



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101707231 A

(43) 申请公布日 2010. 05. 12

(21) 申请号 200910207830. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 10. 30

H01L 33/00 (2010. 01)

H01S 5/30 (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

200910067239. X 2009. 07. 06 CN

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物
理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 朱海 单崇新 张振中 李炳辉
张吉英 申德振 范希武

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 南小平

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方
法

(57) 摘要

本发明属于半导体光电子材料与器件工艺技
术领域,涉及一种实现高效电致发光和低阈值激
光的新方法。该方法为:利用具有相同晶体结构
和相似晶格常数的 p 型材料与 n 型材料,把 p 型
材料作为 n 型材料的空穴源;通过能带的设计,采
用介电层来调节 p 型材料与 n 型材料之间的能带
结构,对载流子的输运特性进行控制,使电子在 n
型材料层中积累而空穴从 p 型材料向 n 型材料层
注入,从而实现在 n 型材料中高效电致发光和低
阈值的激光发射。本发明适于宽带隙 II-VI 族、
III-V 族及其它半导体材料异质结生长和器件制
备,是实现半导体发光和激光器件的一种简单易
行的方法;极大地扩展了制备高效率发光器件的
范围,为发光器件的研究和制备开辟了新道路。

1. 一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:利用具有相同晶体结构和相似晶格常数的 p 型材料与 n 型材料,把 p 型材料作为 n 型材料的空穴源;通过能带的设计,采用介电层来调节 p 型材料与 n 型材料之间的能带结构,对载流子的输运特性进行控制,使电子在 n 型材料层中积累而空穴从 p 型材料向 n 型材料层注入,从而实现在 n 型材料中高效电致发光和低阈值的激光发射。

2. 如权利要求 1 所述的一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法,其特征在于,所述的 p 型材料包括 p-Si、p-GaAs、p-GaN、p-ZnO、p-SiC、p-InP、p-GaP,所述的介电层包括 MgO、SiO₂,所述的 n 型材料包括 ZnO、GaN、GaAs、Si、SiC。

3. 如权利要求 1 所述的一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法,其特征在于,利用 p-GaN 与 ZnO 具有相同的晶体结构和相似的晶格常数的特点,把 p-GaN 作为 ZnO 层的空穴源;通过能带的设计,采用 MgO 介电插入层来调节 p-GaN 和 n-ZnO 之间的能带结构,对载流子的输运特性进行控制,使电子在 ZnO 层中积累而空穴从 p-GaN 向 ZnO 层的注入,从而实现在 ZnO 中高效电致发光和低阈值的激光发射。

一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体光电子材料与器件工艺技术领域,涉及一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法。

背景技术

[0002] 氧化锌是一种重要的宽带隙半导体材料,室温下能隙宽度约为 3. 37eV,激子束缚能高达 60meV。由于其大的激子束缚能,有望在室温甚至更高温度下实现高效蓝紫色发光和低阈值激光,因此,ZnO 成为国际光电子领域研究的前沿和热点。此外,与 ZnSe、GaN、SiC 等其它的宽带隙材料相比,ZnO 有很高的化学和热稳定性、更好的抗辐射损伤的能力、较低的生长温度、适合作长寿命器件等优势。

[0003] 目前,虽然有个别研究组已经报道了 ZnO 同质 pn 结的电致发光结果,但 ZnO 的 p 型掺杂仍然是阻碍 ZnO 基材料和器件应用的瓶颈。为了克服这一瓶颈,研究人员尝试利用其它已有的 p 型材料与 n-ZnO 形成 pn 结。在这些 p 型材料中,GaN 因其与 ZnO 具有相同的晶体结构和相似的晶格常数而受到特别的关注。但由于 III-V 和 II-VI 互为掺杂剂,直接把 GaN 与 ZnO 结合到一起形成的 pn 结往往只显示出 GaN 的施主受主对 (DAP) 的发光,而 ZnO 的发光很多时候观察不到。这样 ZnO 高激子束缚能的优势完全没有得到利用。

[0004] 另外国际上 ZnO 电泵激光只有很少的几个研究小组有报道,从报道的结果来看,发光区都是采用 ZnO 纳米晶或是无序的 ZnO 颗粒薄膜,同时利用了 ZnO 无序体系产生的随机光学反馈来实现光的相干放大。但是这些器件中都存在很大的缺点:首先,由于颗粒之间的光学反射损耗较大,使得器件的阈值电流较高;其次,由于 ZnO 颗粒之间的无序性直接导致了光学模式的单色性较弱和方向性差,给实际应用带来极大的困难。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法,其简单易行,扩展了制备高效率发光器件的范围,为发光器件的研究和制备开辟了新道路。

[0006] 为了达到上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种实现高效电致发光和低阈值激光的新方法,包括如下步骤:利用具有相同晶体结构和相似晶格常数的 p 型材料与 n 型材料,把 p 型材料作为 n 型材料层的空穴源;通过能带的设计,采用介电层来调节 p 型材料与 n 型材料之间的能带结构,对载流子的输运特性进行控制,使电子在 n 型材料层中积累而空穴从 p 型材料向 n 型材料层注入,从而实现在 n 型材料中高效电致发光和低阈值的激光发射。

[0008] 本发明的方法适用于利用介电层调节同质或异质结构中载流子的输运,使电子或空穴单向注入,从而实现高效率的电致发光或低阈值激光发射的情形。上述的 p 型材料包括但不限于 p-Si、p-GaAs、p-GaN、p-ZnO、p-SiC、p-InP、p-GaP,所述的介电层包括但不限于 MgO、SiO₂,所述的 n 型材料包括但不限于 ZnO、GaN、GaAs、Si、SiC。

[0009] 本发明利用氧化锌 (ZnO) 高的激子束缚能 60meV 来制备紫外发光二极管及低阈值

激光器；通过能带工程的剪裁设计，并对载流子的输运进行控制，使 ZnO 中的电致发光显著增强，并实现了低阈值受激发射。具体采用 MgO 介电插入层来调节 p-GaN 和 n-ZnO 之间的能带结构，首次在室温条件下实现了连续电泵浦 ZnO 垂直表面激光发射。ZnO 的高光学增益和自行成的微谐振腔使激光的阈值达到 0.8mA，与同类的 GaN 基激光二极管相比阈值电流降低了 1-2 个量级。

[0010] 本发明充分利用了 p-GaN 已经商品化，且其与 ZnO 具有相同的晶体结构和相似的晶格常数的特点，把 p-GaN 作为 ZnO 层的空穴源。通过能带的设计，巧妙地采用 MgO 介电层来调节 p-GaN 和 n-ZnO 之间的能带结构，使电子在 ZnO 层中积累而空穴可以从 p-GaN 向 ZnO 层的注入，从而实现了在 ZnO 中高效紫外发光和低阈值的激光发射。

[0011] 在器件制作上，本发明利用等离子体辅助分子束外延 (P-MBE) 设备，采用高纯金属锌、镁和高纯 O₂ 作反应源，在 p-GaN 的衬底上生长 MgO 电子阻挡层和高质量的非掺杂 n-ZnO 发光层。对器件的光学和电学特性进行了表征，发现器件具有较好的整流特性。在室温条件下对器件进行直流电致发光测试，发现没有 MgO 介电层时，结构的发光以 GaN 中的施主受主对发光和 ZnO 中的深缺陷发光为主；而有了 MgO 层以后，在相同电流驱动下，器件的发光强度提高了将近两个量级，并出现了受激发射现象，分析得出激光发射的阈值电流为 0.8mA。

[0012] 本发明的有益效果在于：本发明适于宽带隙 II-VI 族、III-V 族及其它半导体材料异质结生长和器件制备，是实现半导体发光和激光器件的一种简单易行的方法；极大地扩展了制备高效率发光器件的范围，为发光器件的研究和制备开辟了新道路。

具体实施方式

[0013] 下面结合实施例对本发明做进一步详细地描述：

[0014] 本发明实现高效电致发光和低阈值激光新方法的实施过程如下：

[0015] (一)、器件结构设计和能带工程裁剪

[0016] 在设计器件时为了克服 ZnO 随机激光的缺点，我们采用 ZnO 六角柱上下两个面作为光学的谐振腔，可以使 ZnO 中的复合发光在这样的六角微腔中得到很好的受激放大，同时这种谐振腔使激光的谐振方向为六角结构的 c 轴，可以得到垂直于衬底表面的激光发射，使器件具有很好的方向性。

[0017] 在异质结能带结构设计上，考虑到 ZnO 和 GaN 较小的导带和价带阶跃以及实现激光发射时所需要的高载流子浓度，同时结合实验中具体的测试结果，对 ZnO/GaN 直接匹配的异质结器件和引入 MgO 介电插入层的器件相比较，分析得出 MgO 介电层的作用主要有两点：

[0018] 1. 可以避免 ZnO/GaN 直接接触界面上的高密度缺陷对发光的淬灭作用，改善界面处的结晶质量。

[0019] 2. 在异质界面处引进 MgO 介电层可以对 ZnO 层中电子进行很好的限制，获得高的电子浓度，而不影响 p-GaN 中的空穴向 ZnO 层的注入从而实现了载流子的单向注入，获得来自于 ZnO 中的高效复合发光，为实现器件的高效发光和低阈值激光发射奠定了基础。

[0020] (二)、高质量薄膜材料生长

[0021] 通过 P-MBE 设备，在 p-GaN 衬底上生长不同厚度的 MgO 介电层 (20 ~ 40nm)，非掺

杂 n-ZnO 薄膜的生长温度控制在 $700 \sim 850^{\circ}\text{C}$, 生长的氧气流量控制在 $0.6 \sim 1.0 \text{sccm}$ 。

[0022] (三)、器件的电极制备

[0023] p-GaN 的电极采用 Ni/Au 合金, 金属 Ni 和 Au 采用真空镀膜机热蒸发方法, 通过在空气中退火实现 Ni/Au 合金化, 退火温度控制在 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$, 退火时间在 3 ~ 8 分钟, Hall 测试表明得到良好的欧姆接触。n-ZnO 的电极采用在真空条件下烧结高纯金属 In 作为欧姆接触, 电流 - 电压 (I-V) 曲线表明器件具有良好的整流特性, 开启电压为 7V。

[0024] 下面通过具体的实施例来说明本发明的应用与效果:

[0025] 实施例 1, 在固定的生长室真空和气体流量条件下, 寻找最佳的衬底温度区间, 生长高质量 ZnO 薄膜。

[0026] 利用本发明设计的 ZnO 异质结器件结构, 通过 P-MBE 设备, 在 p-GaN 衬底上生长 MgO 介电层 30nm, 非掺杂 n-ZnO 薄膜 300nm。将 p-GaN 衬底装入样品架, 射频功率为 300W, Zn 源温度 245°C , Mg 源温度为 280°C , 氧气的流量为 0.8sccm 。经 30min 生长, 得到了高质量 MgO 薄膜, 接着生长 2 小时的 ZnO 薄膜。

[0027] 采用不同的生长温度 A- 700°C , B- 800°C , C- 850°C , 制备了三个不同的样品。利用 X 射线衍射谱 (XRD) 对晶体结构进行表征, 衍射峰 (002) 的峰值半高宽 $B < C < A$ 。其中 B 样品的峰值半高宽最窄 ($< 0.2^{\circ}$), 说明生长的 ZnO 薄膜具有明显的 c 轴择优取向和良好的结晶质量, ZnO 薄膜生长的最佳温度为 800°C 。

[0028] 霍尔测试表明 B 样品中电子浓度为 $2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; p-GaN 中空穴浓度为 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 空穴迁移率为 $10 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

[0029] 光致发光谱 (PL) 指出 ZnO 中的发光主要来自于自由激子复合发光, 深能级缺陷发光几乎探测不到。利用场发射电子显微镜 (SEM) 对样品的表面形貌进行表征, 样品具有很好的结晶质量。ZnO 薄膜由很多表面平整的六角柱紧密的排列而成。每一个六角柱都可以起到一个很好的光学谐振腔的作用从而实现 ZnO 中辐射发光的相干放大。

[0030] 实施例 2, 在固定的生长室真空和温度条件下, 采用不同的气体流量, 进行高质量 ZnO 薄膜的生长。

[0031] 采用 P-MBE 设备, 在固定的生长室真空和温度条件下, 采用不同的氧气流量, 生长三个样品 A- 0.6sccm , B- 0.8sccm , C- 1.0sccm , 生长时间为 120 分钟。

[0032] 利用 X 射线衍射谱 (XRD) 对晶体结构进行表征, 衍射峰 (002) 的峰值半高宽 $B < C < A$ 。其中 B 样品衍射峰 (002) 的峰值半高宽较窄 ($< 0.2^{\circ}$), 说明在 0.8sccm 条件下生长的 ZnO 薄膜具有明显的 c 轴择优取向和良好的结晶质量。

[0033] 利用场发射电子显微镜 (SEM) 对样品的表面形貌进行表征, 样品具有很好的结晶质量。B 样品薄膜表面平整, 结晶质量较高, 表面的平整度最高。

[0034] 利用本发明, 在 p-GaN 衬底上采用不同的氧气流量生长了高质量的 ZnO 薄膜, 说明在 0.8sccm 条件下生长的 ZnO 薄膜具有良好的结晶质量。

[0035] 实施例 3, 在固定的压力、氧气流量和温度条件下, 采用不同厚度的 MgO 介电层 (20~50nm), 进行异质结器件的制备。

[0036] 采用 P-MBE 设备, 在固定的生长室真空、氧气流量和温度条件下, 采用不同的 MgO 介电层厚度, 制备三个样品 A- 20nm , B- 30nm , C- 40nm 。

[0037] 利用霍尔测试仪对三个样品进行表征, 其中 B 样品的反向漏电流最小、整流特性

最好,开启电压为 7V。说明采用 30nm 厚 MgO 薄膜的效果最好,器件具有最好的 P-N 结效应。

[0038] 在正向电流驱动下 B 样品得到了很强的紫外发光,主峰在 390nm 左右,实现了良好的紫外发光二极管。同时对器件进行变电流测试,获得了紫外激光发射,阈值电流为 0.8mA。

[0039] 本发明巧妙地回避了制备高质量稳定 p-ZnO 的困难,利用已经商品化的 p-GaN 作为它的空穴源,并通过 MgO 介电层实现了把电子限制在 ZnO 中,而空穴可以从 GaN 中向 ZnO 注入,从而实现了 ZnO 中高效的电致发光器件和低阈值激光器件。该结构与通常实现半导体发光或激光二极管相比,非常简单易行,在半导体发光和激光器件方面有非常明显的潜在应用。

[0040] 实施例 4,在固定的温度条件下,采用不同的退火时间,进行低阻欧姆电极接触的制备。

[0041] 采用国产真空镀膜机设备,首先选用高纯金属镍金 (Ni/Au) 作为 p-GaN 的欧姆接触材料,蒸镀在 p-GaN 的样品上。

[0042] 利用本发明,在固定的空气和温度条件下,采用三个不同的退火时间 3 分钟 (A),5 分钟 (B),8 分钟 (C),进行低阻欧姆电极接触的制备。在 450℃ 条件下,三个样品金属接触电阻率 $A > C > B$ 。通过霍尔表征,B 样品为理想金属欧姆电极接触。同样通过真空蒸发工艺蒸镀金属铟 (In) 得到了良好的 n-ZnO 欧姆接触,电流 - 电压 (I-V) 曲线表明器件具有很好的整流特性。通过以上的结果,说明低阻 p-GaN 材料金属欧姆电极接触最佳退火温度在 450℃,退火时间 5 分钟。