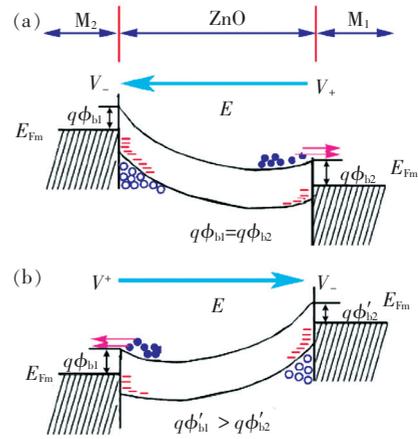


图 39 MSM 型 ZnO 探测器的工作原理图^[55]

Fig. 39 Bandgap diagram of the MSM structured photodetector when the bias direction is from M₁ to M₂ (a) and from M₂ to M₁ (b)^[55]

降时间为 1.5 ms。2008 年, Bi 等^[54]在硅上制备了 MSM 型 ZnO 探测器, 器件在 5 V 偏压下的响应度达到 2 069 A/W, 如图 38 所示, 响应下降 (1 ~ 1/e) 时间为 541 μs。

2010 年, 刘等^[55]又在 ZnO 紫外探测器上获得了一个超高的响应度: 8 V 偏压下, 器件的响应度达到 26 000 A/W, 增益为 9 × 10⁴。如此高的响应度被归结为如下所述的载流子陷阱过程: 当光生空穴在 Au/ZnO 界面产生后, 被界面处的陷阱俘获, 而光生电子则不停地在外电路中循环多次, 直到它们与俘获的空穴复合。陷阱机制如图 39 所示。

上述器件多为平面结构。在纵向结构的器件中, 有一个巧妙的设计不得不提。物理研究所的杜小龙研究组^[56]设计了一个 ZnO/MgO/Si 异质结构探测器, 采用电阻率为 0.05 Ω·cm 的 p-Si (111) 衬底, 相继生长了 MgO 绝缘层和非掺杂的 ZnO 外延层。在 ZnO 薄膜表面沉积了 Ti/Au 电极, 然后在真空中 300 °C 退火 5 min, 使电极与 ZnO 形成良好的欧姆接触。Si 背面使用金属 In 作为欧姆接触电极。图 40 为 p-Si/i-MgO/n-ZnO 双异质结探测器的 I-V 特性以及在 -2 V 偏压下的光响应谱。由于界面得到精确控制使 ZnO 具有良好的单晶特性, 因此器件具有良好的整流特性 (±2 V 时的整流比达到 10 000 以上), 高出目前报道值两个量级 (图 40 (a))。由图 39 (b) 可知, 378 nm 附近有一个明显的截止边, 对应着 ZnO 薄膜在室温下的近带边吸收。另外, 该结构

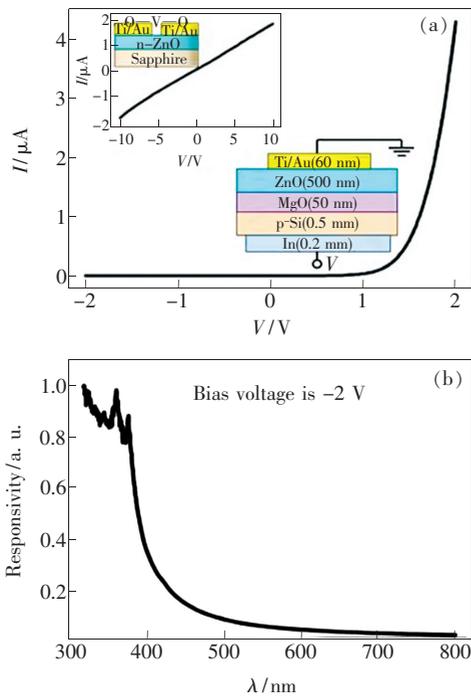


图 40 n-ZnO/i-MgO/p-Si 双异质结紫外探测器的 I - V 特性(a)以及在 -2 V 偏压下的光响应谱(b)^[56]。

Fig. 40 I - V characteristic (a) and spectral responsivity (b) of the visible-blind photodetector based on n-ZnO/insulator-MgO/p-Si double heterojunction at a reverse bias of -2 V^[56].

利用 MgO 势垒层,在负偏压下很好地抑制了硅一侧对可见光的响应,器件的紫外/可见光响应比为 45,说明 p-Si/i-MgO/n-ZnO 双异质结构能够用于可见盲紫外光的探测。

在紫外探测器家族中,日盲器件是重要的一支。由于地表太阳辐射盲区的存在,这一波段的紫外光探测拥有极低的背景噪音,使得器件在导弹预警、电晕漏电以及火焰探测中具有极低的虚警率。为了把探测器件的截止边移动到日盲紫外区,需要增宽 ZnO 的带隙。最可行的方法就是与具有更宽带隙的同族材料合金化。MgO 的带隙高达 7.8 eV,一定量 Mg 的掺入可以将 MgZnO 合金的带隙调节到所需的波段。MgZnO 薄膜是由纤锌矿相 ZnO 和岩盐矿相 MgO 合金而成,其带隙理论上能够从 3.37 eV 连续调节至 7.8 eV,可覆盖大部分近紫外和中紫外区域,完全覆盖日盲紫外区(220 ~ 280 nm)^[57]。由于结构上的相似性和优良的光学性质^[58],纤锌矿相 MgZnO (W-MgZnO)合金材料在 ZnO 基激光二极管、二维电子气(2DEG)和深紫外探测器等方面拥有更大的

优势,成为国际上广泛研究的焦点。MgZnO 深紫外探测器无论是在军事上还是在民用方面都具有重大的应用价值。MgZnO 合金薄膜也是一种较好的近紫外发光材料,其高温区的光电性能特性尤其突出。此外,对于 ZnO/MgZnO 体系,内禀的极化电场使得其界面处 ZnO 一侧产生了 2DEG,迁移率得到了极大的提高,使得该材料体系能够在高频大功率场效应晶体管方面有广阔的应用前景^[59-61]。高 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜存在着更强的极化电场,因此对量子阱中的电子有着更强的限制作用,从而可以大幅度提高器件性能。

然而,由于 ZnO 和 MgO 晶体结构的巨大差异,从平衡状态下的合金相图^[62]来看,MgO 在 ZnO 中的固溶度只有 4%,因此国际上主要采用的是非平衡生长手段来制备高 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜。大量实验结果表明:即使在非平衡生长条件下,单一纤锌矿相的高 Mg 组分 MgZnO 薄膜也很难获得,极易发生的相分离问题一直是 W-MgZnO 薄膜 Mg 组分进一步提高、禁带宽度进一步拓宽的巨大障碍。早在 1998 年,A. Ohtomo 等人利用激光辅助分子束外延(L-MBE)技术在蓝宝石(0001)衬底上制备了 Mg 组分最高为 33% 的 W-MgZnO 单晶薄膜^[63]。此后,H. Tambo 等人将单晶 W-MgZnO 合金薄膜中的 Mg 组分提高到 44%^[64]。他们发现 Mg 组分很难得到进一步的提高,因为当 Mg 组分超过 50% 以后,细微的生长条件变化都会导致相分离^[65]。为此,H. Tanaka 等人利用 MgO/ZnO 超晶格结构实现了带隙为 4.65 eV 的准合金薄膜^[66],但是此方法工艺非常繁琐而且界面状况复杂不利于大规模生产。基于现有的 W-MgZnO 合成技术,许多研究小组制备了各种 MgZnO/ZnO 异质结构^[67],并详细研究了其光电性能^[68-71]和微电子特性^[72-75]。

项目组系统研究了 ZnO 能带工程——W-MgZnO 合金薄膜的 MBE 生长动力学过程及低温富氧生长条件在抑制相分离现象中的重要作用,成功研制出 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.55$) 单晶薄膜材料,其中蓝宝石基 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 及硅基 $Mg_{0.44}Zn_{0.56}O$ 的带隙均已成功进入日盲波段^[76-78]。在材料性能获得重大突破的基础上,项目组根据 Si 和 ZnO 能带结构的特点设计了新型 n-ZnO/i-MgO/p-Si 双异质结 pin 紫外探测器结构^[79]。由于界面得到精确控制以及 ZnO 具有良好的单晶特性,因此

器件具有良好的整流特性,且可进行可见盲紫外探测。接下来,通过器件结构的系统设计与性能优化研究,在蓝宝石和硅衬底上分别获得了 W-MgZnO 高性能日盲紫外探测原型器件^[80-82]。我们进一步设计了含有不同 Mg 组分的多层 $Mg_xZn_{1-x}O$ 膜结构,利用 Si 衬底与 MgZnO 外延层能带偏移形成的非对称势阱,构建了一种新颖的制作紫外区可控双色探测器的技术方案,通过改变工作偏压的极性就可以获取日盲区或者光盲区不同的紫外光信号,从而实现了 Si 基单片集成双色紫外探测器原型器件的制作^[83]。

项目组利用 RF-MBE 进行高质量 ZnO、MgZnO 单晶薄膜的表面/界面工程研究,生长室的背景真空约为 1×10^{-8} Pa, Zn 源、Mg 源和 O 源的纯度分别为 99.99999%, 99.999% 和 99.9995%。采用高分辨 X 射线衍射 (High-resolution X-ray diffraction, HRXRD), 结合原位反射式高能电子衍射 (Reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 对薄膜的晶体结构及结晶质量进行监测与验证。利用高分辨透射电子显微 (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、原子力显微镜 (Atomic force microscopy, AFM)、卢瑟福背散射 (Rutherford backscattering spectrometry, RBS)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、光荧光谱 (Photoluminescence, PL)、透射谱 (Transmission spectroscopy, TS)、反射谱 (Reflection spectroscopy, RS) 等测试手段,对界面微结构、薄膜表面形貌、薄膜组分以及光学性能等方面进行系统的表征,用以分析薄膜生长过程中的动力学特性以及薄膜性能,进而优化薄膜生长工艺及光电特性。采用 Keithley 高精度数字源表、皮安表和电压表组成的电学测试系统分析器件的电流-电压 ($I-V$) 特性。用汞灯光源的单色光波段 (365 nm 和 254 nm) 测试光电流。光响应谱测试方面,主要是利用单色仪对白光进行分光后作为光源,结合电学测试系统开展探测器对各个波段光响应特性的系统研究。通过检测深紫外探测器在 KrF 准分子脉冲激光 (波长为 248 nm) 照射下的瞬态响应来研究器件的时间响应特性。

3.1 蓝宝石基高 Mg 组分 W-MgZnO 单晶薄膜的表面/界面工程与日盲紫外探测器

蓝宝石为刚玉结构,是由 Al 原子的面心立方和 O 原子的六角密排两套亚晶格相互嵌套形成

的复杂氧化物。其表面终止原子面可以分成单层 Al 终止面、O 终止面和双层 Al 终止面 3 种情况^[84-85]。单层 Al 终止面为表面能量最低的状态,经过真空高温热处理即能获得该表面,但是直接生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 时,薄膜中会出现倒反畴从而影响更多 Mg 的掺入以及结晶质量。因此,本实验选用 O 终止面作为初始外延表面,这是蓝宝石表面/界面工程的重要基础^[86]。整个生长过程的 RHEED 原位监测结果如图 41 所示:经过射频氧等离子体处理后获得了干净的蓝宝石 O 终止面 (图 41(a)); MgO 超薄层的厚度控制非常关键 (图 41(b)),因为一旦超过临界厚度 MgO 就会发生弛豫,这将导致外延薄膜中相分离情况的发生,HRTEM 结果表明 MgO 层的厚度约为 0.5 nm;接着进行低 Mg 组分 MgZnO 缓冲层的外延生长,随着外延的进行, MgZnO 缓冲层的晶格质量和表面粗糙度都得到了明显的改善,各衍射点的对比度明显增强,并呈现连成线状条纹的趋势 (图 41(c));

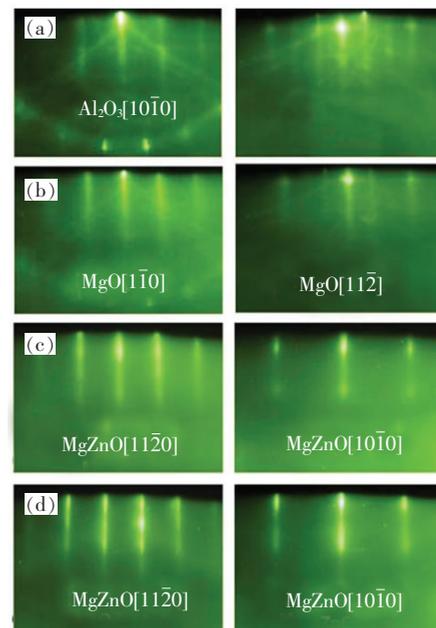


图 41 蓝宝石基 W-MgZnO 生长过程 RHEED 原位监测图。(a) 氧等离子体处理后的蓝宝石衬底表面; (b) MgO 超薄层; (c) 低 Mg 组分 MgZnO 准同质外延缓冲层; (d) 高 Mg 组分 MgZnO 外延层^[86]。

Fig. 41 RHEED patterns along two fixed electron azimuths as measured after different steps of the sample fabrication. (a) Sapphire substrate oxygen plasma pretreatment. (b) Ultra-thin MgO buffer layer. (c) Low Mg content quasi-homo buffer synthesis. (d) MgZnO epitaxy^[86].

接下来在低 Mg 组分 MgZnO 这个“准同质外延模板”上进行高 Mg 组分 MgZnO 的外延生长, 明锐的线状条纹(图 41(d))说明二维层状生长模式贯穿了整个外延生长过程。

图 42 为高 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描结果, 分别对应样品 B ($\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}$)、A0 ($\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$)、A ($\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$) 和 A1 (相分离 MgZnO)。XRD 结果显示, 随着 Mg 组分的不断增加, W-MgZnO 的 (002) 衍射峰位逐渐向高角度方向移动, 最高移动至 34.91° , 对应于 Mg 组分为 55% 的单晶薄膜, Mg 组分进一步增加将导致相分离的出现。另外, A0 和 A 样品的 (002) 峰呈现非对称性, 这是由低 Mg 组分 MgZnO 准同质外延薄膜的信号引起的, 间接证明了低 Mg 组分 MgZnO 准同质外延缓冲层的存在。我们利用 XRD Φ 扫描对所有样品的结构进行了深入的表征, 如图 43 所示, 其中 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ 样品等间距 (60°) 的六重峰位证明薄膜确实为单一纤锌矿

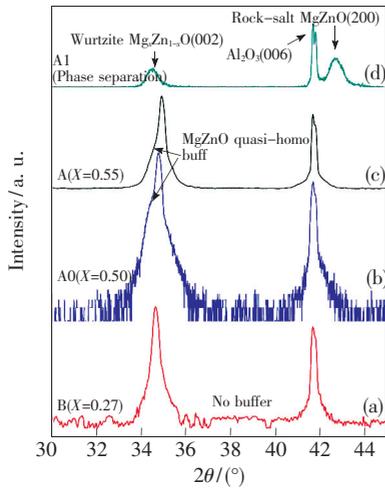


图 42 MgZnO 外延薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描结果
Fig. 42 XRD θ - 2θ scan results of MgZnO samples

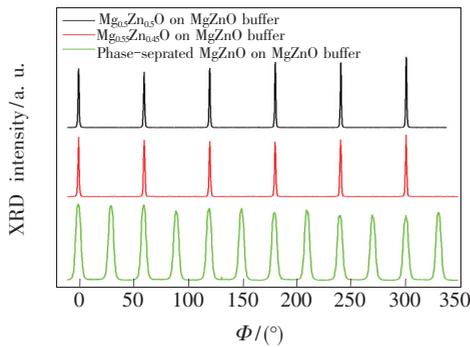


图 43 MgZnO 外延薄膜的 XRD Φ 扫描结果
Fig. 43 XRD Φ -scan results of MgZnO samples

结构的单晶薄膜。

图 44 为 $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ 薄膜的卢瑟福背散射谱, 通过拟合得出外延薄膜的组分和结构信息为 $200\text{ nm-Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}/20\text{ nm-Mg}_{0.17}\text{Zn}_{0.83}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 证明利用准同质外延的方法可制备出 Mg 组分高达 55% 的 W-MgZnO 单晶外延薄膜。

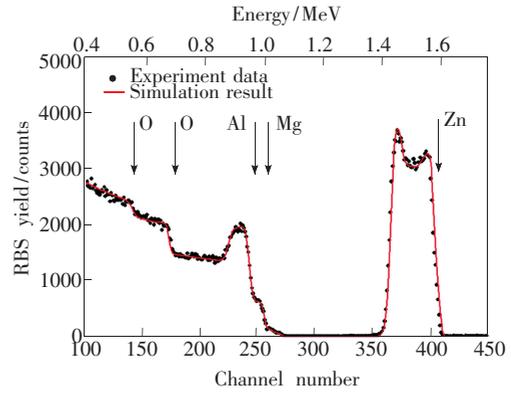


图 44 W- $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}/\text{MgZnO}$ (buffer)/ Al_2O_3 样品的卢瑟福背散射谱和理论拟合
Fig. 44 RBS results of W- $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}/\text{MgZnO}$ (buffer)/ Al_2O_3 sample

MgZnO 合金薄膜的另一个重要参数是光学带隙, W- $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ (样品 A) 的光学透射谱如图 45 所示。可以看到样品 A 具有两个光学吸收边, 波长位于 270 nm 和 340 nm 附近, 分别对应于高 Mg 组分的 MgZnO 外延层和低 Mg 组分的准同质外延层。外延层的吸收边非常陡峭, 并且与样品 B (中等 Mg 组分 $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}$) 一样具有较高的光学质量。然而, 样品 A 的准同质外延模板的吸收边非常平缓, 不同于高 Mg 组分外延层, 光学

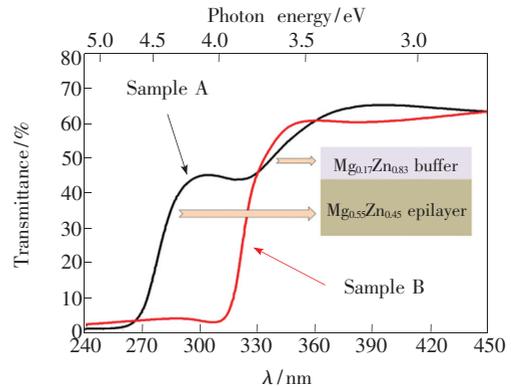


图 45 准同质外延模板上外延生长的 W- $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ (样品 A) 和 W- $\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}$ (样品 B) 的光学反射谱
Fig. 45 Room temperature transmittance spectra of samples A (black line) and B (red line)

质量非常差。这是因为低 Mg 组分准同质外延层提供了外延生长的匹配模板,而且有效地弛豫了大部分的应变和缺陷,使得外延层中的缺陷明显减少,高 Mg 组分 MgZnO 外延层结晶质量和光学质量得以大幅度提高和改善。

高质量 W-MgZnO 合金材料的一个重要应用是日盲紫外探测器。项目组在 W-Mg_{0.55}Zn_{0.45}O 合金材料获得突破性进展的基础上,开展了高性能日盲紫外探测器的研究^[76]。首先,利用微纳加工技术制作了纳米紫外探测器原型器件,刻蚀后的电极扫描电子形貌如图 46(a)所示,器件完成

后的结构如图 46(b)所示。器件的 *I-V* 曲线表明器件的暗电流非常低,在 100 pA 以下。在波长为 254 nm 的光子辐照下,光电流明显增大,具有较大的光响应(图 46(c))。器件的归一化光响应谱如图 46(d)所示,光响应截止边非常陡峭(277 nm),位于日盲紫外区,光响应峰值位于 266 nm,暗电流仅为 25 pA,日盲紫外/可见光区域(266 nm 波长处/400 nm 波长处)的光响应度之比大于两个数量级,表明 Mg_{0.55}Zn_{0.45}O 薄膜的缺陷密度较低,具有较高的光学质量。

通过优化器件工艺,项目组制作了 2 μm × 2 μm

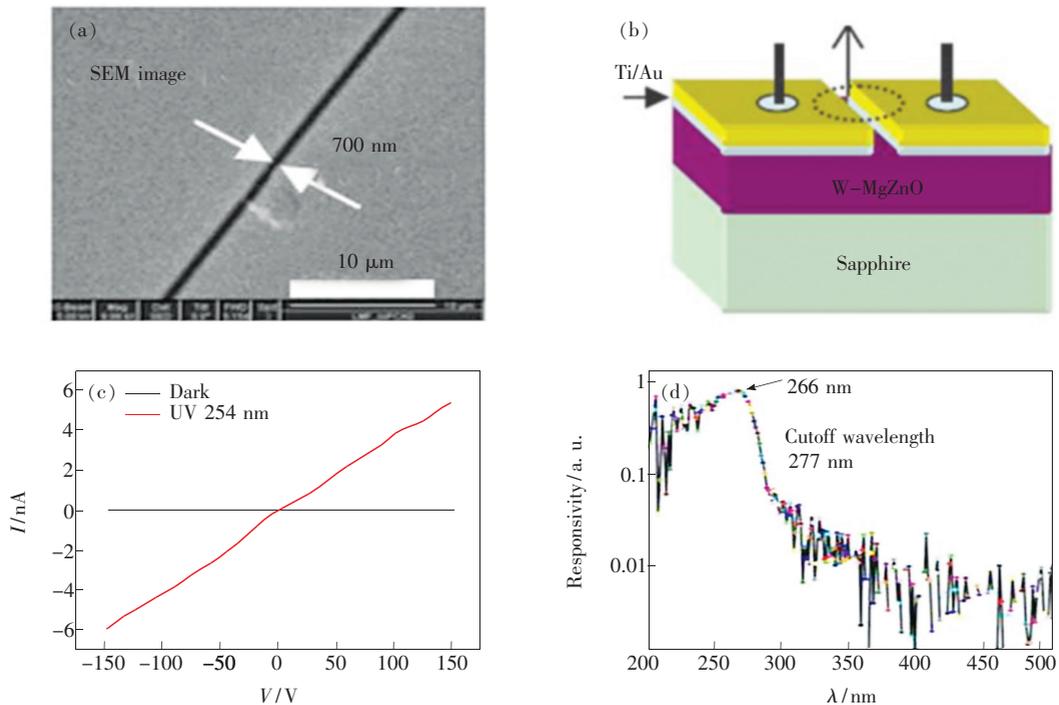


图 46 Mg_{0.55}Zn_{0.45}O 纳米紫外探测器原型器件结构与性能。(a)探测器两电极间的 SEM 图;(b)探测器的立体结构示意图;(c)暗室中和 254 nm 光子辐照下的 *I-V* 曲线;(d)光响应谱。

Fig. 46 Mg_{0.55}Zn_{0.45}O nano UV photodetector. (a) SEM image of the FIB-etched electrodes. (b) Mg_{0.55}Zn_{0.45}O solar-blind UV photodetector structure where a narrow stripe (0.7 μm × 200 μm) etched by FIB technique serves as the active region. (c) *I-V* characteristic of the photodetector, showing dark current and UV photocurrent at 254 nm. (d) Response spectrum of Mg_{0.55}Zn_{0.45}O solar-blind photodetector at 150 V bias.

的 MSM 探测器。

器件的 *I-V* 测试结果如图 47(a)所示,插图 为器件结构示意图。在 -400 ~ 400 V 的电压扫描范围内,器件的最大电流只有 2.5×10^{-9} A,因此器件可以在大偏压、高功率的电路中工作。根据 Richardson-Dushman 公式计算出 TiAu/Mg_{0.55}Zn_{0.45}O 之间的肖特基势垒高于 0.8 eV。器件的光谱响应测试结果如图 47(b)所示。在 130 V 偏压下,其峰值响应度达到 22 mA/W,截止波长为 270 nm,

位于日盲区之内,而且和薄膜的光学带隙 4.55 eV 吻合得非常好。日盲紫外区与可见光的光暗比达到 2 个量级,表明器件有较好的信噪比。我们采用波长为 248 nm、半高宽为 20 ns 的准分子激光激发器件测试了探测器的瞬态响应(图 47(c)),获得 10% ~ 90% 的响应时间小于 500 ns,而且光电流峰值很快衰减到暗电流。光响应速度一般与样品的深能级缺陷或者界面缺陷有关,如此快的响应速度证明所获得的薄膜样品缺陷密

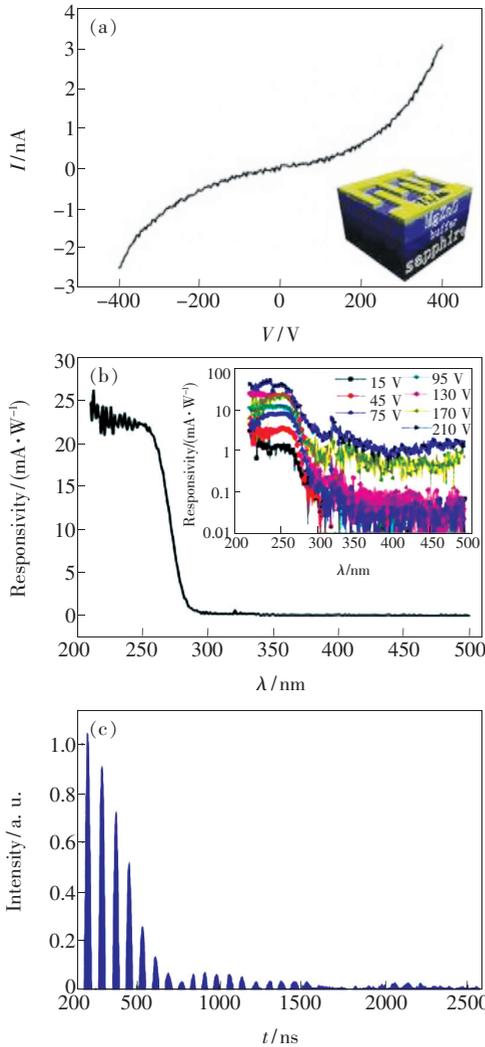


图 47 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 日盲紫外探测器电学性能及光响应特性。(a) $I-V$ 曲线(插图为器件结构示意图); (b) 130 V 偏压下的光响应曲线(插图为不同偏压下的光响应谱); (c) 时间响应谱。

Fig. 47 Electrical and photoresponse properties of $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ solar-blind UV photodetector. (a) Dark $I-V$ curve measured from -400 V to 400 V (the inset is a schematic of the detector structure). (b) Spectral photoresponse at 130 V bias (the inset is photoresponse spectra at different biases). (c) Temporal response.

度较低,电极/薄膜接触界面也比较理想。

3.2 硅基高 Mg 组分 W-MgZnO 单晶薄膜的高温界面工程与日盲紫外单色/双色探测性能
低温界面工程无法应用于硅基高 Mg 组分 W-MgZnO 单晶薄膜的制备,这是因为 MgO 为岩盐相,不适合作为高 Mg 组分 W-MgZnO 的外延模板。为此,项目组开发了一种新颖的高温界面工

程:在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉积金属 Be 单晶薄膜,而后对其进行原位氧化,获得高质量的 BeO 外延模板,在该模板上采用准同质模板法外延生长高质量高 Mg 组分 W-MgZnO 单晶薄膜,其工艺如图 48 (a) ~ (d) 所示。RHEED 原位监测结果表明,在 W-BeO 模板上获得了表面平整、结晶质量良好的 W-MgZnO 单晶薄膜(图 48 (e)):在 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 扫描范围内,样品表面的均方根粗糙度仅为 1.56 nm ;在 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ 扫描范围内,可以观察到样品表面存在密度为 10^9 cm^{-2} 量级的小坑,其边缘形状不规则,相邻边缘之间趋于形成 60° 或 120° 角,

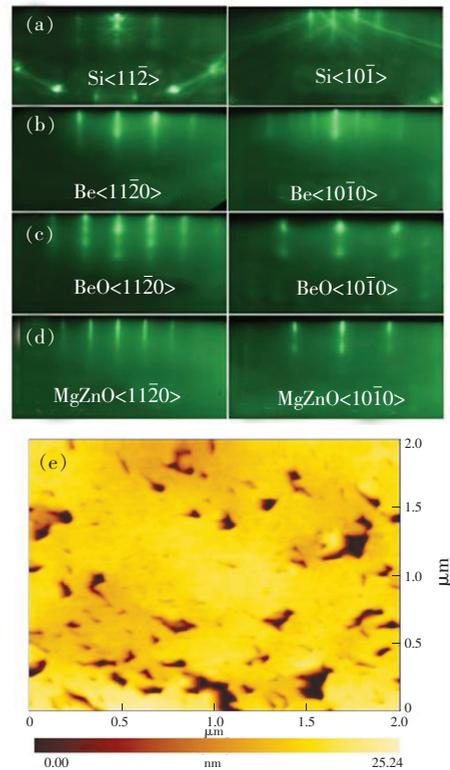


图 48 Si 基日盲波段高质量 W-MgZnO 单晶薄膜制备过程中 RHEED 原位监测结果。(a) 化学清洗后的 Si(111)- 1×1 表面; (b) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下沉积 5 nm 金属 Be 单晶薄膜; (c) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下原位氧化金属 Be 单晶薄膜; (d) 高 Mg 组分 W-MgZnO 外延薄膜; (e) MgZnO 单晶薄膜的原子力显微镜图。

Fig. 48 RHEED patterns with incident electron beams along $\langle 11\bar{2} \rangle$ Si and $\langle 10\bar{1} \rangle$ Si azimuths, respectively, obtained from Si (111)- (1×1) surface (a), after Be deposition at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), after exposure of Be layer to oxygen radicals at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), after MgZnO epitaxial growth at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d), and AFM image of the W-MgZnO epilayer in a $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ scanning area (e).

这对应于 Step-flow 生长模式,起因在于吸附原子的扩散长度大于沉积模板台阶的宽度,常见于纤锌矿相材料如 ZnO 和 GaN 等的高温生长^[87-88]。

为进一步分析该界面控制技术在 MgZnO 外延薄膜制备中所起的作用,项目组利用 HRTEM 对界面结构进行了研究,结果如图 49 所示。从图 49(a) 可以看到,在 MgZnO 与 Si 层之间存在非常明显的厚度约为 5 nm 左右的界面层,通过相应的选区傅里叶变换以及图 49(a) 中的插图可以进一步确认该界面层为 W-BeO, 并且无剩余 Be 金属,与 XPS 测试结果相符。在该 W-BeO 层上,项目组首先获得了高质量的低 Mg 组分 W-MgZnO 准同质外延缓冲层,其厚度约为 20 nm,为接下来生长高 Mg 组分外延薄膜提供了优质模板。

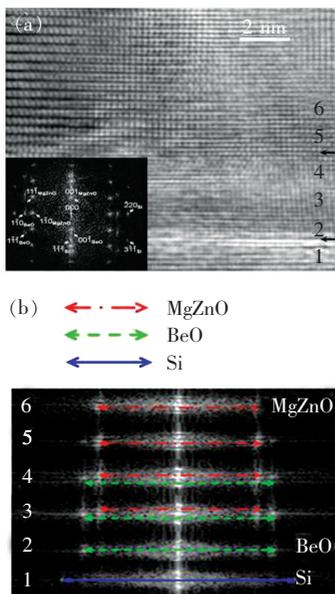


图 49 (a) 电子束沿 Si $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向入射时, MgZnO/BeO/Si 界面附近的 HRTEM 截面图; (b) 相应的选区傅里叶变换结果。

Fig. 49 (a) Cross-sectional HRTEM micrograph along $\langle 11\bar{2} \rangle$ Si direction near the interface region. (b) The corresponding FFT patterns.

高分辨 XRD 结果如图 50 所示。在图 50(a) 中,仅观测到来自于 Si (111) 面 (28.55°) 和 W-MgZnO(0002) 面 (35.04°) 的衍射峰,说明薄膜是严格按照 c 轴取向生长的纤锌矿结构。其 Φ 扫描结果为六重对称,如图 50(b) 所示,进一步验证了 MgZnO 薄膜为单一纤锌矿相单晶薄膜。以上结果表明,界面处的 BeO 模板层有效地保护了 Si 表面,防止其在氧化过程中产生引起外延层旋转

畴结构的无定形 SiO_x ; 同时,由于其配位数与 W-MgZnO 相同,所以比岩盐相 MgO 模板更有利于 W-MgZnO 合金薄膜中 Mg 组分的大幅度提高 (SIMS 测试结果表明该样品中 Mg 组分达到 44%)。

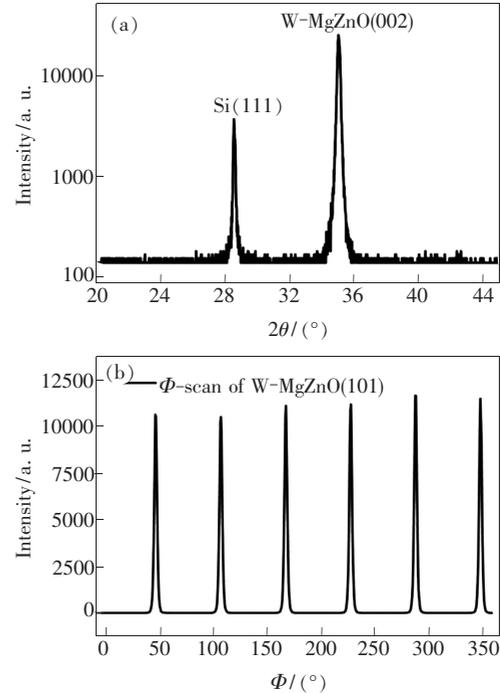


图 50 Si 基高质量 W-MgZnO 单晶薄膜的高分辨 XRD 扫描结果。(a) θ - 2θ 扫描; (b) Φ 扫描。

Fig. 50 XRD θ - 2θ scan of W-MgZnO (002) plane (a), and Φ -scan of wurtzite MgZnO (101) plane (b).

利用上述薄膜,项目组制备了 pn 异质结,获得了高性能的 Si 基 $\text{Mg}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{O}$ 日盲紫外探测器原型器件。器件的 I - V 曲线显示了明显的整流特性(图 51(a)),光响应测试结果显示位于 280 nm 处有一陡峭的截止边(与插图中反射谱测得的薄膜光学带隙一致),已进入了日盲探测波段,如图 51(b) 所示。

项目组进一步设计了含有不同 Mg 组分的多层 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜结构,利用 Si 衬底与 MgZnO 外延层能带偏移形成的非对称势阱,构建了一种新颖的制作紫外区可控双色探测器的技术方案,通过改变工作偏压的极性,就可以获取日盲区或者光盲区不同的紫外光信号,从而实现了 Si 基单片集成双色紫外探测器原型器件的制作。项目组采用同步辐射光源在低温 -13.6 K 下对样品进行了 PL 和 PLE 的表征,PL 光谱由 4 个峰组成,其中 289, 299, 362 nm 分别来自于 H-MgZnO、L-MgZnO 和

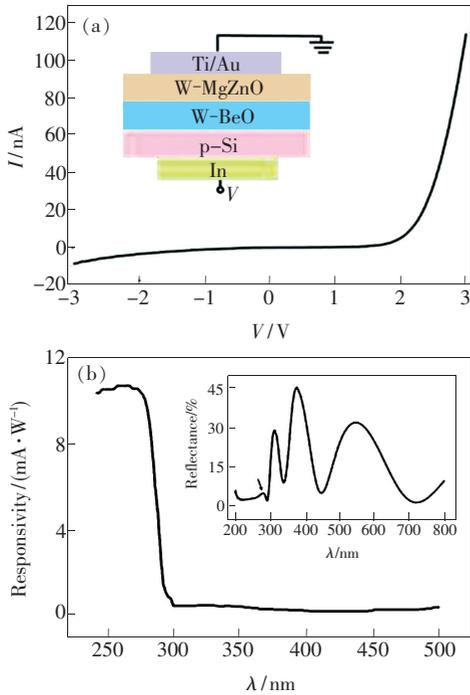


图 51 n-MgZnO(0001)/p-Si(111) 异质结日盲紫外探测器的特性。(a) I - V 曲线, 插图为器件结构示意图; (b) 0.5 V 偏压下的光谱响应曲线, 插图为相应薄膜在室温下的反射谱。

Fig. 51 Performance of the photodetector based on n-MgZnO (0001)/p-Si (111) heterostructure. (a) I - V characteristic. The inset provides the detailed device structure. (b) Photoresponse spectrum at 0.5 V bias. The inset is the reflectance spectrum of the corresponding sample measured at room temperature and the black arrow indicates the band gap position.

B-MgZnO 3 个层的带边发射, 而 356 nm 有可能来自于衬底 Si 的紫外区发射。PLE 显示最优激发波长在 283 nm, 与发射波长有 90 meV 的斯托克斯位移。器件的 MgZnO 一侧采用梳状 Ti/Au 作为电极, In 作为 Si 一侧的电极。当器件置于 1 V 工作偏压时, 截止边位于 280 nm, 响应度为 13 mA/W, 光暗比可以达到两个量级以上, 非常适合于日盲区紫外探测。当器件置于 -2 V 偏压时, 器件的截止边在 301 nm, 响应度为 6 mA/W, 对应于可见光盲区探测。另外, 还有个肩峰位于 347 nm 处, 这是来自于 B-MgZnO 的响应。无论在日盲区还是光盲区, 均没有观测到来自于 Si 衬底的可见光响应。在 254 nm 的周期紫外光照射下, 探测器光电流 10% ~ 90% 响应时间小于 0.1 s, 没有非常明显的持续光电导现象, 说明薄膜具有较

低的缺陷密度和较好的界面。

3.3 立方相 MgZnO 合金及其探测器

实际上, 从 MgO-ZnO 相图上来看, MgO 在 ZnO 中的固溶度仅有 4%, 而 ZnO 在 MgO 中的固溶度却可以接近 40%。因此, 从立方相一侧进军, 实现日盲波段 MgZnO 合金, 也不失为一个可行的方案。

2008 年, 长春光机所“973”课题组采用 MOCVD 技术, 在较低的生长温度和 VI/II 比高达数百的富氧条件下, 生长出一系列带隙对应日盲波段的立方相 MgZnO 合金, 并实现了 MSM 型日盲紫外探测器^[89]。从图 52(a) 中的 XRD 谱图可以看到, 除了来自于 c 面蓝宝石的衍射峰, 只有对应立方 MgZnO 的 [111] 衍射峰被观测到, 表明薄膜为单一的立方相。从衍射图中可以看到, 通过调节 Mg 的组分含量, 器件的响应峰值可以覆盖整个日盲波段。通过热蒸发技术制备了金叉指电极, 构建了光探测器器件。器件响应峰在 225 ~ 287 nm 之间可调, 且都具备比较陡峭的截止边。

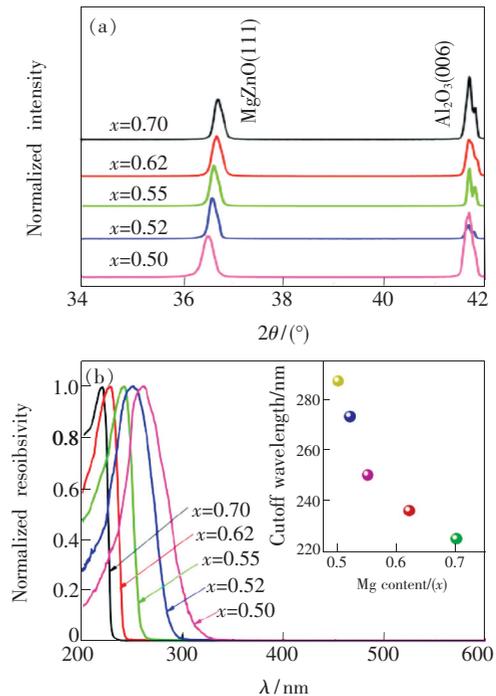


图 52 (a) MgZnO(Mg 组分为 0.5 ~ 0.7) 的 XRD 图谱; (b) 光探测器的归一化光响应谱, 插图为截止波长与 Mg 组分的关系曲线。

Fig. 52 (a) XRD patterns of the films with Mg contents of 0.5 ~ 0.7. (b) Normalized photo response spectra of the photo detectors. The inset shows the cutoff wavelength as a function of Mg content.

如图 52(b)所示。

紧接着,长春光机所研究组又报道了基于立方相 $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$ 单晶薄膜及其日盲紫外探测器。峰值响应在 246 nm,截止边为 265 nm^[90]。晶面的 X 射线摇摆曲线呈现对称的高斯线形,半高宽为 848 arcsec(图 53(a))。为了了解薄膜的面内结晶取向,研究人员又做了 X 射线双晶 Φ 扫描(35.2°)实验。谱图在 360° 范围内呈现出等间隔的 3 个衍射峰(图 53(b)),说明没有旋转畴,面内的结晶都是相互平行的。得益于较高的结晶质量,该器件在 10 V 偏压下的响应度高达 396 mA/W,

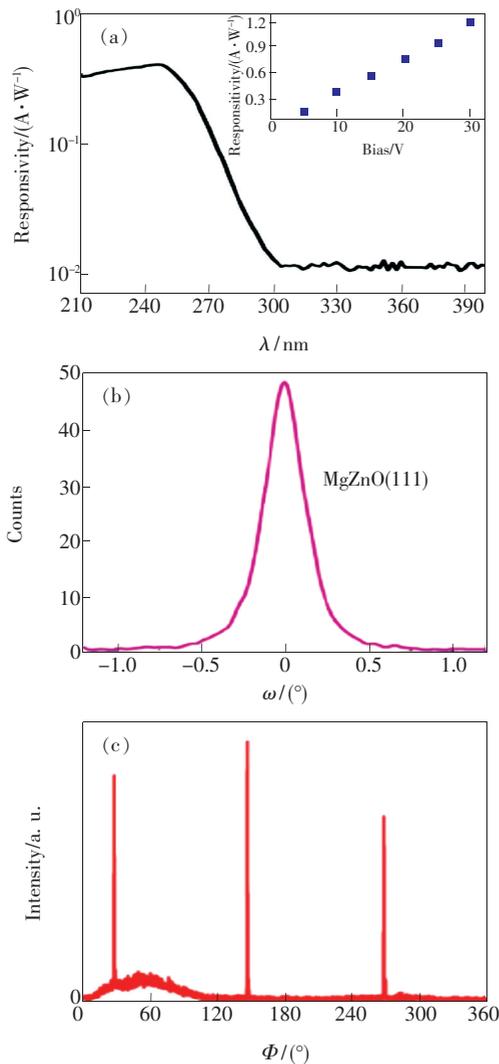


图 53 MgZnO 薄膜的 X 射线摇摆曲线(a), X 射线双晶 Φ 扫描谱图(b),以及基于该薄膜制作的光探测器的光响应谱。

Fig. 53 XRC (a) and Φ scanning spectrum(b) of MgZnO thin film, and the photo response spectrum of the detector based on this thin film (c).

被一度评价为 MgZnO 日盲紫外探测器的最高值^[91],器件的暗电流也只有 $15 \text{ pA} \cdot \text{cm}^{-2}$,如图 53(c)所示。

3.4 $\text{CdZnO}/\text{MgZnO}$ 多量子阱的制备与光电性能研究

上述方法制备的 MgZnO 合金,其 Mg 组分是随机分布在 ZnO 中的,从组分分布来讲属于无序合金。近年来,人们发明了一种数字化合金技术。通过超薄的量子阱或超晶格结构中由于量子限域效应产生的子能带,实现所需的电子跃迁,使之替代传统的无序合金材料。这种方法只需精细调节垒层和阱层厚度,可以无视固溶度限制,已经引起了研究者们浓厚的研究兴趣。通过 ZnO 和 CdO 形成 CdZnO 合金来减小禁带宽度,从而在保持单一纤锌矿结构的前提下实现从紫外到可见波段的能带调节,在太阳能电池、紫外探测和半导体照明方面均具有重要的应用前景^[92-93]。目前,利用 PLD、MBE、MOCVD 等不同方法都已制备出高质量 Zn(Mg,Cd)O 合金薄膜及其异质结构,但值得注意的是不同方法制备的 MgZnO 或 ZnCdO 合

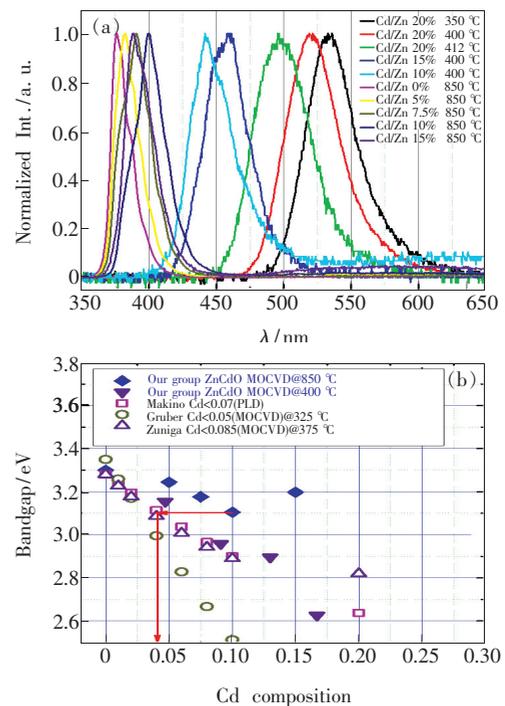


图 54 (a) 不同生长条件制备的 ZnCdO 合金室温光致发光谱;(b) 不同报道中的 ZnCdO 合金带隙与 Cd 组分的关系。

Fig. 54 (a) Room temperature PL spectra of ZnCdO prepared under different condition. (b) Bandgap vs. Cd composition of ZnCdO reported in different papers.

金薄膜在保持六方相的情况下最高能达到的合金含量不同, 相对应的禁带宽度调节范围也存在较大差异。另外, 在提高合金组分和禁带调节范围的同时保持高品质的外延存在很大的挑战。我们利用 MOCVD 方法制备出了高质量的合金薄膜及 ZnCdO/ZnO 和 MgZnO/ZnO 等异质结构, 并对合金薄膜的光学特性、晶体质量进行了研究分析。

为减小晶格失配, 实验采用 MOCVD 制备的蓝宝石基 ZnO 外延片作为衬底。DMCd 和 MeCp₂Mg 分别用作 Cd 和 Mg 的先驱物。在低温下采用叔丁醇作为氧源, 而在高温生长过程中采用 N₂O 作为氧源。图 54(a) 是不同温度和不同 Cd/Zn 气相量比生长条件下获得的 ZnCdO 合金薄膜的室温光致发光谱。通过控制生长温度和 Cd/Zn 气相量比, ZnCdO 材料带宽在 3.4 ~ 2.3 eV 之间可调^[94]。当 Cd/Zn 气相量比一定时, 薄膜中的 Cd 合金效率随生长温度的降低而逐步增加。这是由

于低温生长远离平衡状态, 有效克服了固溶度低的限制。但需要指出的是, 发光峰在发生红移的同时也逐渐展宽, 这与晶体质量下降和合金无序有关。图 54(b) 为本项目组实验结构和文献报道的比较结果, 可以看出, 高温下 Cd 的掺杂效率极大减小, 但生长表现为二维层状模式, 晶体质量较高。图 55 中的 TEM 图清晰显示, 通过对 Cd/Zn 的调控, 可以制备出高品质的类似超晶格的 ZnCdO/ZnO 多层结构。结合 EDX 和 EELS 测量发现, Cd 的合金组分从 0% 渐变到 4%, 其带宽也从 3.33 eV 调节到 3.2 eV 左右, 和光致发光谱的测量结果相一致。值得指出的是高温制备的 ZnCdO 合金薄膜虽然能隙调节范围较小, 但具有很好的热稳定性和合金均匀性, 而 ZnCdO/ZnO 界面具有压应变, 为制备 MgZnO/ZnCdO 无应变超晶格和量子阱等量子结构提供了可能的途径。

同时, 项目组利用高温 MOCVD 方法制备出高品质 MgZnO/ZnO 异质结构。图 56 为 ZnO 衬底上不同厚度 MgZnO 合金薄膜的反射谱。实验表明, 当 MgZnO 厚度增大、Mg 组分逐渐增加时, 其带隙也逐渐增大, 这种现象被称之为组分拽拉效

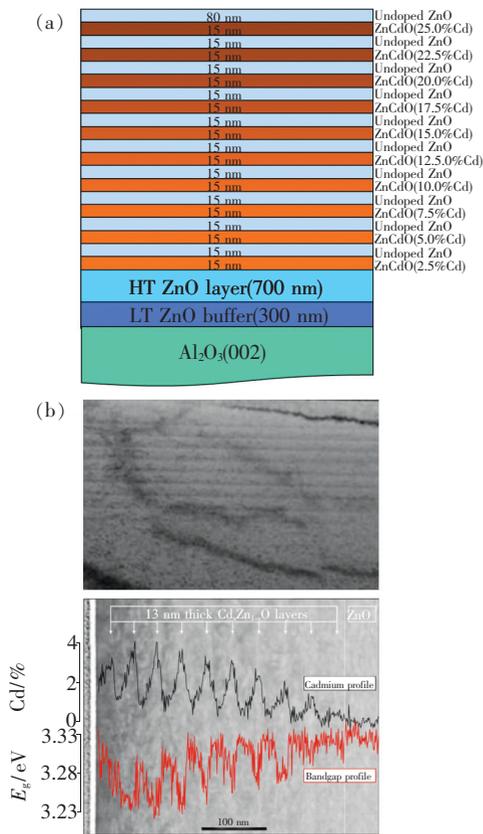


图 55 (a) ZnCdO/ZnO 多层渐变结构示意图; (b) TEM、EDX 和 EELS 测得的组分和带隙的剖面分布。

Fig. 55 (a) Schematic diagram of ZnCdO/ZnO multi-layer gradient structure. (b) Cross-section distribution of Cd composition and bandgap of ZnCdO/ZnO tested by TEM, EDX, and EELS.

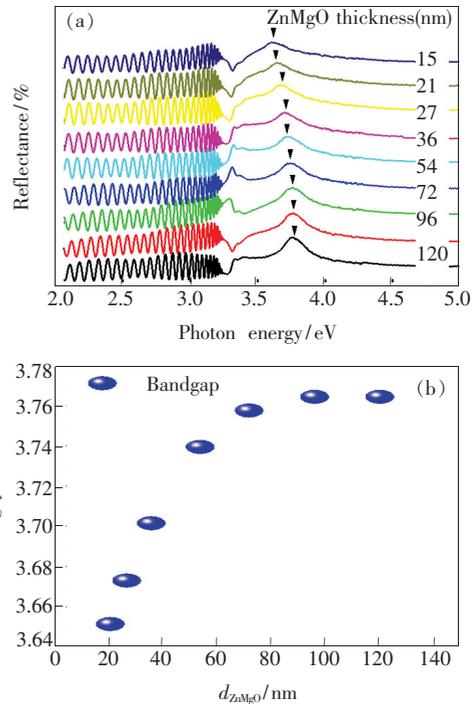


图 56 (a) 不同厚度 MgZnO/ZnO 异质结的室温反射谱; (b) MgZnO 带隙随厚度的变化关系。

Fig. 56 (a) Room temperature reflective spectra of MgZnO/ZnO heterojunction with different thickness of MgZnO film. (b) Band gap vs. thickness of MgZnO film.

应(Composition pulling effect),和生长过程中应力的释放有关^[95]。在 MgZnO 生长初期,由于 MgZnO 面内晶格常数比 ZnO 大从而形成压应变。在高温外延条件下,压应变的存在会驱使 Mg 吸附原子远离生长表面。随着 MgZnO 合金厚度的逐渐增大,应力相对弛豫,组分拉伸现象消失,Mg 组分达到饱和,约为 21%^[34,96]。利用该效应可以控制生长条件,制备出组分渐变的 MgZnO/ZnO 异质结。图 57 是不同生长温度下渐变 MgZnO/ZnO 异质结构的 SIMS 测量 Mg 组分的分布图及反射谱。实验表明,生长温度越高,组分渐变越明显。除了组分拽拉效应,高温下界面的互扩散也是导致渐变异质结的关键因素之一。另外,值得指出的是,随着 Mg 组分的增加,MgZnO 渐变层的表面形貌粗糙度减小,说明 Mg 在某种程度也充当了活化剂的作用,改善了二维外延生长。

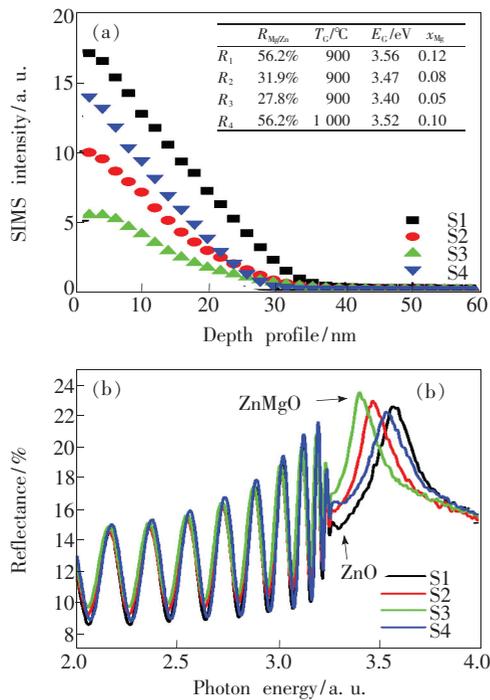


图 57 不同生长条件的 MgZnO 渐变层的 SIMS 图(a)和室温反射谱(b)

Fig. 57 SIMS (a) and room temperature reflective spectra (b) of MgZnO gradient films grown under different conditions

由于 MgZnO 和 ZnO 之间的晶格失配较小,且 MgO 具有立方结构,因此很难通过 XRD 测量并根据 Vegard Law 判定材料中 Mg 的合金组分。我们利用合金纵向声子的指纹特征,为检测合金组分另辟了蹊径^[97]。图 58 分析比较了光致发光和

共振拉曼方法测试的具有不同 Mg 组分的 MgZnO 合金的带隙。可以看出测试方法不同,其带隙也会变化。这是由于合金无序导致的位势涨落或载流子填充效应等造成了吸收或发光带边的红移或蓝移,使得利用带隙判断 Mg 组分的光学方法受到一定的挑战。而在共振拉曼条件下,由于电子-声子作用增强,MgZnO 合金中纵向声子模得到极大增强,这和晶体质量或发光特性关系不明显,因此可通过纵向声子的移动判定 MgZnO 外延薄膜或纳米结构中 Mg 组分的大小。图 59 是不同 Mg 组分的 MgZnO 合金的共振拉曼图。不难看出,随着 Mg 组分的增加,其 LO 声子向高频移动,且表现为单一模式结构,完全符合修正的随机元素等位移(Modified random element isodisplacement, MREI)模型^[98]。LO 声子能量随组分的变化关系可表示成振子强度(Oscillator strength)、力学常数(Force constants)、介电响应(Dielectric response)的函数: $\varepsilon_\infty(x) = (1-x)\varepsilon_\infty(\text{ZnO}) + x\varepsilon_\infty(\text{MgO})$ ^[99],其中 $\varepsilon_\infty(\text{ZnO}) = 3.7$ 和 $\varepsilon_\infty(\text{MgO}) = 2.94$ 。从图 63(b)中可看出该 MREI 模型和实验报道值非常吻合。

通过进一步优化 MOCVD 生长条件,项目组制

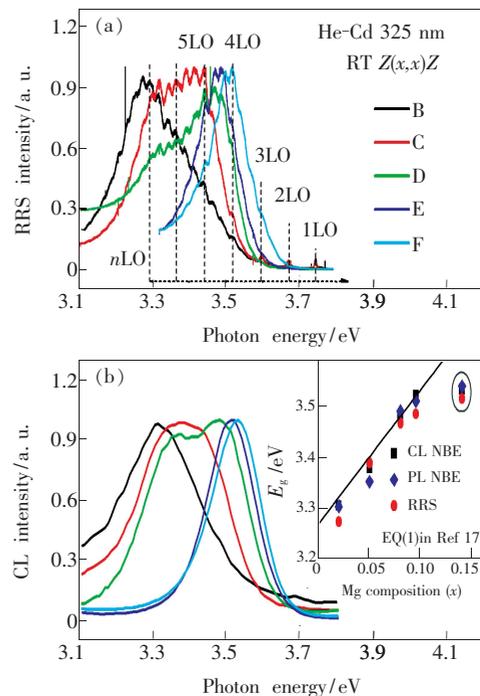


图 58 不同 Mg 组分的 MgZnO 合金的共振拉曼谱(a)和光致发光谱(b)

Fig. 58 Resonance Raman (a) and PL (b) spectra of MgZnO with different Mg content

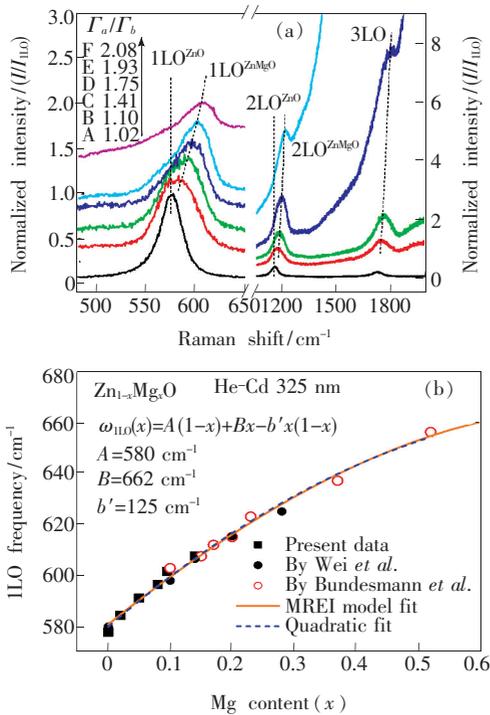


图 59 (a) 不同 Mg 组分的 MgZnO 合金的纵向声子谱; (b) 1LO 纵向声子能量随 Mg 组分变化的实验和理论计算值。

Fig. 59 (a) Longitudinal phonon spectra of MgZnO with different Mg content. (b) Theoretical and experimental values of the longitudinal phonon energy vs. Mg content.

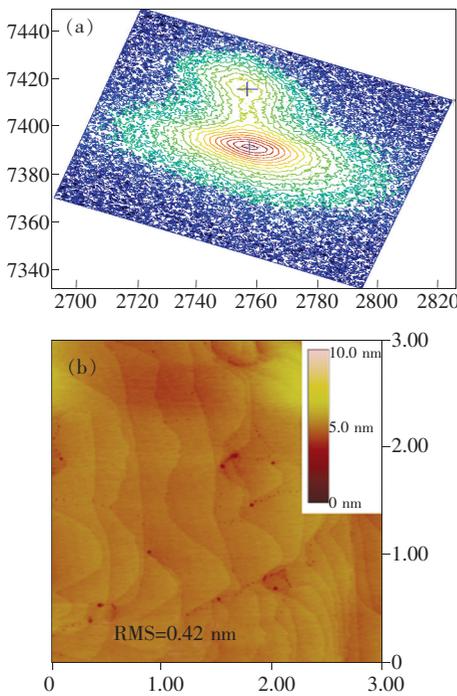


图 60 MOCVD 制备的 MgZnO/ZnO 异质结的 XRD 二维倒易空间图(a)及表面 AFM 形貌图(b)

Fig. 60 XRD 2D reciprocal space mapping (a) and AFM image of MgZnO/ZnO heterojunction fabricated by MOCVD

备出了具有原子级平整度的 MgZnO/ZnO 突变异质结。图 60 是典型的 Zn_{0.83}Mg_{0.17}O/ZnO 单异质结的 XRD 倒易空间图和表面原子力显微镜测试图。可看出 MgZnO (0002) 薄膜平面内晶格常数和 ZnO 保持相同,说明其处于完全压应变状态。MgZnO 表面仍然维持二维台阶状结构,其粗糙度仅为 0.42 nm,这有利于 MgZnO/ZnO 多量子阱或超晶格等复杂结构的制备,用于短波长器件的研制。

4 p 型掺杂和同质结发光器件

4.1 ZnO 同质结 LED 的研究进展

ZnO 材料由于存在大量的本征缺陷以及杂质的自补偿效应,使得原生的 ZnO 材料表现为 n 型导电,实现可重复稳定高效低阻的 p 型 ZnO 薄膜具有较大的挑战性。目前,在 ZnO 电注入发光器件的研究中有一大部分是在致力于 p-ZnO 材料的制备,以获得 ZnO 基同质 pn 结电泵发光器件。2000 年, T. Aokia 等利用水热法首先制备了 n-ZnO 衬底,接着在其表面沉积一层 Zn₃P₂ 薄膜,然后利用准分子激光辐照,使得 Zn₃P₂ 分解为 Zn 和 P, 使得 P 原子扩散进入 n-ZnO 层形成 p 型的 P 掺杂 ZnO,构成 p-n 同质结。实验结果显示该器件的发光效率较低,光谱上具有较强的噪声信号,尽管如此,仍然可以看到来自于 ZnO 近带边紫外辐射。2005 年,日本东北大学材料研究所的 Kawasaki 研究组在 ScAlMgO₄ 衬底通过周期生长低温(450 °C) 掺氮、高温(900 °C) 退火的结构,制备出 ZnO 同质 p-i-n 结构的发光二极管^[100]。次年,长春光机所采用射频激活的 NO 等离子体作为受主掺杂剂和氧源,在蓝宝石衬底上制备了 ZnO 同质 p-n 结 LED,在低温下获得了蓝紫色的电致发光^[101]。由于所获得的 p 型 ZnO 薄膜尚含有大量施主缺陷,在升温时电学性能退化,导致该 LED 的发光在 200 K 以上时发生了猝灭。为了解决这一问题,该研究组采用氮氧混合激活的等离子体作为受主掺杂剂和氧源,使氧供应量和掺杂水平可以独立调节。通过实时光谱监控调节生长气氛,获得了在高温下稳定的 p 型 ZnO 薄膜,实现了室温连续工作的蓝紫光 LED。

2006 年,韩国研究人员 J. H. Lim 等^[102]在蓝宝石衬底上用射频磁控溅射方法制备了 p-n 同质结,其结构和 EL 发光谱如图 61 所示。n-ZnO 薄

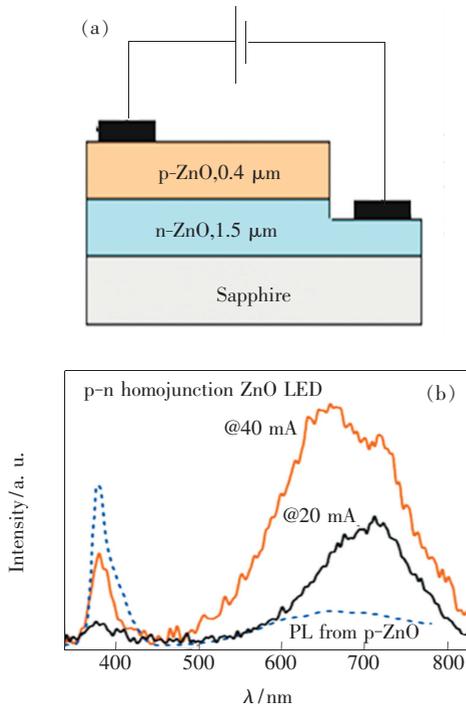


图 61 ZnO 同质结器件结构(a)及其 EL 光谱(b)^[102]

Fig. 61 The schematic diagram (a) and EL spectra (b) of ZnO homojunction device^[102]

膜利用 ZnO: Ga₂O₃ 作为靶材溅射得到,厚度约为 1.5 μm。p-ZnO 通过 ZnO: P₂O₅ 作为靶材溅射得到,厚度约为 400 nm。结果显示, Ga 掺杂 ZnO 载流子浓度约为 $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, P 掺杂的 ZnO 载流子浓度为 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。在正向偏压注入电流为 20 mA 时,可以观测到明显的紫外发光和可见发光。随着注入电流的增大,紫外发光和可见发光都增强。电致发光和光致发光的发光峰位置基本一致,说明在 p-ZnO 薄膜中实现了有效的电子空穴对的复合。

浙江大学的 W. Z. Xu 等利用金属有机化学气相沉积法在 ZnO 衬底上制备 p 型 ZnO 薄膜,空穴浓度和迁移率分别可以达到 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1 \sim 10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 获得 ZnO 同质 pn 结发光二极管,器件的 *I-V* 曲线显示出良好的整流特性,开启电压为 2.3 V,电致发光光谱被证实来自于器件的带边辐射和与缺陷相关的辐射^[103]。2008 年,美国加州大学 J. L. Liu 研究组利用分子束外延技术在 n-Si(100) 衬底上制备了 p-ZnO: Sb/n-ZnO: Ga 薄膜同质结发光二极管^[104]。器件具有良好的二极管整流特性,正向开启电压为 6 V。图 62 显示的是器件输入电流为 30 mA 下,器件

在低温 9 ~ 300 K 时的电致发光光谱,从图中可以看出器件,在低温下显示出良好的紫外电致发光。但是,在室温下,不同输入电流下的发光显示出明显的可见发光成分。随后,他们对器件的生长条件进行了改进,利用分子束外延技术在 n-Si(100) 衬底上制备了 p-ZnO: Sb/n-ZnO: Ga 纳米柱同质结发光二极管^[105],器件的顶面与断面扫描电镜如图 63 所示。发光二极管具有良好的整流特性,正向开启电压在 2.5 V 左右。在注入电流为 60 ~ 100 mA 情况下,器件在室温下获得了紫外区域的电致发光。

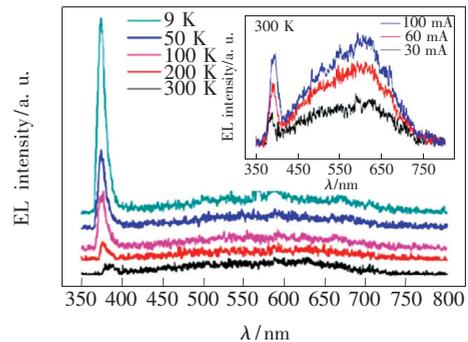


图 62 注入电流为 30 mA 时, p-ZnO: Sb/n-ZnO: Ga 薄膜同质结在不同温度下的电致发光光谱。插图显示了器件在室温不同注入电流下的电致发光光谱^[104]。

Fig. 62 EL spectra of p-ZnO: Sb/n-ZnO: Ga film heterojunction device at different temperature with the drive current of 30 mA. The inset displays the room temperature EL spectra of the device under different drive current^[104].

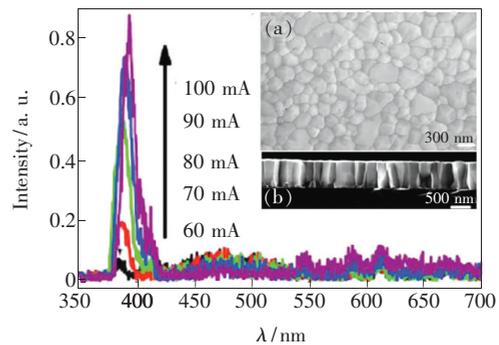


图 63 p-ZnO: Sb/n-ZnO: Ga 纳米柱同质结发光二极管在不同注入电流下的电致发光光谱。插图为顶面(a)与断面(b)的扫描电镜图^[105]。

Fig. 63 EL spectra of p-ZnO: Sb/n-ZnO: Ga homojunction LED under different currents. The inset presents SEM images of the top surface (a) and cross section (b) of the device^[105].

4.2 ZnO 中薄膜材料中的杂质调控

4.2.1 衬底中 Al 对 p 型掺杂的影响

针对 ZnO 中的杂质行为, 考虑到 ZnO 中的杂质主要来自于反应气源, 如碳、氢等杂质, 国际上和本项目组均已开展了较深入的研究工作, 对其行为和特征也获得了较为清楚的认识。但同时还存在其他的杂质, 特别是来自于外延生长所采用的衬底的杂质, 并没有得到人们的足够重视^[106]。为此, 项目组针对异质外延和同质外延过程中可能的杂质的影响, 围绕 ZnO 高温外延层中的本征载流子来源进行了深入的研究。研究结果显示, 高温处理与外延过程所导致的蓝宝石中 Al 原子的外扩散是 ZnO 薄膜中本征载流子的来源。薄膜中 Al 原子的含量与载流子浓度之间的对应关系如图 64 所示。探索合适的技术来抑制蓝宝石中 Al 原子的外扩散是未来实现低本征载流子浓度的高质量器件的关键所在。

项目组采用低温光致发光谱研究了高温生长过程所导致的外延薄膜的光致发光性质的变

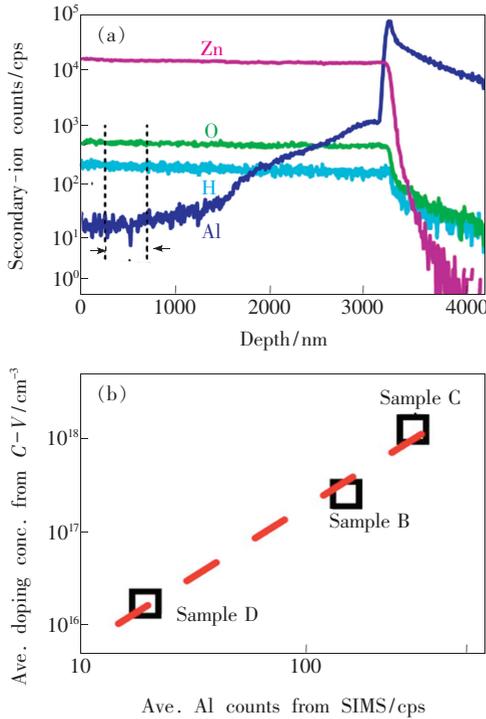


图 64 高温外延薄膜中 Al 原子的 SIMS 分布与载流子浓度的变化关系, 与蓝宝石衬底中 Al 在外延薄膜中的热扩散相关。

Fig. 64 SIMS distribution of Al in high temperature epitaxial ZnO film vs. carrier concentration, related to the thermal diffusion of Al in sapphire to high temperature epitaxial ZnO film.

化, 如图 65 所示。蓝宝石衬底中 Al 原子向外延 ZnO 薄膜中的热扩散显著地改变了外延薄膜的光致发光性质, 并导致了自由激子发光峰位的变化。该自由激子发光峰位的变化受薄膜中的载流子浓度所调制, 并与薄膜中的 Al 原子浓度呈较为一致的变化关系(图 66), 显示蓝宝石衬底中 Al 原子的外扩散现象不仅对高温 ZnO 薄膜的电学性质具有决定性的作用, 对外延薄膜的光学性质也具有极其重要的影响。

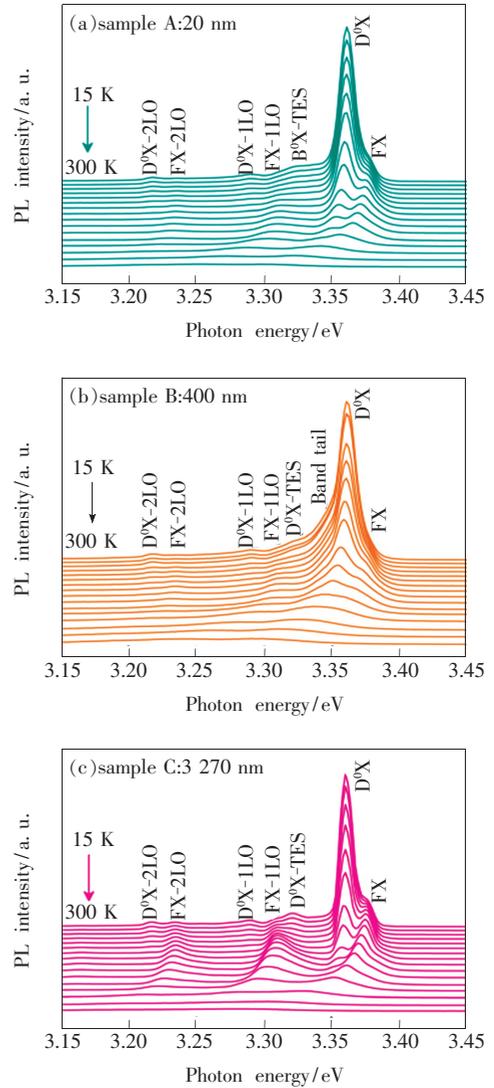


图 65 ZnO 高温外延薄膜的低温光致发光谱, Al 向 ZnO 薄膜中的热扩散导致了自由激子发光峰位的变化。

Fig. 65 Low-temperature PL spectra of high temperature epitaxial ZnO films, the variation of the free phonon energy is attributed to the thermal diffusion of Al from sapphire substrate to ZnO films during the high temperature process.

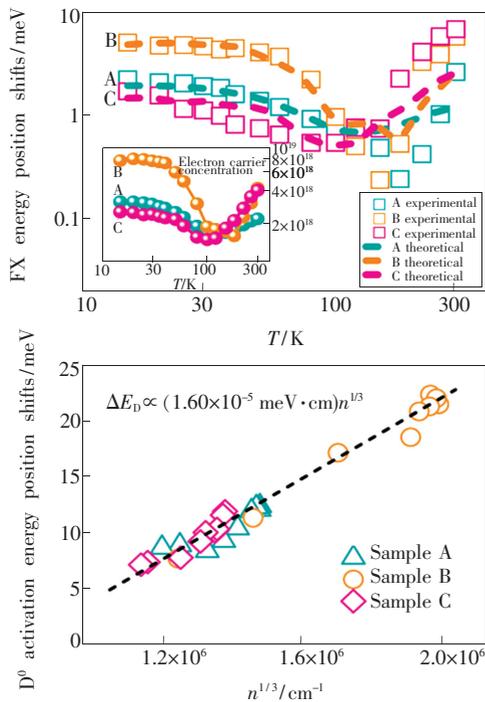


图 66 自由激子发光峰位与外延薄膜中的载流子浓度随测量温度的变化显示密切的关联,表明载流子浓度和铝原子杂质的浓度对 ZnO 薄膜的能带具有调控作用。

Fig. 66 Relationship of the free phonon energy and carrier concentration with the testing temperature, showing the adjustment of carrier concentration and Al concentration to ZnO energy band.

4.2.2 等电子共掺杂

4.2.2.1 Be-N 共掺杂

目前,阻碍 ZnO 基半导体材料体系实现稳定应用的最大的难题就是 p 型掺杂。采用各种方法以及选择 Li、N、P、As 等 I、V 族受主元素的 p 型掺杂,所得到的 p 型 ZnO 中载流子浓度依然不高而且电化学稳定性不能令人满意^[107-108]。

在这些受主元素中,N 被认为是实现 p 型 ZnO 的最佳选择之一^[109]。然而,N 元素在 ZnO 中的溶解度较低^[110],其本质是由于 Zn—N 键在高温下不能稳定的存在^[111]。找到既可以提高受主掺入浓度又可以抑制施主形成的生长条件和实验途径,是解决 ZnO 体系 p 型掺杂的希望所在。在生长过程中引入多元素的共掺方法被认为是一种可行的解决方案。例如,为了增强 N 元素的固溶度,人们合成了 Al-N、Ga-N 和 In-N 共掺的 ZnO 薄膜^[112-114]。但是,Al、Ga 和 In 都是浅施主元素,它们本身引入的同时又会强烈补偿薄膜中的 N

受主。此外,Mg-N 共掺也被用来制备 p 型导电 ZnO 薄膜,但 Mg 原子的引入会拉低 ZnO 的价带底从而增加 N 受主的离化能^[115-116]。通过对上述掺杂方式的研究分析,项目组开展了 Be-N 共掺制备 p 型 ZnO 的研究工作。

采取 Be-N 共掺的主要原因是希望利用 Be-N 键的高温稳定特性来解决受主浓度偏低的问题。由于 Be—N 键几乎和 Zn—O 键一样稳定,所以在 ZnO 可以生长的条件下也能够有效地掺入受主原子,既可以增加受主浓度,又可以降低自补偿施主的浓度,从而有可能解决 ZnO 体系 p 型掺杂的难题。另外,理论计算表明,N 周围 Be 掺入的数量增加可以降低 N 受主的离化能^[117]。而且,通过 X 射线光电电子能谱已经观察到在 BeZnO/ZnO 界面适量的 Be 就会引起 BeZnO 合金价带顶向上移动。同时,Be 还能够抑制 BeZnO 合金中起施主作用的氧空位的形成^[118]。

本节所涉及到的所有样品,包括单晶 ZnO、BeZnO、ZnO:N 和 BeZnO:N 均是采用等离子体辅助分子束外延方法外延生长获得。其中 Zn、Be 源分别是采用高纯金属 Zn(6N) 和金属 Be(4N+) 通过 K-cell 加热器加热获得,N 源是 NO 气体通过 HD25 型号的射频等离子体发生器离子化后获得的活性 N 原子,O 源来自于 NO 气体和 O₂ 经射频等离子体发生器离子化后获得的活性 O 原子。拉曼光谱测试是在背散射模式下,采用 514 nm 激光来激发。次级离子质谱(SIMS)的测试均采用飞行时间模式来计数,通过测试 NO⁻ 离子计数来表征 ZnO:N 薄膜中的 N 原子含量。

ZnO:N 和 BeZnO:N 薄膜中 N 的含量除了可以用 SIMS 手段测试外,还可以采用拉曼光谱。拉曼光谱测试具有速度快、便捷、对样品无损坏等优点。图 67 是 ZnO 和不同 N 掺杂浓度的 ZnO:N 薄膜的拉曼光谱。

相对于 ZnO 薄膜,ZnO:N 薄膜拉曼光谱上出现了 3 个新的振动峰,分别是 275, 508, 640 cm⁻¹。有报道说,这些新出现的振动模是由掺入的 N 引起的^[119]。然而,进一步研究又发现 ZnO 薄膜中掺入 Fe、Al 和 Ga 时,也出现了类似的振动模^[120]。一般认为,N 原子等杂质掺入 ZnO 薄膜后,破坏了 ZnO 薄膜晶格的局域对称性,从而激活了 ZnO 材料一些 Silent mode。项目组制备的 ZnO:N 薄膜中因为只引入了 N,所以有理由相信是 N 的引

入破坏了薄膜晶格的局域对称性而产生了这 3 个振动模。由图 67 所示,这 3 个振动模的强度从样品 A 到 C 单调增加。并且在插图的 SIMS 结果中,N 浓度也具有相同的变化趋势。经过进一步对比 SIMS 测试结果中 N 的计数与这 3 个振动谱相对于 E_{1low} (99 cm^{-1}) 归一化后的强度,可以发现二者呈现出如图 2 所示的线性关系。

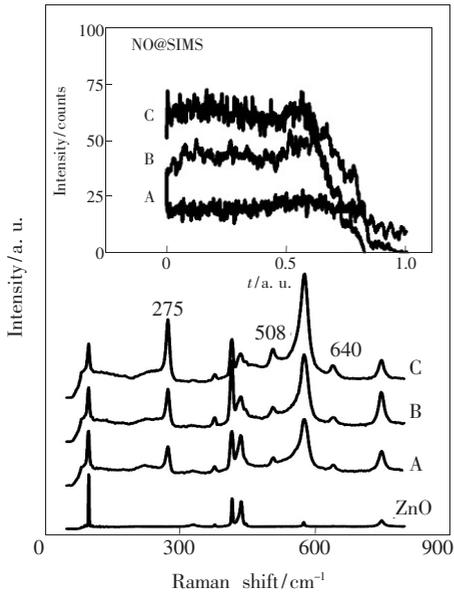


图 67 ZnO 和不同 NO 气体流量下制备的 ZnO: N 薄膜 (样品 A、B 和 C) 的拉曼光谱。ZnO: N 薄膜中新出现的振动模以相应的频率标出。插图是样品 A、B 和 C 的 NO^- 离子次级离子质谱测试结果。

Fig. 67 Raman spectra of ZnO and ZnO: N films (samples A, B and C) prepared under different NO flux. The additional modes in ZnO: N are marked by their respective frequencies. The inset is SIMS profile of NO^- for samples A, B and C.

如上所述,BeZnO: N 薄膜中 N 原子浓度也可以通过拉曼光谱来表征。 275 cm^{-1} 等 3 个峰的出现是由于杂质掺入 ZnO 薄膜后,激活了 ZnO 薄膜中的局域禁振动模。然而,并非所有的杂质均会产生类似作用。从图 69 中 ZnO、BeZnO 和 BeZnO: N 薄膜的拉曼光谱可以看到,BeZnO 和 ZnO 薄膜显示出相同的曲线,只能观察到 E_{1low} 和 E_{1high} 两个振动模,并未出现 275 cm^{-1} 的振动模。这说明 Be 掺入 ZnO 后,不会对拉曼光谱中 275 cm^{-1} 模有贡献。而在 BeZnO: N 薄膜中,可以看到 275 cm^{-1} 处出现了很强的峰。这充分说明即使在 Be-N 共掺杂的 ZnO 薄膜中,新出现的 275 cm^{-1} 振动模也

只是由 N 原子引起的,模的强度与 N 原子浓度呈图 68 所示的线性关系。这也就是说,ZnO: N 和 BeZnO: N 薄膜中 N 浓度除了 SIMS 外,也可以通过拉曼光谱来表征。因为 275 cm^{-1} 振动峰相对于其他两个峰都强,所以下面均以 275 cm^{-1} 振动模的强度来衡量 ZnO: N 和 BeZnO: N 薄膜中 N 的含量水平。

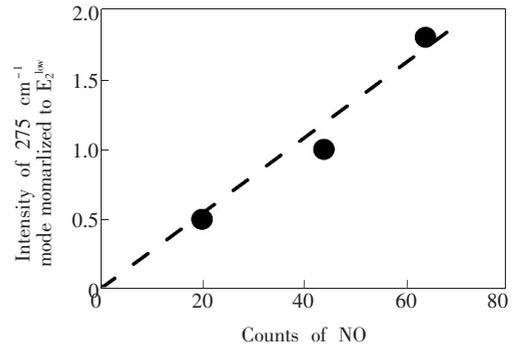


图 68 图 67 拉曼光谱图中样品 A、B 和 C 的 275 cm^{-1} 振动模相对于 ZnO E_{1low} 振动模强度归一化后,与 NO^- 离子在次级离子质谱中测试计数的关系。

Fig. 68 The relationship between the intensity of 275 cm^{-1} mode normalized to E_{1low} (99 cm^{-1}) mode of the ZnO film and the counts of NO^- cluster obtained in the SIMS measurement for samples A, B and C as shown in Fig. 67.

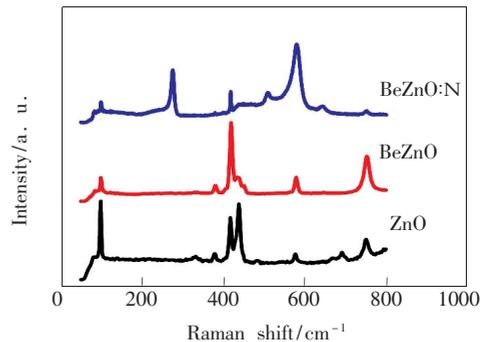


图 69 ZnO、BeZnO 和 BeZnO: N 薄膜的拉曼光谱。
Fig. 69 Raman spectra of ZnO, BeZnO and BeZnO: N films.

理论计算和实验均表明,ZnO 薄膜中掺杂 N 原子最有可能实现 p 型 ZnO 导电^[121-122]。但是,N 原子在 ZnO 材料中固溶度很低,很难形成高的掺杂浓度,并且 N 原子在 ZnO 薄膜中热稳定性也非常差^[111]。采用分子束外延方法,可以人为地制造非平衡条件,从而实现 ZnO 薄膜中 N 的高浓度引入。为了保证高浓度的 N 掺杂,研究人员采取

了低温 ($T_{\text{sub}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) 方法制备 ZnO:N 薄膜, 通过改变 N/O 流量比、O/Zn 流量比和生长温度等参数, 调控薄膜中 N 原子的掺杂浓度, 来研究各参数对掺 N 的影响。

图 70 显示的是衬底温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 情况下, 通过调控 N/O 流量比获得的 ZnO:N 薄膜的拉曼光谱图。NO 气体流量保持为 $1\text{ cm}^3/\text{min}$ 不变, 通过改变 O_2 气体流量来调控 N/O 比。当 O_2 气体流量为 0 时, 可以看到 275 cm^{-1} 振动模峰非常强, 说明 ZnO:N 薄膜中 N 原子浓度较高。但是, 当 O_2 气体流量增加到 $1\text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $1.6\text{ cm}^3/\text{min}$ 时, ZnO:N 薄膜中 275 cm^{-1} 振动模几乎消失, 说明 ZnO:N 薄膜中 N 原子浓度随 N/O 比的减小而急剧下降。由以上结果可知, 在生长时, 需提高 N/O 流量比才可以实现高浓度 N 掺杂的 ZnO 薄膜。

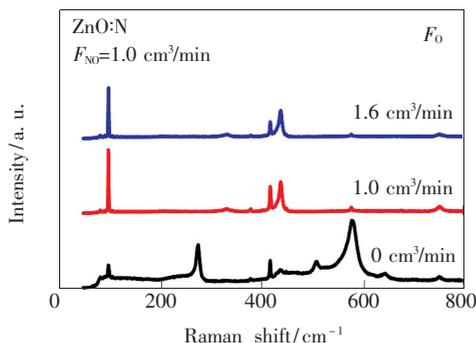


图 70 不同 O_2 气体流量下的 ZnO:N 薄膜的拉曼光谱。ZnO:N 薄膜生长温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, NO 气体流量为 $1.0\text{ cm}^3/\text{min}$ 。

Fig. 70 Raman spectra of ZnO:N films prepared under different flux of O_2 . The growth temperature of ZnO:N films is $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the flux of NO is $1.0\text{ cm}^3/\text{min}$.

图 71 显示的是 O_2 气体流量为 0, 不同 NO 流量下制备的 ZnO:N 薄膜的拉曼光谱。由于 N、O 都由 NO 提供, 所以可以近似地认为 N/O 流量比不会依赖于 NO 流量, 但 O/Zn 流量比会随着 NO 流量的增加而增加。图中清楚显示出在 ZnO:N 薄膜中, N 原子浓度随 O/Zn 流量比的增加而降低。这是因为在 N 原子掺入 ZnO 薄膜的过程中, N 原子需要同 Zn 原子成键才可以被掺入 ZnO 薄膜中。同时结合图 70 可以推断, ZnO:N 薄膜中 N 原子浓度随 O/Zn 流量比的增加而急剧下降的主要原因, 是生长过程中 O 原子和 N 原子与 Zn 原子成键的差异所导致, 即 O 原子

与 Zn 原子成键的概率要远大于 N 原子与 Zn 原子成键的概率。当提高 O 原子束流时, O 原子会消耗大量可用的锌原子, 只剩下少量的 Zn 原子跟 N 原子成键。通过保持 O 原子束流不变而单独提高 N 原子流量的办法可以提高 ZnO:N 薄膜中 N 原子掺杂水平。这是因为在大量的 N 原子注入下, N 原子有能力同 O 原子竞争有限的 Zn 原子。类似现象在 AlGaIn 合金生长过程中也被观察到^[123-124]。

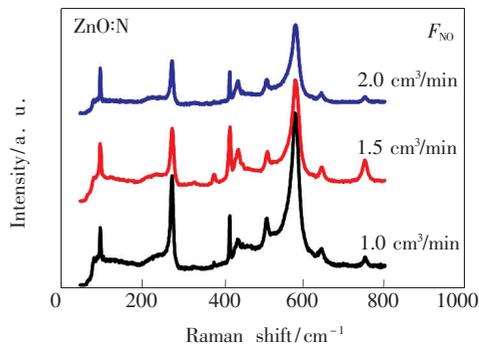


图 71 不同 NO 流量下得到的 ZnO:N 薄膜的拉曼光谱。ZnO:N 薄膜生长温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2 流量为 0。

Fig. 71 Raman spectra of ZnO:N films prepared under different flux of NO. The growth temperature of ZnO:N films is $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the flux of O_2 is 0.

除了 N/O、O/Zn 流量比对 ZnO:N 薄膜中 N 原子浓度有巨大影响之外, 衬底温度也是一个重要影响因素。图 72 显示的是不同生长温度下, ZnO:N 薄膜的拉曼光谱。可以看到当衬底温度从 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, ZnO:N 薄膜中 N 原子的浓度急剧下降。这说明 N—Zn 键能非常弱, 在高温下非常容易断裂。因此, 低的衬底温度是实现高浓度 N 掺杂 ZnO:N 薄膜的热力学保证^[125]。

虽然在低温下可以得到高浓度 N 掺杂的 ZnO:N 薄膜, 但前期实验表明, N 的大量引入却影响了 ZnO:N 薄膜的晶体质量, 并且薄膜内存在大量缺陷^[126], 其中施主类型的缺陷会对空穴产生补偿和散射作用, 从而导致未经任何处理的 ZnO:N 薄膜呈现高阻状态。经过适当的热处理后, 部分样品显示出 p 型导电, 但载流子浓度和迁移率还达不到器件的要求。另外, 从图 72 中还可以看到, 在高温生长情况下, 样品的晶体质量得到了极大的提升, 这可以降低本征点缺陷对 ZnO:N 薄膜中 N 受主的补偿作用。但高温生长同时也对

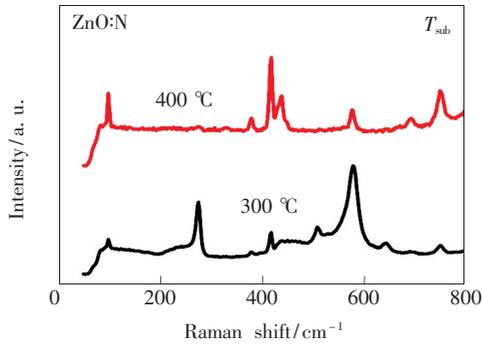


图 72 不同衬底温度下得到的 ZnO: N 薄膜的拉曼光谱。NO 气体流量为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, O_2 流量为 0。

Fig. 72 Raman spectra of ZnO: N films prepared under different substrate temperature. The flux of NO and O_2 are $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ and 0, respectively.

N 掺杂带来了巨大挑战, 即使在非平衡条件下生长, 也很难得到高浓度 N 掺杂的 ZnO: N 薄膜。可见单独的 N 掺杂并不能达到实现稳定 p 型导电的目的。

图 73(a) 显示的是 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下, ZnO: N 和 BeZnO: N 薄膜的拉曼光谱。从图中可以看到, BeZnO: N 薄膜中的 N 掺杂浓度比 ZnO: N 要高。换句话说, Be 掺入提高了 N 在 ZnO 薄膜中的掺杂水平。如图 73(b) 所示, 当衬底温度上升到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, ZnO: N 薄膜中的 N 浓度急剧下降, 而 BeZnO: N 薄膜中的 N 浓度只是轻微地下降。通过后期建立模型, 半定量的分析发现, 强的 Be—N 键使得掺入的 Be 原子即使在高温下也能起到很好的固 N 作用。可见 Be-N 共掺的方法对 N 掺杂 ZnO 的 p 型获得具有重要意义。

可以预测, BeZnO: N 薄膜中 N 原子浓度随着生长时的 Be 束流量的增加而增加。为了验证这一点, 不同 Be 温度制备的样品的拉曼结果在图 74 中给出。可以看出, BeZnO: N 薄膜中的 275 cm^{-1} 振动模峰强确实会随着 Be 温度的增加而增大。

另外, 如图 75 所示, 正如在 ZnO: N 薄膜中一样, BeZnO: N 薄膜中的 N 原子浓度也随着 $\text{O}/(\text{Zn} + \text{Be})$ 流量比的增加而降低。这说明在 BeZnO: N 薄膜生长过程中, 应该控制 $\text{O}/(\text{Zn} + \text{Be})$ 流量比不要太大。

Be-N 共掺除了提高了 N 在 ZnO 薄膜中的掺杂浓度, 同时还有增加 N 在薄膜中的稳定性的作用。如图 76 所示, ZnO: N 薄膜经过 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理

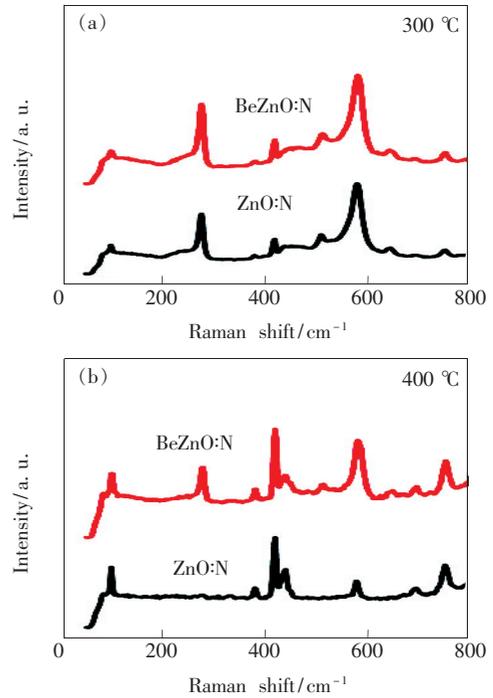


图 73 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) 和 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) 下生长得到的 ZnO: N 和 BeZnO: N 薄膜的拉曼光谱

Fig. 73 Raman spectra of ZnO: N and BeZnO: N films prepared under $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b)

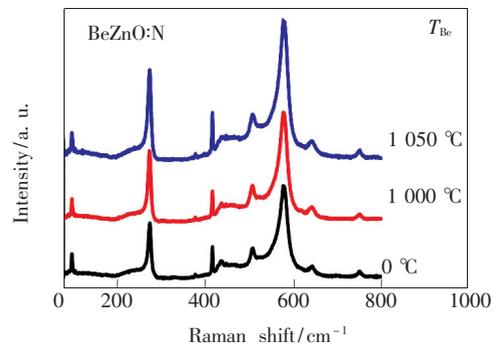


图 74 不同 Be 源温度下得到的 BeZnO: N 薄膜的拉曼光谱。BeZnO: N 薄膜中 Be 的含量随着 Be 源温度的升高而增加。

Fig. 74 Raman spectra of BeZnO: N films prepared under different Be source temperature. Be content in BeZnO: N films increases with the Be source temperature.

30 min 后, SIMS 测试显示 ZnO: N 薄膜中的 N 原子含量下降了近 1 个数量级; 然而, 在 BeZnO: N 薄膜中, 即使其经过 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 30 min, BeZnO: N 薄膜中 N 原子含量也基本保持不变, 而且 N 原子分布反而更加均匀。N 掺杂元素的稳定性是保证 ZnO 基 p-n 结器件稳定工作的基本前提。LED 工

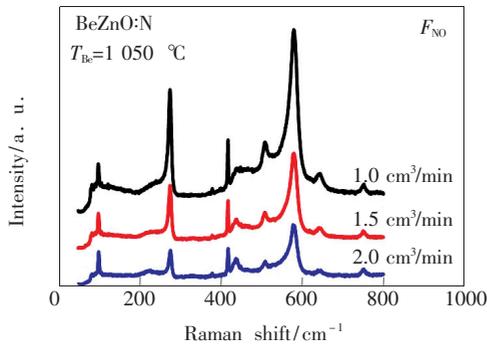


图 75 不同 NO 气体流量下得到的 BeZnO:N 薄膜的拉曼光谱。Be 源温度为 1 050 °C, 衬底温度为 300 °C。

Fig. 75 Raman spectra of BeZnO:N films prepared under different flux of NO. The temperature of Be source and substrate are 1 050 °C and 300 °C, respectively.

作时, 结处会发热, 这就可能导致 N 原子发生扩散等迁移行为, 特别是两个 N_0-Zn 键断裂后可能会形成 $(N_2)_0$ 结构, 对其他的 N_0-Zn 造成严重补偿^[127], 降低器件的使用寿命。

虽然前期有大量文章报道了单一 N 掺杂 ZnO 薄膜实现了 p 型导电 ZnO 的实例, 甚至制备出了 ZnO 基 p-n 结, 但其中空穴浓度和迁移率均很低, 并且随着时间的迁移, p 型 ZnO 薄膜会向 n 型转变。从本文的实验结果可以看出, 导致这一结果的主要原因可能是 Zn—N 键能较弱, 以至 N 原子在 ZnO:N 中可以被外在因素扰动, 而且易与声子发生作用而发生迁移。这也解释了为什么 N 在 ZnO 薄膜中的存在会受到高的生长温度以及热处理的影响。在单一 N 掺杂 ZnO 薄膜的生长

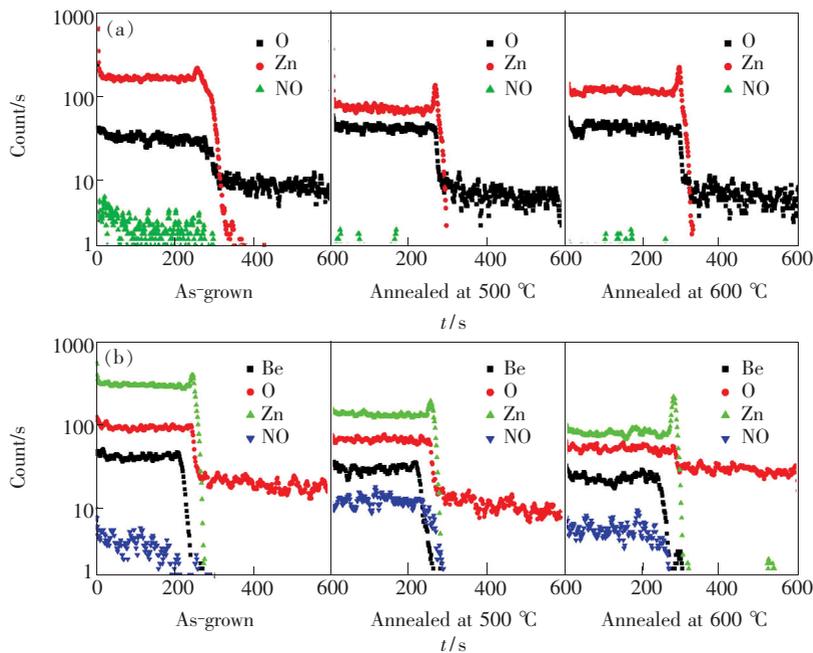


图 76 原位生长得到的以及经过后热处理的 ZnO:N (a) 和 BeZnO:N (b) 薄膜的 SIMS 测试结果。后热处理条件为 500 °C 和 600 °C, 后热处理气氛均为 N_2 , 处理时间均为 30 min。

Fig. 76 SIMS results of ZnO:N (a) and BeZnO:N (b) films, as-grown and post-annealed at 500 °C and 600 °C in N_2 atmosphere for 30 min, respectively.

中, 霍尔测试显示未经任何处理的 ZnO:N 薄膜呈现高阻状态, 这可能是因为低温生长得到的 ZnO:N 薄膜晶体质量较差, N 受主受到 H 以及本征缺陷氧空位等的补偿而失效。ZnO:N 薄膜经后期热处理后表现为 n 型导电, 电子浓度高达 10^{17} 量级。拉曼光谱和 XPS 测试均显示, 经过后热处理的 ZnO:N 薄膜中的 N 原子浓度急剧下降。

通过 Be-N 共掺的方法获得的 p 型 ZnO 薄

膜, 空穴浓度为 10^{16} cm^{-3} 量级, 迁移率约为 $0.3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。这也充分显示了 Be-N 共掺制备 p 型导电 ZnO 薄膜的可行性。一方面, Be 掺入 ZnO:N 薄膜后, 极大地提升了 N 原子在 ZnO:N 薄膜中的掺杂水平; 另一方面, 在后热处理时, Be 原子能起到很好的固 N 作用。这对 N 掺杂 ZnO 制备 p 型具有重大的积极作用。目前项目组还未获得高质量的 p 型 ZnO:(Be, N) 薄膜的主要原因是

还未寻找到良好的 Be-N 共掺的生长窗口, 包括 Be 组分、衬底温度等参数。这个窗口并不很宽, 主要因为高 Be 组分 BeZnO 合金非常不稳定, 易发生组分相分离^[128], 对载流子造成严重散射作用; 而低 Be 组分又不能得到较高的 N 掺杂水平。为了实现 ZnO 薄膜稳定可靠的 p 型导电性能, 进一步的工作仍在进行中。

4.2.2.2 Te-N 共掺杂

宽禁带 II-VI 族半导体大多为本征的 n 型材料, 但有一个例外: ZnTe 呈现天然的 p 型电导。Te 元素对 ZnO 的掺杂可能会对材料的 p 型产生某些有利的影响。我们开展了蓝宝石衬底上 ZnO

薄膜中 Te/N 共掺的研究, 发现 Te/N 共掺的原生薄膜样品显示为 n 型, 但高温退火均转变为 p 型, 显示了 Te 对 N 掺杂的增强作用^[129], 与理论计算的预测结果基本一致^[130], 结果如图 77 所示。图中 XPS 测量结果也证实了 Te 对 N 掺杂效率的增强行为^[131]。材料的霍尔空穴掺杂浓度达 $10^{17}/\text{cm}^3$, 迁移率为 $2 \sim 3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 以上。

我们采用低温光致发光谱技术深入研究了与 N 受主相关的发光峰的能量变化规律, 计算拟合获得的 N 受主离化能的结果显示, Te 掺杂同时也大大降低了 N 受主的离化能(图 78)^[132]。

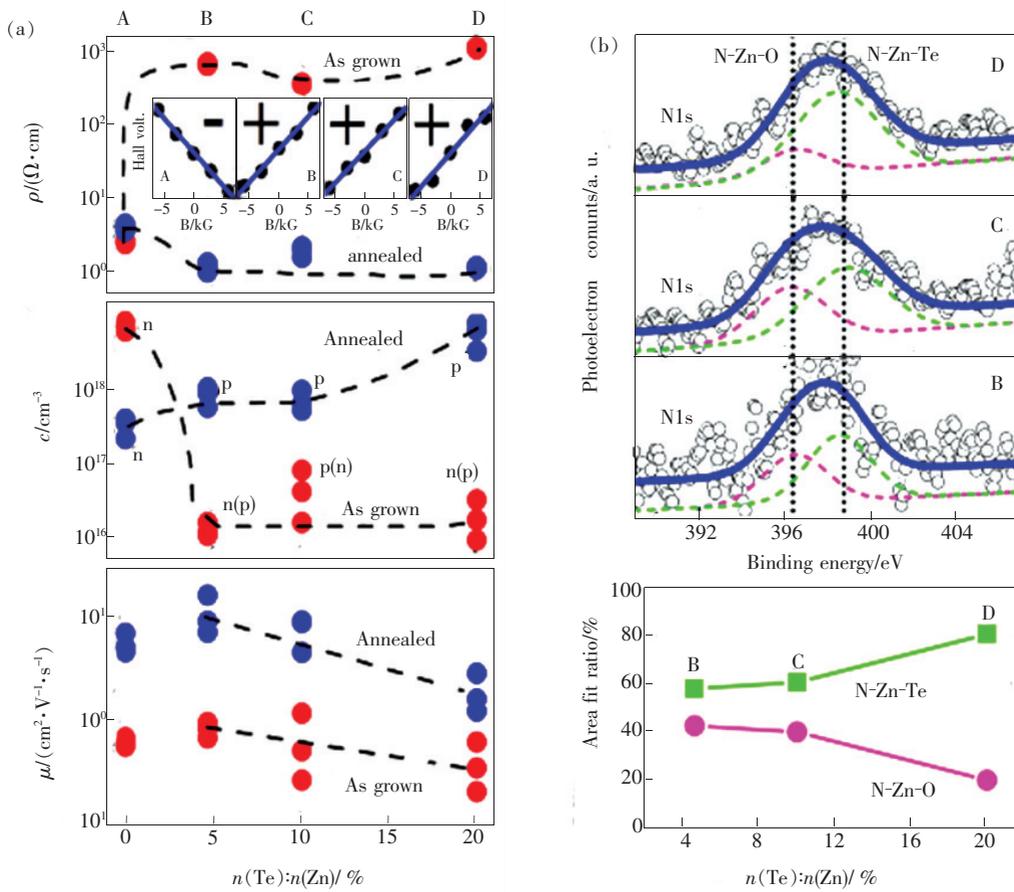


图 77 (a) 退火前后 Te-N 共掺 ZnO 薄膜的电学性质的变化; (b) 不同 Te 掺杂样品的 N1s 光电子能。

Fig. 77 (a) Electrical property of Te-N co-doped ZnO films before and after annealing. (b) N1s photoelectron energy of ZnO films with different Te content.

4.2.3 Li-N 双受主掺杂

2006 年, 长春光机所申德振等利用分子束外延技术在蓝宝石衬底上制备了 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜, 构成 ZnO 同质 pn 结^[133]。2007 年, Z. P. Wei 等利用分子束外延技术, 通过 N_2 和 O_2 作为 N

掺杂源在蓝宝石衬底上制备了 p-ZnO 薄膜, 并与原生的 ZnO 薄膜构成 p-ZnO: N/n-ZnO 同质 pn 结发光二极管, 在室温下获得了明显的蓝-紫外波段发光^[134]。

2011 年, 我们利用 Li-N 双受主掺杂制备了可

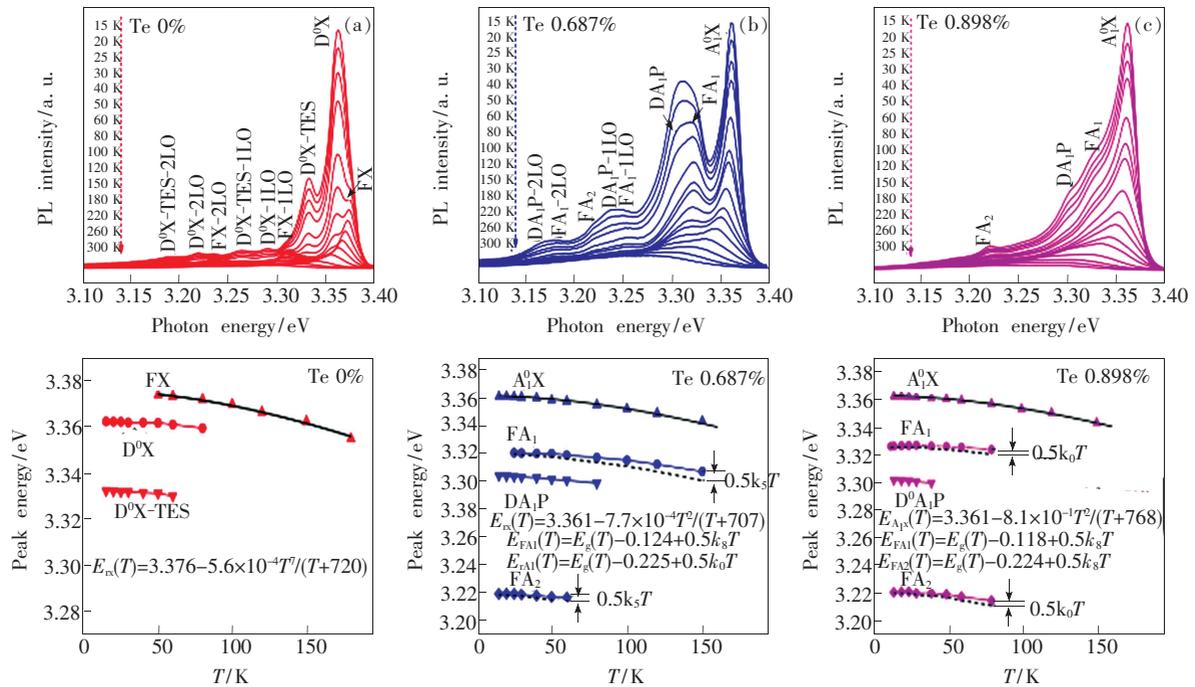


图 78 低温 PL 谱显示的电子到受主能级的复合发光峰的能量位置随温度变化,显示 Te-N 共掺降低了 N 受主的电离能^[132]。

Fig. 78 Low-temperature PL spectra of Te-N co-doped ZnO films, the phonon energy change with the temperature, indicating that the ionization energy of N acceptor can be decreased by Te-N co-doping^[132].

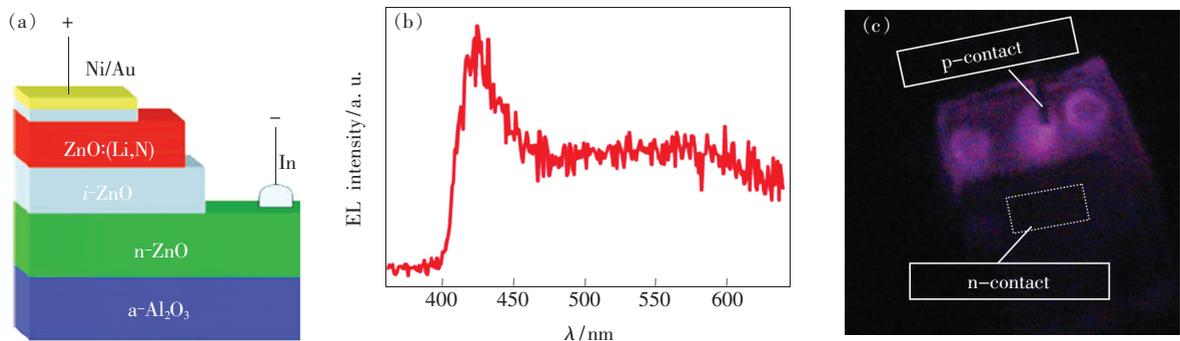


图 79 (a) ZnO 基 p-i-n 同质结器件的结构示意图;(b) 器件在温度为 12 K、注入电流为 23 mA 时的 EL 发光谱;(c) 低温电致发光照片^[135]。

Fig. 79 (a) Schematic diagram of p-i-n homojunction device. (b) EL spectrum of the device with driven current of 23 mA at 12 K. (c) Image of electroluminescence at low temperature^[135].

重复的 p 型 ZnO 薄膜^[135], 获得了 ZnO 同质 pn 结的发光, 如图 79 所示。Li 和 N 分属于 I 族和 V 族元素, 在 ZnO 中分别进行阳离子和阴离子替位, 都可作为受主杂质。但是, Li 原子极易在晶格中移动, 在占据间隙位置后, 补偿替位 Li 原子, 使 Li 掺杂的 ZnO 呈现高阻特性。我们借助 Li—N 之间强的键合作用, 通过 Li—N 键固定 Li 原子, 使替位 Li 原子作为有效的受主来提供空穴。在

Li-N 共掺杂制备的 ZnO p-n 结中, 观测到蓝紫色电致发光, 如图 80 所示。通过优化掺杂工艺, 在 2012 年, 项目组得到了 Li-N 双受主掺杂制备 ZnO p-n 结的室温电致发光, 如图 81 所示。但是, 在室温下, 器件的发光以可见光为主。所得到的 Li-N 掺杂 p 型 ZnO 的电学特性比较稳定, 在历经 200 余天的间断测试中, 一直呈现 p 型导电。采用 Li-N 共掺杂制备的 ZnO LED 放置 6 个月仍能工作,

说明其具有良好的稳定性。在此工作之前,尚无 ZnO 同质 pn 结 LED 长期测试数据的报道。

但是,上述 ZnO LED 电致发光以可见波段为主,不是来源于激子复合产生的发光,因此,由于高激子结合能带来的高效率发光根本不可能体现。这是由于 p 型掺杂过程使 ZnO 的缺陷密度显著增加,降低了空穴的迁移率和该层的发光性能,因此器件的载流子复合过程主要被电子注入

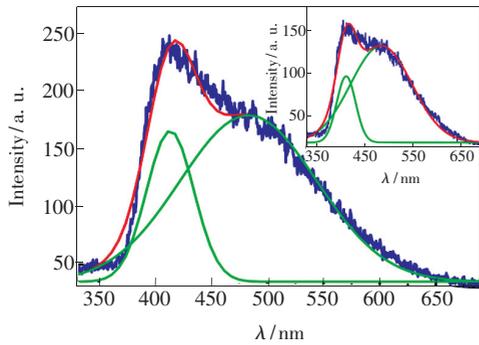


图 80 Li-N 双受主掺杂制备的 ZnO 同质 pn 结 LED 的室温电致发光

Fig. 80 Room-temperature EL spectra of Li-N co-doped ZnO homojunction LED

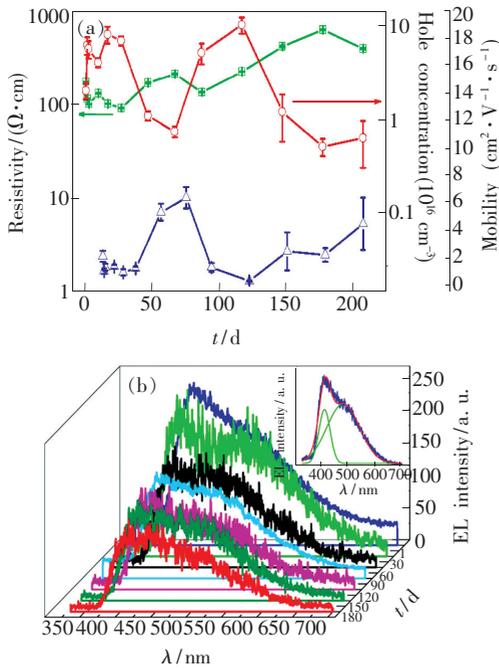


图 81 (a) Li-N 双受主掺杂制备的 ZnO 薄膜的电学稳定性;(b) Li-N 双受主掺杂获得的同质 pn 结 LED 的室温电致发光性能稳定性。

Fig. 81 (a) The electrical stability of Li-N co-doped ZnO film. (b) Room-temperature EL spectra of Li-N co-doped ZnO homojunction LED.

p 型层主导。如果能够将载流子复合限制在结晶质量较高的 n 型层,则很可能获得激子发光。项目组在 Li-N 掺杂制备 p 型获得成功的基础上,开展了 p 型 MgZnO 的研究^[136]。在 p-Mg_{0.25}Zn_{0.75}O:(Li,N)/n-ZnO 结构的 LED(图 82(a))中,电子向 p 型层的注入被 MgZnO 一侧的势垒所阻挡,而空穴向 n 型的注入所需跨越的势垒却很低,这样就实现了在 n 型层中的载流子复合。从电致发光谱(图 82(b))可以看到,其发光明显好于 ZnO 的同质 pn 结。发光主峰位于 390 nm,显著短于 420 nm,是来自 ZnO 激子的相关发射。

在此基础上,项目组又构建了 p-MgZnO/i-ZnO/n-ZnO 结构的 LED(图 83(a)),采用结晶质量更好的 i 层 ZnO,缺陷发光进一步被抑制,激子发光所占的比例显著增加。该器件经过长时间点亮测试,寿命可达 23 h 以上。图中插图就是器件发光强度随点亮时间的变化趋势,如图 83(b)所示。

以 p 型 MgZnO 为基础,还可以构建 p-MgZnO/n-MgZnO 结构的 LED,这样,电致发光峰可以蓝移到更短的波长^[137]。本项目组实现了该结构的 LED,得到 355 nm 的电致发光,如图 84 所示。MgZnO 掺杂的实现进一步证实,锂氮双受主掺杂技术是一种有效的获得 p 型 ZnO 薄膜的方法。

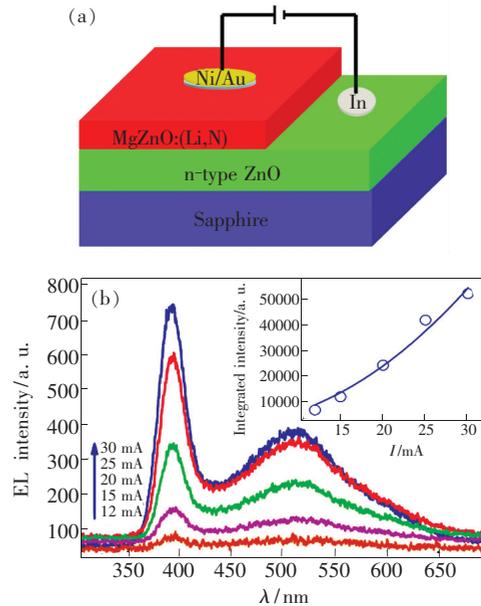


图 82 MgZnO:(Li-N)/ZnO 异质结构 LED 的器件示意图 (a) 和电致发光光谱 (b)^[136]

Fig. 82 Schematic diagram (a) and EL spectra (b) of Mg-ZnO:(Li-N)/ZnO heterostructure LED^[136]

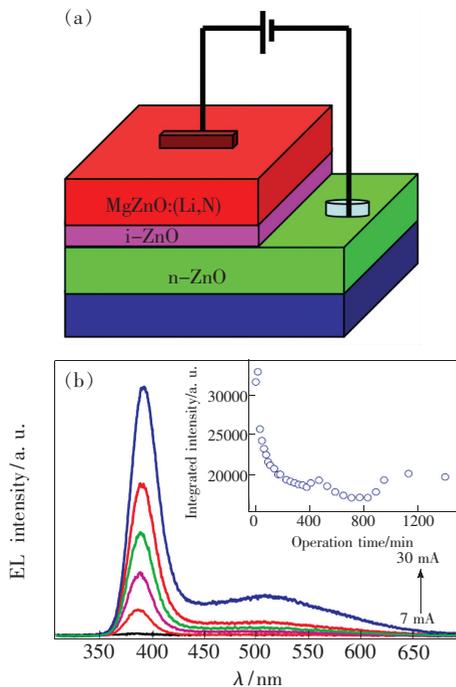


图 83 MgZnO:(Li-N)/i-ZnO/n-ZnO 异质结构 LED 的器件示意图 (a) 和电致发光光谱 (b)

Fig. 83 Schematic diagram (a) and EL spectra (b) of Mg-ZnO:(Li-N)/i-ZnO/n-ZnO heterojunction LED

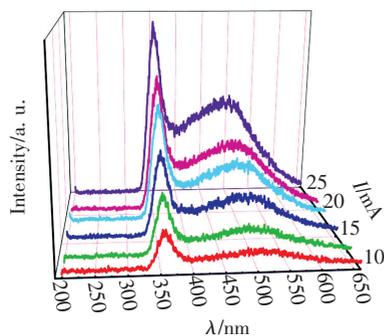


图 84 MgZnO:(Li-N)/n-MgZnO 异质结构 LED 在不同驱动电流下的电致发光光谱

Fig. 84 Room-temperature EL spectra of Li-N co-doped ZnO homojunction LED

5 异质结发光和激光

本章首先介绍 ZnO 基异质结 LED 结构及电致发光性能方面的研究进展,之后,主要介绍 ZnO 基电泵浦受激发射的研究进展,包括电泵浦紫外随机激光、法布里-珀罗 (F-P) 激光、回音壁模 (WGM) 激光。在这 3 种激光中,ZnO 回音壁模激光具有极低的阈值和极高的品质因子,所以人们一直致力于研究 ZnO 回音壁模紫外激光。我们

在光泵浦的 ZnO 回音壁模式激光研究基础上制备了 n-ZnO 微米棒/p-GaN 异质结微激光器,实现了电泵浦的 ZnO 回音壁模式激光,并且为了进一步提高激光的品质,设计并制备微激光器阵列,通过多个微腔的并行工作,提高了电泵浦激光的输出强度。

半导体发光二极管 (LED) 与传统光源相比,具有能耗低、寿命长、成本低、节能环保等优点,在各个领域里具有广阔的应用前景。LED 作为一种注入型的电致发光器件,其发光波长主要由材料的禁带宽度及相关的缺陷能级决定^[138]。ZnO 材料与 MgO ($E_g = 7.8$ eV)、CdO ($E_g = 2.2 \sim 2.6$ eV)、BeO ($E_g = 10.6$ eV) 等材料的晶格失配度较小,形成的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 和 $Zn_xBe_{1-x}O$ 等合金材料体系可通过改变相应的组分调节带隙,并制备量子阱结构^[139]。同时,ZnO 的光增益系数 (300 cm^{-1}) 高于 GaN (100 cm^{-1}) 等材料,使其在半导体激光器方面也占据特殊优势^[140]。

LED 基本结构主要是利用 pn 结实现载流子注入发光。对于 ZnO 同质结,由于晶格匹配,所以界面缺陷较少,有利于载流子注入,但可重复的稳定的 p-ZnO 材料制备遇到了瓶颈阶段。所以人们尝试建立异质结结构,将载流子限制在势阱层内,提高有源区载流子浓度,进而提高电子空穴复合几率。目前,ZnO 基 LED 结构不断改进,从 ZnO 同质结到异质结结构、多异质结结构,使得 LED 的性能(包括输出功率、量子效率、光谱质量等)都有了很大的提高^[141]。此外,随着 ZnO 纳米技术的发展,外延生长的一维 ZnO 纳米结构及量子阱材料也开始用于 ZnO 基 LED 的制备,微纳米结构由于其单晶特性、量子尺寸、界面和量子限制等效应具有许多新奇的光电特性,使得此种构型的 LED 在显示、光通信、光存储、生物传感和检测等领域有极广阔的应用前景^[93]。

利用 ZnO 的紫外发光特性及其制备条件简单的优点,研究者们一直致力于将之应用到紫外发光二极管领域。这将对实现短波长发光器件和高密度数据存储做出突破性的贡献。早在 1967 年,I. T. Drapak 就曾报道了 ZnO/p-Cu₂O 异质结的 540 nm 电致发光^[142]。然而,由于异质结发光二极管的工作效率较低,又因为当时的实验条件下 p 型 ZnO 掺杂难以实现,因此其后的 20 年间,电致发光一直没有得到关注。近年来,p-ZnO 重

新成为研究热点。随着 p 型掺杂研究的不断进展, 相关的电致发光现象也逐步得到。但是, 在 p 型掺杂 ZnO 的电学参数达到器件要求之前, 异质结构的 ZnO LED 不失为一个好的选择, 它使得发光器件的设计工作不至于受到 p 型掺杂困难的阻碍。一旦 p 型掺杂获得重大突破, ZnO 准同质结的器件将马上可以进入新的研究阶段。

5.1 MIS 结构 LED

然而, 在这种 p-n 异质结器件中, 由于能带失配的存在和电子、空穴迁移能力上的差异, 这些器

件的电致发光中不可避免地含有来自 p 型层的发射。也就是说, 采用 p-n 异质结的器件结构, 往往难以获得纯净的 ZnO 的紫外电致发光。因此, 另一种异质结构器件, 金属-绝缘体-半导体(MIS)异质结器件被开发利用。器件中绝缘的势垒层能够对 ZnO 的载流子起到很好的限制作用, 从而获得源自 ZnO 的本征紫外发射。浙江大学杨德仁教授的研究组在这一方面开展了较多的工作, 他们利用 SiO₂ 作为势垒层, 实现源自 ZnO 的本征紫外电致发光^[143-144], 如图 85 所示。

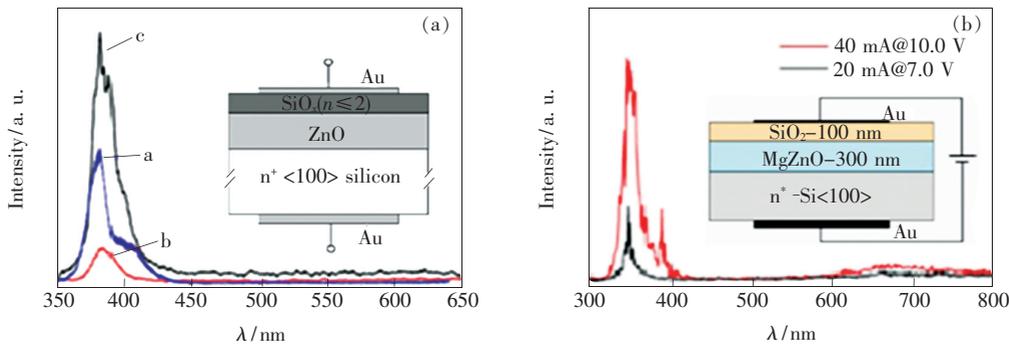


图 85 ZnO 基 MIS 结构的发光器件

Fig. 85 ZnO based light emitting device with MIS structure

5.2 采用其他 p 型材料的异质结 LED

为了获得稳定有效的 ZnO 电致发光器件, 研究者尝试将 n-ZnO 和其他 p 型材料结合形成异质结结构, 并成功实现了电致发光甚至受激辐射。在众多的研究报道中, p-Si^[145-150] 和 p-GaN^[151-153] 是比较普遍两种 p 型材料。人们尝试了在 p-Si 表面生长 n-ZnO 薄膜, 或者利用水热法、气相传输法制备 ZnO 微纳米结构形成 p-n 异质结。

5.2.1 薄膜异质结 LED

Tan 等^[147] 在 p-Si 表面利用 MOCVD 方法生长了高结晶质量的 ZnO 薄膜。由于硅的带隙十分窄, 为了能够在结区获得有效的电子空穴复合, 他们利用硅表面的氧化层形成一个天然的势垒, 然而实验发现引入势垒层的 p-Si 和 ZnO 形成的 pn 异质结仍然不能产生有效的紫外电致辐射, 主要原因是当 pn 结正偏时, ZnO 中的电子主要和 Si 中的空穴符合, 产生波长约在 525 nm 处的可见光辐射, 如图 86 所示。对于其他不同方法获得的 p-Si/n-ZnO 薄膜异质结器件, 我们同样看到这种发光现象。对比同质结发光, p-Si 表面生长的 ZnO 的电致发光无法获得有效的紫外辐射, 同时其电致发光需要更大的电流才能驱动, 这样样品很容

易发热被损毁。

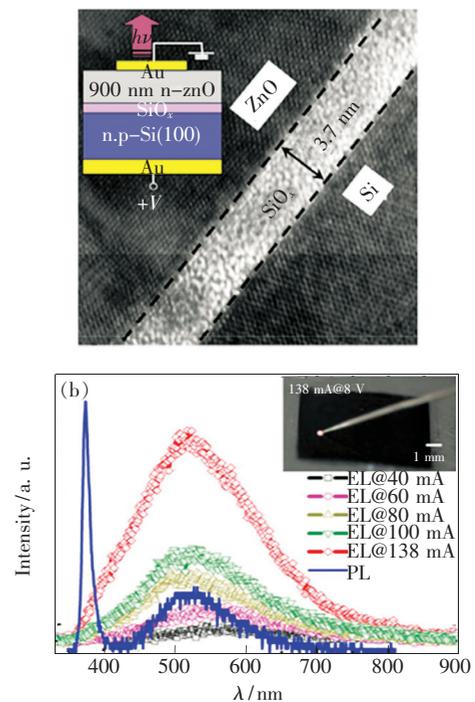


图 86 Si/ZnO 薄膜器件结构、TEM 及 EL 光谱^[147]。

Fig. 86 Schematic diagram of Si/ZnO film device, TEM and EL spectra of the device^[147].

5.2.2 微纳异质结 LED

2010 年,王中林项目组制备了 ZnO 纳米线阵列/p-GaN 异质结蓝光 LED^[154],如图 87 所示。器件的制备采用了低温湿化学方法和电子束刻蚀 (EBL) 方法。在正向偏压下,每根纳米线都是一个光辐射器。该 LED 的外量子效率可以达到 2.5%。对 EL 谱进行高斯分解,拟合成 3 个明显的高斯峰,峰值中心分别为 395 ~ 415 nm、420 ~ 440 nm 和 450 ~ 510 nm,每个辐射带都对应各自的复合过程。峰值中心在 400 nm 的近紫外辐射峰被认为来自 ZnO 纳米线中自由激子和束缚激子的 NBE 辐射,峰值中心在 430 nm 的蓝色辐射峰被认为来自 GaN 中 Mg 离子相关的缺陷辐射,峰值中心在 460 nm 的辐射峰被认为是来自辐射 ZnO 纳米线电子和 GaN 中的空穴在异质结的界面形成的辐射。

2013 年,项目组利用金属气相沉积法在 p-GaN 上生长 ZnO 纳米墙网络,形成 n-ZnO/p-GaN 异质结二极管^[155]。图 88 为器件的结构示意图和电致发光光谱。在正向驱动电流下,器件的电致发光光谱展现出一个峰值中心在 410 nm 的蓝紫光辐射。随着驱动电流的继续增大,辐射强度继续增大,光谱有轻微的蓝移,同时缺陷相关的辐射被有效抑制。该 LED 在正向驱动电流 12 mA 的情况下,连续工作 8.5 h,仍然高效率地发出蓝紫光,体现了良好的发光特性和热稳定性。

项目组制备了 ZnO 微米棒/p-GaN 异质结发光二极管阵列^[156]。首先利用化学气相沉积方法来生长 ZnO 微米线。采用商用的掺杂 Mg 离子的

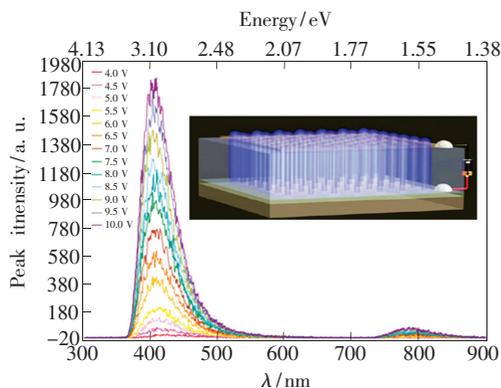


图 87 LED 在不同正向偏压下的 EL 谱,插图为 LED 示意图。

Fig. 87 EL spectra of the LED under different forward biased voltages, the inset presents the schematic diagram of the device.

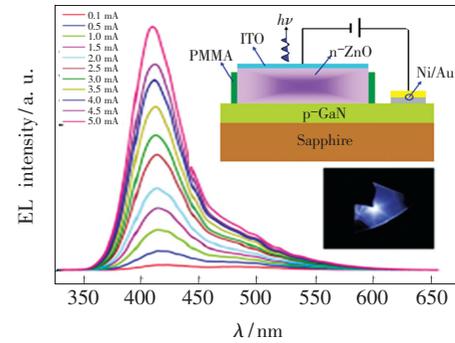


图 88 器件在不同注入电流下的电致发光光谱,插图为器件的结构示意图和器件的发光图片。

Fig. 88 EL spectra of the device under different drive currents, the inset display the schematic diagram of the device and the lighting image.

p-GaN 来作为制备发光二极管阵列的 p 型材料,它的载流子浓度为 $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。器件的结构示意图如图 89(a) 所示,从生长的 ZnO 微米棒阵列中挑选若干根 ZnO 微米棒横放在清洗过的 p-GaN 衬底上,然后把清洗过的 ITO 玻璃扣在 ZnO 微米棒上面,在 ITO 与 p-GaN 之间注入透明的环氧乙酯来固定器件的内部结构。最后,利用电子束蒸镀系统在 p-GaN 衬底上沉积 30 nm 厚度的 In 金属来作为电极,制备完整的器件。

对制备的器件施加适当的正向偏压,每根 ZnO 微米棒都是一个辐射紫光的 LED,如图 89(b) 所示。图 90 揭示了器件的电致发光光谱强度和工作电流与施加的正向偏压的关系:随着正向偏压的增大,光谱强度非线性增加。同时,器

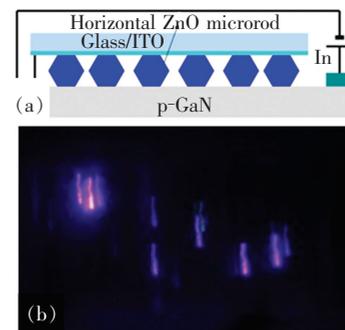


图 89 (a) 横放 ZnO 微米棒/p-GaN 异质结发光二极管阵列器件的结构示意图; (b) 在正向偏压下,多根 ZnO 微米棒的发光图片^[156]。

Fig. 89 (a) Schematic diagram of horizontally ZnO microrod/p-GaN heterojunction LED array. (b) The light images of multiple ZnO microrods^[156].

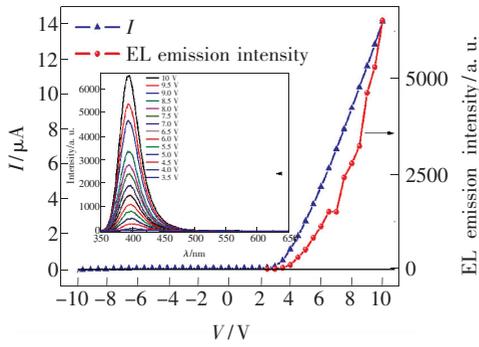


图 90 器件的工作电流和 EL 谱的发光强度与正向偏压的关系曲线图, 插图为器件在不同正向偏压下的 EL 谱^[156]。

Fig. 90 The working current and emission intensity vs. the applied voltage. Inset: EL spectra of the as-fabricated LED array under different forward biases^[156].

件的电流-电压曲线也显示了良好的整流特性, 器件的开启电压为 2.6 V, 在 ±10 V 时的整流比为 102。异质结发光二极管阵列器件良好的整流特性揭示了 ZnO 微米棒/p-GaN 界面形成了良好的 pn 结, 证实了直接组装制备方法的有效性。图 90 插图为器件在 3.5 ~ 10 V 正向偏压下的电致发光光谱, 谱中显示了 1 个峰值中心在 395 nm 的近紫

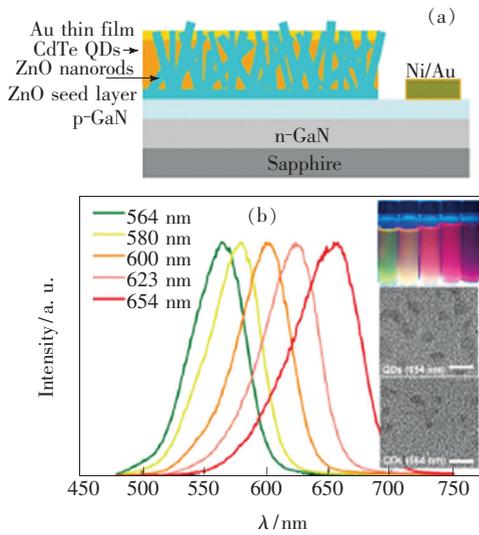


图 91 (a) 器件示意图; (b) 量子点样品的荧光光谱, 插图为实物发光照片和 TEM^[157]。

Fig. 91 (a) Schematic of the CdTe QDs decorated ZnO nanorods/GaN diodes. (b) The CdTe QDs samples with different emission peaks at 564, 580, 600, 623, 654 nm. The upper inset is the image of the samples under UV light, and the two lower insets are the TEM images of the QDs ($\lambda_{PL} = 564, 654$ nm), the scale bar is 5 nm^[157].

外辐射峰。对 EL 谱进行高斯峰拟合可以拟合为 3 个峰, 峰值中心分别为 393, 408, 433 nm。参考前面的 ZnO 微米棒和 p-GaN 材料的 PL 谱, 我们认为峰值中心位于 393 nm 的紫外辐射峰来自于 ZnO 微米棒中的 NBE 辐射, 峰值中心位于 432 nm 的蓝色辐射峰来自于 p-GaN 中 Mg 离子相关的辐射, 峰值中心位于 409 nm 的高斯峰是 ZnO 微米棒中的电子和 GaN 中的空穴在界面形成的界面辐射复合。

项目组还制备了 CdTe 量子点修饰的 n-ZnO 纳米棒/p-GaN 异质结白光发光二极管^[157]。图

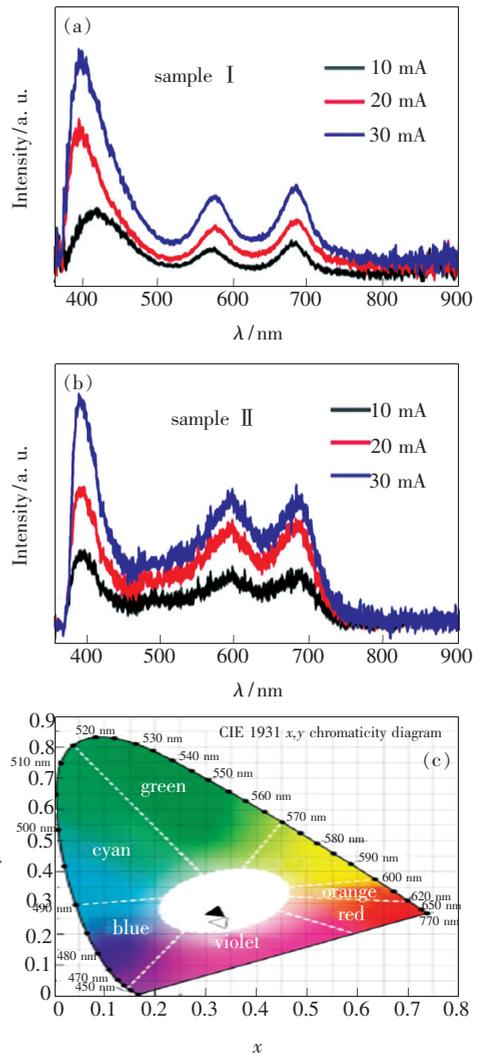


图 92 样品 1(a) 和样品 2(b) 的 EL 光谱, 以及两种样品 EL 对应的色坐标(c)。样品 1: 实心三角; 样品 2: 空心三角。

Fig. 92 EL spectra of sample 1(a) and sample 2 (b), and (x, y) chromaticity coordinates of the two samples (c). Sample 1: solid triangle; Sample 2: hollow triangle .

91(a)为该样品的结构示意图。图 91(b)为不同颜色的 CdTe 量子点水溶液的荧光光谱,该量子点的发光中心可以根据反应时间在 564 ~ 654 nm 之间进行调节。图中的插图为 5 种颜色 CdTe 量子点水溶液样品在紫外灯照射下的照片,另两个插图分别为发光中心位于 564 nm 和 654 nm 的两个样品的 TEM 照片,可以清晰地看出发光波长越大,其量子点尺寸越大。

在 ZnO 表面旋涂量子点,样品 1 旋涂 564, 654 nm 的量子点,样品 2 依次旋涂 564, 580, 654 nm 的量子点,两个器件的电致发光光谱如图 92(a) 和(b)所示。在样品 2 的光谱中除了紫色电致辐射外,在 596 nm 和 683 nm 处分别有一个发光带。其中 683 nm 处的发光带源于 654 nm 量子点;596 nm 处的发光带是由 564 nm 和 580 nm 两种量子点混合后的的光谱叠加而形成,很明显 580 nm 发光的量子点旋涂后也发生了发光波长红移的现象,从而使得最终的发光波长中心位于 596 nm。为了验证修饰了绿色和红色量子点后, n-ZnO/p-GaN 发光二极管能够实现有效的白光辐射,对上述两个器件的 EL 谱进行的色坐标分析,如图 92(c)所示。修饰了 564 nm 和 654 nm 量子点的器件的色坐标为(0.328 9, 0.251 9),修饰了 564, 580, 654 nm 量子点的器件的色坐标为(0.332 9, 0.242 7)。这两个器件产生的 EL 所对应的色坐标位于 CIE(1931)色坐标标准谱的白光区域,说明利用颜色可调的量子点可以实现有效的白光辐射。

5.3 电泵浦 ZnO 紫外激光

相比于光泵浦激光, ZnO 薄膜的电泵浦激光发展比较缓慢,原因在于 p-ZnO 材料难以制备并且难以稳定存在。近年来,为数不多的研究者报道了 ZnO 同质结以及异质结中的电泵浦激光。下面介绍近年来 ZnO 电泵浦激光的研究历程。

5.3.1 电泵浦随机激光

2010 年, H. K. Liang 等^[158-160]制备了具有沟道形状的随机激光器,器件结构如图 93 所示。首先在 p-GaN 表面沉积一层厚度为 120 nm 的 SiO₂ 薄膜,然后利用反应离子刻蚀在其表面刻蚀宽度为 1 μm 的沟道,沟道的间距为 1 μm。然后利用过滤阴极电弧技术系统相继沉积 150 nm 的 ZnO: 5% Al 薄膜和 150 nm 的 ZnO: 3% Al 薄膜,这样就形成了 n-ZnO 和 p-GaN 异质结结构。该样品在

900 °C 退火 20 min, 以使薄膜经过高温后形成一系列的晶体颗粒,有助于让光在晶体颗粒边界上散射形成随机激光。样品的 EL 谱显示,在 3.2 mA 电流注入时即可发现随机激射现象。此后,他们将 SiO₂ 绝缘介质更换为 Al₂O₃, 使得光更容易被约束在沟道内,结果发现在 1.4 mA 时就实现了随机激射,并且在 2.9 mA 时实现了单模输出的随机激射。

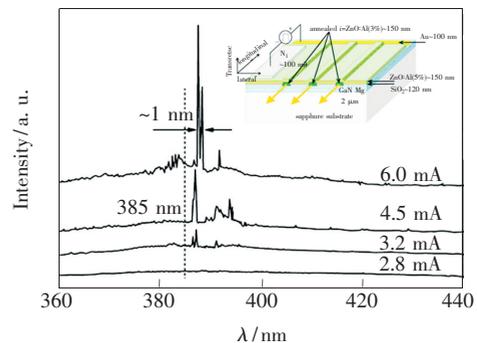


图 93 GaN/沟道状 ZnO 异质结结构以及其中的随机激射

Fig. 93 The random lasing of GaN/ridge-like ZnO hetero-junction. The inset presents the schematic diagram of the device.

2012 年,吉林大学项目组通过金属气相沉积法在 n-GaN/Al₂O₃ 衬底上生长 P 掺杂的 p-ZnO 材料,形成异质结随机激光器^[161]。通过一系列的电学和光学测试证实掺杂的 ZnO 材料是 p 型特性,异质结显示出良好的整流特性曲线。当驱动电流为 7 mA 时,器件的电致发光光谱是宽阔的自发辐射谱,峰值中心在 388 nm,半高宽为 40 nm;随着驱动电流的进一步增大,光谱上出现尖锐的激射峰,激射峰半高宽为 0.4 nm,发光由自发辐射转换为受激辐射,如图 94 所示。器件的电致发光主要来源于 p-ZnO 材料的辐射。2013 年,该项目组又制备了 n-MgZnO/i-ZnO/SiO₂/p-Si 非对称结构的双异质结,得到阈值电流更低的随机激光器^[162]。如图 95 所示,当正向驱动电流为 1.5 mA 时,器件的电致发光光谱是一个宽阔的自发辐射谱,峰值中心在 384 nm 左右;随着驱动电流的进一步增大,光谱上出现明显的激射峰,发光由自发辐射转换为受激辐射。通过输入-输出功率曲线得到该激光器的阈值电流为 3.9 mA。激光的形成机制与 ZnO 薄膜中的随机共振腔和中空的 SiO₂ 包覆层有关,尤其是后者阻止了注入

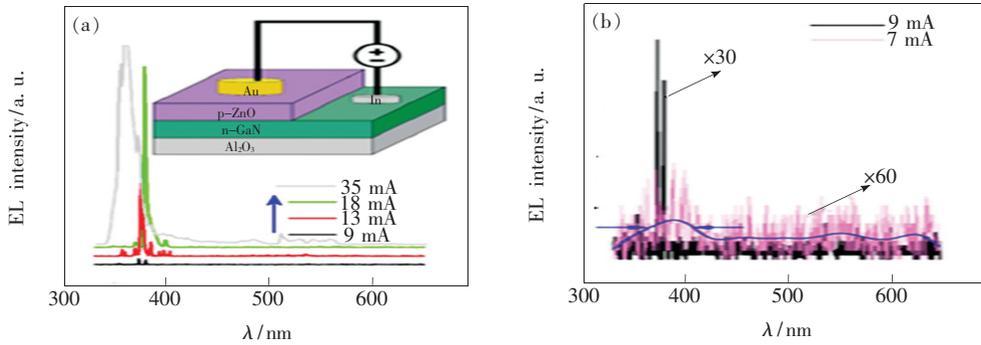


图 94 (a) 器件在不同注入电流下的电致发光光谱, 插图为 p-ZnO/n-GaN 异质结器件的结构示意图; (b) 器件在 7 mA 和 9 mA 驱动电流下的放大电致发光光谱。

Fig. 94 (a) EL spectra of p-ZnO/n-GaN heterojunction under different currents, the inset displays the schematic diagram of the device. (b) Enlarged EL spectra of the device under the drive current of 7 and 9 mA.

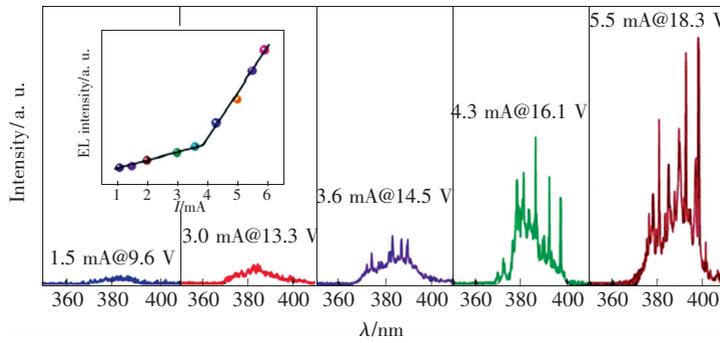


图 95 激光二极管在不同驱动电流下的电致发光光谱, 驱动电流为 1.5 ~ 3.6 mA, 插图为驱动电流-发光强度的关系曲线。

Fig. 95 EL spectra of the laser diode under drive currents from 1.5 to 3.6 mA, the inset presents the curve of the drive currents vs. EL intensity of the devices.

电流的横向扩散, 提高了载流子注入效率, 最终降低了器件的阈值电流。另外, MgZnO、ZnO 和 SiO₂ 3 种材料具有不同的折射率, 形成了非对称风格的波导机制, 有利于发光器件光抽取效率的提高。

2009 年, 中国科学院长春光机所单崇新等采用 MBE 法, 利用 MgO 作为限制层在 p-GaN 衬底上制备了 n-ZnO/MgO/p-GaN 结构的异质结激光二极管^[163]。图 96 为该器件的结构示意图和电注入激光图谱, 其激光阈值电流仅为 0.8 mA, 是目前已报道的有关半导体蓝/紫外光激光器中激光阈值最小的。

2013 年, 该研究组制备了两种结构的随机激光器: Au/MgO/ZnO 结构和修饰了 Ag 纳米颗粒的 Au/MgO/ZnO 结构 (Ag 纳米颗粒被夹在两层 MgO 层之间)^[164]。第一种结构的示意图如图 97 (a) 插图所示, Au、MgO 和 ZnO 的厚度分别为 20, 60, 600 nm。在泵浦电流为 50 mA 时, 电致发光为自

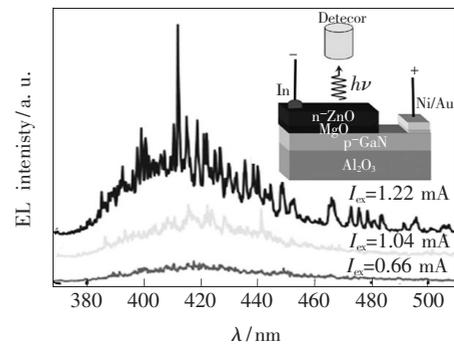


图 96 不同电流注入下的电致发光图谱, 插图为器件结构示意图。

Fig. 96 EL spectra of the device under different pumped currents, the inset display the schematic diagram of the device.

发辐射, 峰值中心在 387 nm 左右; 随着泵浦电流的继续增大, 发光由自发辐射转换为受激辐射, 发生受激辐射的阈值电流为 63 mA, 如图 97 (a) 所

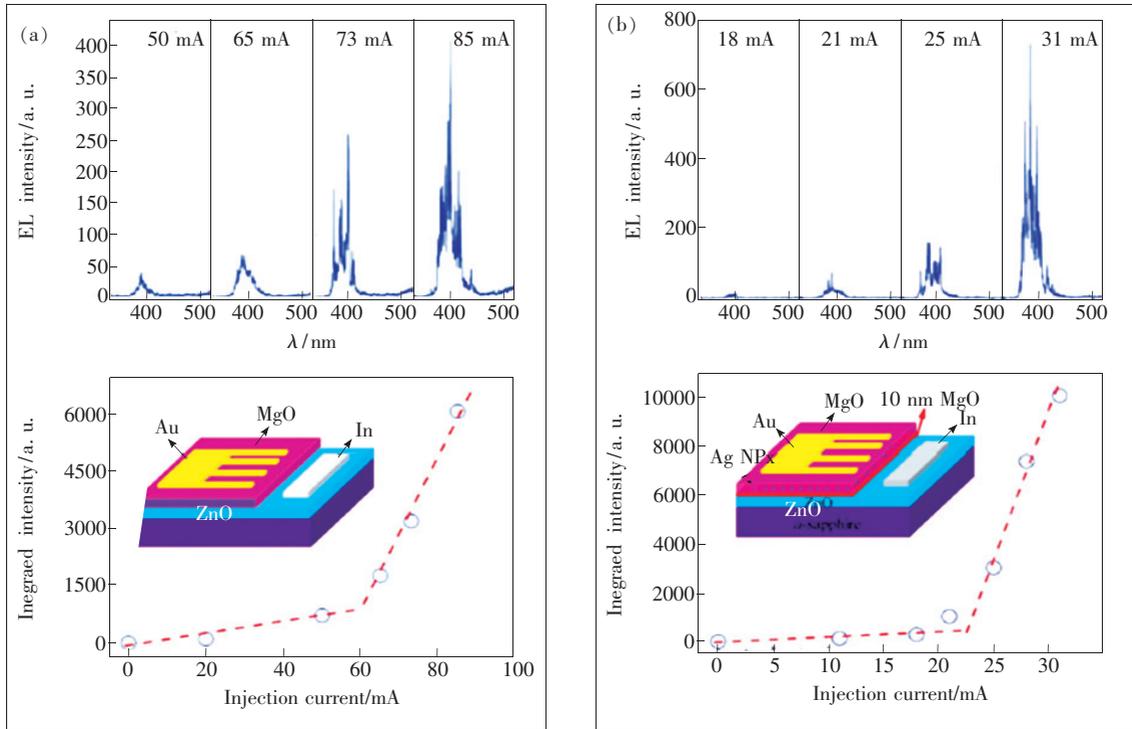


图 97 器件在不同注入电流下的电致发光光谱。(a) Au/MgO/ZnO 结构;(b) 嵌入 Ag 纳米颗粒的 Au/MgO/ZnO 结构。
Fig. 97 EL spectra of the Au/MgO/ZnO structure under different injection currents. (a) the Au/MgO/ZnO structure. (b) Au/MgO/ZnO structure decorated with Ag nanoparticles.

示。对第二种结构同样进行了电泵浦激光实验,发生激射的阈值电流为 21 mA,该器件的结构和电致发光光谱如图 97(b)所示。与前者相比,光谱的强度增加,阈值电流大大降低,原因是 Ag 纳米颗粒的嵌入导致了有源层的载流子和 Ag 纳米颗粒形成表面等离子体激元耦合共振,提高了器件的效率。

5.3.2 电泵浦 F-P 激光

新加坡南洋理工大学孙小卫教授项目组利用离子注入方法在 ZnO 纳米棒顶端注入 P 或 As 实现了 p 型^[165-166],并且发现随着 P 的掺入,P 原子取代 Zn 原子和 O 形成结合键会导致晶面指数减小。2008 年,该小组在 As 掺杂形成的 ZnO 纳米棒同质结电致发光谱中观察到一些尖锐的发射峰,如图 98 所示。作者分析这些尖峰可能是源于 F-P 模激射现象,因为单根纳米棒可以充当一个 F-P 模的光学腔体。尽管研究者实现了 p-ZnO,然而,能够长时间稳定的 p-ZnO 仍然是一大难题。因此,目前利用 ZnO 同质结实现长寿命稳定的电致发光器件或激光器件仍不可行。

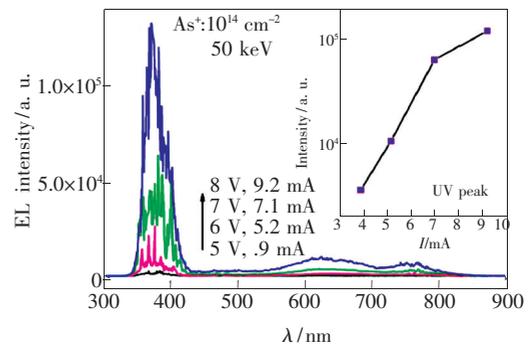


图 98 As 离子注入 ZnO 纳米棒进行 p 型掺杂后的 pn 结的 EL 谱

Fig. 98 EL spectra of As-doped ZnO NR homojunction devices. Inset shows UV peak intensity as a function of current.

加州大学滨河校区刘建林教授项目组在 Nature Nanotechnology 上报了 n-ZnO 薄膜/p-ZnO 纳米棒同质结中的电泵浦 F-P 模激射^[167]。其制备流程如下:首先在蓝宝石衬底上利用等离子体辅助的分子束外延方法生长了一层 1 050 nm 厚度的高质量氧化锌薄膜层;而后利用气相传输法在 n-ZnO 薄膜上外延生长了 Sb 掺杂的 p-ZnO

纳米线, 该纳米线长度约 $3.2 \mu\text{m}$, 直径约 200 nm 。他们首先利用光泵浦技术实现了该纳米棒中的光泵浦激射, 在此基础上将上述同质结结构制备成发光二极管器件。首先在 n-ZnO 薄膜上制备了 Au/Ti ($100 \text{ nm}/10 \text{ nm}$) 接触电极, 然后在 ZnO 纳米棒上制备了 ITO 透明电极, 为了防止 ITO 电极和纳米棒底部的 n-ZnO 薄膜直接接触, 在 ZnO 纳米棒上利用旋

涂技术旋涂了 PMMA 薄膜, 使得 PMMA 绝缘聚合物填塞 ZnO 纳米棒之间的空隙。器件结构图如图 99 (a) 所示, 器件的截面图如图 99 (b) 所示。从图中可以清晰地看到 p-ZnO 纳米棒阵列, 其底部即为 ZnO 薄膜。在正向注入电流为 50 mA 时, 观察到了 ZnO 纳米棒 c 轴方向 F-P 模式的激射。

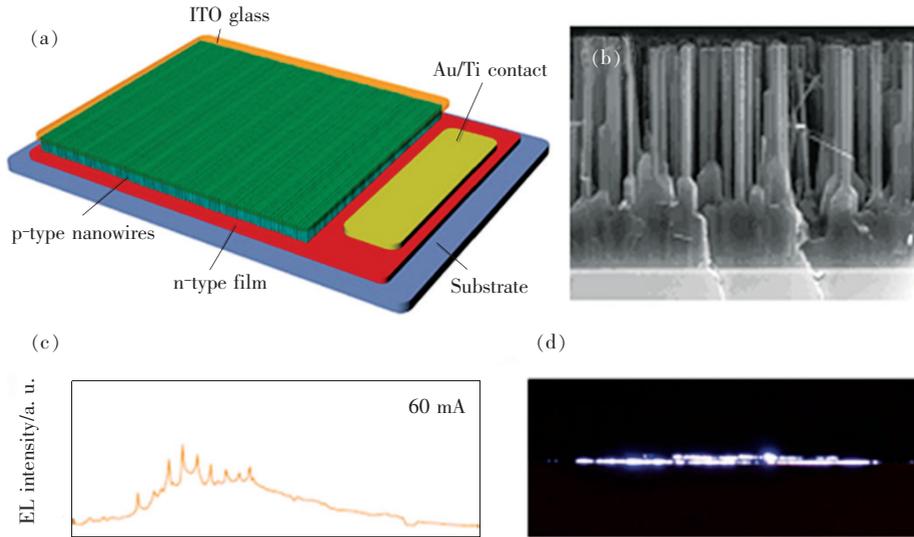


图 99 (a) ZnO 基激光二极管的结构示意图; (b) ZnO 薄膜和纳米线阵列的横截面 SEM; (c) 注入电流为 60 mA 时的电致发光光谱; (d) 与电致发光光谱相对应的断面光学显微镜图片^[167]。

Fig. 99 (a) Schematic of the laser device. (b) Side-view SEM image of the device structure showing ZnO thin film and nanowires, scale bar: $1 \mu\text{m}$. (c) EL spectra of the laser device operated between 60 mA . (d) Side-view optical microscope images of the lasing device, corresponding to the electroluminescence spectra^[167].

5.3.3 电泵浦回音壁模激光

近些年, WGM 型 ZnO 微纳米激光器开始引起人们的兴趣, 原因在于这类激光器具有低阈值和高品质因子, 在微腔量子电动力学、光纤通讯、化学传感器等领域有重要的应用前景。 ZnO 微纳米结构通常具有正六边形截面结构, 该结构可以使得光路在六边形截面内不断全反射形成正六边形回音壁模激射。由于 ZnO 具有较大的增益系数, 人们期望在 ZnO 回音壁微腔中实现高品质因子和低阈值的激光辐射。

2012 年, 北京科技大学的 Zhang 等尝试把 ZnO 微米棒和 P 型聚合物结合起来制备异质结半导体激光器^[167]。他们将 PEDOT: PSS 包裹在单根 ZnO 微米棒形成异质结, 在两端蒸镀电极, 形成完整的器件, 器件结构示意图如图 100 (a) 所示。在正向偏压 1000 V 下, 电致发光光谱出现明显的激射模式, 如图 100 (b) 所示。

2012 年, 东南大学项目组首次报道了电泵浦 WGM 激光^[169], 构造的 ZnO/GaN 异质结激光二极管的基本器件结构如图 101 插图所示。为了实现 ZnO 微米棒和 GaN 之间较好的电学接触, 在 ZnO 和 GaN 之间引入了一层锌纳米薄膜, 并且退火后使之形成 ZnO 薄膜, 从而连接了 ZnO 微米棒和 GaN , 形成晶格连接的 pn 结。当注入电流为 5 mA 时, EL 谱显示一个发光波长处于 390 nm 的发光, 在电流逐渐增大至 10 mA 的过程中, 发光强度逐渐增大 (图 101)。该发光带的位置与 ZnO 微米棒 PL 谱中的发光峰位置一致, 然而对比 PL 谱可以发现, EL 谱的发光带覆盖 $370 \sim 450 \text{ nm}$ 波长范围, 比 PL 谱中的发光峰位置要宽。当电流继续增加至 12 mA 时, 在 EL 谱紫外发光带上出现了辐射尖峰, 这和 ZnO 微米棒中的受激辐射有关。当电流进一步增大至 15 mA 时, 发光强度继续增大, 且辐射尖峰迅速增强。该器件在注入电

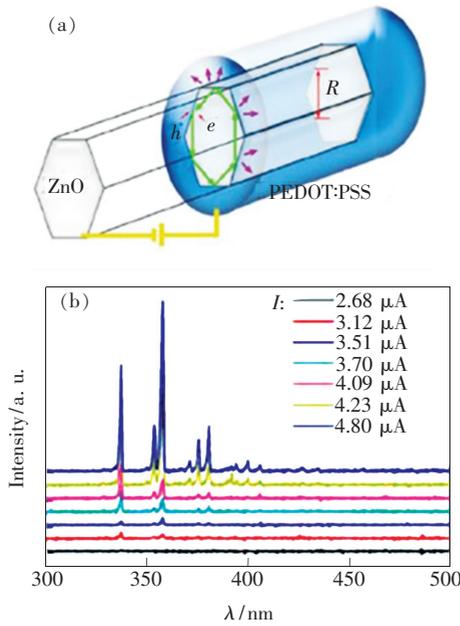


图 100 (a) 器件的异质结构示意图; (b) 器件在 2.68 ~ 4.80 μA 注入电流下的电泵浦激光谱^[167]。

Fig. 100 (a) Schematic diagram of the device. (b) The electrical-pumped lasing spectra of the device under the injection currents from 2.68 μA to 4.80 μA ^[167].

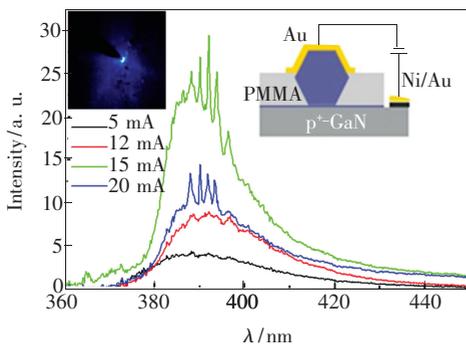


图 101 器件在不同电流下的 EL 谱, 插图为器件的结构示意图和发光图片^[169]。

Fig. 101 EL spectra of the laser diode under different injection currents, the inset shows the schematic diagram of the laser diode and the image of the laser diode lighting^[169].

流大于 10 mA 条件下, 可以观察明显的激光峰, 图 101 所示的 EL 谱中出现了 5 个激光峰, 其位置与光泵浦激光谱中 WGM 激光波长位置相当, 说明这些激光峰属于回音壁模激光。

然而, 从 EL 谱中可以得出激光峰的 Q 因子仅为 500, 比光泵浦回音壁模激光低很多, 这说明在 ZnO 微米棒/GaN 异质结微激光二极管中, 腔体品质降低了, 其中可能的原因有 3 方面: (1) 在

光泵浦条件下, 仅有边界完美的 ZnO 微米棒被激发, 此时正六边形的腔体结构提供了极低损耗的回音壁模共振腔。然而, 在电泵浦条件下, 我们在 ZnO 和 GaN 之间引入了一层 ZnO 薄膜, 相当于原来的正六边形腔体的一个表面发生了变化, 在某种程度上就削弱了腔体的品质。(2) 在 ZnO 表面, 我们利用 PMMA 作为绝缘层, 这也会降低腔体的品质因子。(3) 器件的发光实际是 GaN 和 ZnO 微米棒接触部位的发光, 要实现有效的光学振荡并获得激光辐射, 需要足够的注入电流, 使得该界面的辐射足够强, 从而使界面处 ZnO 的紫外辐射在六边形腔体中形成回音壁模激光。因此, 在 EL 谱显示激光发生时, 仍然存在一个比较强的自发辐射背景。与此同时, ZnO 和 GaN 的接触面也是六边形回音壁模腔体的一个反射面, 然而, GaN 材料对 390 nm 光线的折射率约为 2.6, 比较接近 ZnO 的折射率, 因此在 GaN 和 ZnO 界面处产生的反射并非全反射, 大部分光通过折射离开了腔体。

为了追求功率更大的电泵浦回音壁模激光,

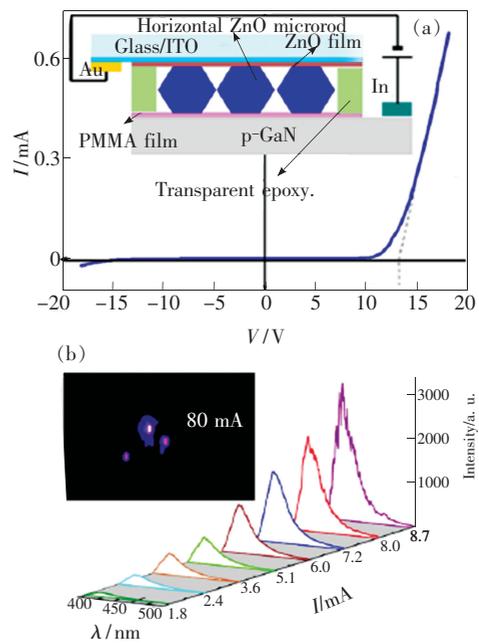


图 102 (a) 器件的 I - V 曲线和结构示意图; (b) 不同注入电流下的电致发光光谱和对应的发光图片。

Fig. 102 (a) I - V characteristic of the microlaser array. Inset presents the schematic diagram of the microlaser array. (b) EL spectra of the microlaser array under different injection currents. Inset presents the image of multiple microrods lighting.

项目组尝试直接组装制备 ZnO 微米棒/PMMA 薄膜/p-GaN 微激光器阵列, 器件结构如图 102(a) 中插图所示。首先在 p-GaN 薄膜表面旋涂一层 PMMA 薄膜, 然后将若干根 ZnO 微米棒横放至 PMMA 表面, 接着将 ITO 扣在 ZnO 微米棒上面, 在 ITO 和 p-GaN 之间注入环氧乙酯, 最后在 p-GaN 表面制备电极, 构成完整的器件。PMMA 薄膜在这里有 3 个作用: 一是把 ZnO 微米棒和 p-GaN 有效地结合在一起形成 pn 结, 有利于工艺组装; 二是 PMMA 作为有机绝缘层, 形成一个 PIN 的结构, 在能带中能够形成一个势垒, 抑制 p-GaN 发光, 促进 ZnO 微米棒发光; 三是提高了 ZnO 微米棒下端面的相对折射率, 改善了腔体界面的全发射效率, 降低了光学损耗, 有利于提高激射的品质。

参 考 文 献:

- [1] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. *Solid State Commun.*, 1997, 103(8):459-463.
- [2] Service R F. Will UV lasers beat the blues? [J]. *Science*, 1997, 276(5314):895.
- [3] Bertazzi F, Penna M, Goano M, *et al.* Theory of high field carrier transport and impact ionization in ZnO [J]. *SPIE*, 2010, 7603:760303-1-10.
- [4] Ye J D, Tan S T, Pannirselvam S, *et al.* Surfactant effect of arsenic doping on modification of ZnO (0001) growth kinetics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(10):101905-1-3.
- [5] Pierce J M, Adekore B T, Davis R F, *et al.* Growth of dense ZnO films *via* MOVPE on GaN(0001) epilayers using a low/high-temperature [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 277(1-4):345-351.
- [6] Nishinaka H, Fujita S. Step-flow growth of homoepitaxial ZnO thin films by ultrasonic spray-assisted MOVPE [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(23):5007-5010.
- [7] Thiandoume C, Lusson A, Galtier P, *et al.* Temperature dependence of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films grown on *c*-plane sapphire by metal organic vapor phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(9):1529-1533.
- [8] Yuan H T, Zeng Z Q, Mei Z X, *et al.* Surfactant effects of lithium dopant during molecular beam epitaxy of ZnO films [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, 19(48):482001-1-7.
- [9] Zhang L, Tang H F, Kuech T F. Effect of Sb as a surfactant during the lateral epitaxial overgrowth of GaN by metal organic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(19):3059-3061.
- [10] Zhang L, Tang H F, Schieke J, *et al.* The addition of Sb as a surfactant to GaN growth by metal organic vapor phase epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(5):2304-2309.
- [11] Heying B, Wu X H, Keller S, *et al.* Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(5):643-645.
- [12] Northrup J E, Neugebauer J. Theory of GaN(10 $\bar{1}0$) and (11 $\bar{2}0$) surfaces [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 53(16):R10477-1-9.
- [13] Lymperakis L, Neugebauer J. Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces; Consequences for surface morphologies and nanowire growth [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(24):241308-1-4.
- [14] Cho M W, Setiawan A, Ko K J, *et al.* ZnO epitaxial layers grown on *c*-sapphire substrate with MgO buffer by plasma-assisted molecular beam epitaxy (P-MBE) [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20(4):S13-S21.
- [15] Ohmoto A, Tsukazaki A. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO [J]. *Semicond. Sci. Technol.*,

6 结 束 语

从以氧化锌室温紫外光泵受激发射报道为开端的氧化锌研究热潮的掀起, 到本文的这篇综述已经过去十几年。在这十几年间, 氧化锌研究在薄膜制备、表面界面、量子阱、载流子输运、杂质调控以及发光、激光和光电探测器件方面已经取得了长足的进步。但是, 在杂质调控, 尤其是 p 型掺杂方面, 对受主微观形态和形成过程, 还没有清晰的认识, 而且没有出现国际同行广泛认可、并可以检验和重复的 p 型 ZnO 制备方法和技术。其各项电学参数尚无法满足器件应用的要求。氧化锌光电子器件进入实用, 走向市场, 还需要从浅受主设计方案和新的掺杂技术突破来实现高迁移率、高载流子浓度的 p 型掺杂。ZnO 研究与应用任重而道远。

- 2005, 20(4):S1-S12.
- [16] Zhu J J, Lin B X, Yao R, *et al.* Hetero-epitaxy ZnO/SiC/Si(111) by LP-MOCVD [J]. *Chin. J. Semicond.* (半导体学报), 2004, 25(12):1662-1665 (in Chinese).
- [17] Yoo Y Z, Sekiguchi T, Chikyow T, *et al.* V defects of ZnO thin films grown on Si as an ultraviolet optical path [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(4):502-504.
- [18] Kawamoto N, Fujita M, Tatsumi T, *et al.* Growth of ZnO on Si substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42:7209-7212.
- [19] Yang W, Hullavarad S S, Nagaraj B, *et al.* Compositionally-tuned epitaxial cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ on Si(100) for deep ultraviolet photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(20):3424-3426.
- [20] Jin C M, Wei W, Zhou H H, *et al.* Epitaxial growth and Ohmic contacts in $Mg_xZn_{1-x}O/TiN/Si(111)$ heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(25):251102-1-3.
- [21] Koike K, Ham K, Nakashima I, *et al.* Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector applications [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 278(1-4):288-292.
- [22] Wan X N, Wang Y, Mei Z X, *et al.* Low-temperature engineering for high-quality epitaxy of ZnO film on Si(111) substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(15):151912-1-3.
- [23] Yoo Y Z, Sekiguchi T, Chikyow T, *et al.* V defects of ZnO thin films grown on Si as an ultraviolet optical path [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(4):502-504.
- [24] Lin C C, Chen S Y, Cheng S Y, *et al.* Properties of nitrogen-implanted p-type ZnO films grown on Si_3N_4/Si by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(24):5040-5042.
- [25] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(7):943-945
- [26] Meyer B K, Alve H S, Hofmann D M, *et al.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2004, 241(2):231-260.
- [27] Teke A, Özgür Ü, Doan S, *et al.* Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 70(19):195207-1-10.
- [28] Ko H J, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on $CaF_2(111)$ by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(14):1905-1907
- [29] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, *et al.* Emergent phenomena at oxide interfaces [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11:103-113.
- [30] Sasa S, Ozaki M, Koike K, *et al.* High-performance ZnO/ZnMgO field-effect transistors using a hetero-metal-insulator-semiconductor structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(5):053502-1-3.
- [31] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, 56:R10024-R10027.
- [32] Roessler D M, Walker W C, Loh E. Electronic spectrum of crystalline beryllium oxide [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, 30(1):157-167.
- [33] Tsukazaki A, Akasaka A S, Nakahara K, *et al.* Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9:889-893.
- [34] Ye J D, Pannirselvam S, Lim S T, *et al.* Two-dimensional electron gas in Zn-polar ZnMgO/ZnO heterostructure grown by metal-organic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(11):111908-1-3.
- [35] Tampo H, Shibata H, Maejima K, *et al.* Polarization-induced two-dimensional electron gases in ZnMgO/ZnO heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(20):202104-1-3.
- [36] Smorchkova I P, Elsass C R, Ibbetson J P, *et al.* Polarization-induced charge and electron mobility in AlGaIn/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86(8):4520-4526.
- [37] Reinle-Schmitt M L, Cancellieri C, Li D, *et al.* Tunable conductivity threshold at polar oxide interfaces [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3:932-1-5.
- [38] Xie Y W, Hikita Y, Bell C, *et al.* Control of electronic conduction at an oxide heterointerface using surface polar adsorbates [J]. *Nat. Commun.*, 2011, 2:494-1-18.

- [39] Ye J D, Lim S T, Bosman M, *et al.* Spin-polarized wide electron slabs in functionally graded polar oxide heterostructures [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2:533-1-8.
- [40] Falson J, Maryenko D, Kozuka Y, *et al.* Magnesium doping controlled density and mobility of two-dimensional electron gas in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterostructures [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2011, 4(9):091101-1-3.
- [41] Tang K, Gu S L, Li S Z, *et al.* Influence of thermally diffused aluminum atoms from sapphire substrate on the properties of ZnO epilayers grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2011, 29(3):03A106-03A107.
- [42] Tang K, Gu S L, Ye J D, *et al.* Temperature-dependent exciton-related transition energies mediated by carrier concentrations in unintentionally Al-doped ZnO films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(22):221905-1-3.
- [43] Zhang Y C, Fu W Y, Humphreys C, *et al.* Structural characterisation of improved GaN epilayers grown on a Ge(111) substrate [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2011, 4(9):091101-1-3.
- [44] Ye J D, Lim S T, Gu S L, *et al.* Origin and transport properties of two-dimensional electron gas at ZnMgO/ZnO interface grown by MOVPE [J]. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2013, 10(10):1268-1671.
- [45] Han K, Tang N, Ye J D, *et al.* Spin-polarized two-dimensional electron gas in undoped $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(19):192105-1-3.
- [46] Chen H, Gu S L, Liu J G, *et al.* Two-dimensional electron gas related emissions in ZnMgO/ZnO heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(21):211906-1-3.
- [47] Makino T, Segawa Y, Tsukazaki A, *et al.* Magneto-photoluminescence of charged excitons from $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunctions [J]. *Phys. Rev. B*, 2013, 87(8):085312-1-7.
- [48] Elhamri S, Saxler A, Mitchel W C, *et al.* Study of deleterious aging effects in GaN/AlGaIn heterostructures [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(2):1079-1082.
- [49] Biswas M, Jung Y, Kim H, *et al.* Microscopic origins of the surface exciton photoluminescence peak in ZnO nanostructures [J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 83(23):235320-1-10.
- [50] Travnikov V V, Freiberg A, Savikhin S F. Surface excitons in ZnO crystals [J]. *J. Lumin.*, 1990, 47(3):107-111.
- [51] Ye Z Z, Zhang Y Z, Chen H H, *et al.* Fabrication and properties of ZnO photoconductive UV detector [J]. *Acta Electronic Sinica (电子学报)*, 2003, 31(11):1605-1607 (in Chinese).
- [52] Gao H, Deng H, Li Y. ZnO Shoterky barrier UV photodetector [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2005, 26(1):135-139.
- [53] Xu Q A, Zhang J W, Ju K R, *et al.* ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 289(1):44-47.
- [54] Bi Z, Zhang J, Bian X, *et al.* A high-performance ultraviolet photoconductive detector based on a ZnO film grown by RF sputtering [J]. *J. Electron. Mater.*, 2008, 37(5):760-763.
- [55] Liu J S, Shan C X, Li B H, *et al.* High responsivity ultraviolet photodetector realized *via* a carrier-trapping process [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(25):251102-1-3.
- [56] Zhang T C, Guo Y, Mei Z X, *et al.* Visible-blind ultraviolet photodetector based on double heterojunction of n-ZnO/insulator-MgO/p-Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(11):113508-1-3.
- [57] Monroy E, Omnes F, Calle F. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, 18(14):R33-R51.
- [58] Shibata H, Tampo H, Matsubara K, A, *et al.* Photoluminescence characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ epitaxial thin films grown on ZnO by radical source molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(12):124104-1-3.
- [59] Tampo H, Shibata H, Matsubara K, *et al.* Two-dimensional electron gas in Zn polar ZnMgO/ZnO heterostructures grown by radical source molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(13):132113-1-3.
- [60] Tsukazaki A, Yuji H, Akasaka S, *et al.* High electron mobility exceeding $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ single heterostructures grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2008, 1(5):055004-1-3.
- [61] Tsukazaki A, Akasaka S, Nakahara K, *et al.* Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9:889-893.
- [62] Sarver J F, Katnack F L, Hummel F A. Phase equilibria and manganese-activated fluorescence in the system $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -

- $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106:960-963.
- [63] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI widegap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19):2466-2468.
- [64] Tampo H, Shibata H, Maejima K, *et al.* Strong excitonic transition of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(26):261907-1-3.
- [65] Takagi T, Tanaka H, Fujita S, *et al.* Molecular beam epitaxy of high magnesium content single-phase wurzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys ($x \approx 0.5$) and their application to solar-blind region photodetectors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42:L401-L403.
- [66] Tanaka H, Fujita S, Fujita S. Fabrication of wide-band-gap $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(19):192911-1-3.
- [67] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, *et al.* Structure and optical properties of $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(7):980-982.
- [68] Makino T, Chia C H, Tuan N T, *et al.* Room-temperature luminescence of excitons in $\text{ZnO}/(\text{Mg}, \text{Zn})\text{O}$ multiple quantum wells on lattice-matched substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(7):975-977.
- [69] Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M, *et al.* Room-temperature stimulated emission of excitons in $\text{ZnO}/(\text{Mg}, \text{Zn})\text{O}$ superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(14):2204-2206.
- [70] Sun H D, Makino T, Tuan N T, *et al.* Stimulated emission induced by exciton-exciton scattering in ZnO/ZnMgO multi-quantum wells up to room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(26):4250-4252.
- [71] Makino T, Tuan N T, Su H D, *et al.* Temperature dependence of near ultraviolet photoluminescence in $\text{ZnO}/(\text{Mg}, \text{Zn})\text{O}$ multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(14):1979-1981.
- [72] Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M. High-mobility electronic transport in ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(15):152106-1-3.
- [73] Tsukazaki A, Ohtomo A, Kita T, *et al.* Quantum Hall effect in polar oxide heterostructures [J]. *Science*, 2007, 315:1388-1391.
- [74] Tampo H, Shibata H, Maejima K, *et al.* Polarization-induced two-dimensional electron gases in ZnMgO/ZnO heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(20):202104-1-3.
- [75] Nakano M, Tsukazaki A, Ohtomo A, *et al.* Electronic-field control of two-dimensional electrons in polymer-gated-oxide semiconductor heterostructures [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22:876-879.
- [76] Du X L, Mei Z X, Liu Z L, *et al.* Controlled growth of high-quality ZnO -based films and fabrication of visible-blind and solar-blind ultra-violet detectors [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21:4625-4630.
- [77] Liu Z L, Mei Z X, Zhang T C, *et al.* Solar-blind 4.55 eV band gap $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ components fabricated using quasi-homo buffers [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311(18):4356-4359
- [78] Liang H L, Mei Z X, Zhang Q H, *et al.* Interface engineering of high-Mg-content $\text{MgZnO}/\text{BeO}/\text{Si}$ for p-n heterojunction solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(22):221902-1-3.
- [79] Zhang T C, Guo Y, Mei Z X, *et al.* Visible-blind ultraviolet photodetector based on double heterojunction of n- $\text{ZnO}/\text{insulator-MgO}/\text{p-Si}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(11):113508-1-3.
- [80] Hou Y N, Mei Z X, Liu Z L, *et al.* $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ solar-blind ultraviolet detector with high photoresponse performance and large internal gain [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(10):103506-1-3.
- [81] Hou Y N, Mei Z X, Liang H L, *et al.* Comparative study of n- $\text{MgZnO}/\text{p-Si}$ ultraviolet-B photodetector performance with different device structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(26):263501-1-3.
- [82] Hou Y N, Mei Z X, Liang H L, *et al.* Annealing effects of Ti/Au contact on n- $\text{MgZnO}/\text{p-Si}$ ultraviolet-B photodetectors [J]. *IEEE Trans. Elect. Dev.*, 2013, (60):3474-3477.
- [83] Hou Y N, Mei Z X, Liang H L, *et al.* Dual-band MgZnO ultraviolet photodetector integrated with Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(15):153510-1-4.
- [84] Godin T J, La Femina J P. Atomic and electronic structure of the corundum (α -alumina) (0001) surface [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 49:7691-7696.
- [85] Soares E A, Van Hove M A, Walters C F, *et al.* Structure of the α - Al_2O_3 (0001) surface from low-energy electron diffraction:

- Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(19):195405-1-13.
- [86] He X, Gu L, Guo S D, *et al.* Oxygen polarity and interfacial atomic arrangement in an $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{C-MgO}/\text{sapphire}$ heterostructure [J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2013, 46(14):145303-1-5.
- [87] Xie M H, Seutter S M, Zhu W K, *et al.* Anisotropic step-flow growth and island growth of $\text{GaN}(0001)$ by molecular beam epitaxy [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82:2749-2752.
- [88] Sawai Y, Hazu K, Chichibu S F. Surface stoichiometry and activity control for atomically smooth low dislocation density ZnO and pseudomorphic MgZnO epitaxy on a Zn-polar ZnO substrate by the helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy method [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(6):063541-1-8.
- [89] Ju Z G, Shan C X, Jiang D Y, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -based photodetectors covering the whole solar-blind spectrum range [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(17):173505-1-3.
- [90] Wang L K, Ju Z G, Zhang J Y, *et al.* Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deep-ultraviolet optoelectronic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(13):131113-1-3.
- [91] Zheng Q H, Huang F, Ding K, *et al.* MgZnO -based metal-semiconductor-metal solar-blind photodetectors on ZnO substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(22):221112-1-3.
- [92] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, *et al.* Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(9):1237-1239.
- [93] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(4):041301-1-5.
- [94] Bosman M, Tang L J, Ye J D, *et al.* Nanoscale band gap spectroscopy on ZnO and GaN -based compounds with a monochromated electron microscope [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(10):101110-1-3.
- [95] Nishimoto Y, Nakahara K, Takamizu D, *et al.* Plasma-assisted molecular beam epitaxy of high optical quality mgzno films on Zn-polar ZnO substrates [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2008, 1(9):091202-1-3.
- [96] Thiandoume C, Lusson A, Galtier P, *et al.* Temperature dependence of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films grown on c -plane sapphire by metal organic vapor phase [J]. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(9):1529-1533.
- [97] Ye J D, Teoh K W, Sun X W, *et al.* Effects of alloying and localized electronic states on the resonant Raman spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(9):091901-1-3.
- [98] Chen J, Shen W Z. Long-wavelength optical phonon properties of ternary MgZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(11):2154-2156.
- [99] Chang I F, Mitra S S. Application of a modified random-element-isodisplacement model to long-wavelength optic phonons of mixed crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1968, 172(3):924-933.
- [100] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, *et al.* Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4:42-46.
- [101] Jiao S J, Zhang Z Z, Lu Y M, *et al.* ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(3):031911-1-3.
- [102] Lim J H, Kang C K, Kim K K, *et al.* UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18:2720-2724.
- [103] 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.
- [104] Chu S, Lim J H, Mandalapu L J, *et al.* Sb-doped p- ZnO/Ga -doped n- ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(15):152103-1-3.
- [105] Kong J Y, Chu S, Olmedo M, *et al.* Dominant ultraviolet light emissions in packed ZnO columnar homojunction diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(13):132113-1-3.
- [106] Look D C, Molnar R J. Degenerate layer at $\text{GaN}/\text{sapphire}$ interface: Influence on Hall-effect measurements [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(25):3377-3379.
- [107] Salama A H, Hammad F F. Electrical properties of Li-doped p-type ZnO ceramics [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2009, 25(3):314-318.
- [108] Fan J C, Sreekanth K M, Xie Z, *et al.* P-type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices [J]. *Prog. Mater.*

- Sci.*, 2013, 58(6):874-985.
- [109] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(7):073202-1-3.
- [110] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38(2B):L166-L169.
- [111] Chen M M, Xiang R, Su L X, *et al.* Stabilization of p-type dopant nitrogen in BeZnO ternary alloy epitaxial thin films [J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2012, 45(45):455101-1-6.
- [112] Zhuge F, Zhu L P, Ye Z Z, *et al.* ZnO p-n homojunctions and ohmic contacts to Al-N-co-doped p-type ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(9):092103-1-3.
- [113] Kumar M, Kim T H, Kim S S, *et al.* Growth of epitaxial p-type ZnO thin films by codoping of Ga and N [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(11):112103-1-3.
- [114] Chen L L, Lu J G, Ye Z Z, *et al.* P-type behavior in In-N codoped ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(25):252106-1-3.
- [115] Gai Y Q, Yao B, Wei Z P, *et al.* Effect on nitrogen acceptor as Mg is alloyed into ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(6):062110-1-3.
- [116] Su S C, Lu Y M, Zhang Z Z, *et al.* Valence band offset of ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(8):082108-1-3.
- [117] Li J, Wei S H, Li S S, *et al.* Design of shallow acceptors in ZnO: First-principles band-structure calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 74(8):081201-1-4.
- [118] Chen M, Zhu Y, Su L, *et al.* Suppression of oxygen vacancies in Be alloyed ZnO [J]. *J. Alloy Compd.*, 2013, 577:179-182.
- [119] Kaschner A, Haboeck U, Strassburg M, *et al.* Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO: N [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(11):1909-1911.
- [120] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, *et al.* Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(10):1974-1976.
- [121] Park C, Zhang S, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(7):073202-1-4.
- [122] Bian J, Li X, Zhang C, *et al.* P-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(18):4070-4072.
- [123] Leonard D, Krishnamurthy M, Reaves C M, *et al.* Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(23):3203-3205.
- [124] Jenny J, Van Nostrand J, Kaspi R. The effect of Al on Ga desorption during gas source-molecular beam epitaxial growth of AlGa_N [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(1):85-87.
- [125] Park S, Chang J, Minegishi T, *et al.* Investigation on the ZnO: N films grown on (0001) and (000 $\bar{1}$) ZnO templates by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311(7):2167-2171.
- [126] Iwata K, Fons P, Yamada A, *et al.* Nitrogen-induced defects in ZnO: N grown on sapphire substrate by gas source MBE [J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, 209(2):526-531.
- [127] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, *et al.* Compensation mechanism for N acceptors in ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(8):085120-1-4.
- [128] Chen M, Zhu Y, Su L, *et al.* Formation behavior of Be_xZn_{1-x}O alloys grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(20):202103-1-5.
- [129] Tang K, Gu S L, Wu K P, *et al.* Tellurium assisted realization of p-type N-doped ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(24):242101-1-3.
- [130] Zhang L X, Yan Y F, Wei S H. Enhancing dopant solubility via epitaxial surfactant growth [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 80(7):073305-1-4.
- [131] Tang K, Gu S L, Ye J D, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of ZnO films codoped with tellurium and nitrogen [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 112(10):103534-1-9.

- [132] Tang K, Gu S L, Ye J D, *et al.* Mutually beneficial doping of tellurium and nitrogen in ZnO films grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2012, 30(5):051508-1-6.
- [133] Jiao S J, Zhang Z Z, Lu Y M, *et al.* ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(3):031911-1-3.
- [134] Wei Z P, Lu Y M, Shen D Z, *et al.* Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(4):042113-1-3.
- [135] Sun F, Shan C X, Li B H, *et al.* A reproducible route to p-ZnO films and their application in light-emitting devices [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(4):499-501.
- [136] Liu J S, Shan C X, Shen H, *et al.* ZnO light-emitting devices with a lifetime of 6.8 hours [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(1):011106-1-3.
- [137] Liu J S, Shan C X, Li B H, *et al.* MgZnO p-n heterostructure light-emitting devices [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(12):2113-2115.
- [138] Hwang D K, Oh M S, Lim J H, *et al.* ZnO thin films and light-emitting diodes [J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2007, 40:R387-R412.
- [139] Cheng C W, Liu B, Sie E J, *et al.* ZnCdO/ZnO coaxial multiple quantum well nanowire heterostructures and optical properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114:3863-3868.
- [140] Zhou H J, Wissinger M, Fallert J, *et al.* Ordered, uniform-sized ZnO nanolaser arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(18):181112-1-3.
- [141] Choi Y S, Kang J W, Hwang D K, *et al.* Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes [J]. *J. Electron. Dev.*, 2010, 57(1):26-41.
- [142] Drapar I T. Alloyed ZnO-Cu₂O heterojunction [J]. *Soviet Phys. J.*, 1967, 12(7):933-934.
- [143] Chen P, Ma X, Yang D. Fairly pure ultraviolet electroluminescence from ZnO-based light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(11):111112-1-3.
- [144] Chen P, Ma X, Li D, *et al.* 347 nm ultraviolet electroluminescence from Mg_xZn_{1-x}O-based light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(25):251115-1-3.
- [145] Ye J D, Gu S L, Zhu S M, *et al.* Electroluminescent and transport mechanisms of n-ZnO/p-Si heterojunctions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(18):182112-1-3.
- [146] Tan S T, Sun X W, Zhao J L, *et al.* Ultraviolet and visible electroluminescence from n-ZnO/SiO_x/(n, p)-Si heterostructured light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(1):013506-1-3.
- [147] Sun H, Zhang Q F, Wu J L. Electroluminescence from ZnO nanorods with an n-ZnO/p-Si heterojunction structure [J]. *Nanotechnol.*, 2006, 17(9):2271-2278.
- [148] Lee S W, Cho H D, Panin G, *et al.* Vertical ZnO nanorod/Si contact light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(9):093110-1-3.
- [149] Choi J H, Das S N, Moon K J, *et al.* Fabrication and characterization of p-Si nanowires/ZnO film heterojunction diode [J]. *Solid State Electron.*, 2010, 54:1582-1586.
- [150] Hsieh Y P, Chen H Y, Lin M Z, *et al.* Electroluminescence from ZnO/Si-nanotips light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(5):1839-1843.
- [151] Alivov Y I, Van Nostran J E, Look D C, *et al.* Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(14):2943-1-3.
- [152] Park W I, Yi G C. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(1):87-90.
- [153] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, *et al.* Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(20):202105-1-3.
- [154] Xu S, Xu C, Liu Y, *et al.* Ordered nanowire array blue/near-UV light emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22:4749-4753.
- [155] Shi Z F, Zhang Y T, Zhang J X, *et al.* High-performance ultraviolet-blue light-emitting diodes based on an n-ZnO nanowall networks/p-GaN heterojunction [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(2):021109-1-3.

- [156] Zhu G Y, Xu C X, Lin Y, *et al.* Ultraviolet electroluminescence from horizontal ZnO microrods/GaN heterojunction light-emitting diode array [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(4):041110-1-3.
- [157] Dai J, Ji Y, Xu C X, *et al.* White light emission from CdTe quantum dots decorated n-ZnO nanorods/p-GaN light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(6):063112-1-3.
- [158] Liang H K, Yu S F, Yang H Y. ZnO random laser diode arrays for stable single-mode operation at high power [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(24):241107-1-3.
- [159] Liang H K, Yu S F. An index-guided ZnO random laser array [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2011, 23(8):522-524.
- [160] Liang H K, Yu S F, Yang H Y. Directional and controllable edge-emitting ZnO ultraviolet random laser diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(10):101116-1-3.
- [161] Du G T, Zhao W, Wu G G, *et al.* Electrically pumped lasing from p-ZnO/n-GaN heterojunction diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(5):053503-1-3.
- [162] Shi Z F, Zhang Y T, Xi X C, *et al.* Electrically driven ultraviolet random lasing from an n-MgZnO/i-ZnO/SiO₂/p-Si asymmetric double heterojunction [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11):5080-5084.
- [163] Zhu H, Shan C X, Yao B, *et al.* Ultralow-threshold laser realized in zinc oxide [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(16):1613-1617.
- [164] Qiao Q, Shan C X, Zheng J, *et al.* Surface plasmon enhanced electrically pumped random lasers [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2):513-517.
- [165] Sun X W, Ling B, Zhao J L, *et al.* Ultraviolet emission from a ZnO rod homojunction light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(13):133124-1-3.
- [166] 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):253107-1-3.
- [167] Chu S, Wang G P, Zhou W H, *et al.* Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2011, 6(8):506-510.
- [168] Zhang Q, Qi J J, Li X, *et al.* Electrically pumped lasing from single ZnO micro/nanowire and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) hybrid heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(4):043119-1-3.
- [169] Dai J, Xu C X, Sun X W. ZnO-microrod/p-GaN heterostructured whispering-gallery-mode microlaser diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(35):4115-4119.



申德振(1959 -),男,辽宁铁岭人,博士,研究员,发光学及应用国家重点实验室主任。1983年于中国科学技术大学获得学士学位,1993年于中国科学院长春物理所获得博士学位,1998年在美国圣母大学物理系作访问学者,主要从事宽禁带II-VI族半导体光电子材料、器件及物理方面的研究。

E-mail: shendz@ciomp.ac.cn



梅增霞(1975 -),女,河南驻马店人,博士,副研究员。1999年于北京交通大学获得学士学位,2002年于北京交通大学获得硕士学位,2005年于中科院物理所获得博士学位,主要从事氧化物半导体材料的可控生长、物性调控及器件应用方面的研究。

E-mail: zxmei@iphy.ac.cn



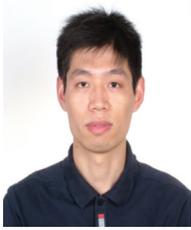
梁会力(1984 -),女,河北石家庄人,博士,工程师。2007年于北京师范大学获得学士学位,2012年于中科院物理所获得博士学位,主要从事氧化物光电子器件工艺及性能方面的研究。

E-mail: hliang@iphy.ac.cn



杜小龙(1966 -),男,浙江嵊州人,博士,研究员,博士生导师,挪威奥斯陆大学物理系客座教授。1999年于北京理工大学/中科院物理所获得博士学位,主要从事半导体新材料和新工艺及其在光电子器件和光伏器件中的应用研究。

E-mail: xlidu@iphy.ac.cn



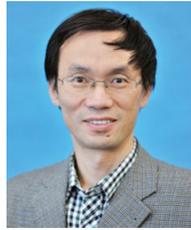
叶建东(1979 -),男,江苏泰兴人,博士,博士生导师,国家优秀青年基金和江苏省杰出青年基金获得者。2002 年于南京大学获得学士学位,2006 年于南京大学获得博士学位,主要从事宽带隙半导体和氧化物半导体材料、物理与器件方面的研究。
E-mail: yejd@nju.edu.cn



顾书林(1965 -),江苏泰州人,博士,教授,博士生导师,国家杰出青年基金获得者。1987 年于南京大学获得学士学位,1995 年于南京大学获得博士学位,主要从事宽带隙半导体材料制备技术、材料物理与器件应用的研究。
E-mail: slgu@nju.edu.cn



吴玉喜(1958 -),男,江苏徐州人,教授。1982 年于江苏师范大学获得学士学位,1990 年于南京大学获得硕士学位。主要从事量子理论及其在纳米半导体材料等方面的研究。
E-mail: wuyuxi6066@sina.com.cn



徐春祥(1965 -),男,江苏兴化人,博士,教授。1992 年于南京师范大学获得学士学位,1997 年于中国科学院长春物理研究所获博士学位,主要从事纳米光电功能材料与器件方面的研究。
E-mail: xcxsxu@seu.edu.cn



朱刚毅(1980 -),男,河南洛阳人,博士。2002 年于洛阳师范学院获得学士学位,2007 年河南师范大学获得硕士学位,2013 年于东南大学获得博士学位,主要从事半导体微纳激光材料和器件方面的研究。
E-mail: zhugangyi1000@126.com



戴俊(1981 -),男,江苏扬州人,博士。2002 年于扬州大学获得学士学位,2005 年于扬州大学获得硕士学位,2012 年于东南大学获得博士学位,主要从事半导体微纳激光材料和器件方面的研究。
E-mail: daijun@just.edu.cn



陈明明(1987 -),男,安徽芜湖人,中山大学在读博士。2009 年于佛山科学技术学院获得学士学位,主要从事分子束外延制备 P 型 ZnO 薄膜方面的研究。
E-mail: andychain@live.cn



季旭(1983 -),男,黑龙江哈尔滨人,博士。2007 年于哈尔滨师范大学获得学士学位,2012 年于兰州大学获得博士学位,2012 年在中山大学进行博士后研究工作。主要从事 III-V 族低维半导体纳米材料以及 ZnO 基半导体合金薄膜方面的研究。
E-mail: jixucs@gmail.com



汤子康(1959 -),男,浙江金华人,现任教于香港科技大学和中山大学。中山大学凝聚态物理长江学者讲座教授,国家“千人计划”入选者。主要从事纳米材料的制备及其光电特性方面的研究。
E-mail: phzktang@ust.hk



单崇新(1977 -),男,河南长垣人,博士,研究员,博士生导师。1999 年于武汉大学获得学士学位,2004 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位。主要从事氧化锌基光电材料与器件方面的研究。
Email: shanex@ciomp.ac.cn



张宝林(1964 -),男,吉林通化人,博士,教授。1986年于吉林大学获得学士学位,1989年于吉林大学获得硕士学位,1999年于中国科学院长春物理研究所获得凝聚态物理专业博士学位,主要从事半导体光电子材料与器件研究。

E-mail: zbl@jlu.edu.cn



杜国同(1945 -),男,辽宁鞍山人,教授,博士生导师,1967年于吉林大学获学士学位,1981年于吉林大学获硕士学位,1985年于吉林大学获半导体物理与器件专业博士学位。主要从事半导体光电材料与器件方面的研究。

E-mail: dugt@jlu.edu.cn



张振中(1977 -)男,吉林长春人,博士研究生。1999年本科毕业于吉林大学化学系,2004年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士,主要从事宽禁带II-VI族半导体光电子材料和器件方面的研究。

E-mail: exciton@163.com



《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部