



基于ZnO纳米结构的紫外光发射器 件及忆阻器件研究

刘益春

东北师范大学 物理学院

紫外光发射材料与技术教育部重点实验室

研究方向

紫外光发射材料与技术教育部重点实验室

发光/显示材料与器件

- ◀ ZnO基光发射器件
- ◀ 高显色性白光LED与荧光粉
- ◀ 长余辉材料与发光/导电陶瓷

能源

太阳能转换材料与器件

- ◀ 纳米结构太阳能电池
- ◀ 光催化材料与环境净化应用
- ◀ 透明导电材料与应用

信息

光电材料与应用

材料

光/电存储材料与器件

- ◀ 表面等离子体全息光存储
- ◀ 氧化物薄膜阻变型存储器
- ◀ 忆阻器与人工神经网络模拟

生命

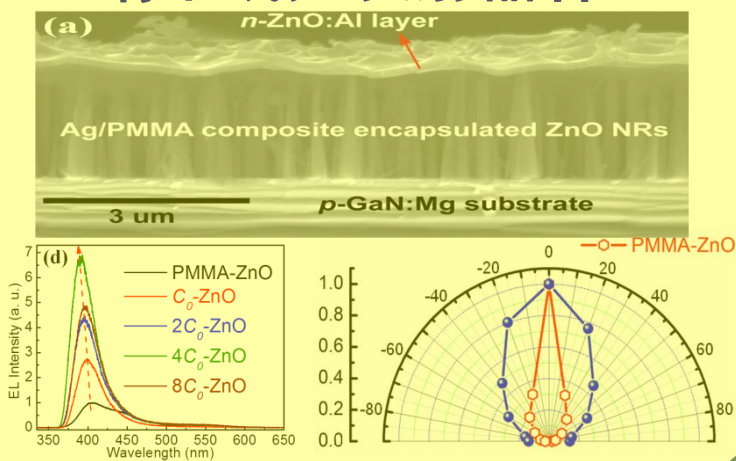
微纳敏感材料与器件

- ◀ 微纳单晶FET气敏器件
- ◀ 纳米纤维气敏材料与器件
- ◀ 磁性/发光/拉曼生物检测材料

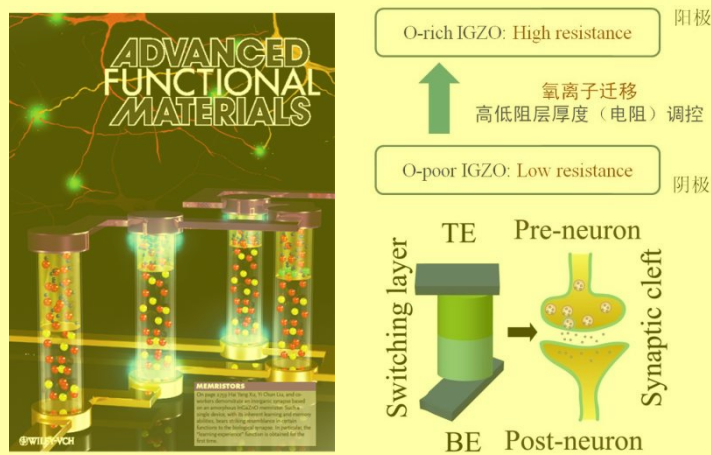
研究方向

纳米材料——优异的光/电特性，独特的物理/化学性质

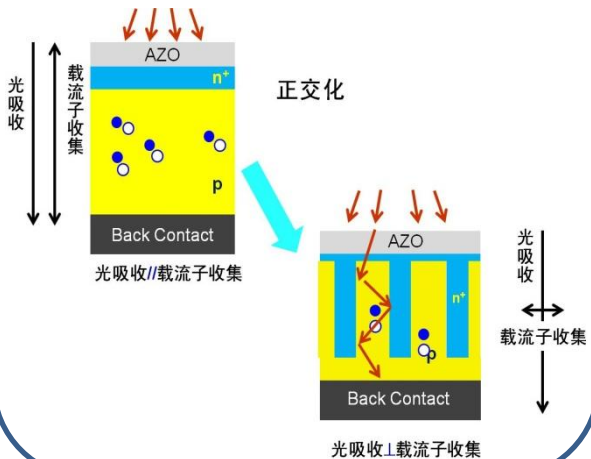
纳米线光发射器件



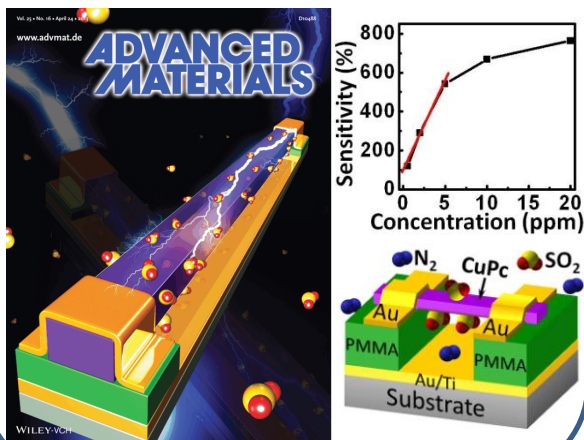
纳米材料光/电存储器件



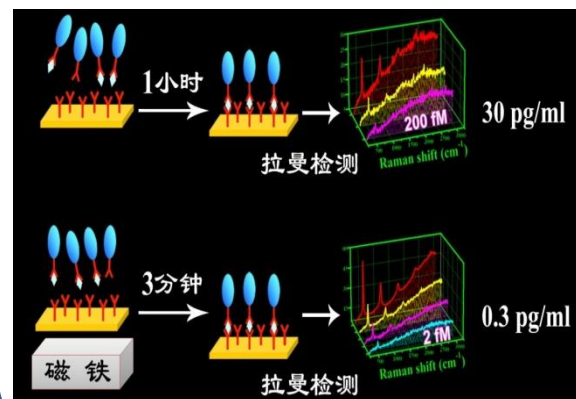
纳米线太阳能电池



纳米线气体传感器



纳米材料生物检测



内容提纲

（一）基于ZnO纳米线的紫外LED/LD器件

❖研究背景与思路

❖研究工作

—**纳米线异质结的设计**

—**LED/LD器件的构筑**

—**器件效率的改善**

（二）基于ZnO纳米薄膜的忆阻器件

❖研究背景与思路

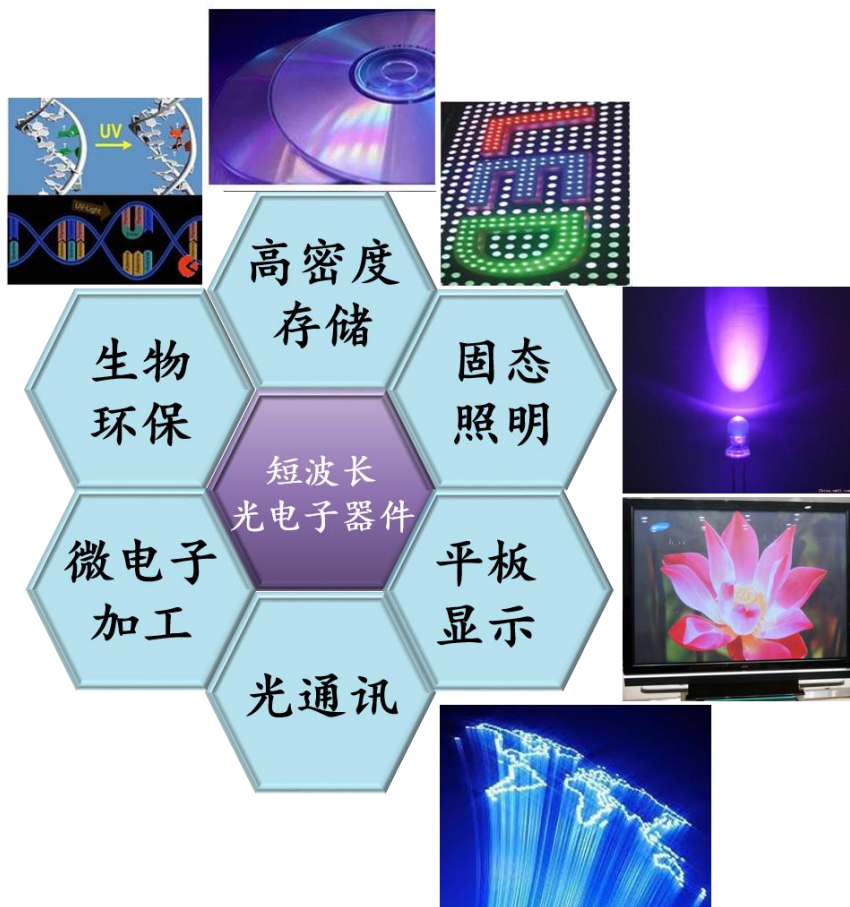
❖研究工作

—**ZnO阻变性能的改善——材料（合金化）、结构（局域电场）**

—**基于ZnO忆阻器的神经突触器件**

研究背景

短波长光发射器件



**UV light-emitting material
promising candidate-----ZnO**

Wide band gap 3.37 eV

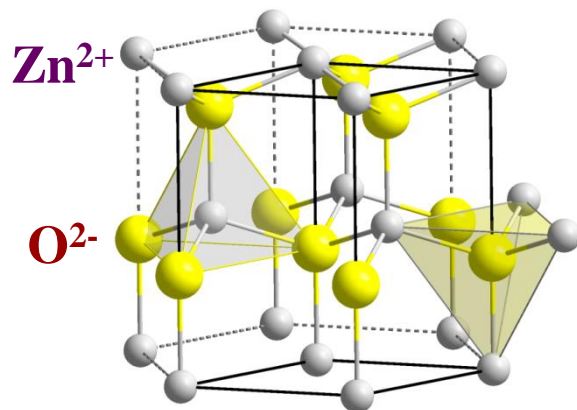
High exciton binding energy (60 meV)

High optical gain coefficient (320 cm^{-1})

Low growth temperature

Available single-crystalline substrate

Environment-friendly



研究背景

研究目标:

高效、稳定
ZnO紫外LED/LD

同质结器件:

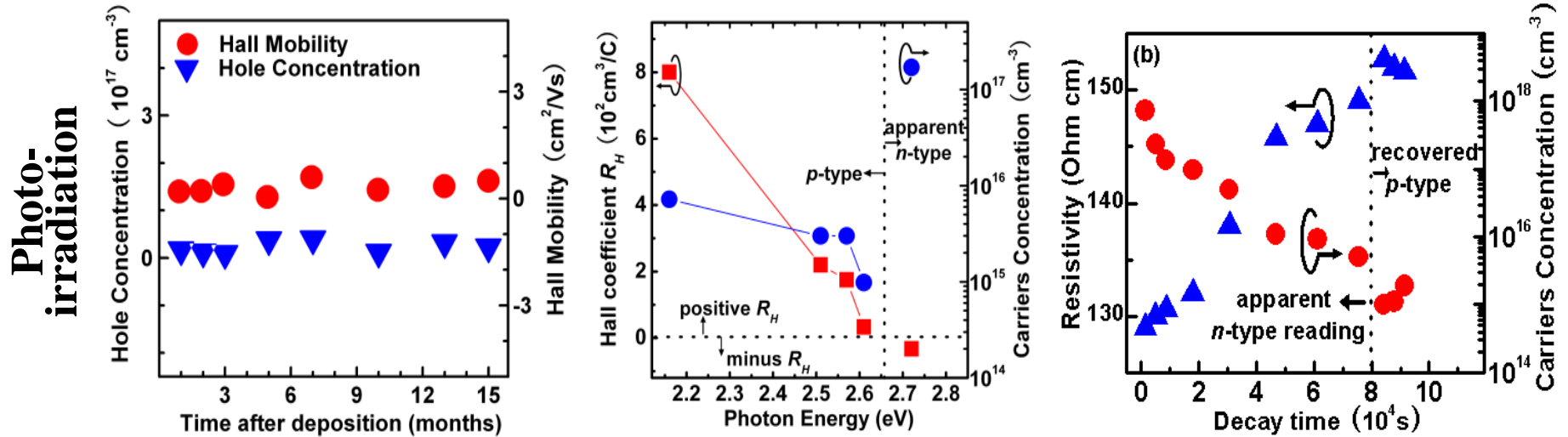
1. p-type ZnO 稳定性、可重复性
2. p-type ZnO 质量, 缺陷发射为主
降低紫外效率



P-type困难: 自补偿效应强、
受主固溶度低、
受主离化能大
稳定性.....

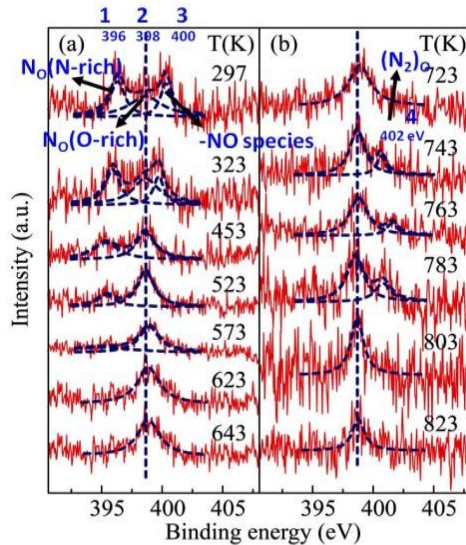
研究背景

Stability of p-type ZnO

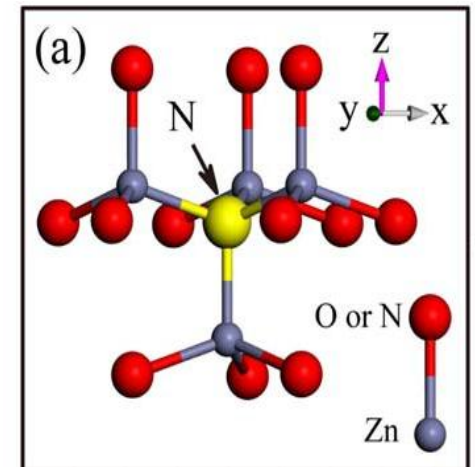


Appl. Phys. Lett. 92, 052106 (2008)

Thermal



Peak	N 1s	assignment (reference)	Our assignment	Stabilities
1	~396 eV	N-Zn bond or N_0 (7-11), polarized triply bounded CN (16), N-O (17)	N-Zn at nitrogen rich environment	unstable
2	~398 eV	N-Zn bond or N_0 (2, 13, 14, 16-18), C-N species (7), N-H (9, 10)	N-Zn at oxygen rich environment	Stable to 723 K
3	~400 eV	C-N species (7, 10, 16), N-H (13, 14, 16), oxynitride (8)	-NO species	unstable
4	~402 eV	$(N_2)_0$ (7, 10, 14, 16), nitrite (2, 8)	$(N_2)_0$	unstable



Appl. Phys. Lett. 95, 191903 (2009)

研究思路

研究目标:



器件设计角度:

1. 纳米结构

纳米线

- 1. 单晶性 (低缺陷密度)
- 2. 高效载流子输运
- 3. 波导效应 (增强光萃取)
- 4. 高效载流子注入

2. 新物理过程

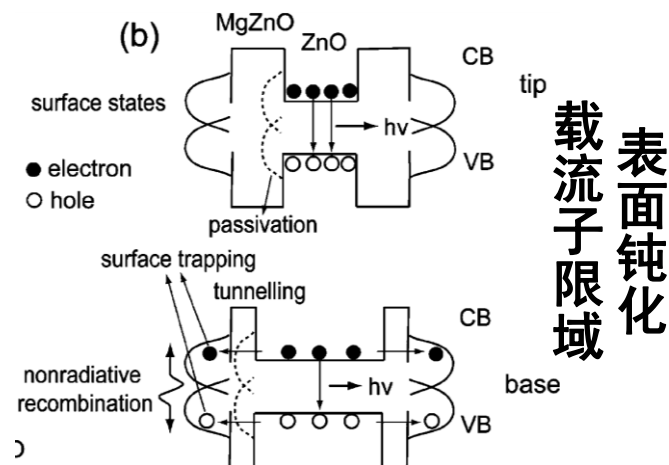
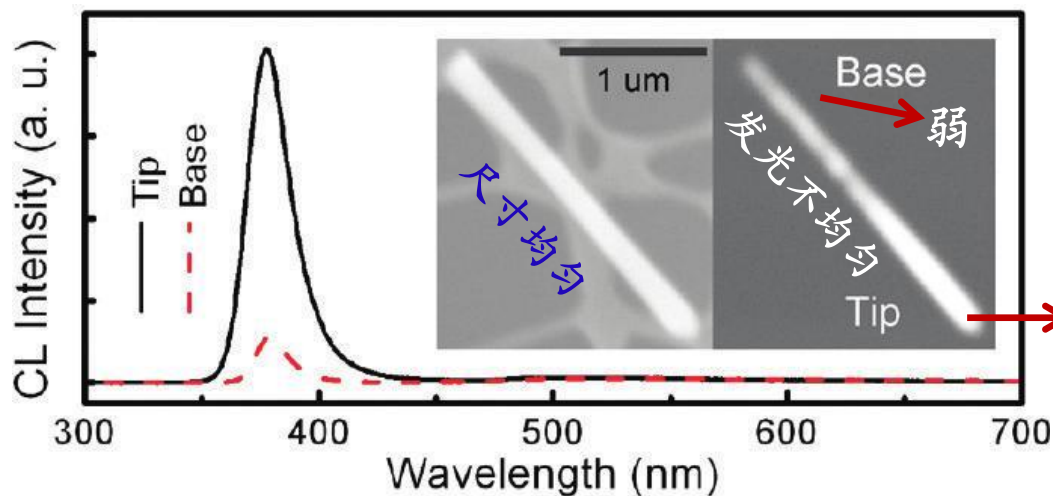
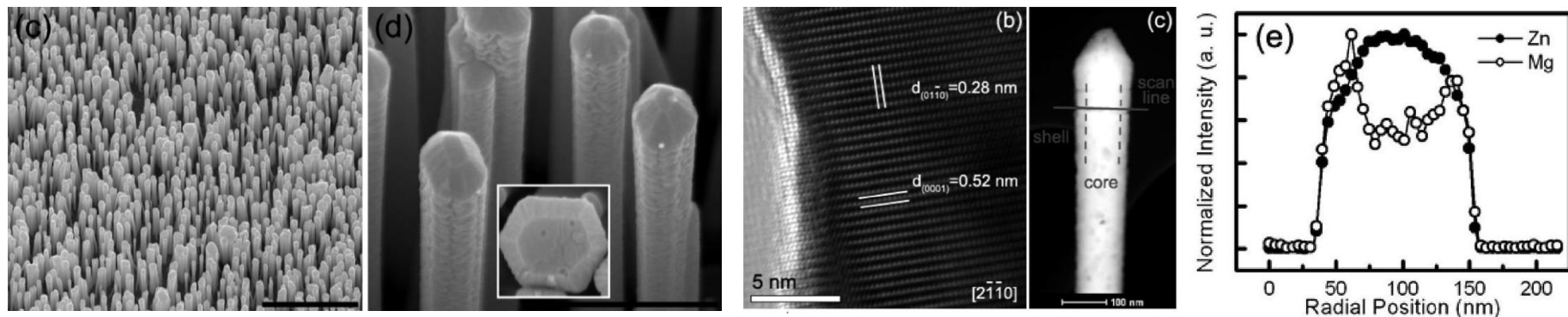
金属局域表面
等离子体 (LSP)

- 强局域场和近场增强特性
- LSP与激子共振耦合:
 1. 提升内量子效率
 2. 提升光萃取效率

提高效率
改善性能

研究工作--ZnO纳米线异质结构

ZnO/MgZnO核壳纳米线异质结构

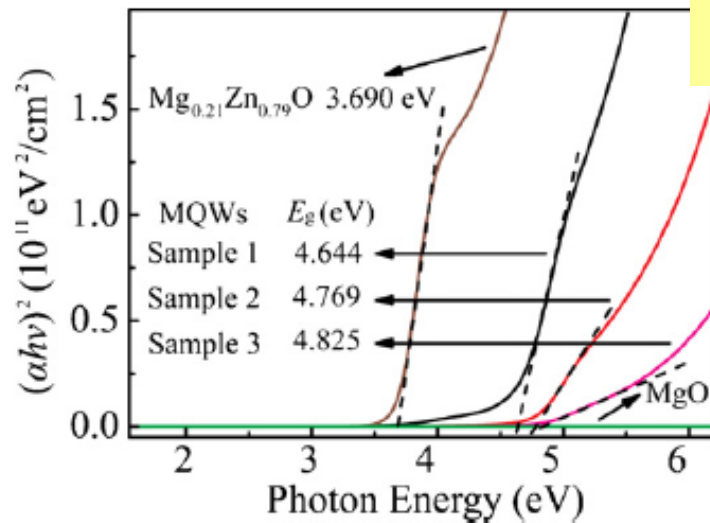


单纳米线空间分辨CL

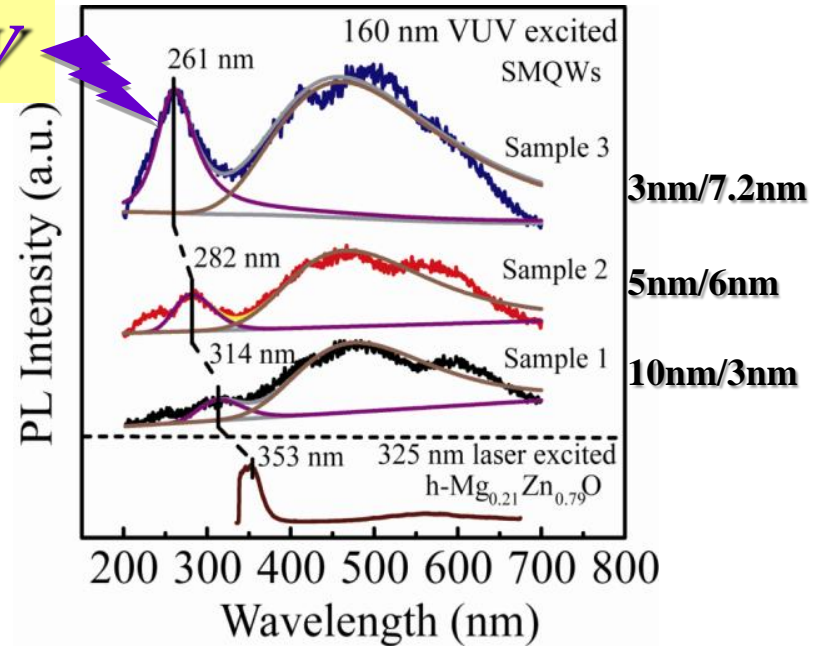
J. Phys. Chem. C 114, 16148 (2010)

J. Appl. Phys. 106, 073518 (2009)

研究工作--ZnO纳米线异质结构



DUV



$$\Delta E_{\text{stress}} = \beta \sigma$$

Sample	a (Å)	α (°)	$d_{(10\bar{1})}$ (Å)	σ (GPa)	ΔE_g (meV)	ΔE_{stress} (meV)
1	4.261	88.74	2.980	31.7	954	859
2	4.249	88.60	2.967	33.7	1079	913
3	4.244	88.66	2.965	34.0	1135	921

[Appl. Phys. Lett. 102, 031905 \(2013\)](#)
[J. Alloy. Compd. 513, 399 \(2012\)](#)

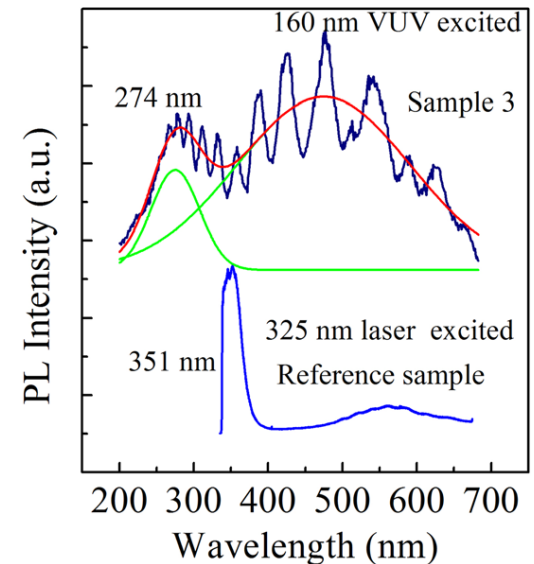
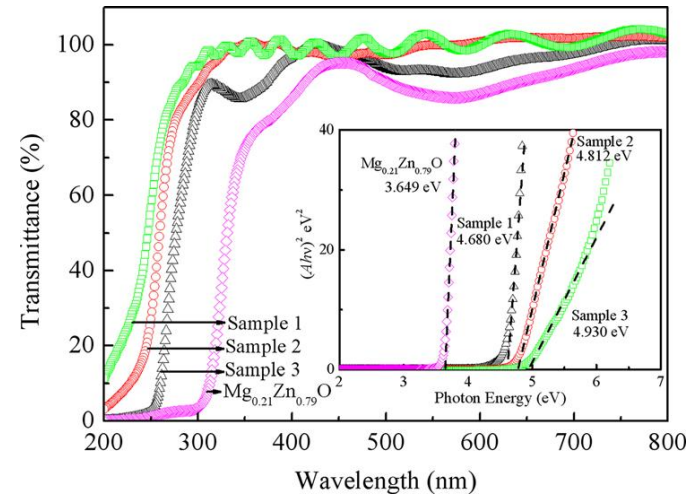
研究工作--ZnO纳米线异质结构

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2 - 2hk \cos \gamma}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\sigma = -\frac{Y d_{(hkl)} - d'_{(hkl)}}{\nu d'_{(hkl)}}$$

$$\Delta E_{\text{stress}} = a_0 \Gamma (\ln V - \ln V_0)$$

Sample	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\gamma / \text{\AA}$	$\Delta E_g / \text{meV}$	$\Delta E_{\text{stress}} / \text{meV}$
1	4.255	4.190	88.76	1031	184
2	4.244	4.174	88.66	1163	257
3	4.232	4.140	88.44	1281	370



Appl. Phys. Lett. **102**, 031905 (2013)

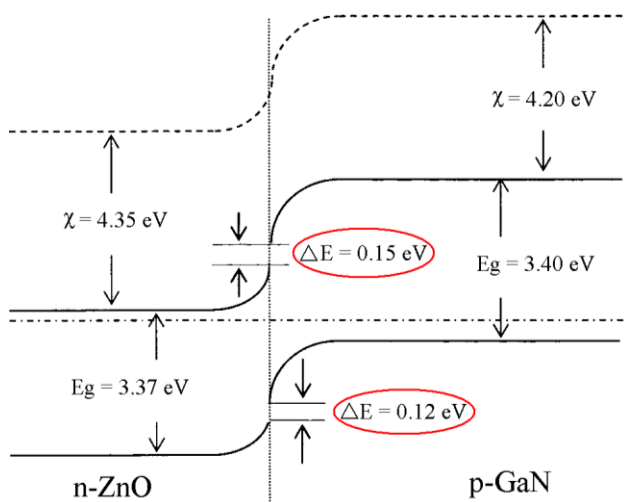
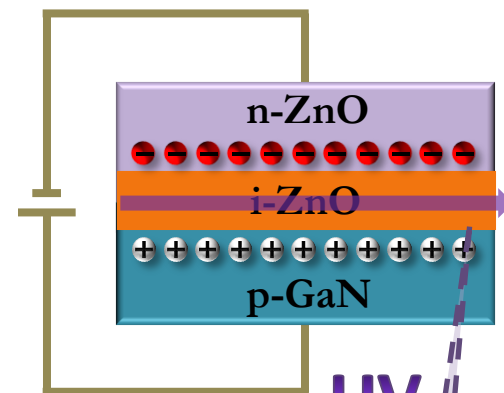
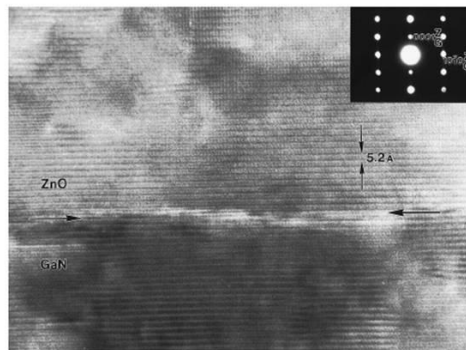
J. Alloy. Compd. **513**, 399 (2012)

研究工作--平面LED器件

p-GaN/i-ZnO/n-ZnO异质结ZnO UV LEDs

p-type: Si, NiO, **GaN**, organics, etc.

material	ZnO	GaN
crystal structure	wurtzite	wurtzite
lattice constant (nm)	a=0.325	a=0.319
	c=0.521	c=0.519
band gap (eV)	3.37	3.39
lattice mismatch	1.9%	



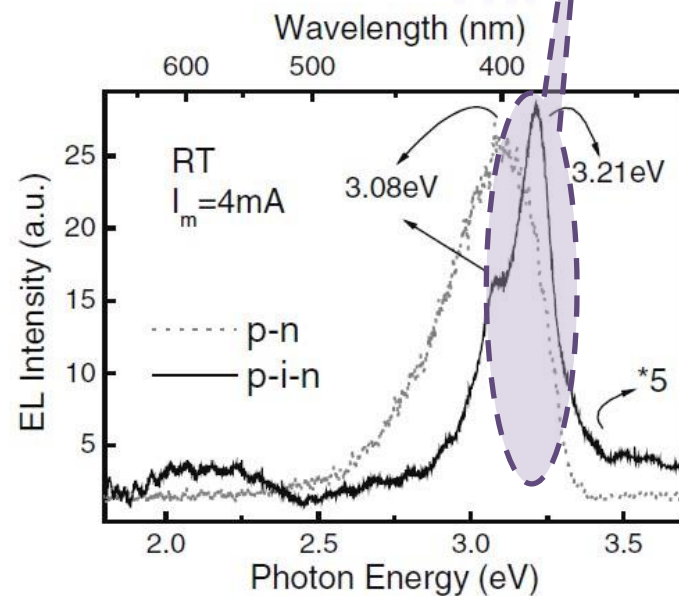
导带失配和价带失配近似相等

↓

电子和空穴克服相近势垒实现注入

↓

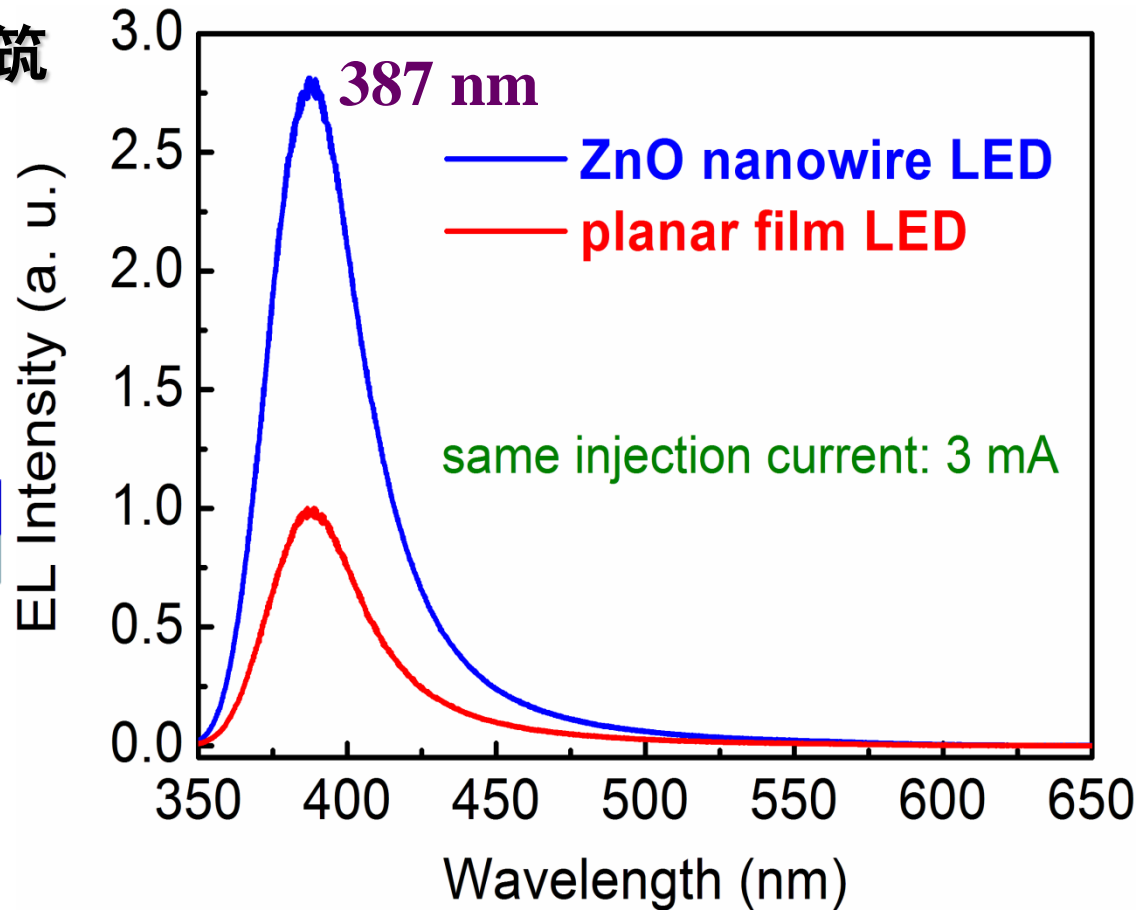
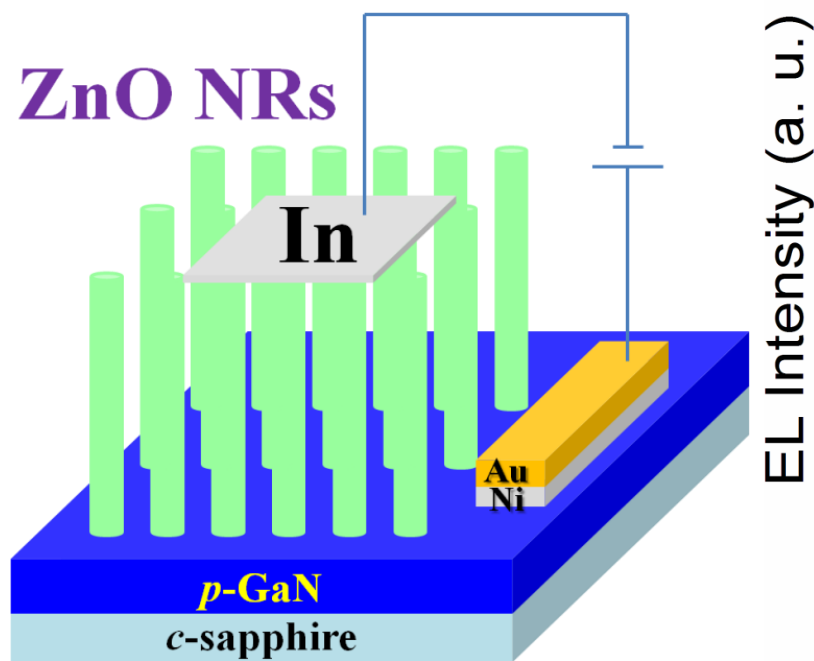
电子迁移率高于空穴，ZnO电子向GaN注入并辐射复合产生GaN发射



Appl. Phys. B 80, 871 (2005)

研究工作--纳米线LED器件

ZnO 纳米线 UV LED的构筑



相比于平面薄膜结构LED,纳米线器件具有更高的电致发光效率

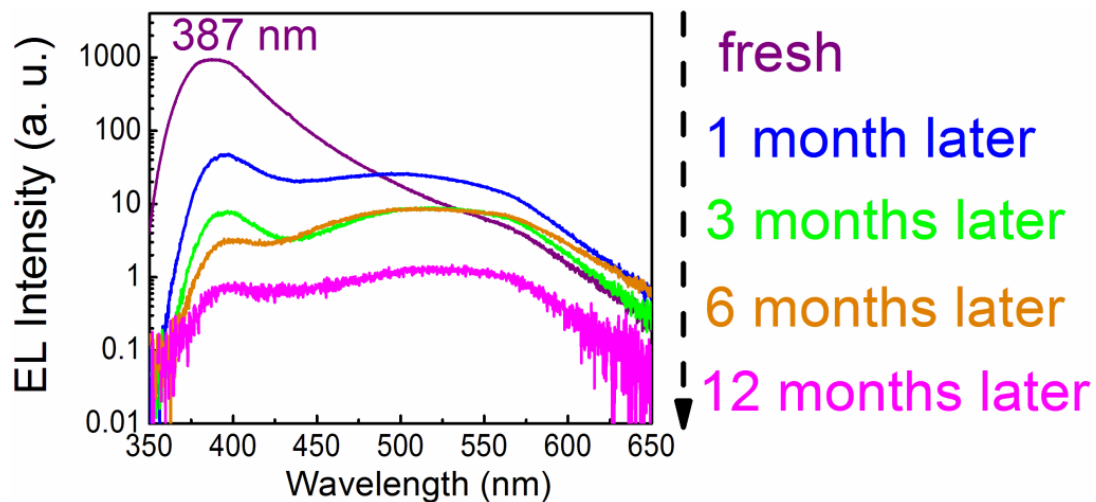
纳米线器件性能优异的原因:

1. 单晶性、良好的载流子运输
2. 纳米尺度异质结提升载流子注入效率
3. 纳米线中激子谐振强度增强

Appl. Phys. Lett. 100, 203101 (2012)

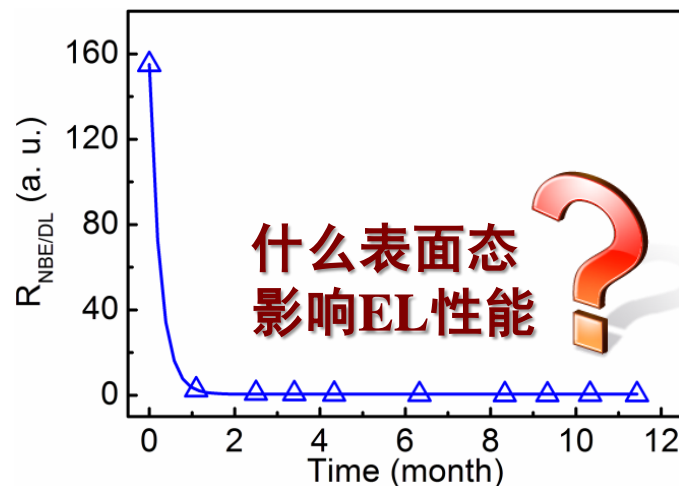
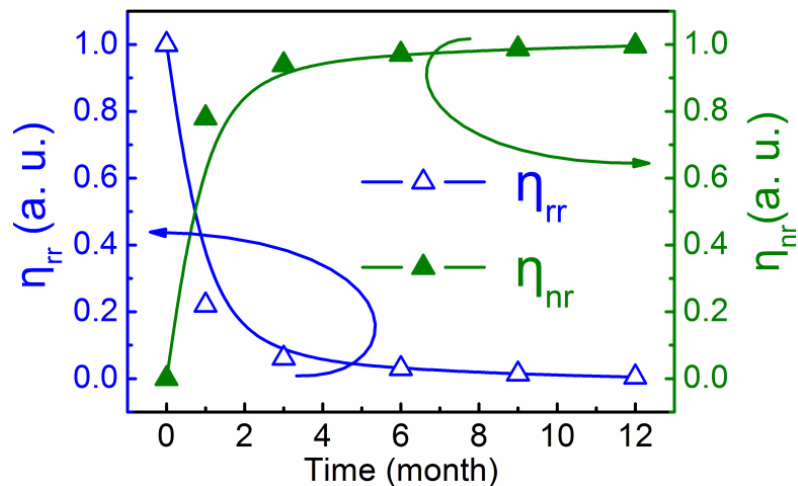
研究工作--纳米线LED器件稳定性

ZnO 纳米线 LED的稳定性?

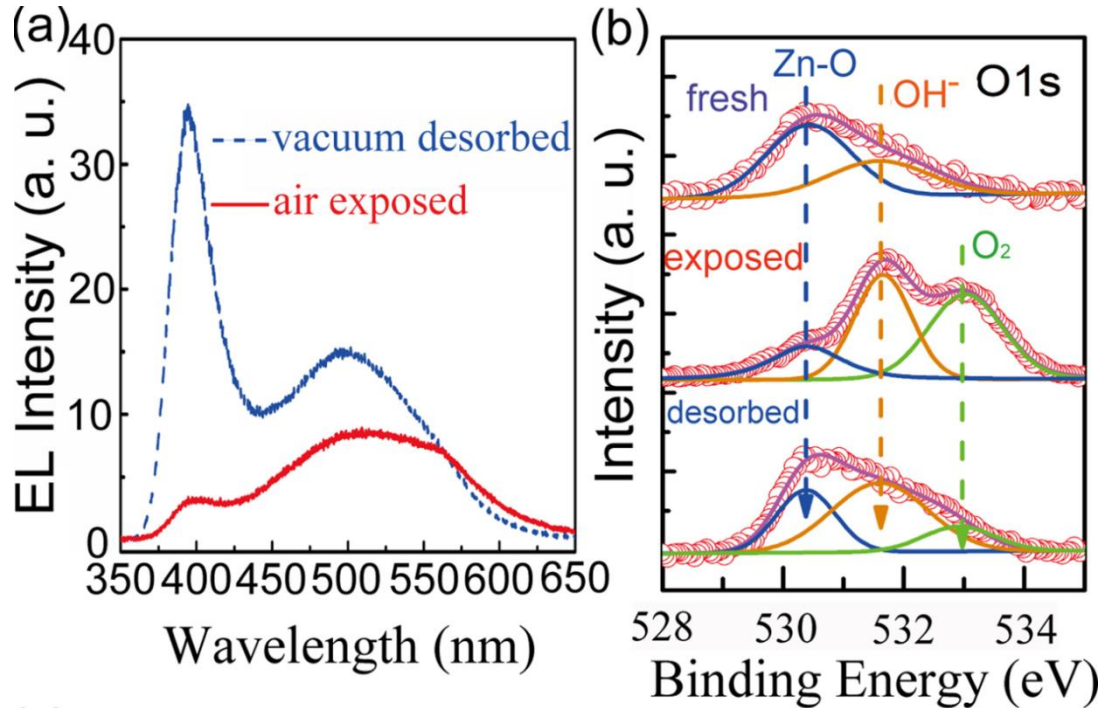


稳定性研究：在环境空气中存放一年监测其电致发光随暴露时间变化

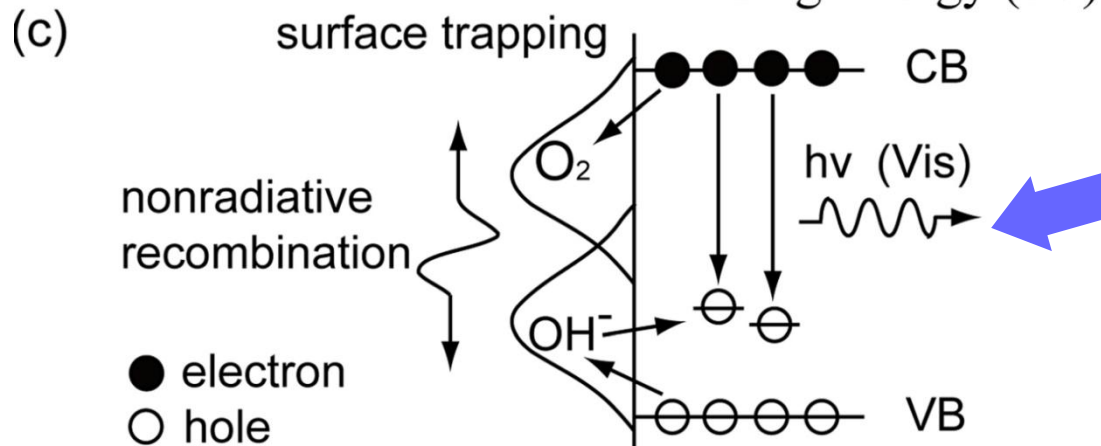
辐射（非辐射）复合效率迅速降低（增加），其中辐射复合部分中紫外（可见）发射效率迅速降低（增加）。



研究工作--器件：纳米线器件稳定性



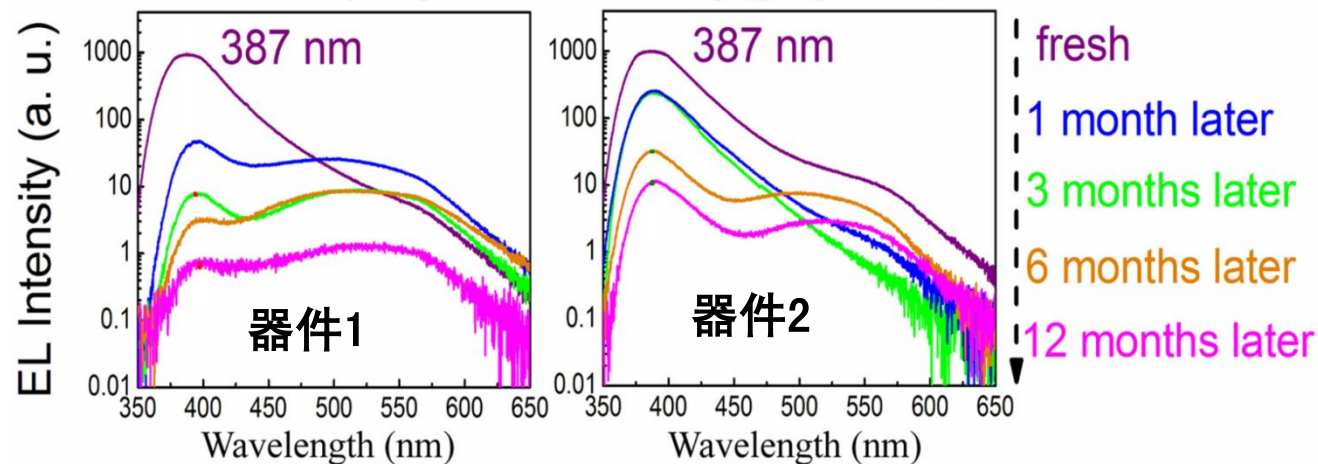
XPS表面分析:
O₂—受主表面态, 捕获电子
OH⁻—施主表面态, 捕获空穴



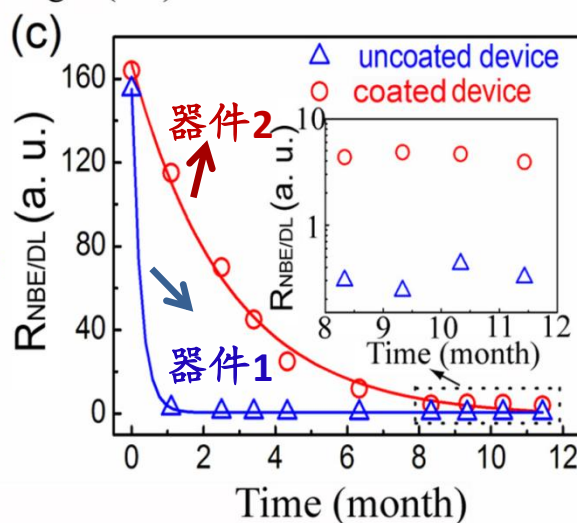
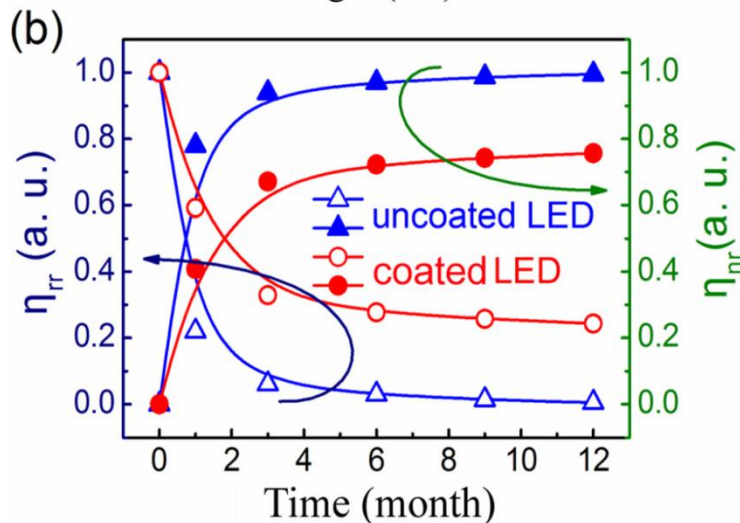
Media for Non-radiative & Deep-level Recombinations

研究工作--纳米线LED器件稳定性改进

(a) uncoated (left) and coated (right) devices



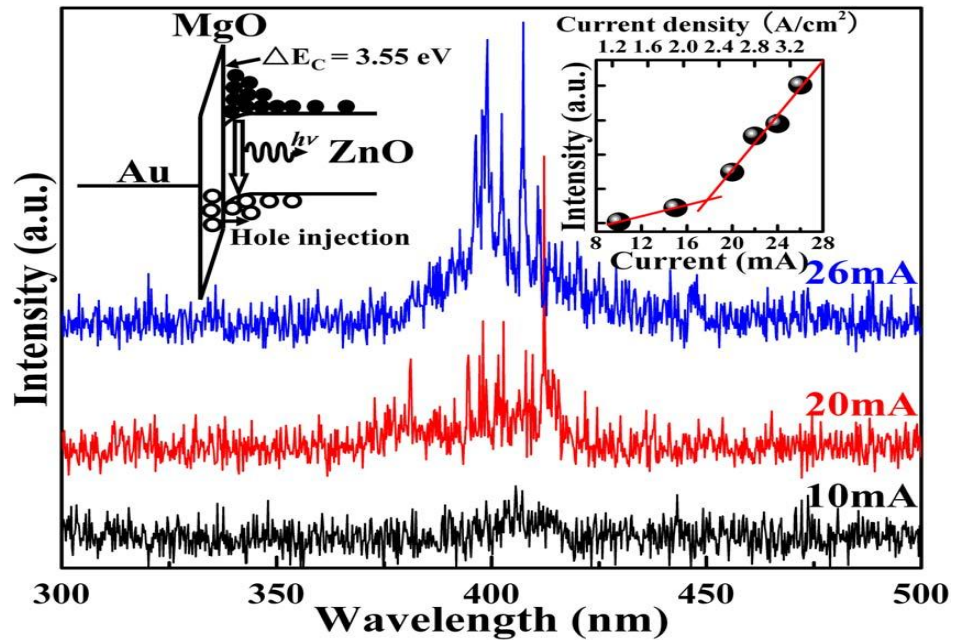
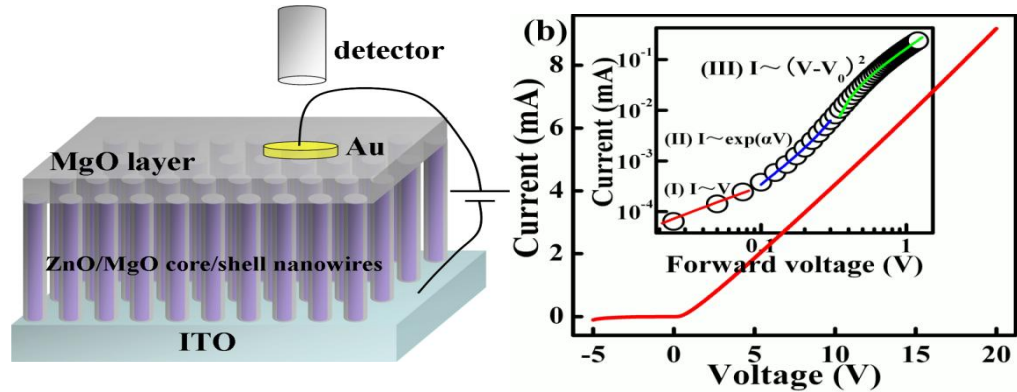
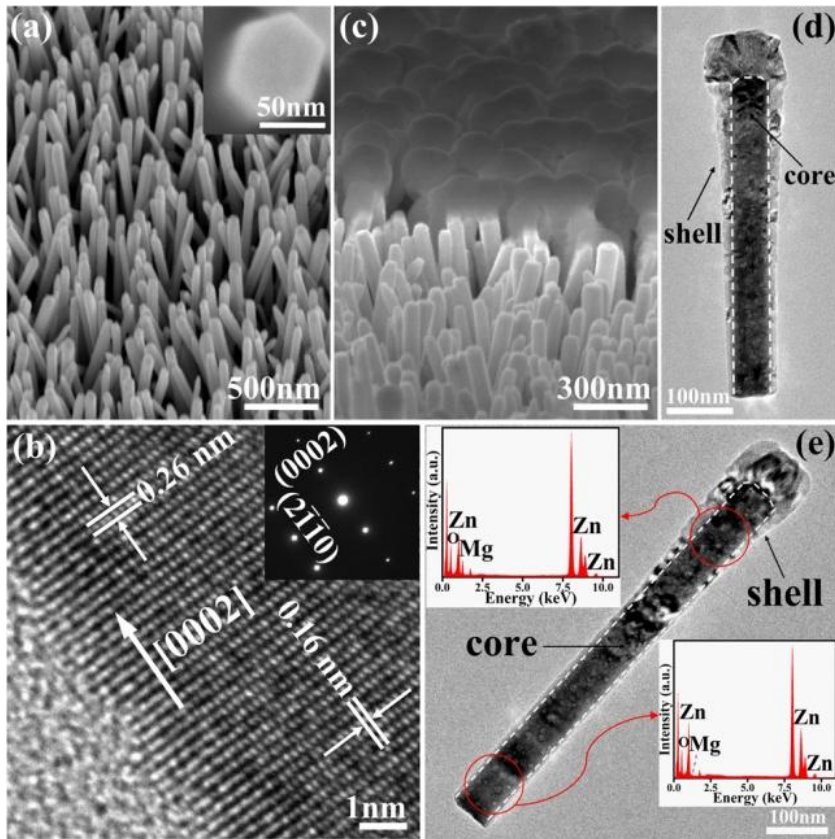
整体发光强度衰减速度：
器件2 < 器件1



紫外/可见强度比例
衰减速度：
器件2 < 器件1

研究工作--纳米线LD器件

ZnO/MgO核壳纳米线MIS异质结LD

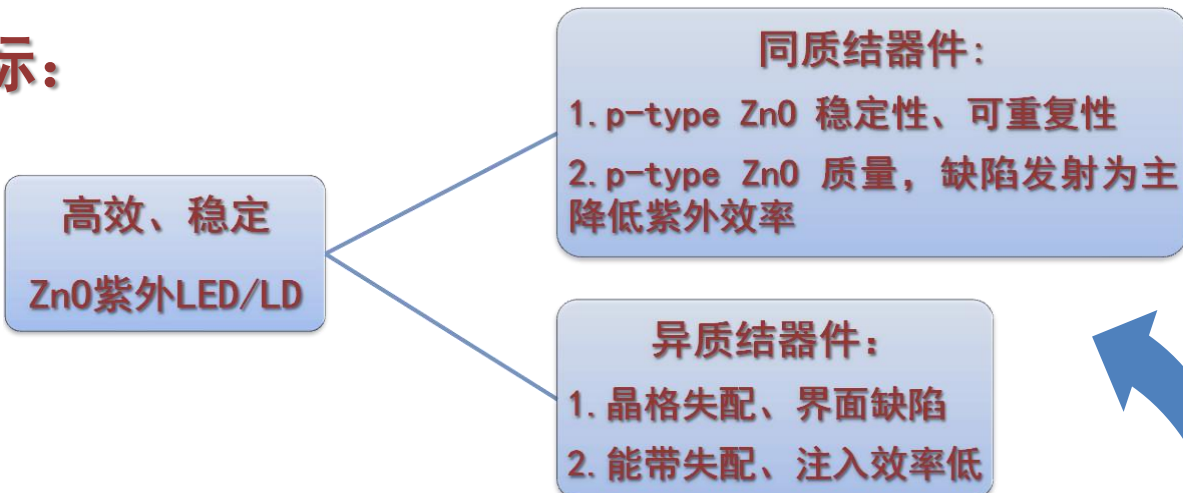


与薄膜器件相比：较低激射阈值
较高发射效率

Appl. Phys. Lett. 99, 063115 (2011)

总体思路

研究目标:



器件设计角度:

1. 纳米结构

纳米线

1. 单晶性 (低缺陷密度)
2. 高效载流子输运
3. 波导效应 (增强光萃取)
4. 高效载流子注入

2. 新物理过程

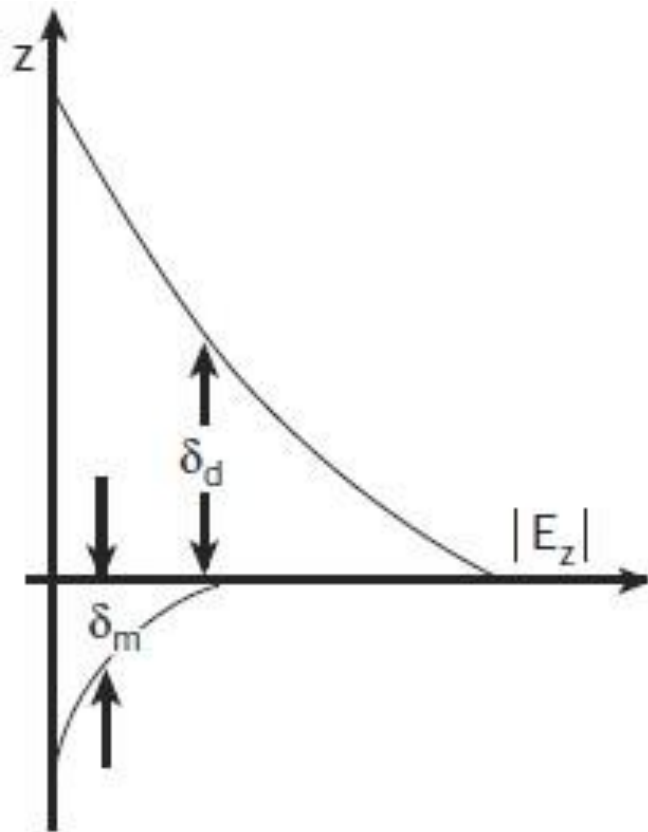
金属局域表面
等离子体 (LSP)

- 强局域场和近场增强特性
—LSP与激子共振耦合:
1. 提升内量子效率
 2. 提升光萃取效率

提高效率
改善性能

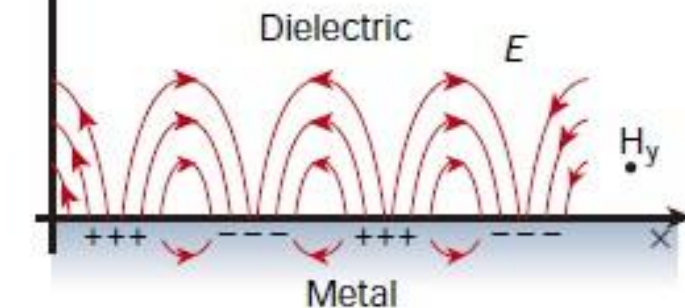
研究工作--LSP增强型LED器件

Surface Plasmon: collective oscillation mode of electrons at metal/dielectric interface

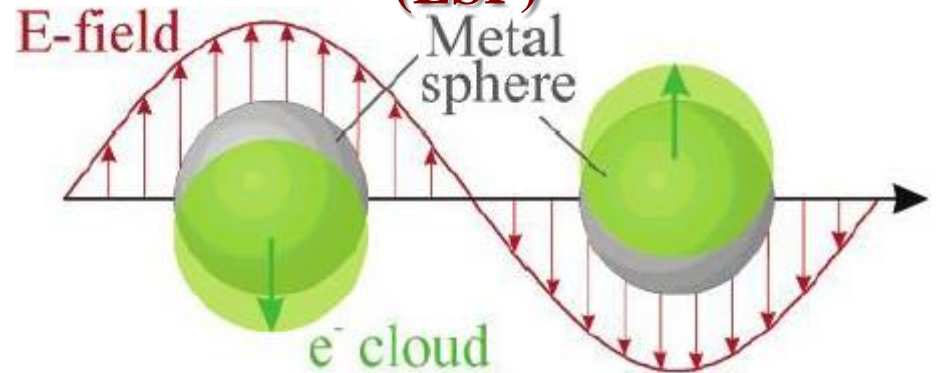


Evanescent wave:
Decay with the distance
from the metal surface

surface plasmon polariton
(SPP)

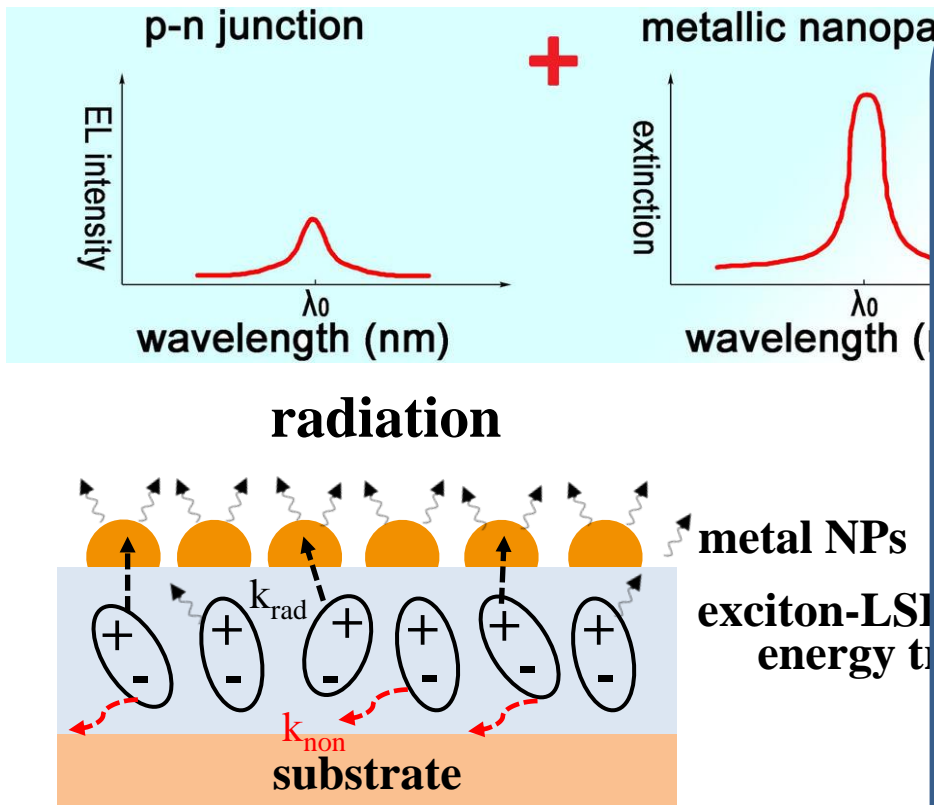
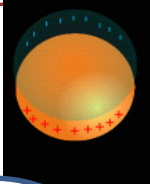
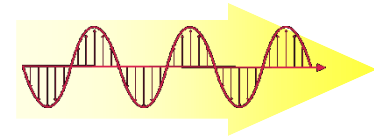


localized surface plasmon
(LSP)



Spectral enhancement: **fluorescence spectrum**,
Raman spectrum and nonlinear optical effect.

Mechanism for EL Enhancement



LSP-enhanced ZnO UV LED

Metal LSP + ZnO-based LED



Internal quantum efficiency (IQE) ↑

+

Light extraction efficiency (LEE) ↑



Enhanced EL performance

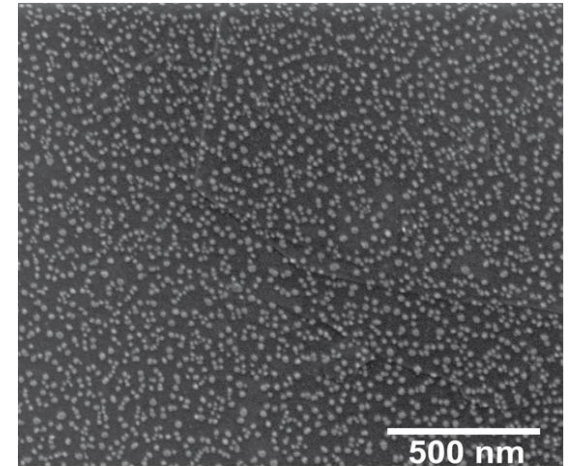
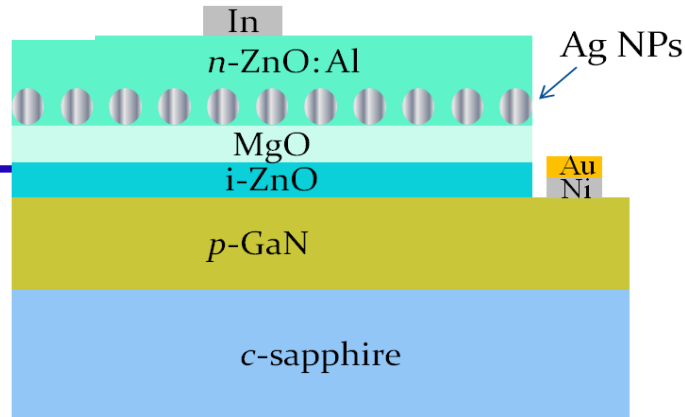
研究工作--器件：LSP增强型、平面LED器件

Ag LSP增强的p-GaN/i-ZnO/n-ZnO异质结LED

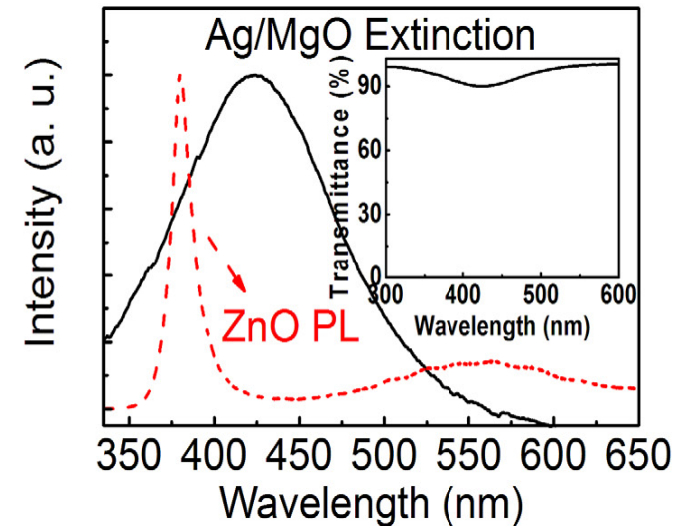
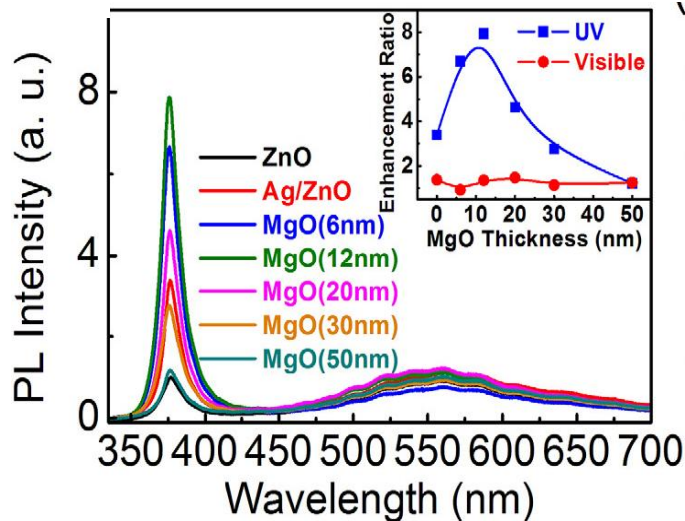
MgO层作用

1. 阻止无辐射FRET

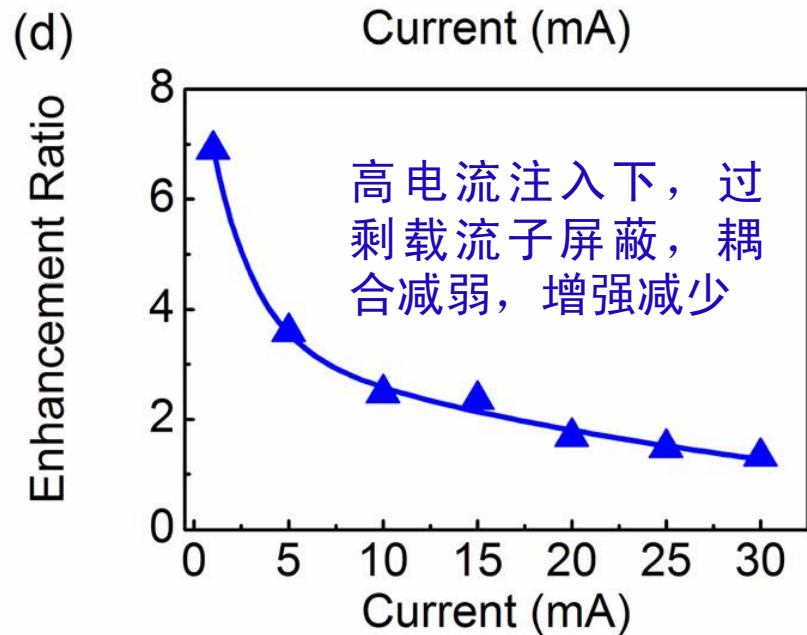
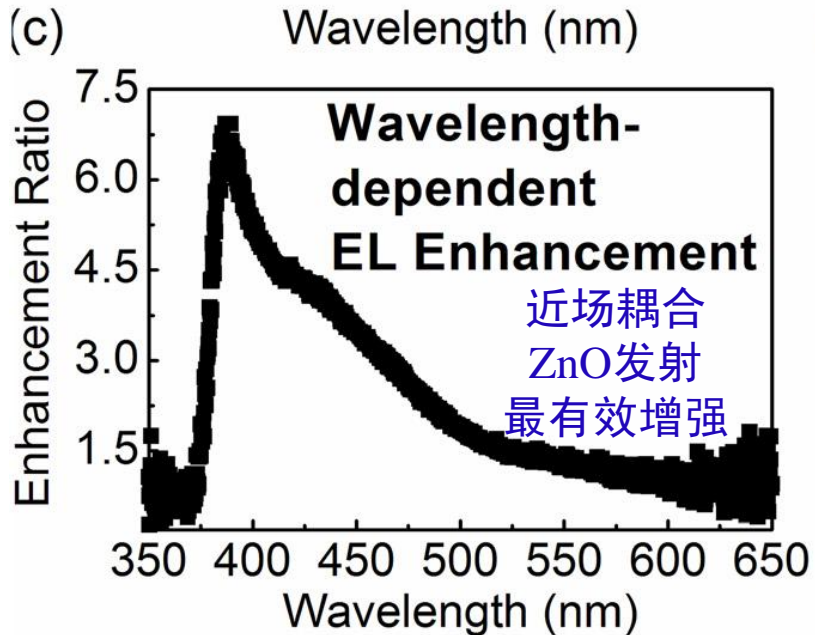
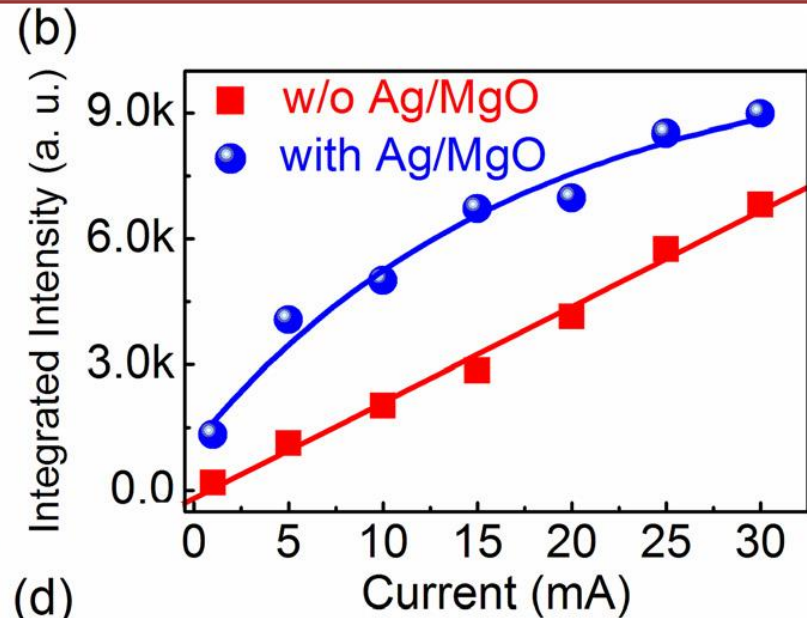
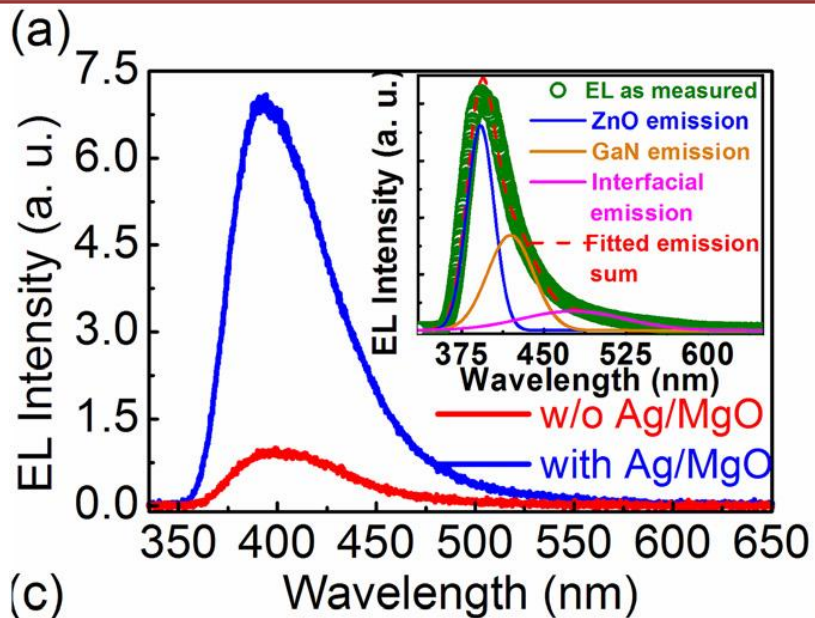
2. 阻止电荷转移



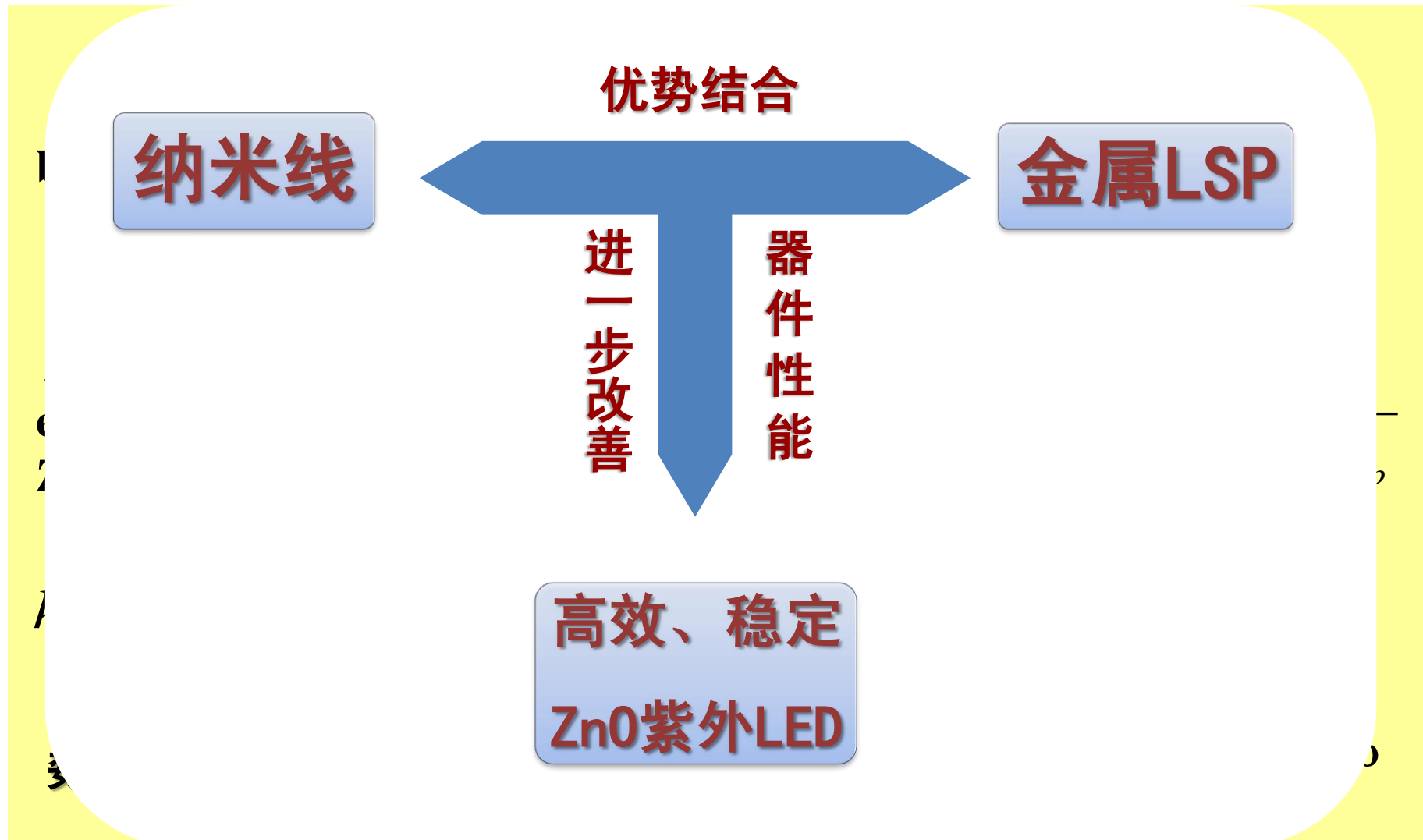
PL-最大
8倍增强



研究工作--LSP增强型、平面LED器件

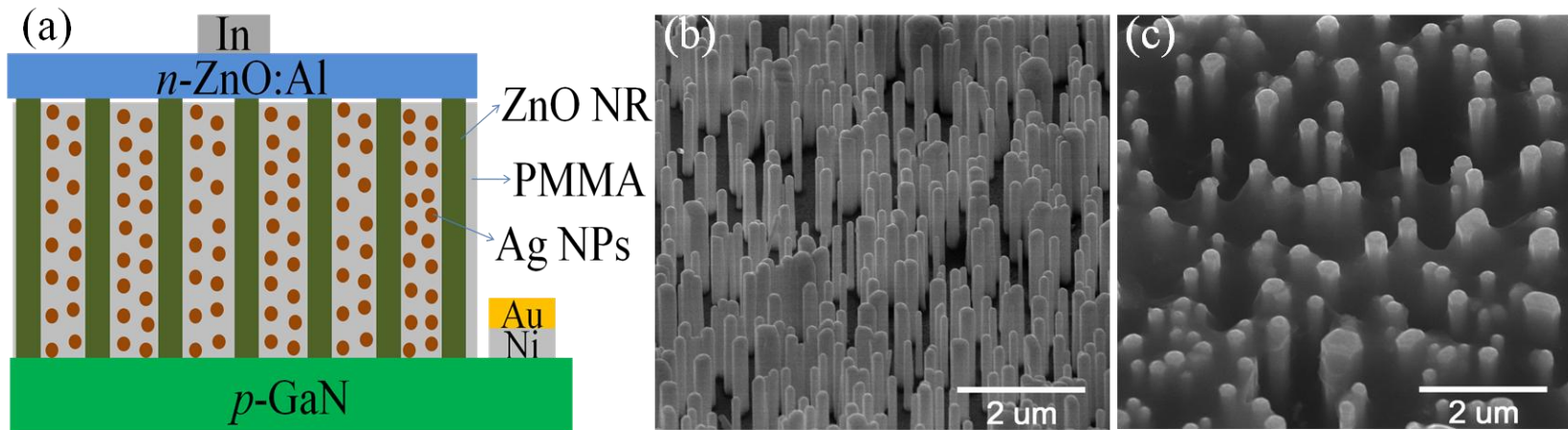


研究工作--LSP增强型、纳米线LED器件

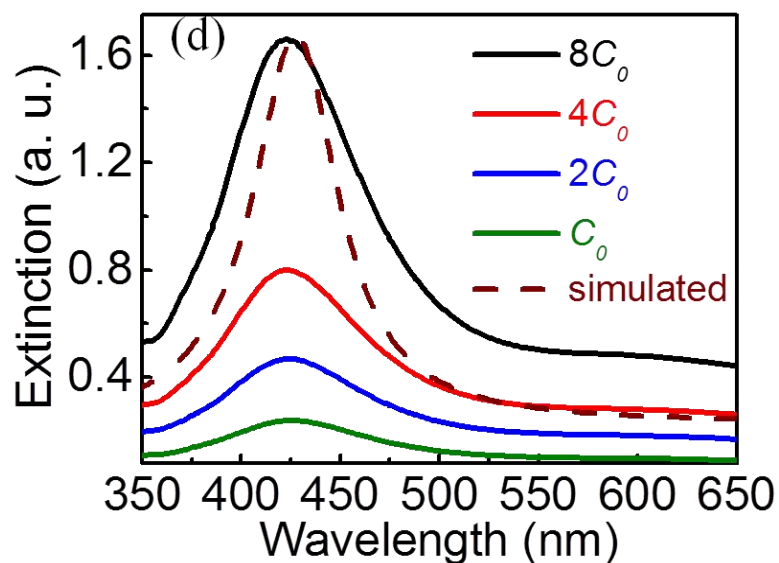


研究工作--LSP增强型、纳米线LED器件

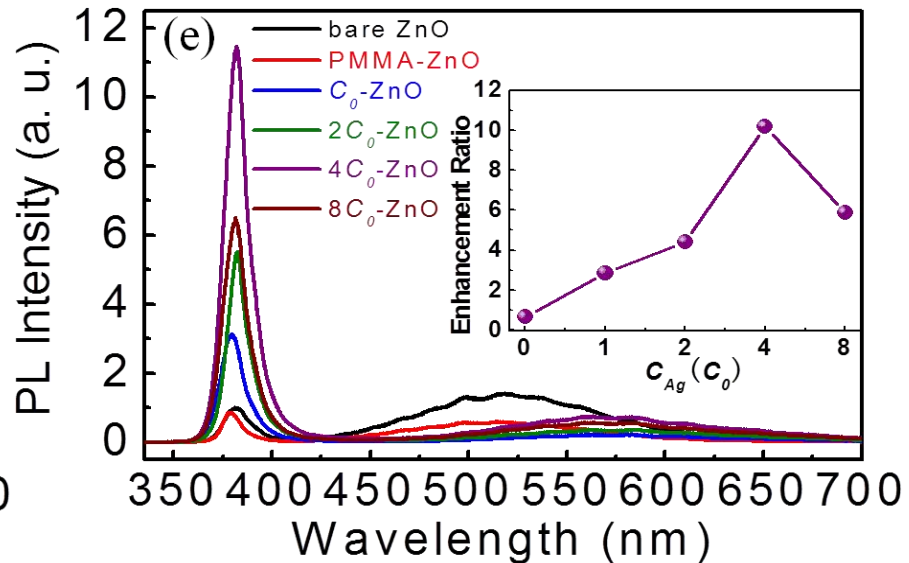
Ag 纳米粒子LSP增强的 ZnO纳米柱阵列LED



复合物封装
ZnO纳
米柱阵列



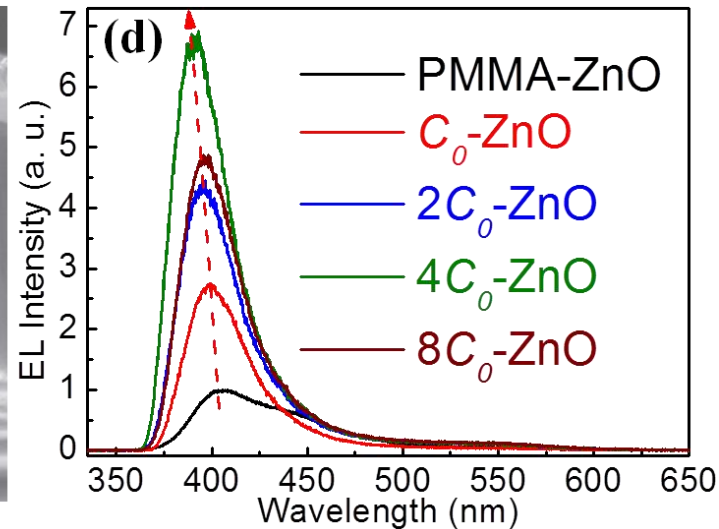
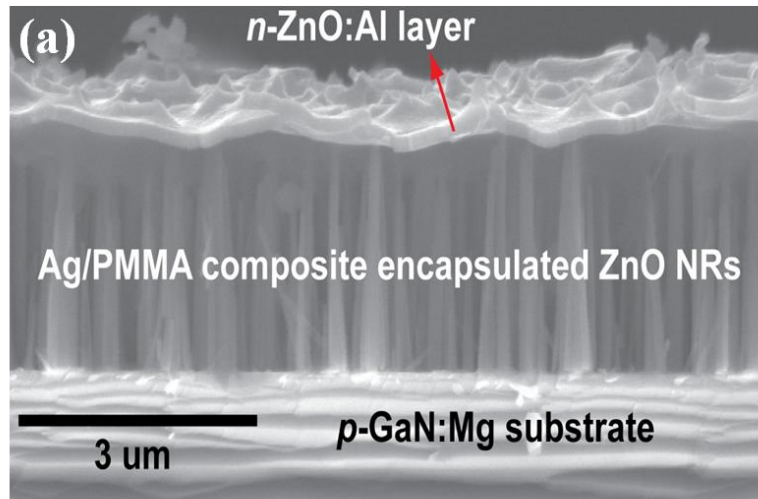
不同浓度Ag粒子消光谱



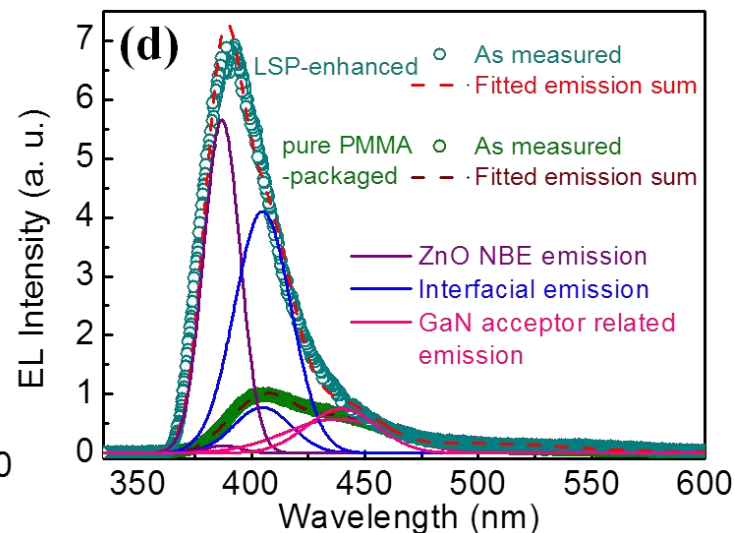
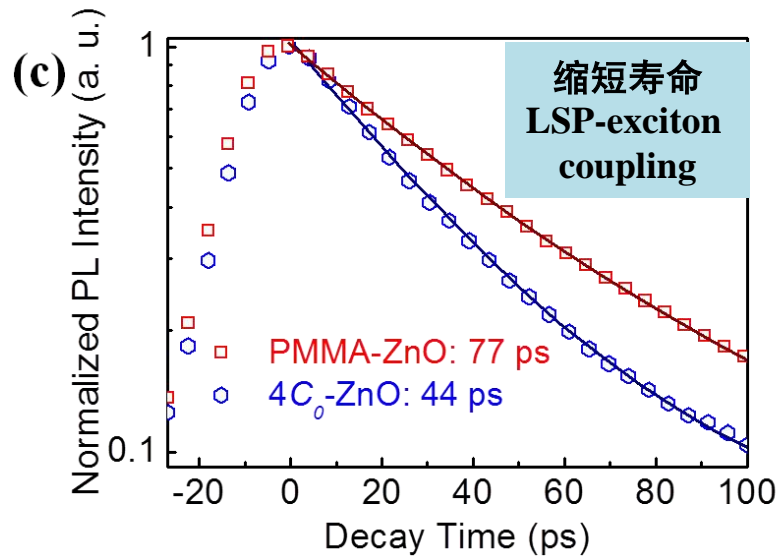
优化浓度，PL最大11倍增强

研究工作--器件：LSP增强型、纳米线LED器件

Exciton-LSP 近场耦合增强 ZnO近带边EL



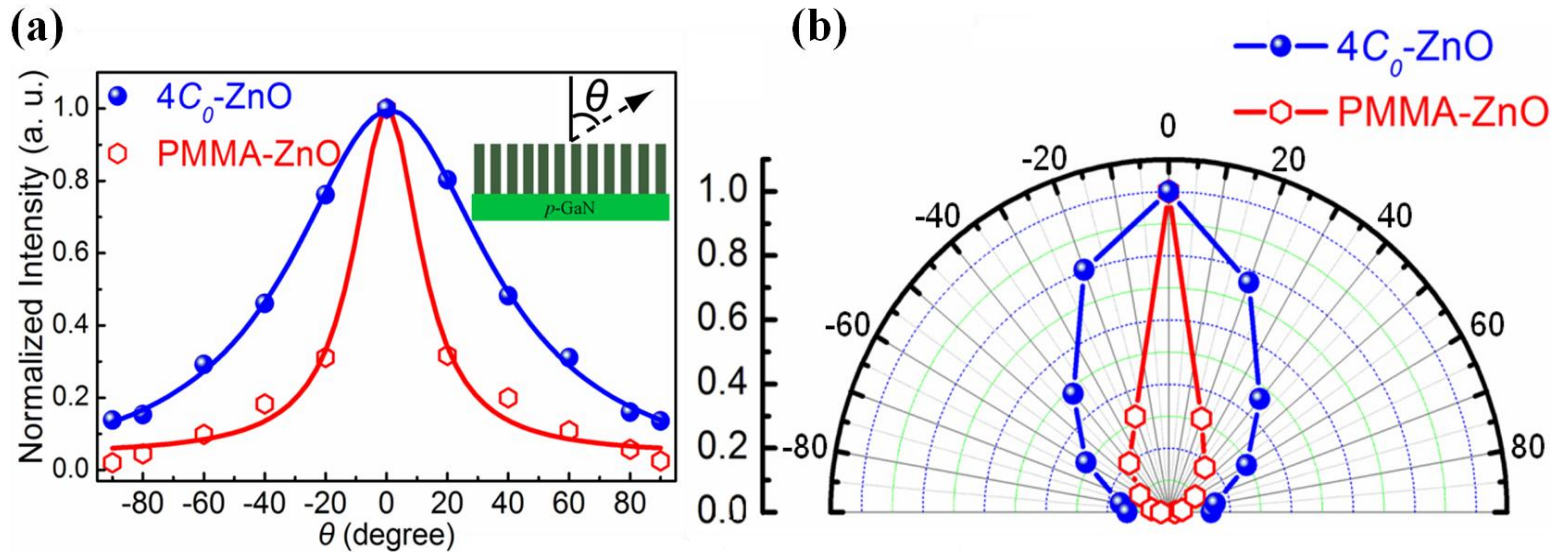
近7倍
EL增强



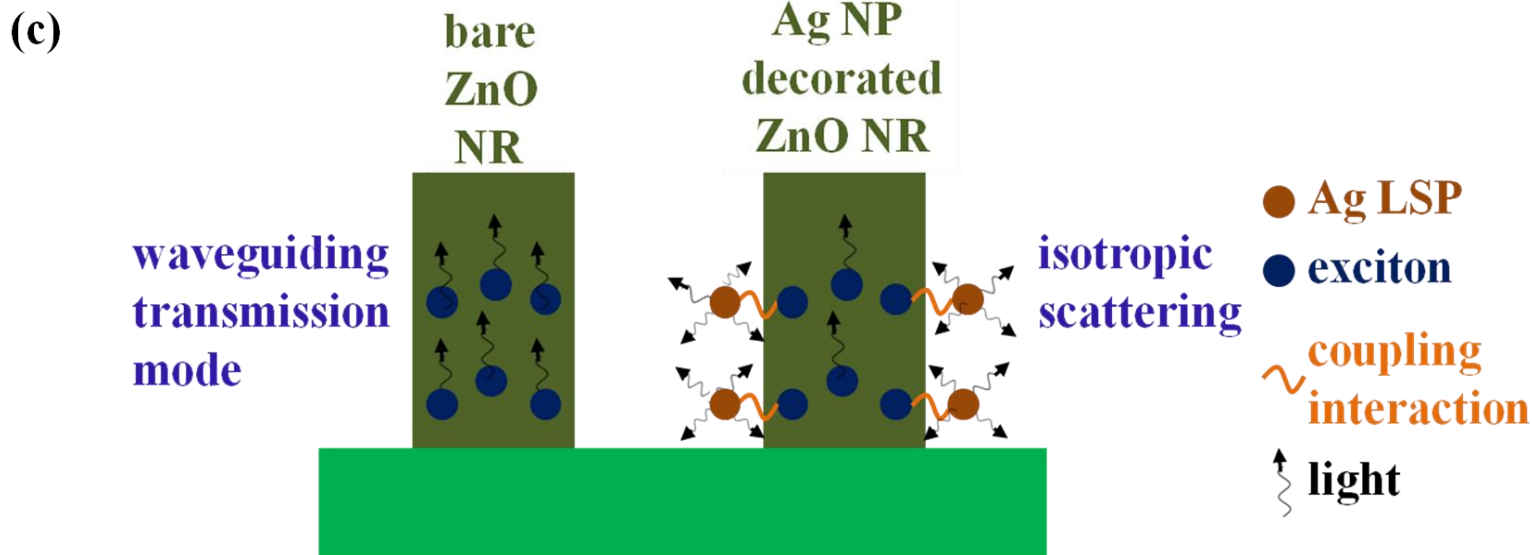
ZnO 发射
得到最有效提升

研究工作--器件：LSP增强型、纳米线LED器件

EL空间分布展宽：LSP-exciton coupling, LSP isotropic scattering



有利于实现
基于**纳米线**
体系的高效
均匀照明



Destruction of
waveguiding-
type EL
transportation
mode in NRs

研究背景

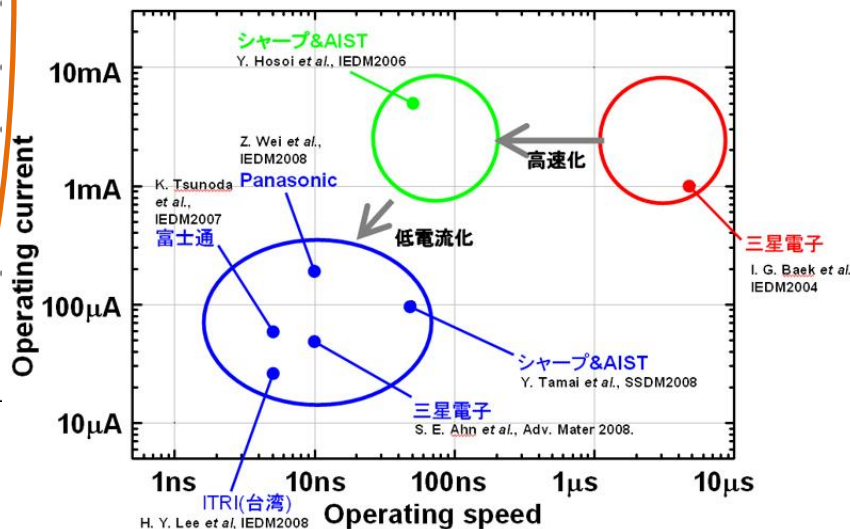
阻变存储器 Resistive random-access memory (RRAM or ReRAM)

---下一代非挥发性存储器？（FeRAM、MRAM、PCRAM、RRAM）

存储器类型	NOR 闪存	NAND 闪存	铁电存储器	磁阻存储器	相变存储器	阻变存储器
单元元件	1T ¹	1T ¹	1T1C ¹	1T1R ¹	1T1R ¹	1T1R/1D1R ¹
单元面积	9-11F ²	5F ²	12-22F ²	6-16F ²	5-16F ²	5-8F ²
读电压	2V ¹	2v ¹	0.9v-3.3v ¹	1.5v ¹	3v ¹	0.4v ¹
读时间	10ns ¹	50ns ¹	45ns ¹	20ns ¹	60ns ¹	<10ns ¹
写电压	7-9v ¹	15v ¹	0.9-3.3v ¹	1.5v ¹	3v ¹	0.5v-1v ¹
写时间	1us/10ms ¹	1ms/0.1ms ¹	10ns ¹	20ns ¹	50/120ns ¹	5-10ns ¹
写能量	>1e-14 ¹	>1e-14 ¹	>3e-14 ¹	>1.5e-10 ¹	>6e-12 ¹	>1e-12 ¹
读写次数	>1e5 ¹	>1e5 ¹	>1e14 ¹	>1e16 ¹	>1e9 ¹	>1e6 ¹
保持时间	10年 ¹	10年 ¹	10年 ¹	10年 ¹	10年 ¹	10年 ¹
评论	/ ¹	/ ¹	与CMOS工艺不兼容，存储密度较小 ¹	与CMOS工艺不兼容，写操作功耗大 ¹	与CMOS工艺不兼容，写操作功耗大 ¹	与CMOS兼容性好，研究时间短，物理机理不明确 ¹

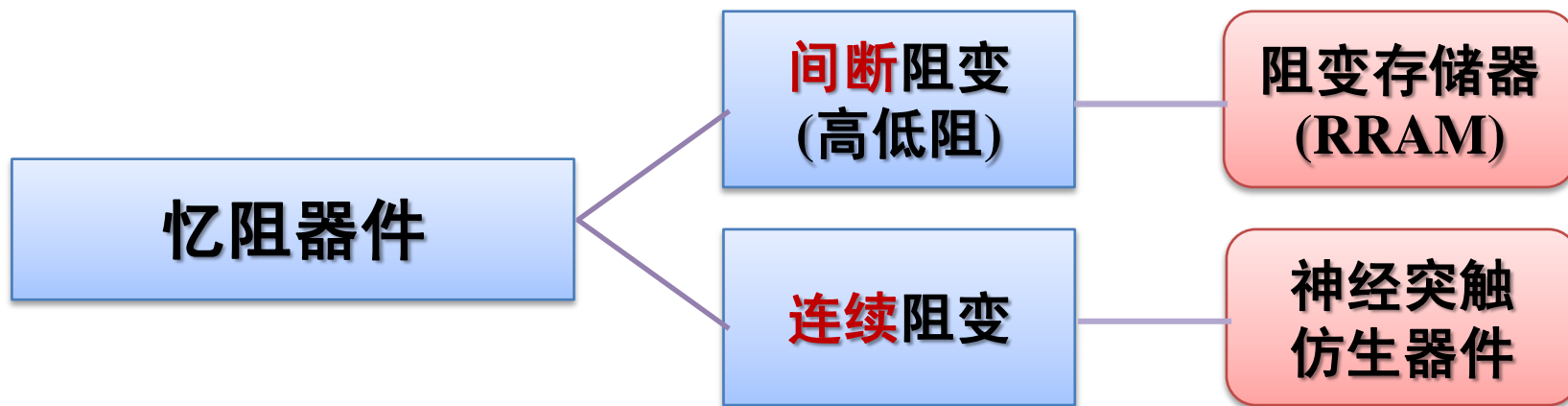
Parameter	Typical Flash	Target values
Switching element size (nm)	100×100 cells	50×50
Switching time (ns)	>10,000	10 to 50
Set voltage (V)	18-20	2 to 4
Reset voltage (V)	>5	-3 to -5
Read voltage (V)	0.1 to 0.5	0.1 to 1
Read current (A)	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶
Switching energy (pJ/bit)	410-1,010 ⁽¹⁾	<0.5
Device yield	>99%	>99%
Endurance	10 ³ to 10 ⁷	10 ⁵ to 10 ⁶
Resistance ratio	N/A	10 ⁵ to 10 ⁶

RRAMの動作特性 (動作電流・速度)

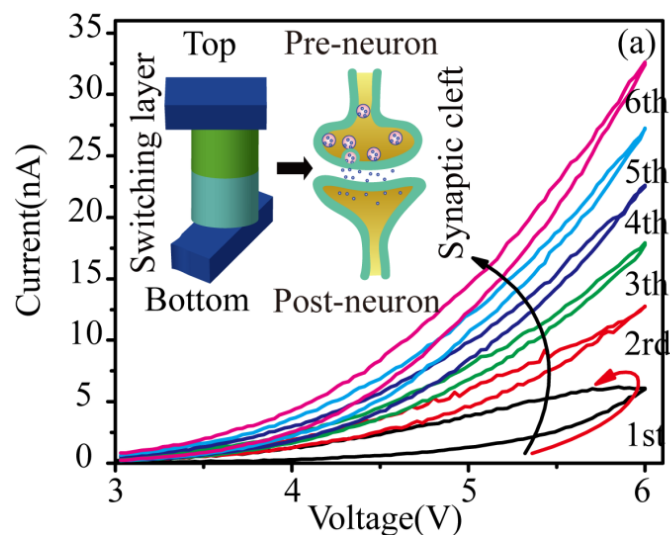
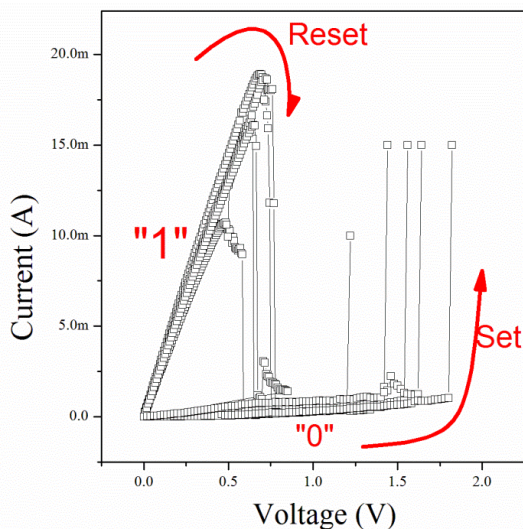


研究工作-ZnO基忆阻器件

ZnO材料: 可调控的电学性质、可调控的薄膜结晶状态、
可充当离子导体、制备手段多样.....



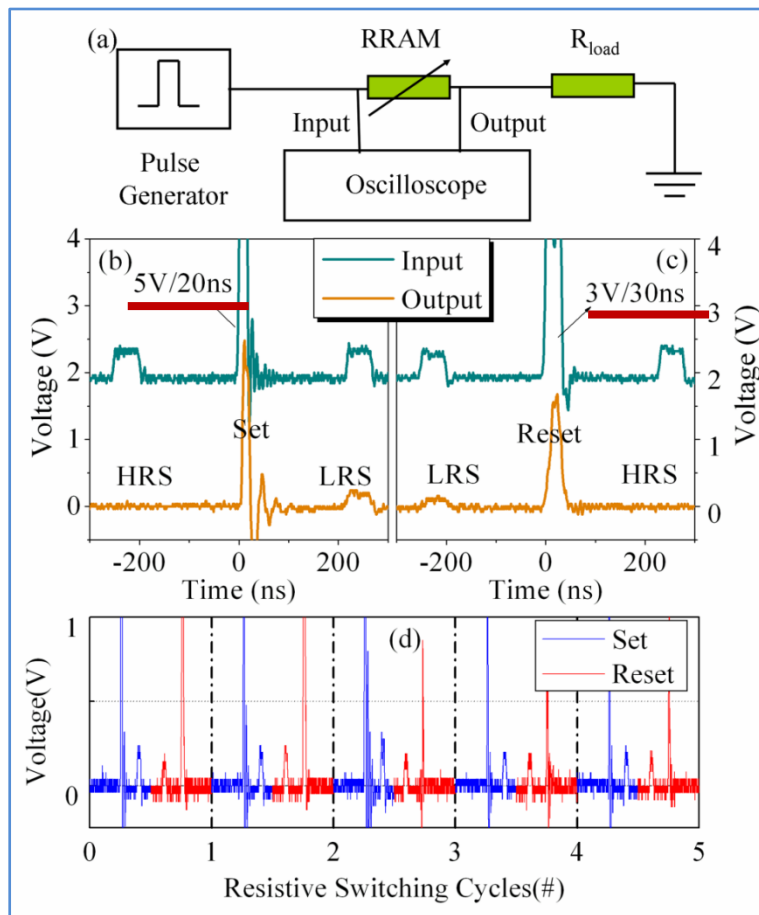
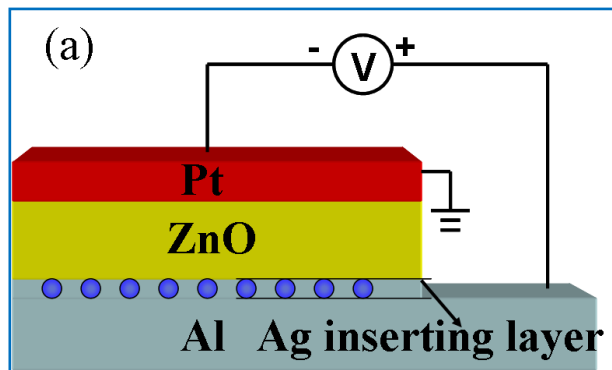
RRAM器件



神经突触仿生器件

研究工作—高速ZnO RRAM器件

引入Ag纳米晶层 \longrightarrow 参数均一 + 高速转变(20ns/30ns)

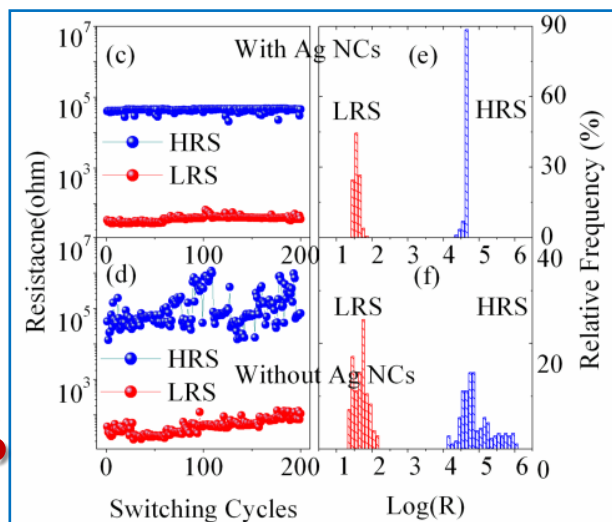


降低
高低阻波动

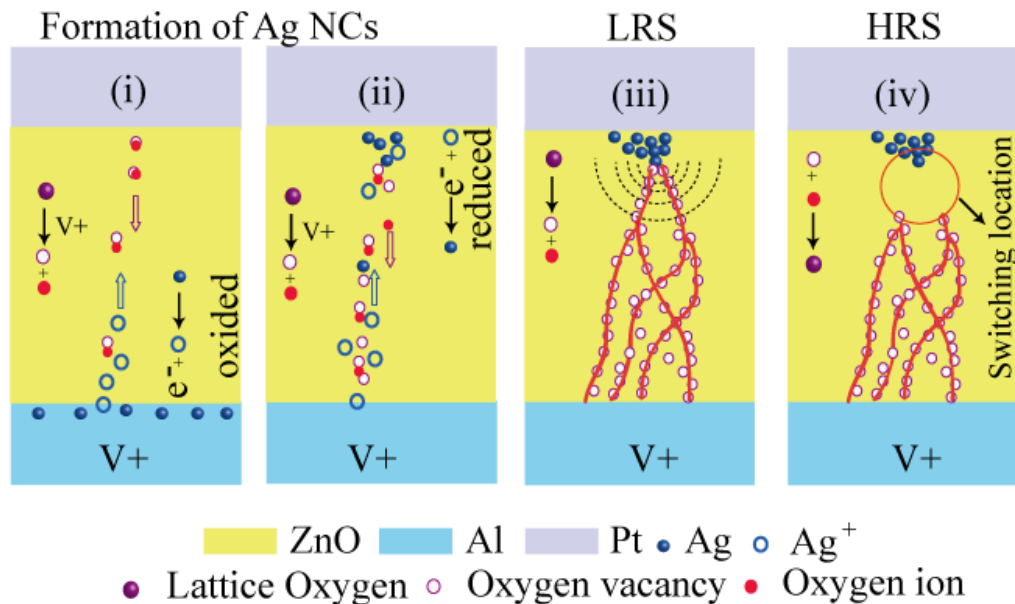
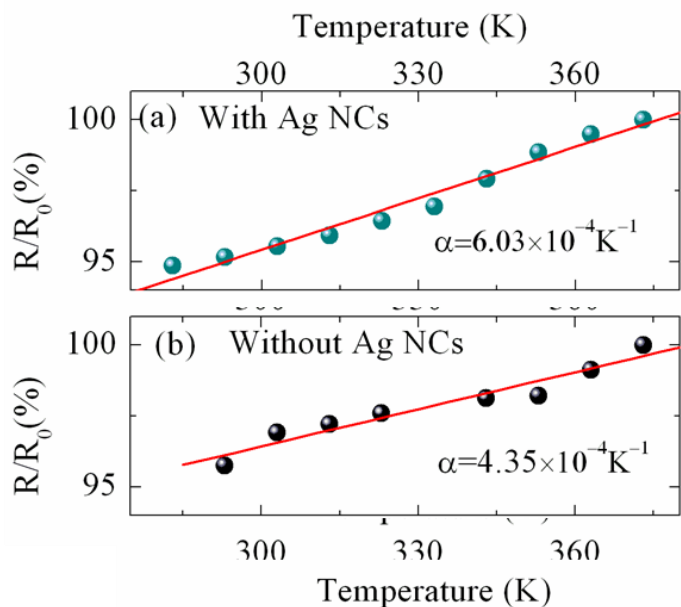
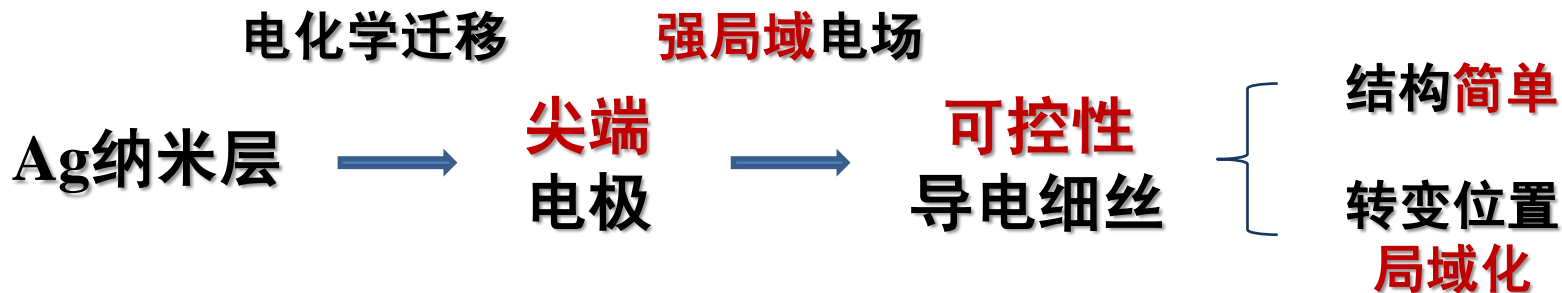
10%, 17%



138%, 48%



研究工作—高速ZnO RRAM器件



氧空位缺陷 低阻态 (导电细丝)

↔

研究工作—透明柔性ZnO基 RRAM器件

透明柔性电子学的兴起！

宽禁带ZnO 基材料

掺杂
In, Ga



调节其材料结构
及电子结构

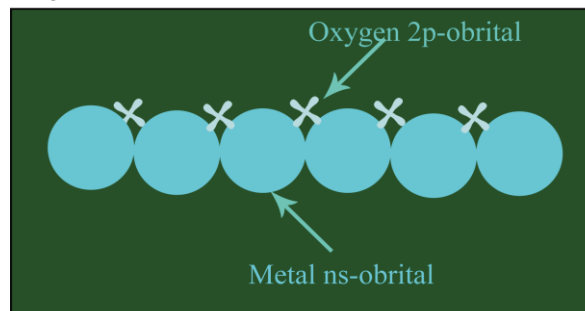


非晶合金材料
(ZnO:In,Ga)



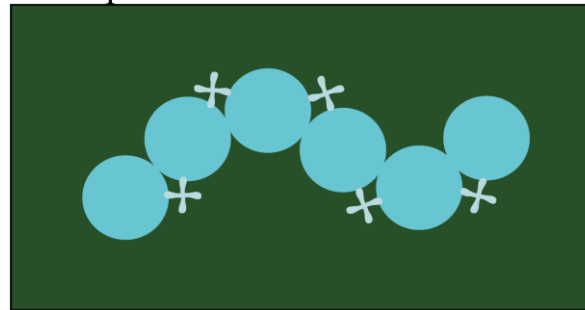
柔性透明RRAM

Crystalline



In 5s 球形轨道
交叠大

Amorphous



形变影响小

研究工作—透明柔性ZnO基 RRAM器件

非晶氧化物
InGaZnO

柔性、透明 (FT)
均匀性 (无晶界)
较低的生长温度
(兼容柔性衬底)

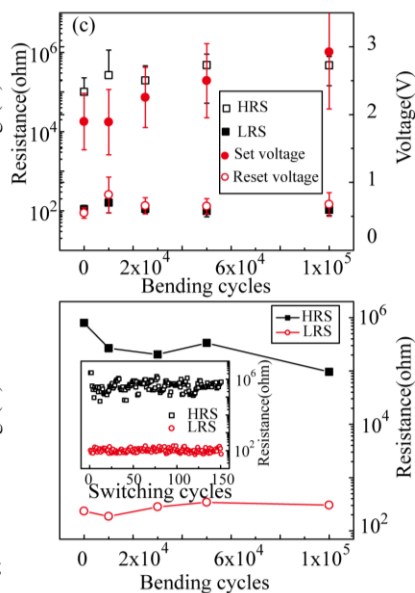
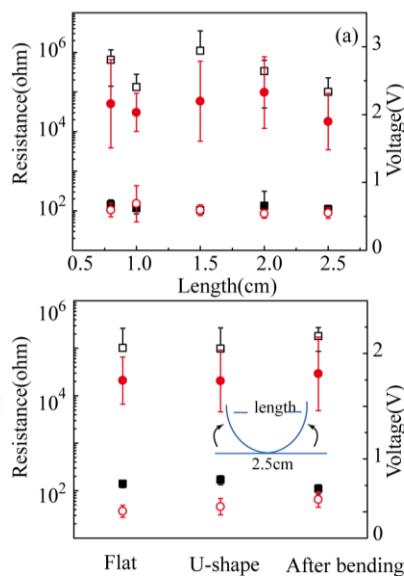
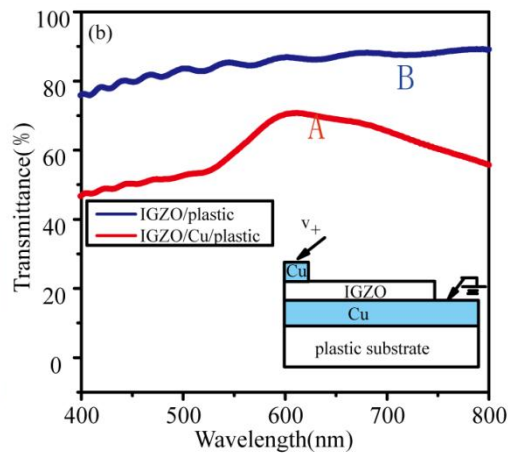
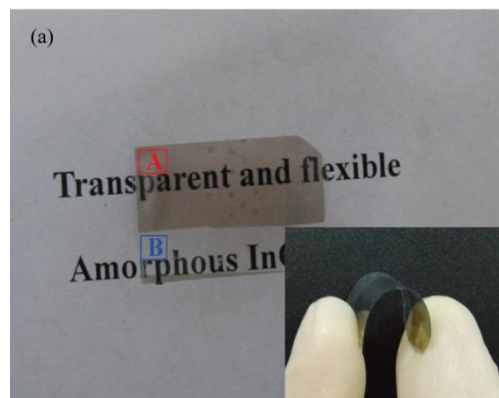
阻变式存储器
(RRAM)

高速度, 高密度,
低功耗, 低成本

FTRRAM?

柔性及可见透过率

大角度弯折及 10^5 次弯折下器件运行稳定



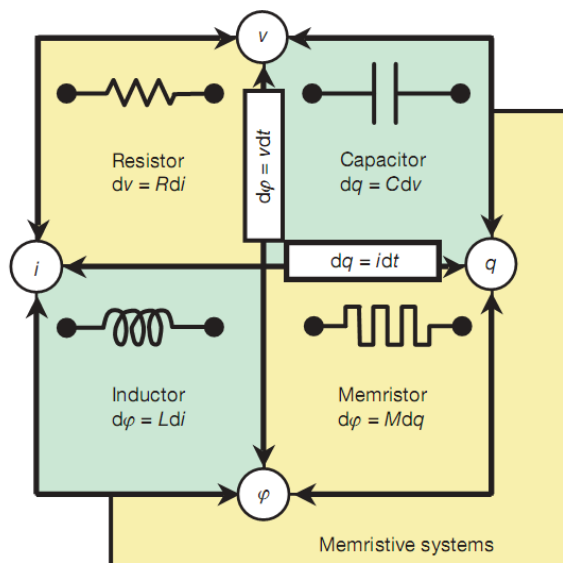
研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

忆阻器: Memristor = Memory + Resistor

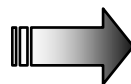
未来发展: *即开型PC、模拟式计算机、人工智能* -----

1971年, 蔡少棠, 《忆阻器: 下落不明的电路元件》

2008年, HP公司, 《The Missing Memristor found》



高度相似

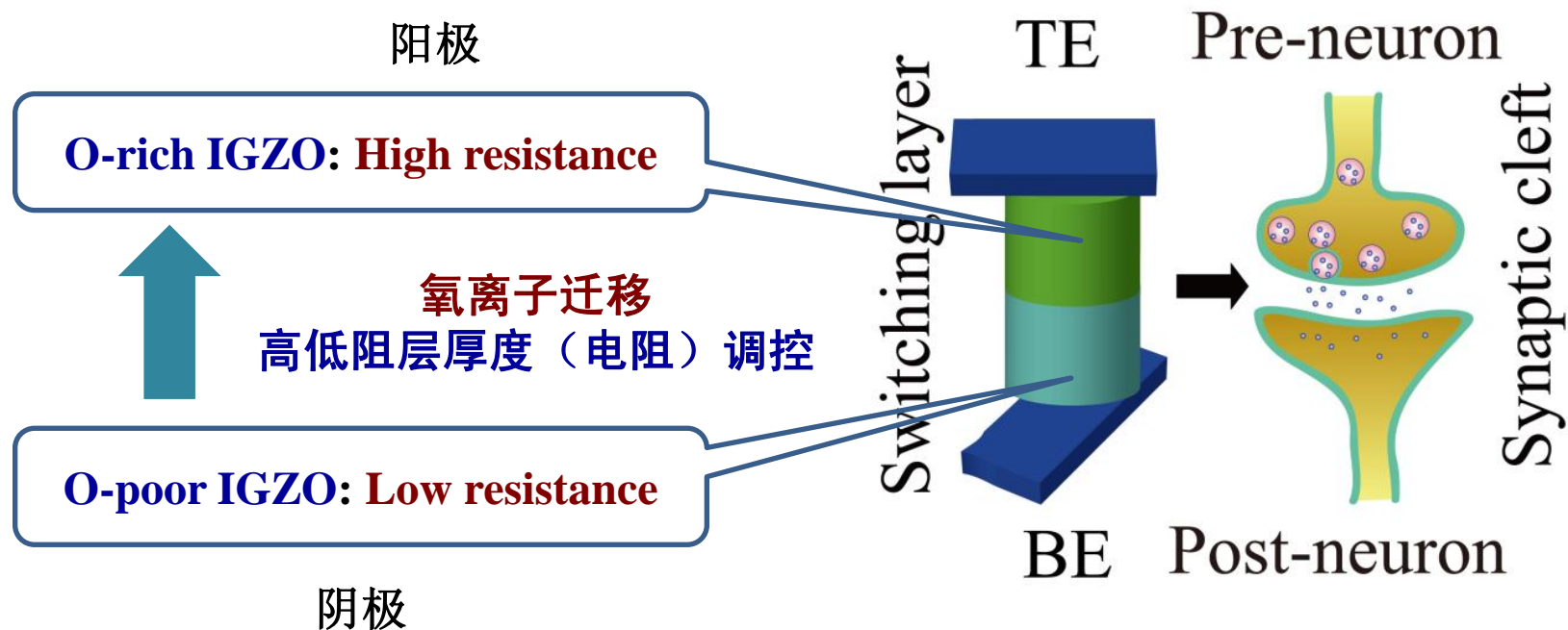


忆阻器: 电阻阻值随流过的电荷量发生改变, 并能够记住阻值的变化。

神经突触: 连接状态随流经的离子而发生变化。

研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

器件结构



扫描电压
脉冲刺激

忆阻器
电阻阻值变化

生物神经或大脑
传输速率或记忆量

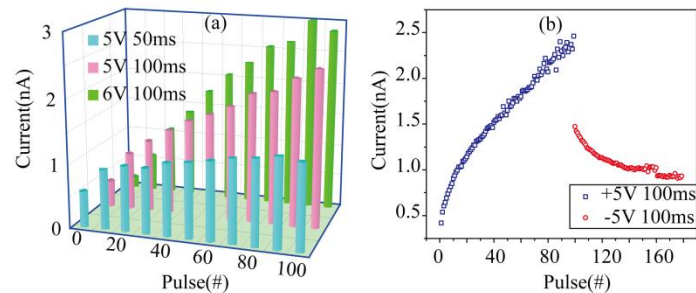
研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

神经突触仿生器件

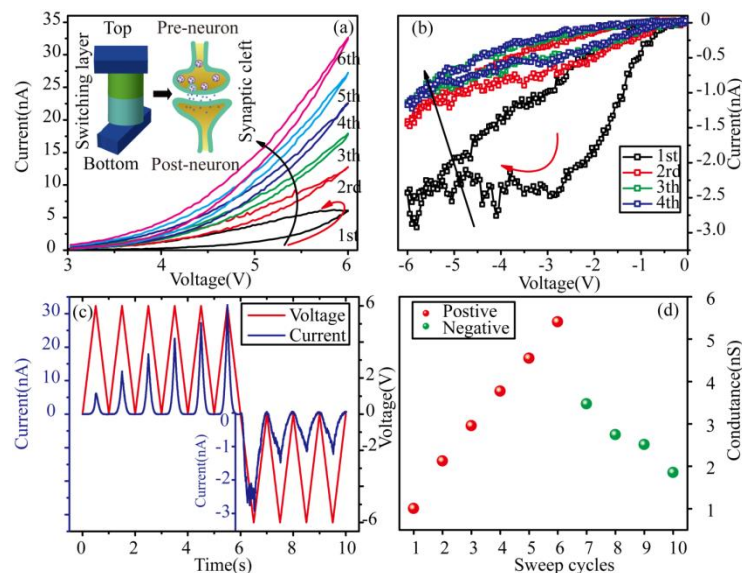
突触学习功能

物理机制

非线性传输



脉冲刺激特性



神经突触非线性传输

研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

神经突触仿生器件

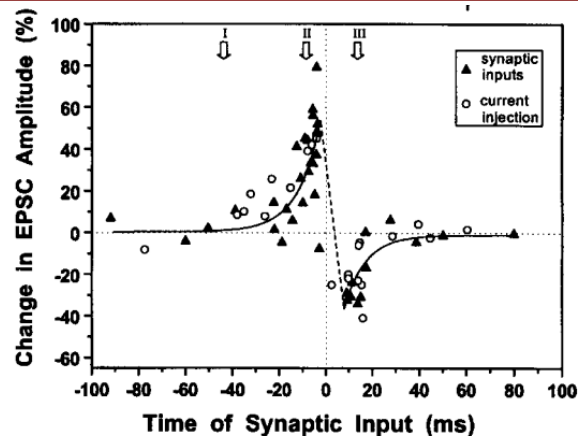
突触学习功能

物理机制

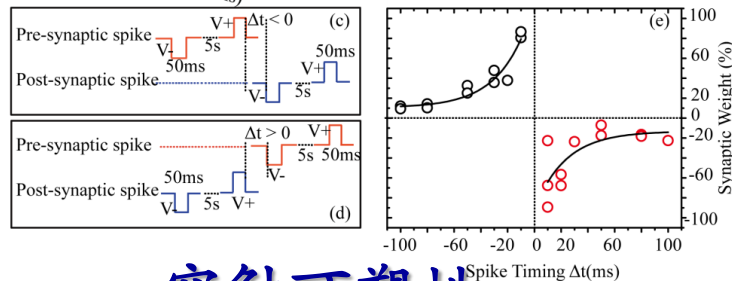
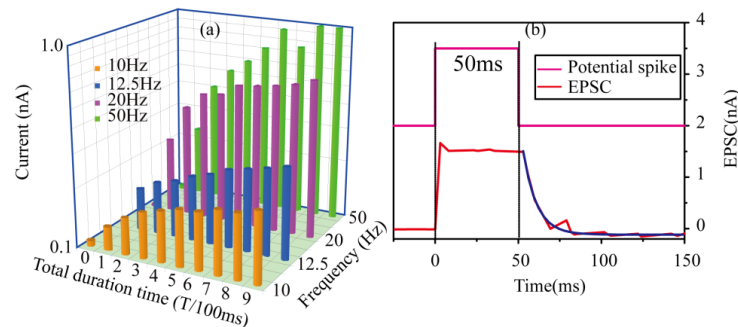
非线性传输

频率特性及STDP功能

生物突触



时间量级及运行规则一致



突触可塑性:

频率特性及STDP功能

研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

神经突触仿生器件

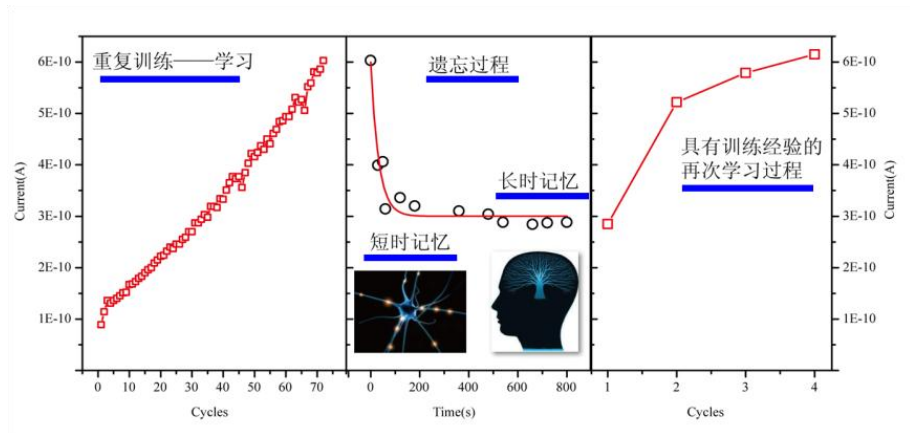
突触学习功能

物理机制

非线性传输

频率特性及
STDP功能

经验式学习行为



长短期记忆
及经验式学习行为

研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

神经突触仿生器件

突触学习功能

物理机制

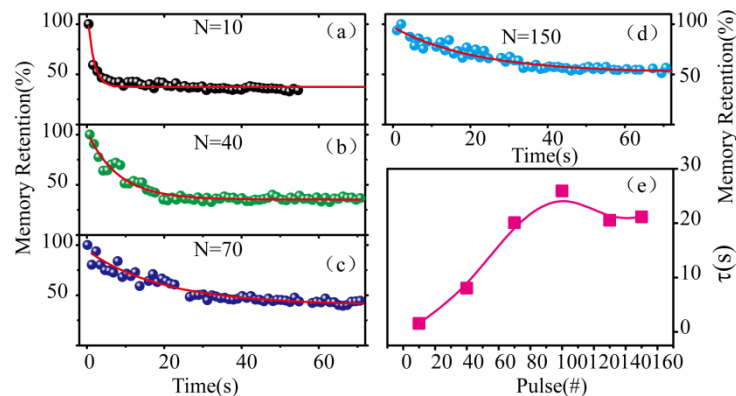
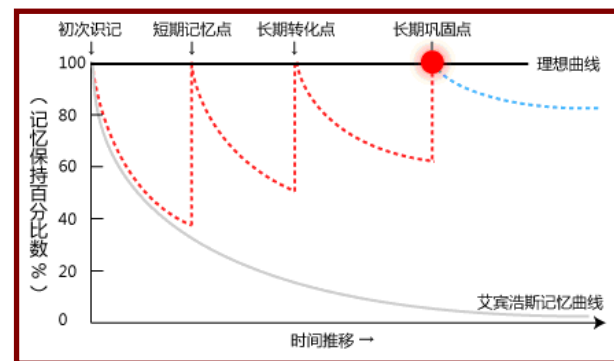
非线性传输

频率特性及STDP功能

经验式学习行为

长短期记忆及其转变

艾宾浩斯记忆规律



重复训练:

短时记忆向长时记忆的转化

研究工作—ZnO基神经突触仿生器件

神经突触仿生器件

突触学习功能

非线性传输

频率特性及
STDP功能

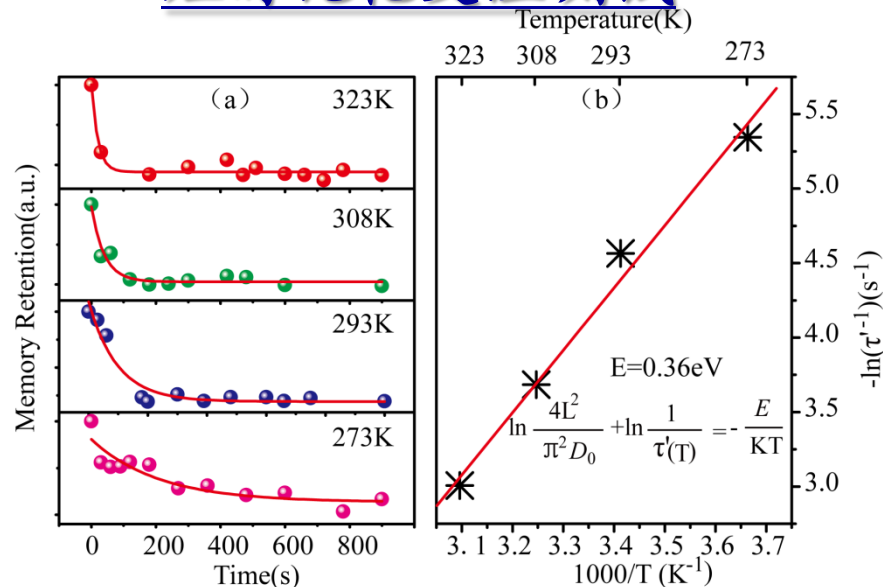
经验式学习行为

物理机制

长短时记忆
及其转变

氧离子迁移/扩散

短时记忆变温测试

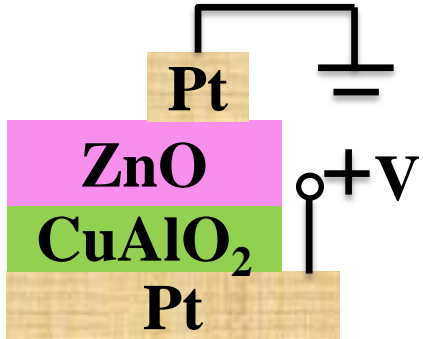


激活能: $E=0.36eV$ 扩散系数:
 $D=2.12 \times 10^{-14} cm^2s^{-1}$

氧激活能: $E=0.4eV$ 氧扩散系数:
 $D=5 \times 10^{-14} cm^2s^{-1}$

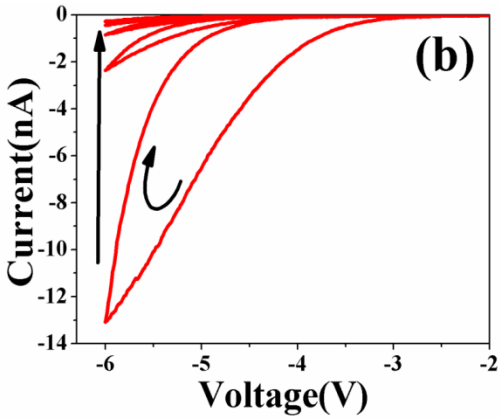
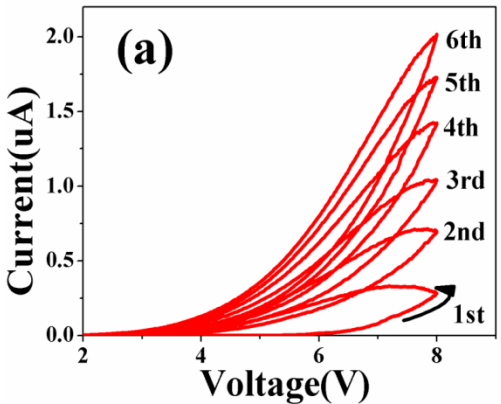
验证氧离子迁移/扩散机制

研究工作—p-n结器件的基本忆阻特性

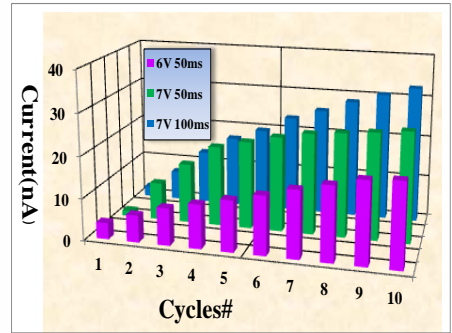
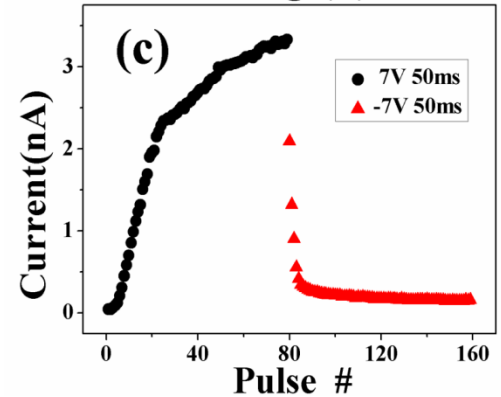


制备器件

- 材料选择：非晶材料
- 电极选择：惰性电极、减小势垒

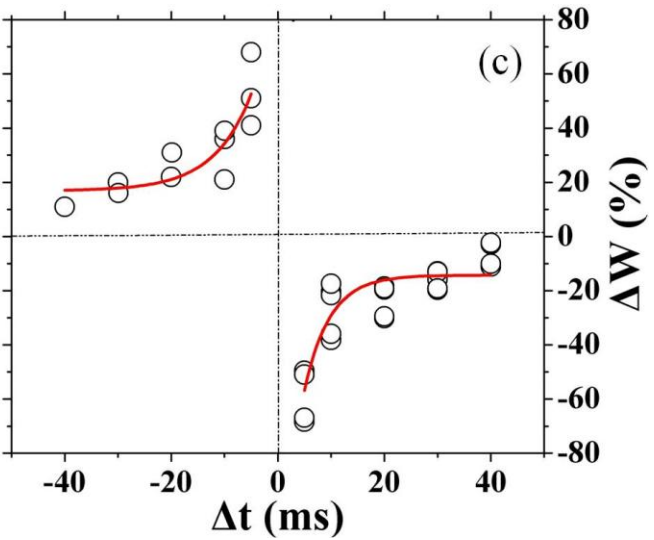
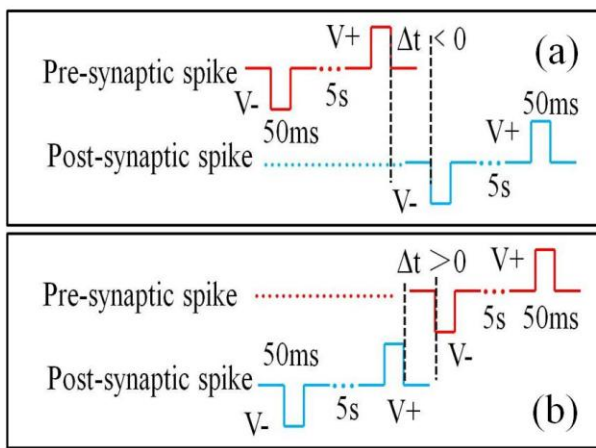


非线性传输特性的实现



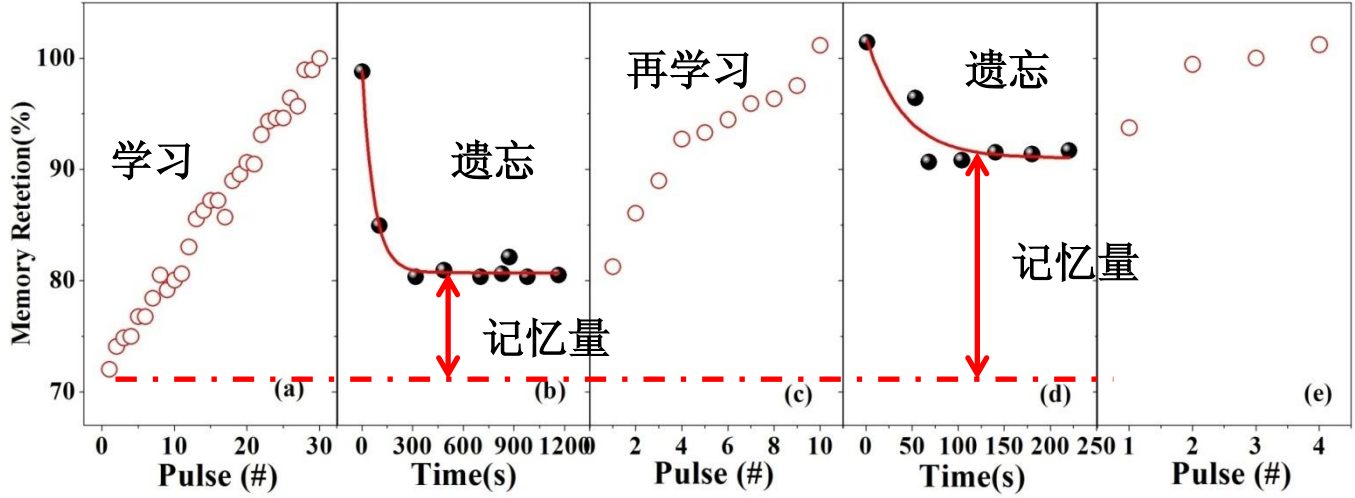
器件脉冲测试

研究工作—p-n结器件的基本忆阻特性

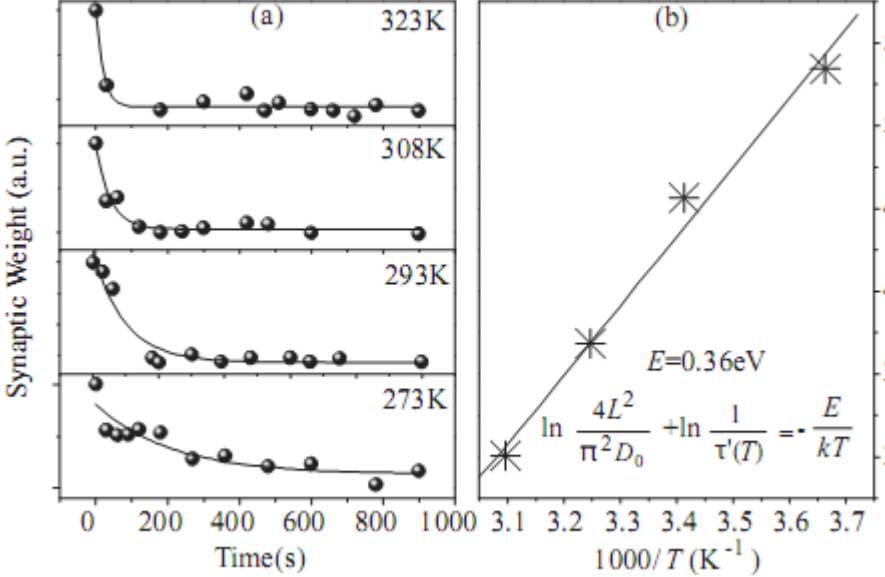


指数的数据拟合体现了生物突触STDP特性

忆阻器可以很好的符合生物的学习、遗忘的规律



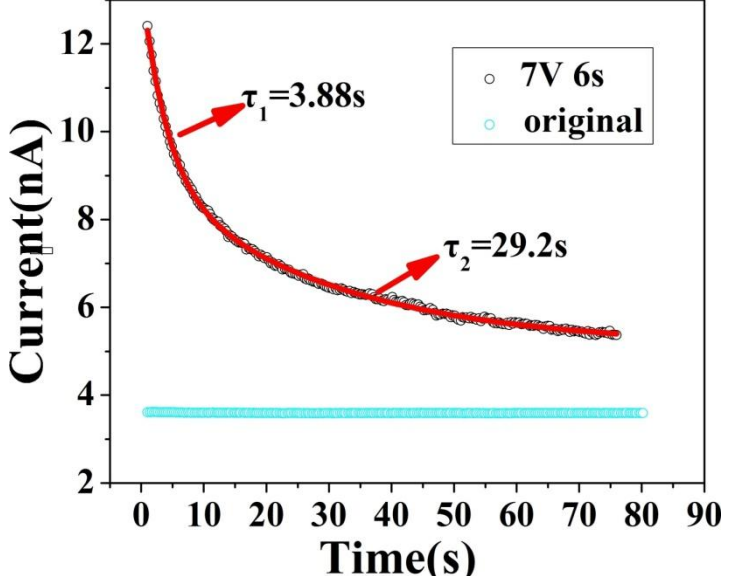
研究工作—p-n结器件的基本忆阻机制研究



IGZO双层忆阻器

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{(-t/\tau)}$$

20-40s的弛豫时间可能由于浓度差引起的氧离子回扩散。



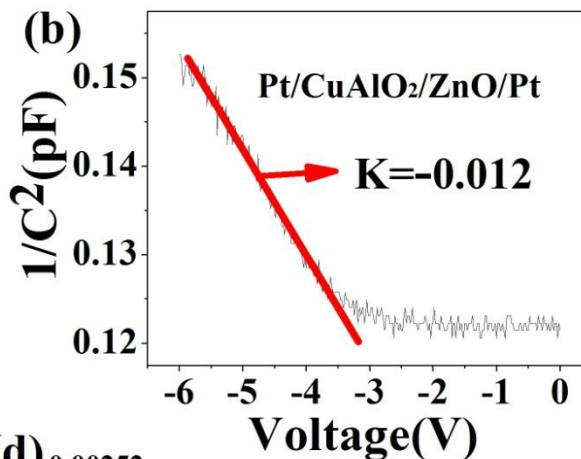
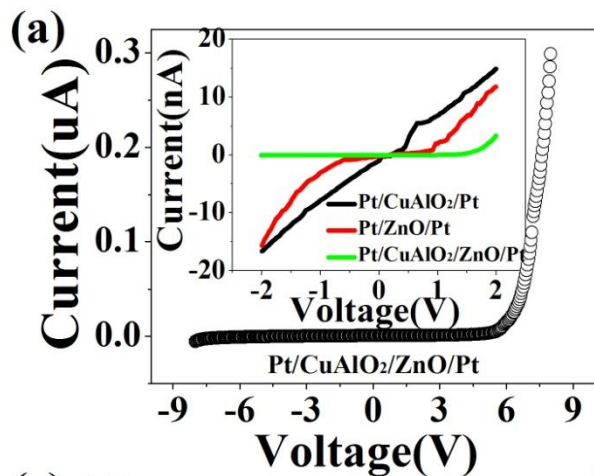
p-n结忆阻器

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)}$$

慢的弛豫过程可能来源于氧的浓度差
快的弛豫过程可能来源于内建电场

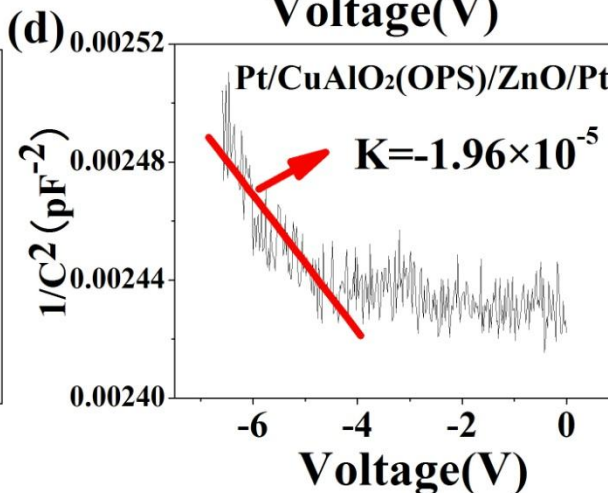
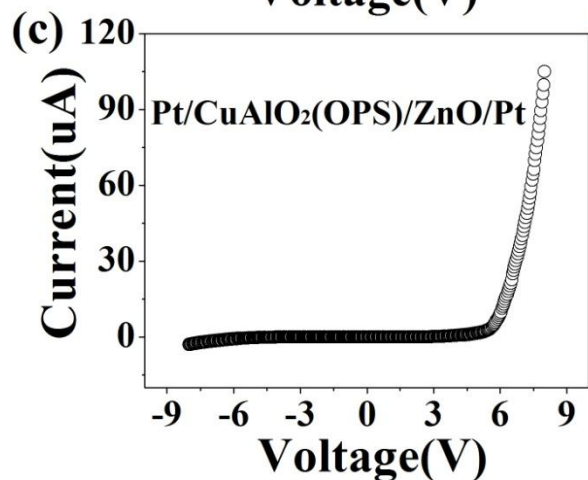
p-n结忆阻器会有不同的机制

忆阻机制研究



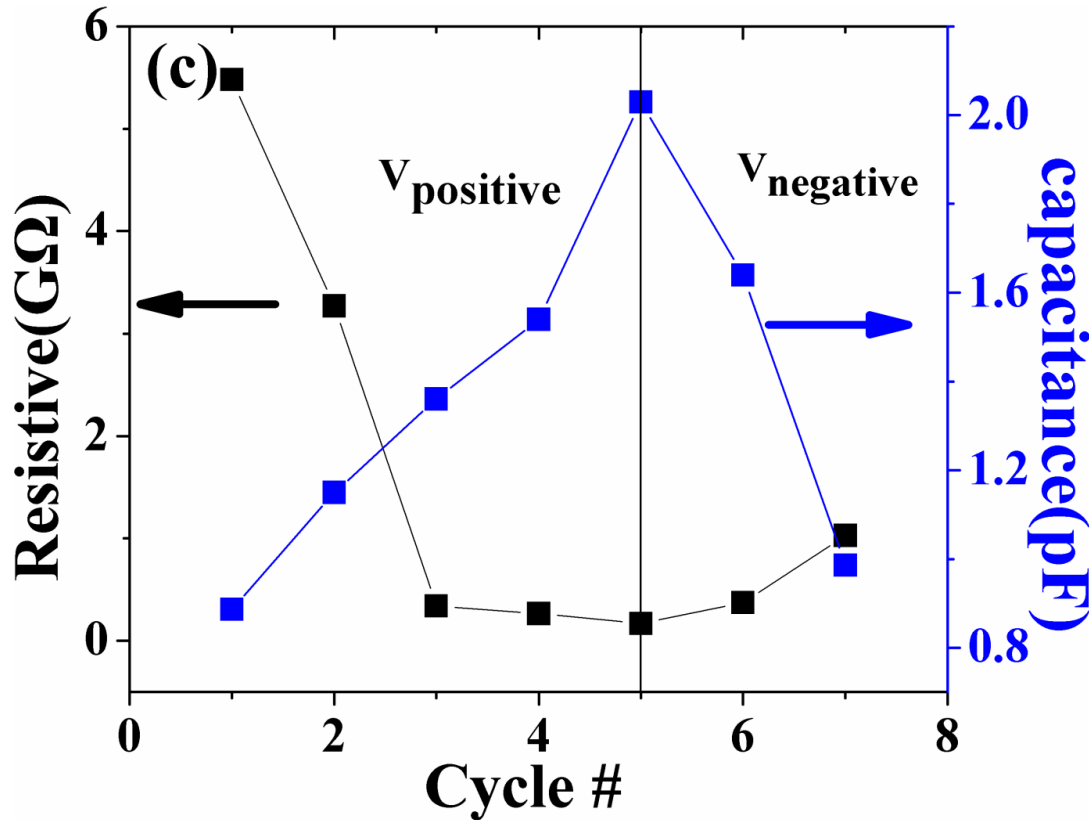
$$\frac{dC^{-2}}{d\phi} = -\frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r N_D A^2}$$

势垒层主要在p-CuAlO₂一侧



势垒宽度同时引起电阻、势垒电容变化

忆阻机制研究



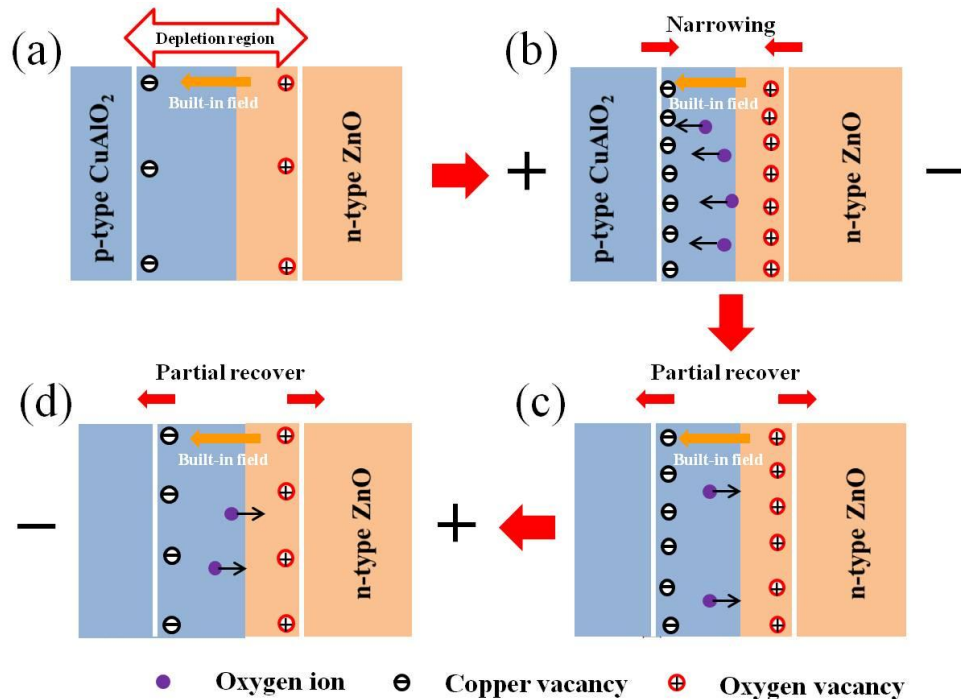
p-n结势垒电容

$$C_T = A \epsilon_r \epsilon_0 / X_D$$

因此：正偏压下，势垒区变窄，电阻减小，
反偏压下，势垒区变宽，电阻增加。

忆阻机制研究

p-n结忆阻器模型



$$X_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 (N_A + N_D)(V_D - V)}{qN_A N_D}}$$

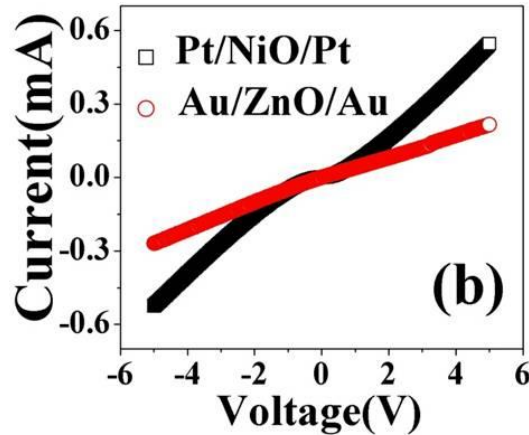
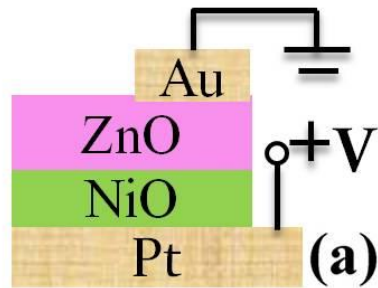
器件电阻集中在p-n结处，因此电场主要加在p-n结势垒区，导致电场实际上在调节势垒宽度。

正向偏压，CuAlO₂一侧Cu空位N_A增加，ZnO一侧氧空位N_D增加，使势垒区宽度X_D减小。器件电阻R减小。

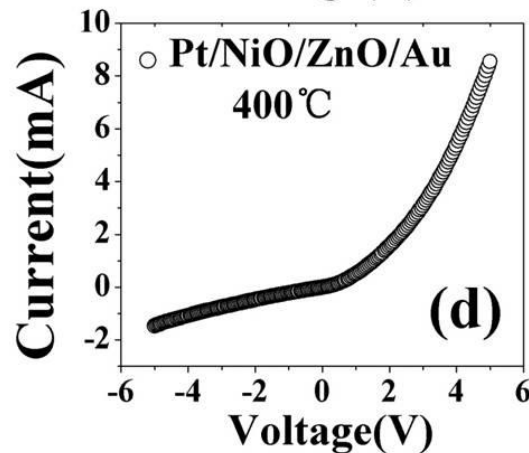
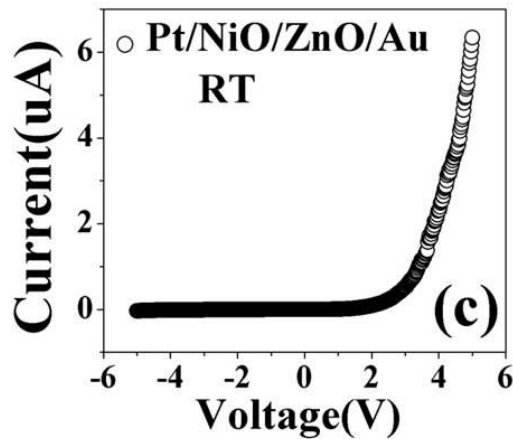
反向偏压，CuAlO₂一侧Cu空位N_A减小，ZnO一侧氧空位N_D减小，使势垒区宽度X_D增加。器件电阻R增加。

p-NiO/n-ZnO异质结构 对忆阻原因进行研究

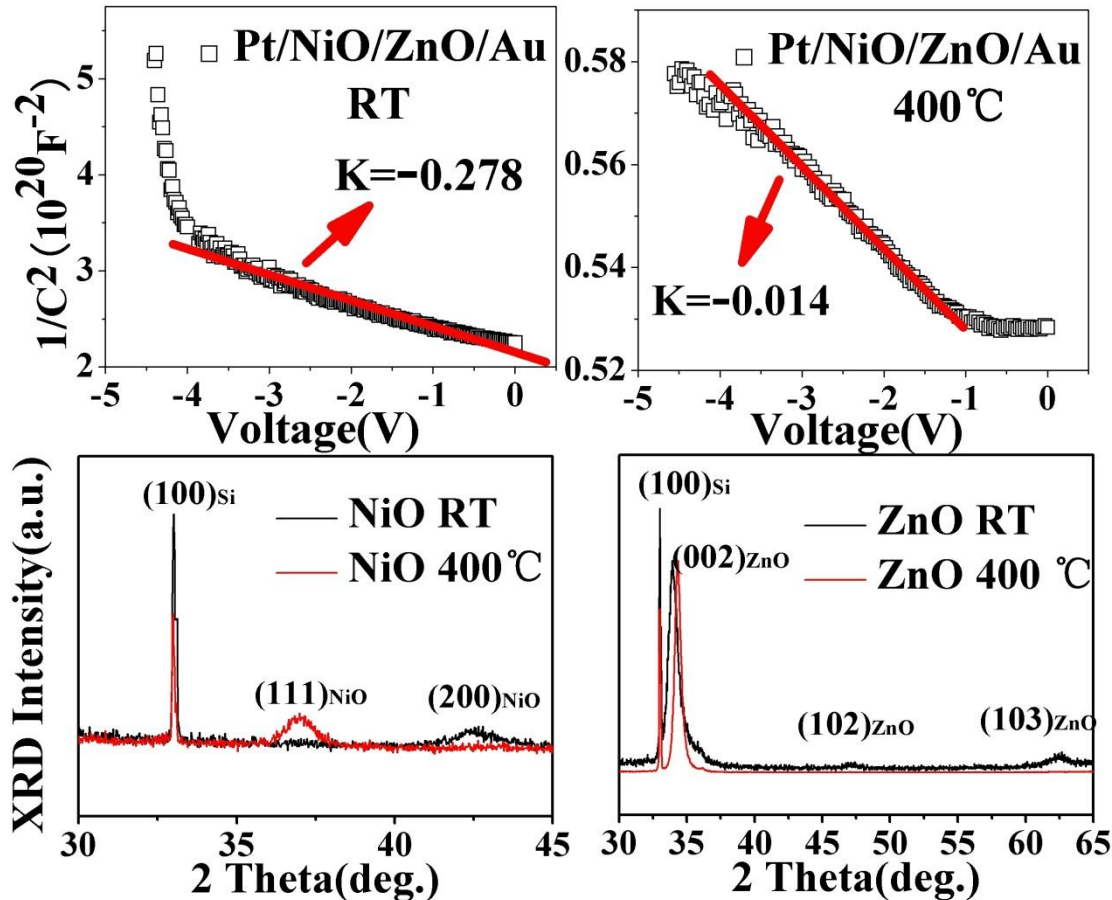
忆阻机制研究



400度生长的p-n结器件容易开启，而室温ZnO/NiO结构在-5V到5V的范围内并没有被开启，我们认为这只是对势垒宽度的调节所导致的电流增加。



忆阻机制研究

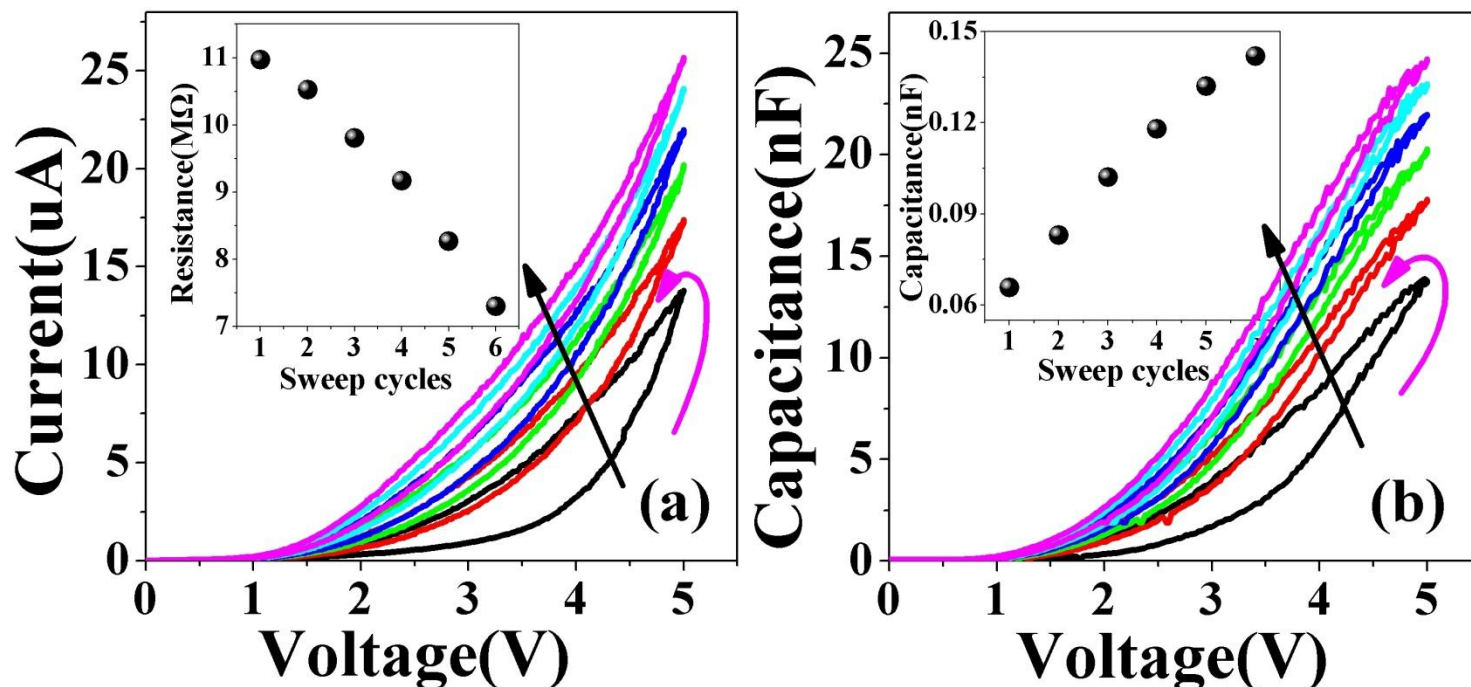


$$\frac{dC^{-2}}{d\phi} = -\frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r N_D A^2}$$

原因：由于室温生长时，结晶性相对差，又没有外延关系，氧离子在薄膜生长的过程中由富氧NiO一侧向缺氧ZnO一侧扩散，导致两边杂质浓度降低。

400度生长的六角相ZnO的(002)峰与400度生长的立方相NiO的(111)峰有外延关系。

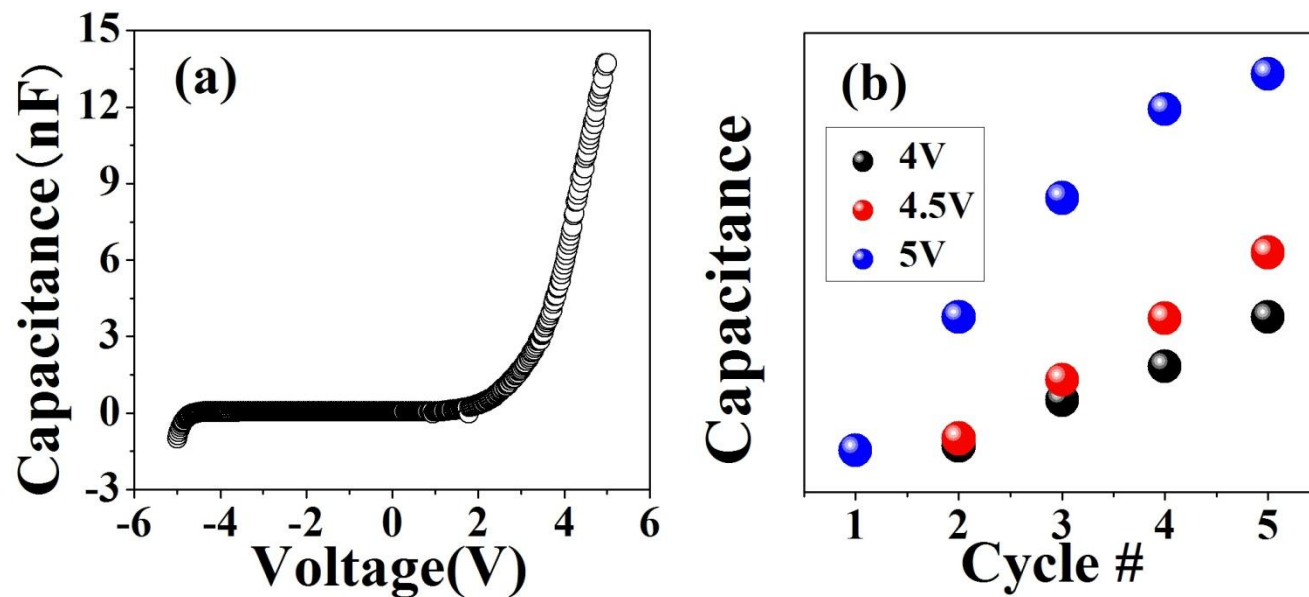
忆阻机制研究



室温生长的p-n结器件展示了忆阻行为，同时实现了对电容的记忆，而400度下的器件无忆阻行为。

使用非晶材料，或者降低的结的质量，有利于氧离子在势垒区迁移，更加利于实现忆阻行为。

忆阻机制研究



为研究设计忆容器提供一种思路

总结

（一）基于ZnO纳米线的紫外LED/LD器件

材料——纳米线异质结构（ZnO/MgZnO、MgZnO/MgO径向/轴向异质结）

器件——PIN、MIS异质结（p-GaN/i-ZnO/n-ZnO:Al、Au/MgO(SiO₂)/ZnO等）

性能改善——稳定性、效率（纳米结构&LSP的引入、外延包覆）

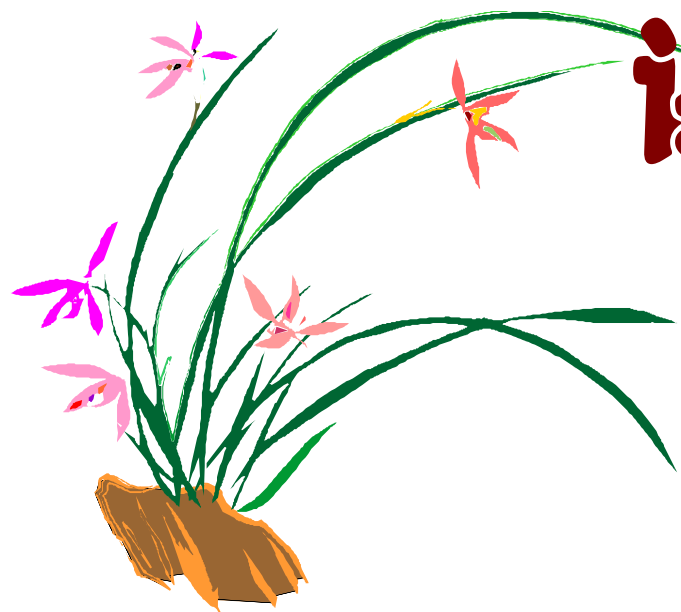
（二）基于ZnO纳米薄膜的忆阻器件

材料改性——掺杂、合金化、复合体系…

结构改进——纳米结构增强电场、多层结构…（目标：转变位置的可控性）

原理探索——离子迁移扩散、原子开关、pn结空间电荷区宽度调制、界面势垒…

感谢国家863、973计划，国家基金委重点基金等项目的大力支持！感谢研究组老师、研究生的努力工作！



谢谢各位！