

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-298689

(P2009-298689A)

(43) 公開日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
CO1G	9/02	(2006.01)	CO1G	9/02	A	4G047		
HO1L	33/00	(2006.01)	HO1L	33/00	182	5F041		
B82B	1/00	(2006.01)	B82B	1/00				
B82B	3/00	(2006.01)	B82B	3/00				

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2009-140430 (P2009-140430)
 (22) 出願日 平成21年6月11日 (2009.6.11)
 (31) 優先権主張番号 0853910
 (32) 優先日 平成20年6月12日 (2008.6.12)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 590000514
 コミツサリア タ レネルジー アトミー
 ク
 フランス・75015・パリ・パティマン
 ・”ル・ポナン・デー”・リュ・ルブラン
 ・25
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

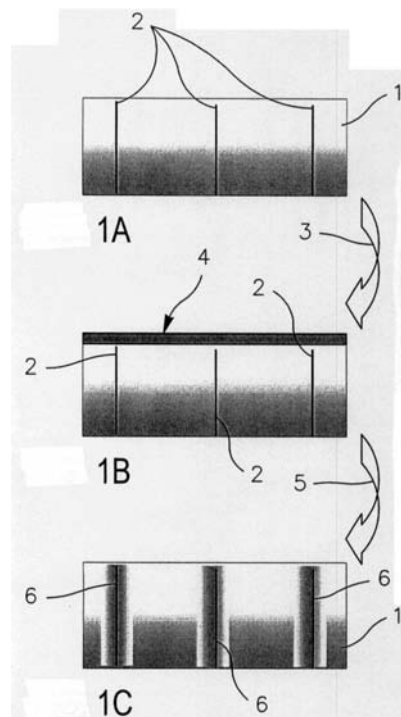
(54) 【発明の名称】 ZnO試料の非放射再結合中心を不動態化する方法及びそれによって用意された不動態のZnO試料

(57) 【要約】

【課題】表面状態、転位及び他の非放射性再結合中心などのZnOの非放射再結合中心が不動態化されることを可能にし、結果的にあらゆるZnO試料の放射効率及び効率が增加されることを可能にする方法を提供する。

【解決手段】ZnO試料の非放射再結合中心を不動態化する方法であって、前記ZnO試料の少なくとも一表面にマグネシウムが堆積され、マグネシウムが堆積された前記試料の焼き鈍しが酸化雰囲気で行われる方法である。また、このように得られたZnO試料である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ZnO 試料の非放射再結合中心を不動態化する方法であって、前記 ZnO 試料の少なくとも一表面にマグネシウムが堆積され、マグネシウムが堆積された前記試料の焼き鈍しが酸化雰囲気で行われる方法。

【請求項 2】

前記 ZnO 試料が、中実基板、少なくとも 1 つのナノワイヤ、または、“2D”層の形態である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記非放射再結合中心が、転位、及び/又は、表面状態または欠陥、若しくは、あらゆる他の結晶欠陥である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記試料が“2D”層の形態であり、前記非放射再結合中心が転位である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記試料がナノワイヤの形態であり、前記非放射再結合中心が表面状態または欠陥である、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

焼き鈍しが、空気、酸素、または、酸素が豊富な空気の雰囲気で行われる、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

焼き鈍しが、400 から 1300、好ましくは 500 から 1300、より好ましくは 500 から 1200、さらに好ましくは 600 から 1200 の温度で、5 分から一日、好ましくは 30 分から 1 日、より好ましくは 30 分から 10 時間、さらに好ましくは 1 時間から 10 時間の期間にわたって行われる、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

マグネシウムが、前記 ZnO 試料の重量の 0.01 から 20 重量%、好ましくは 0.04 から 10 重量%、より好ましくは 0.5 から 4 重量%、さらに好ましくは 0.5 から 3 重量%、さらに好ましくは 1 から 3 重量%の MgO として表される量で堆積される、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

マグネシウムが、0.5 nm から 100 μm、好ましくは 0.5 nm から 10 μm、例えば 2 nm または実際には 2 μm の厚さを有する薄層の形態で堆積される、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 10】

非放射再結合中心が ZnMgO または MgO によって不動態化される ZnO 試料。

【請求項 11】

前記試料が、ZnO / ZnMgO または MgO のシェルの構造のコアを有するナノワイヤの形態である、請求項 10 に記載の ZnO 試料。

40

【請求項 12】

ZnO の 0.01 から 20 重量%、好ましくは 0.04 から 10 重量%、より好ましくは 0.5 から 4 重量%、さらに好ましくは 0.5 から 3 重量%、さらに好ましくは 1 から 3 重量%の MgO として表されるマグネシウム含有量と、10 から 100%、好ましくは 80 から 100% の放射発光効率と、を有する、請求項 10 または 11 に記載の ZnO 試料。

【請求項 13】

ナノワイヤの形態であり、1 から 250 cm² / V · s、好ましくは 150 から 250 cm² / V · s のキャリア移動度を有する、請求項 12 に記載の試料。

【請求項 14】

50

請求項 10 から 13 の何れか一項に記載の ZnO 試料を含む発光ダイオードまたはレーザーなどの光電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ZnO 試料の非放射再結合中心を不動態化する方法に関する。

【0002】

特に、本発明は、特に“2D”エピタキシャル層または中実の ZnO 基板内の転位、または、特に ZnO ナノワイヤ内の表面状態または欠陥を不動態化する方法に関する。

【0003】

本発明は、このように用意された不動態化された ZnO 試料にも関する。

【0004】

本発明の技術分野は、どのような形態にもおける、すなわち、特にオプトエレクトロニクスにおける用途の基板、ナノワイヤ、薄層、ナノ構造体など、及び、発光ダイオード(LED)、スクリーン、ランプ、レーザー、ポラリトンレーザーなどの、ZnO に基づくあらゆる光を出す発光装置における ZnO の用意の分野として定義されてもよい。

【背景技術】

【0005】

UV 内に放射体を生成するように ZnO 内の励起子の力の完全な利点を得るために、特に LED 及びレーザーなどにおいて、低密度の非放射再結合中心が得られなければならない。

【0006】

これらの非放射再結合中心が特に転位及び表面状態である。

【0007】

転位は、半導体内で非常に効果的である非放射再結合中心であり、それらの密度は、特に薄い ZnO 層の場合に、放射効率 (radiative yield) における制限因子である。

【0008】

表面状態は、特にナノワイヤの場合には、非放射再結合中心として作用してもよい。

【0009】

現在のところ、サファイア上に ZnO を成長することによって得られる薄層は、高密度の転位を有する。

【0010】

従って、文献 [1] は、MgO 緩衝層を有する、分子線エピタキシャル成長によるサファイア上における ZnO 膜の成長を記載する。これらの ZnO 膜の転位 (貫通転位) の平均密度は、 $4 \times 10^9 / \text{cm}^2$ である。

【0011】

熱水成長によって得られる中実基板の場合、転位の密度は、文献 [2] に示されるように $10^6 - 10^7 / \text{cm}^2$ のオーダーである。

【0012】

文献 [3] は、ZnO 基板上に分子線エピタキシャル成長によって得られる $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金が、特に高温において ZnO 層より高い放射発光効率 (radiative luminescence yield) を有することを示す。これらの合金のフォトルミネッセンスのオシレーター力に加えて発光帯の幅は、マグネシウム含有量 x が増加するに伴ってかなり増加する。これは、確実にマグネシウムにおける合金の組成の変動による: MgO は、ZnO より大きな禁制帯エネルギー (バンドギャップ) を有し、励起子は、Mg 濃度がより低い領域で、励起子が局在化されることが分かる。これは、文献 [4] に記載される、InGa_N合金に存在するものと同様の現象であり、合金の組成の変動が、欠陥から遠くにインジウムが豊富な領域の励起子の局在化を可能にする。

【0013】

文献 [3] において実行され、ZnMgO 合金が成長によって直接用意された試料に関

10

20

30

40

50

連する光学的研究は、少なくとも15%のマグネシウムが、ZnOと比較して放射発光効率を大幅に増加するために含まれるべきであることを示す。さらに、ZnO上のZnMgO合金の成長は、極端に制御するのが困難である。

【0014】

以前に行われたものを考慮して、このZnO試料が、例えば、熱水法、“2D”エピタキシャル層またはナノワイヤによって用意される中実基板の形態であろうとなかろうと、表面状態、転位及び他の非放射性再結合中心などのZnOの非放射再結合中心が不動態化されることを可能にし、結果的にあらゆるZnO試料の放射効率及び効率が增加されることを可能にする方法に対する要求がある。

【0015】

このような方法に対して、単純化し、信頼性あるものとし、制御を容易にする要求もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【非特許文献1】B. Pecz, A. El-Shaer, A. Bakin, A. C. Mofor, A. Waag and J. Stoemenos, J. Appl. Phys. 100 103506 (2006)

【非特許文献2】C. Neumann, Ph. D. Thesis, Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen, Germany, 2006

【非特許文献3】H. Shibata, H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki, and M. Sakai, Appl. Phys. Lett. 90 124104 (2007)

【非特許文献4】D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schon, M. Heuken and A. Rizzi, Phys. Status Solidi a 177, 145 (2000)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、特にこれらの要求に適合する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

この目的及び他の目的は、本発明に従って、ZnO試料(サンプル)の非放射再結合中心を不動態化する方法であって、前記ZnO試料の少なくとも一表面にマグネシウムが堆積され、マグネシウムが堆積された前記試料の焼き鈍しが酸化雰囲気で行われる(実行される)方法によって達成される。

【0019】

本発明による方法は、それを得ることを可能にするどのような形態、大きさ及び方法のあらゆる試料に適合する。

【0020】

従って、ZnO試料は、例えば、熱水法によって用意される中実基板、少なくとも1つのナノワイヤ、または、“2D”層、例えば“2D”エピタキシャル層の形態でありえる。

【0021】

非放射再結合中心は、転位、及び/又は、表面状態または欠陥、またはあらゆる他の結晶欠陥でありえる。

【0022】

一般的に、試料が“2D”層の形態である場合、非放射再結合中心は転位である。

10

20

30

40

50

【0023】

一般的に、試料がナノワイヤの形態である場合、非放射再結合中心は表面状態または欠陥である。

【0024】

有利には、焼き鈍しは、空気、酸素、または、酸素が豊富な空気の雰囲気で行われる。

【0025】

酸素が豊富な空気とは、酸素が空気中の通常の濃度より多い濃度で存在することを意味すると理解される。

【0026】

有利には、焼き鈍しは、400から1300、好ましくは500から1300、より好ましくは500から1200、さらに好ましくは600から1200の温度で、5分から一日、好ましくは30分から1日、より好ましくは30分から10時間、さらに好ましくは1時間から10時間の期間にわたって行われる。

10

【0027】

マグネシウムは、前記ZnO試料の重量の0.01から20重量%、好ましくは0.04から10重量%、より好ましくは0.5から4重量%、さらに好ましくは0.5から3重量%、さらに好ましくは1から3重量%、例えば10重量%のMgOとして表される量で堆積される。

【0028】

マグネシウムは、2Dエピタキシャル層または基板上に0.5nmから100 μ m、好ましくは0.5nmから10 μ m、例えば2nm、または実際には2 μ mの厚さを有する薄層の形態で堆積される。

20

【0029】

上記で引用された従来技術の文献は、ZnO試料の転位、表面状態または欠陥、及び、他の非放射再結合中心を不動態化することを記載も提案もしていない。

【0030】

本発明による方法が、ZnOの成長または合成に続いて、マグネシウム堆積物から生成される、MgOの形態のマグネシウムを既に用意されたZnO試料内に含むことからなると言われる。

【0031】

マグネシウムは、ZnOの用意とは完全に異なる方法で提供され、事後的に提供される。

30

【0032】

この包含は、本発明の方法に従って、特にZnOナノワイヤの場合には表面状態または欠陥、及び、他の非放射再結合中心を不動態化するように、単にマグネシウムを堆積し、続いて転位の中心にマグネシウムを拡散するために焼き鈍しすることによって行われる。

【0033】

本発明による方法は、単純で、信頼性があり、実施するのが容易であり、限定的な数の段階、すなわち、その用意、すなわちZnOの成長の後にZnO試料上にマグネシウムを堆積する非常に単純な段階と、次いで、同様に実施を容易にする焼き鈍しする段階と、を含む。

40

【0034】

本発明による方法は、その段階の各々においてだけでなく、ZnOを用意する前述の段階中にも制御することが容易である。本発明による方法は、ZnMgO合金の成長、または、ZnMgO上のZnOの成長またはZnO上のZnMgOの成長などの、確認または制御することを困難にする処理を必要としない。

【0035】

本発明による方法は、複雑でコストのかかる装置を必要としない。特に、それは、分子線エピタキシャル構造内にマグネシウムセルを移動することを必要とさせない。

【0036】

50

本発明による方法は、従来技術より非常に低いマグネシウム濃度を有する不動態化されないZnOと比較して放射発光効率の大幅な増加を達成することを可能にする。従って、文献[3]のZnOと比較して放射発光効率を大幅に増加させるために少なくとも15%のマグネシウムを含むことを必要とするが、本発明によれば、0.01重量%ほど低いマグネシウム濃度(MgOとして表される)は、発光効率を大幅に、すなわち大気雰囲気ですべて20倍まで増加させることができる。

【0037】

また、本発明による方法は、MgOの側方成長を実行することなくZnOナノワイヤの表面にMgO層を得ることを可能にする。

【0038】

蒸発タイプの単純な方法によるマグネシウムは、選択的に非放射再結合中心に含まれ、これは、ZnMgOの成長による、不均質のマグネシウム組成物に対応する“合金変動”が得られる場合ではない。実際は、ZnMgOが成長によって直接用意される場合、マグネシウムが豊富な領域は、非放射再結合中心の領域にはない。

【0039】

それらが何であろうとも、効果的な方法で低下した量のマグネシウムを用いてZnOの非放射再結合中心を不動態化する本発明による方法は、ZnOに基づくあらゆる試料の放射効率を増加することを可能にする。これは、ZnOがUV中に放射用の例外的な特性(大きなギャップ、60meVの高い励起子の力(エキシトンフォース)など)を有する材料であるという事実を考慮して価値がある。

【0040】

さらに、ナノワイヤの場合、本発明による方法が、ZnMgOの側方形成を考慮してキャリア移動度をかなり増加することを可能にしてもよいことが分かる。

【0041】

本発明による方法は、従来技術で得られない、例えばナノワイヤの形態の不動態化されたZnOを用意することを可能にし、何れの方法によっても、以前に述べられていない特徴及び特性自体を本質的に示す。

【0042】

従って、本発明は、さらに非放射再結合中心がZnMgOまたはMgOによって不動態化されたZnO試料に関する。

【0043】

“不動態化(passivated)”とは、本発明の意味において、非放射再結合中心がZnMgOまたはMgOによって囲われて接触するという意味するものと一般的に理解される。

【0044】

特に、既に述べられたように、本発明によって用意されたZnOは、これまでに達成されていない放射効率、効率を本質的に示す。従って、本発明によって不動態化されたZnO試料は、0.01から20重量%、好ましくは0.04から10重量%、より好ましくは0.5から4%、さらに好ましくは0.5から3%、さらに好ましくは1から3重量%のMgOとして表されるマグネシウム含有量において、好ましくは10から100%、好ましくは80から100%の放射効率を有することができる。

【0045】

ZnOがナノワイヤの形態である場合、それは、この高くて増加した放射効率、効率とは別に、本発明に従う方法によって用意されていないナノワイヤの形態のZnOと比較して向上したキャリア移動度を示す。

【0046】

この向上したキャリア移動度は、放射効率の増加に加えて、ナノワイヤに基づく電子部品の用意の値である特性である。

【0047】

上述のマグネシウム濃度において、本発明に従う方法によって用意されたZnO試料は

10

20

30

40

50

、一般的に 1 から $250 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、好ましくは 150 から $250 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ のキャリア移動度を有することができる。

【0048】

さらに、本発明は、前記不動態化された ZnO 試料を含む発光ダイオードまたはレーザーなどの光電子デバイスに関する。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】本発明に従う方法によってマグネシウムを堆積し、次いで焼き鈍しすることによる“2D”層または中実の ZnO 基板の転位の不動態化を示す。

【図2】本発明に従う方法によってマグネシウムを堆積し、次いで焼き鈍しすることによる ZnO ナノワイヤの不動態化を示す。

【図3】本発明の方法に従って MgO によって不動態化された“2D”層の転位を示す垂直断面の概略図である。

【図4A】本発明の方法に従って MgO によって不動態化されたナノワイヤの表面状態を示す。

【図4B】本発明の方法に従って MgO によって不動態化されたナノワイヤの表面状態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0050】

本発明は、添付の図面を参照して、例示的であり非限定的な方式で与えられる以下の詳細な説明を読むことによって理解されるだろう。

【0051】

“2D”層または中実基板の転位の不動態化が行われる場合における本発明による方法が図1A、図1B、図1Cに示される。

【0052】

図1Aにおいて、 ZnO 試料は、一般的に 2 nm から 1 mm の厚さを有する薄い“2D”層または例えば 0.5 mm の厚さを有する中実基板の形態である垂直断面(1)で示される。

【0053】

この“2D”層は、一般的に Al_2O_3 または GaN から作られる基板(図示されない)におけるエピタキシャル成長法によって一般的に用意される。

【0054】

この中実基板は、一般的に水熱成長法によって用意される。

【0055】

この基板または層は、転位(2)を有する。

【0056】

これらの転位の密度は、 10^3 から $10^{10} / \text{cm}^2$ であり得る。

【0057】

本発明による方法によれば、マグネシウムは、 ZnO 試料の少なくとも一表面に堆積される(矢印3)。

【0058】

マグネシウム堆積物(4)は、様々な形態を取り得る。

【0059】

この堆積物は、図1Bに示されるように、好ましくは“2D”層(1)または中実基板の上部表面に堆積されるマグネシウム層(4)の形態を特に取り得る。

【0060】

マグネシウムは、あらゆる適切な技術、例えば陰極スパッタリングによって堆積され得、エピタキシャル構造のフレームであり得る。

【0061】

マグネシウム堆積物は、有利には製造の最終段階、すなわち ZnO の成長(その形態が

10

20

30

40

50

、中実基板、“2D”層または実際にはナノワイヤの何れでも)、及びその後直ぐに用意される。言い換えると、ZnOの成長に、有利にはマグネシウム層の成長によって生成されるマグネシウム堆積物が続くことができる。

【0062】

マグネシウムが転位に沿って優先的に拡散するという事実を考慮すると、少量のマグネシウムが、例えば 10^8 から $10^{10}/\text{cm}^2$ の高い転位密度を有する“2D”層または基板の転位を不動態化するために必要である。

【0063】

一般的に、発明者によって得られる実験的な結果によって示されるように、2nmの厚さのマグネシウム(MgOの等価として表される)は、500nmの厚さの“2D”層の転位を不動態化するために通常十分である。

10

【0064】

しかしながら、典型的には、処理されるZnOの量の0.04から20%、好ましくは1から4%のMgOの等価の多量のマグネシウムの堆積が望ましいかもしれない。Mgの堆積は、ZnMgOの成長よりも非常に速い急速な方法である。

【0065】

本発明による方法の後続の段階(矢印5)は、マグネシウムが堆積されている少なくとも一表面(4)上で試料(1)を焼き鈍しする段階である。

【0066】

本発明によるこの焼き鈍しする段階(5)は、酸化雰囲気、すなわち、空気、酸素、または、酸素が豊富な空気の雰囲気で通常行われる。

20

【0067】

焼き鈍し(5)は、マグネシウムが、欠陥に沿って、例えば転位、“2D”層の場合(図1Aから図1C)では隙間に沿って移動し、酸化されてMgO形態を形成するのに十分な温度と期間にわたって行われ、MgOがこれらの欠陥の周囲で拡散する。

【0068】

焼き鈍しの目的が、マグネシウムを酸化してMgO形態を形成することであるという事実を考慮すると、マグネシウムが特に空気によって予め酸化されてMgOを形成しない限り、真空下での焼き鈍しは、本発明による方法の焼き鈍し段階に対して適切ではない。

【0069】

有利には、特に空気中での焼き鈍しの場合における焼き鈍しは、400から1300、好ましくは500から1300、より好ましくは500から1200、さらに好ましくは600から1200の温度で、MgOがこれらの欠陥の周囲に拡散することを引き起こすために十分な期間にわたって行われる。この期間は、当業者によって容易に決定され、特にZnO試料の性質及び大きさに依存する。それは、5分から1日、好ましくは30分から1日、より好ましくは30分から10時間、さらに好ましくは1時間から10時間までである。

30

【0070】

本発明による方法の焼き鈍し段階の最終段階で、“2D”層、または、転位が不動態化された、すなわち、ZnMgOまたはMgO(6)によって囲われると共に接触するZnO基板が、図1Cに示されるように得られる。

40

【0071】

如何なる特定の理論によって制約されることも望まないが、格子の群II(すなわち、ZnOの場合、Zn)の位置に沿ってII-VI半導体にマグネシウムが容易に拡散することが見られる。

【0072】

従って、“2D”層または中実基板の転位は、マグネシウムの拡散用の好ましい通路を提供し得る。

【0073】

上述されるように、転位が非常に効果的な非放射再結合中心を提供するので、この特性

50

は、非常に価値があり、本発明による方法で有利に使用される。

【0074】

ZnMgOまたはMgOが、焼き鈍しの最終段階で本発明による方法で生成されるような転位に沿って拡散するマグネシウムの酸化によって転位の周辺に形成される場合、ZnMgOまたはMgOがZnOより非常に大きな禁制帯エネルギーを有するという事実を考慮して、これらの転位に沿ってポテンシャル障壁が得られる。

【0075】

このポテンシャル障壁は、励起子が転位上で非放射再結合することを避け、良好な放射効率がこの材料において得られる。

【0076】

図3は、本発明の方法によるMgOまたはMgZnO(6)によって不動態化された“2D”層の転位を示す垂直断面の概略図である。この図において、 E_c は、電子のエネルギーを表し、 E_v は、ホールのエネルギーを表し、BC及びBVは、それぞれ価電子帯及び伝導帯を表す。

【0077】

同一の原理が、非放射再結合中心をして作用するナノワイヤの表面状態または欠陥を不動態化するために適用される。

【0078】

ナノワイヤの状態または欠陥の不動態化が行われる場合における本発明による方法は、図2A、図2B及び図2Cに示される。

【0079】

図2Aにおいて、ZnO試料は、基板(22)上のナノワイヤ(21)の形態である垂直断面に示されている。

【0080】

このナノワイヤ(21)は、通常5nmから20 μ mの直径と、通常50nmから20 μ mの長さを有する円形または六角形の生成ラインを有する筒状の形態である。この基板(22)は、通常Al₂O₃、GaNまたはZnOからなる基板である。

【0081】

ナノワイヤ(21)は、基板上において有機金属のエピタキシャル法または分子線エピタキシャル法によって用意される。

【0082】

ナノワイヤは、例えば形状(トポグラフィ)、粗さ及び組成のために表面欠陥または状態を有する。それは、それ自体界面のためであり、または、表面の不均一性のためである。

【0083】

本発明による方法によれば、ZnO試料の少なくとも一表面にマグネシウムが堆積される(矢印23)。

【0084】

マグネシウム堆積物は、一般的に様々な形態を取り得る。

【0085】

ZnOナノワイヤ(21)の場合、この堆積物は、図2Bに示されるように、ナノワイヤ(21)の少なくとも一表面、好ましくは、ナノワイヤ(21)及び基板の外部表面の全体に堆積されるマグネシウムの層(24)の形態を特に取り得る。

【0086】

マグネシウム堆積物(23)は、あらゆる適切な技術、例えば陰極スパッタリングによって堆積され得、エピタキシャル構造のフレームであり得る。

【0087】

マグネシウム堆積物(23)は、有利には、製造の最終段階、すなわち、ナノワイヤを用意するためのZnOの成長及びその直後で行われる。言い換えると、ナノワイヤを用意するためのZnOの成長に、マグネシウム堆積が続くことができる。

10

20

30

40

50

【0088】

このマグネシウム堆積物(23)は、ナノワイヤの場合、有利には、例えば0.5から100nmの厚さを有する、好ましくは薄いマグネシウム層からなるマグネシウム層(24)の成長によって生成される。

【0089】

高い表面状態、または、例えば 10^8 から $10^{10}/\text{cm}^2$ の表面欠陥密度を有するナノワイヤの表面状態または欠陥を不動態化するために、少量のマグネシウムが必要である。

【0090】

典型的には、2nmの厚さのマグネシウム(MgOの等価として表される)が、MgOの約0.5%に相当する、2 μm の長さで200nmの直径の大きさを有するナノワイヤの表面状態または欠陥を不動態化するために一般的に十分である。

10

【0091】

しかしながら、一般的には大量のマグネシウムの堆積が望ましく、処理されるZnの量の0.1から10%、好ましくは1から2%のMgOの等価の量である。

【0092】

本発明による方法の後続の段階(矢印25)は、マグネシウムが堆積されている少なくとも一表面において試料を焼き鈍しする段階である。

【0093】

焼き鈍し条件は、一般的に“2D”層または中実基板を不動態化するために上記のものと同一である。

20

【0094】

MgOが非放射再結合中心の付近に拡散し、MgOまたはZnMgO(26)のシェルがポテンシャル障壁として作用する表面上に得られるように(図2C)、焼き鈍しは、マグネシウムが酸化されてMgO形態を形成するような温度及び十分な期間にわたって行われる。

【0095】

本発明による方法の焼き鈍し段階の最終段階で、ZnOナノワイヤ(41)は、図4A及び図4Bに示されるように得られ、ポテンシャル障壁として作用するMgO(またはMgZnO)シェル(42)を有する表面に提供される。

30

【0096】

次いで、励起子は、もはやその表面上で非放射的に再結合しないかもしれない。この技術は、ZnO/ZnMgOまたはZnO/MgOのコア/シェル構造を有するナノワイヤを生成する有用な方法である。このように得られる側方制限によって、ナノワイヤの電荷移動度が増加することになる。

【0097】

ZnOナノワイヤの場合、マグネシウムは、表面状態を不動態化するために表面に存在しながら堆積された後、ナノワイヤの内側に移動することに留意すべきである。

【0098】

従って、ナノワイヤの場合、非放射再結合中心が、ZnMgOまたはMgOによって囲われて接触すると言える。

40

【0099】

本発明による方法は、ZnOに基づく発光ダイオード及びZnOに基づくレーザーなどの全ての種類の光電子デバイスで使用されるZnOを不動態化するために使用されてもよい。

【0100】

本発明による方法は、ZnOに接触する全ての層の処理が、ダイオードの放射効率を増加するためにMgOを堆積することによって行われてもよい、ZnOに基づく発光ダイオードに用途を特に見出す。

【0101】

50

本発明による方法によって、発光ダイオードまたはレーザーの放射領域のZnMgO / ZnO / ZnMgO量子井戸の生成を避けることが可能になる。

【0102】

欠陥から遠くに自然に制限が得られる。ZnMgO合金の成長、または、ZnOまたはZnMgOの成長を制御する必要がないので、局在化は、量子井戸におけるものと同様に効果的でありえ、非常に単純な方法によって得られる。

【0103】

本発明は、例示的であり限定的でない方式で与えられる以下の実施例に関して以下に記載されるだろう。

【0104】

マグネシウムが、ZnO基板、または、サファイア基板における分子線エピタキシャル成長によって生成された“2D”層上に蒸着によって堆積され、この試料が、空気中において800 で4時間にわたって焼き鈍しされた。不動態化された“2D”層は、このように得られた。

10

【0105】

マグネシウムが、サファイア基板における有機金属（窒素初級酸化物）の存在中でジエチル亜鉛から）からの成長によって得られるZnOナノワイヤの試料上に蒸着によって堆積され、次いで、試料が、空気中において800 で4時間にわたって焼き鈍しされた。不動態化されたナノワイヤは、このように得られた。

20

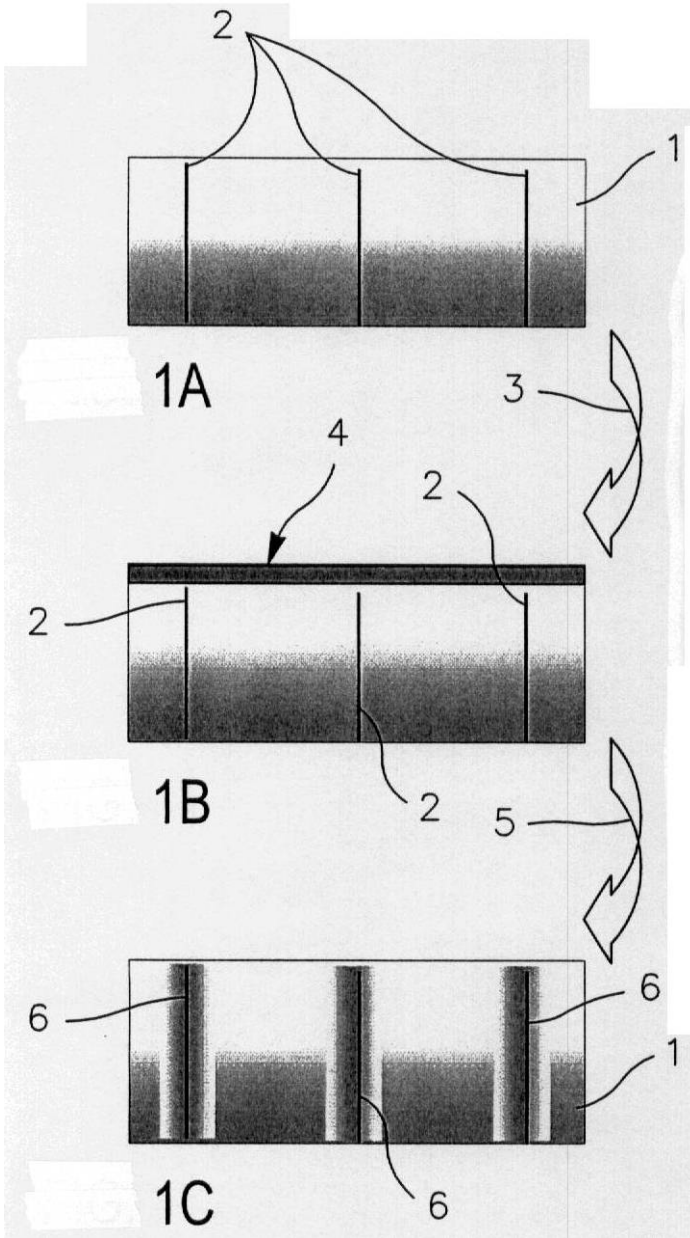
【符号の説明】

【0106】

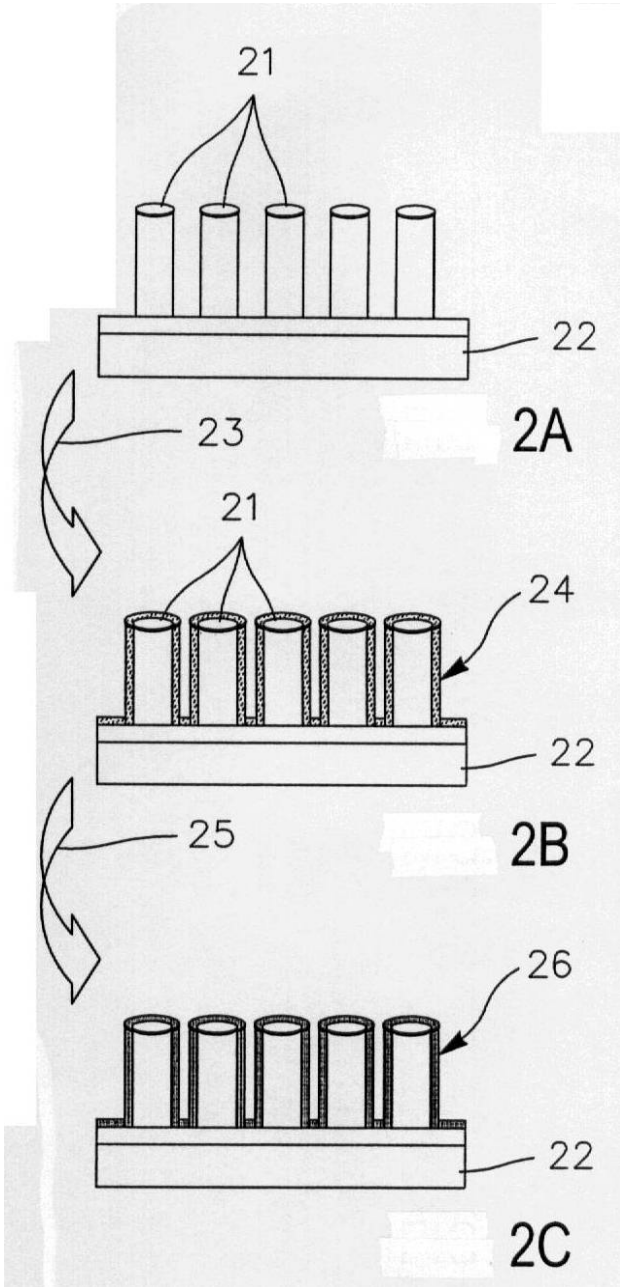
- 1 “2D”層
- 2 転位
- 4 マグネシウム堆積物
- 6 ZnMgOまたはMgO
- 21 ナノワイヤ
- 22 基板
- 24 マグネシウム層
- 41 ZnOナノワイヤ
- 42 シェル

30

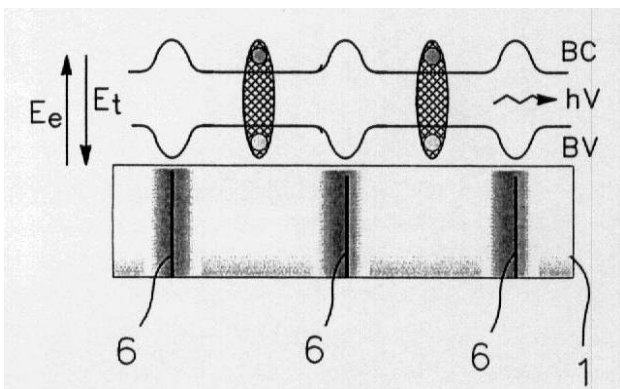
【図 1】



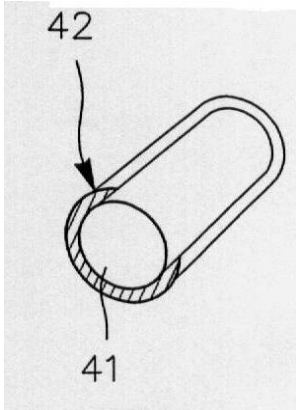
【 図 2 】



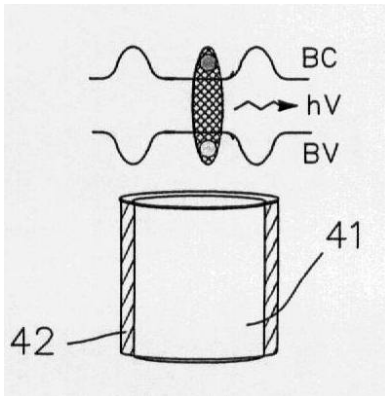
【 図 3 】



【 図 4 A 】



【 図 4 B 】



フロントページの続き

(72)発明者 イヴァン・クリストフ・ロビン
フランス・38100・グルノーブル・リュ・ドゥ・ベッレドンネ・7

(72)発明者 ギー・フォーイレ
フランス・38410・サン・マルタン・ドゥリアージュ・ルート・ドゥ・コルプ・2051・コ
ルプ・ドゥリアージュ

Fターム(参考) 4G047 AA02 AB06 AC03 AD04
5F041 CA41 CA67

【外国語明細書】

METHOD FOR PASSIVATING NON-RADIATIVE RECOMBINATION CENTRES OF ZnO SPECIMENS AND PASSIVE ZnO SPECIMENS THUS PREPARED.

DESCRIPTION

TECHNICAL FIELD

The invention relates to a method for passivating non-radiative recombination centres of ZnO specimens.

More particularly, the invention relates to a method for passivating dislocations, notably in "2D" epitaxial layers or solid ZnO substrates, or surface states or defects, notably in ZnO nanowires.

The invention also relates to passivated ZnO specimens thus prepared,

The technical field of the invention may be defined as that of the preparation of ZnO in whatsoever form, namely substrates, nanowires, thin layers, nanostructures, etc for applications notably in optoelectronics and in any luminous, lighting device based on ZnO such as Light Emitting Diodes (LED), screens, lamps, lasers, polariton lasers etc.

STATE OF THE PRIOR ART

In order to take full advantage of the force of the exciton in ZnO so as to produce emitters in the UV, notably for LEDs and lasers, etc, a low density of non-radiative recombination centres must be obtained.

These non-radiative recombination centres are notably dislocations and surface states.

Dislocations are non-radiative recombination centres that are very effective in semiconductors and their density is a limiting factor for radiative yield, in particular in the case of thin ZnO layers.

Surface states, in particular in the case of nanowires, may also act as non-radiative recombination centres.

At the present time, thin layers obtained by growing ZnO on sapphire have a high density of dislocations.

Thus, document [1] describes the growth of ZnO films on sapphire by molecular beam epitaxy with an MgO buffer layer. The mean density of dislocations ("threading dislocations") in these ZnO films is $4 \cdot 10^9/\text{cm}^2$.

In the case of solid substrates obtained by hydrothermal growth, the density of dislocations is of the order of 10^6 - $10^7/\text{cm}^2$ as mentioned in document [2].

Document [3] demonstrates that $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys obtained by molecular beam epitaxy on ZnO substrates have radiative luminescence yields greater than those of ZnO layers, particularly at a high temperature. The width of the emission band as well as the oscillator force of the photoluminescence of these alloys increases appreciably with increasing Magnesium contents x . This is certainly due to fluctuations in the composition of the alloy in magnesium: MgO having a greater forbidden band energy (band gap) than ZnO,

excitons are found to be localised in zones where the Mg concentration is lower. This is the same phenomenon as that existing in InGaN alloys, described in document [4], where fluctuations in the composition of the alloy permits localisation of excitons in zones rich in indium, far from defects.

Optical studies carried out in document [3], and which thus concern specimens in which a ZnMgO alloy is directly prepared by growth, demonstrate that at least 15% magnesium should be incorporated in order to increase significantly the radiative luminescence yield, efficiency compared with ZnO. Moreover, growth of the ZnMgO alloy on ZnO is extremely difficult to control.

In view of what has gone before, a need therefore exists for a method enabling non-radiative recombination centres of ZnO to be passivated, such as surface states, dislocations and other non-radiative recombination centres, and consequently the radiative yield, efficiency of any ZnO specimen to be increased, whether this ZnO specimen be in the form of a solid substrate, prepared for example by a hydrothermal method, a "2D" epitaxial layer, or nanowires.

A need also exists for such a method to be simple, reliable and easy to control.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The goal of the present invention is to provide a method that, among other things, meets these needs.

This goal and yet others are achieved according to the invention, by a method for passivating non-radiative recombination centres of a ZnO specimen (sample), wherein magnesium is deposited on at least one surface of the ZnO specimen, and annealing of the specimen on which magnesium is deposited is performed (carried out) in an oxidizing atmosphere.

The method according to the invention applies to any specimen whatever its form, its size and the method that has enabled it to be obtained.

Thus, the ZnO specimen may be in the form of a solid substrate prepared for example by a hydrothermal method, of at least one nanowire, or of a "2D" layer, for example a "2D" epitaxial layer.

Non-radiative recombination centres may be dislocations and/or surface states or defects, or any other crystalline defect.

Generally, when the specimen is in the form of a "2D" layer, the non-radiative recombination centres are dislocations.

Generally, when the specimen is in the form of nanowires, the non-radiative recombination centres are surface states or defects.

Advantageously, annealing is performed in an atmosphere of air, oxygen or air enriched in oxygen.

Air enriched in oxygen is understood to mean that oxygen is present in a concentration greater than its normal concentration in air.

Advantageously, annealing is performed at a temperature of 400 to 1300°C, preferably from 500 to 1300°C, even more preferably from 500 to 1200°C, and

better still from 600 to 1200°C, for a period of 5 minutes to 1 day, preferably 30 minutes to 1 day, even more preferably for 30 minutes to 10 hours, and better still for 1 hour to 10 hours.

Advantageously, magnesium is deposited in a quantity expressed as MgO of 0.01 to 20% by weight, preferably 0.04 to 10% by weight, even more preferably 0.5 to 4% by weight, even better 0.5 to 3% by weight, and better still 1 to 3% by weight, for example 10% by weight of the weight of the ZnO specimen.

Advantageously, magnesium is deposited on 2D epitaxial layers or substrates in the form of a thin layer with a thickness of 0.5 nm to 100 µm, preferably 0.5 nm to 10 µm, for example 2 nm, or indeed 2 µm.

The documents of the prior art cited above neither describe nor suggest the use of magnesium to passivate dislocations, surface states or defects and other non-radiative recombination centres of a ZnO specimen.

It may be said that the method according to the invention consists of incorporating magnesium in the form of MgO, generated from a magnesium deposit, in an already prepared ZnO specimen, following the growth or synthesis of ZnO.

Magnesium is provided in a manner totally independent of the preparation of ZnO, and "a posteriori".

This incorporation is carried out according to the method of the invention by simply depositing magnesium followed by annealing in order to diffuse magnesium to the heart of the dislocations so as to

passivate the surface states or defects, notably in the case of ZnO nanowires, and other non-radiative recombination centres.

The method according to the invention is simple, reliable, easy to implement and comprises a limited number of steps, namely: a very simple step of depositing magnesium on a ZnO specimen after the preparation, growth of ZnO and then an annealing step that is equally easy to implement.

The method according to the invention is easy to control in each of its steps but also during the previous step of preparing ZnO. The method according to the invention does not involve processes that are difficult to check or to control, such as the growth of the ZnMgO alloy, or the growth of ZnO on ZnMgO or of ZnMgO on ZnO.

The method according to the invention does not require complex and costly equipment, and in particular it does not make it necessary to use a magnesium cell in a molecular beam epitaxy structure.

The method according to the invention makes it possible to achieve a significant increase in the radiative luminescence yield compared with non-passivated ZnO with magnesium concentrations that are much lower than in the prior art. Thus, according to the invention, magnesium concentrations (expressed as MgO) as low as 0.01% by weight make it possible to increase significantly the luminescence yield, namely by a factor of 20 at ambient temperature, while it is necessary to incorporate at least 15% magnesium in

order to increase significantly the radiative luminescence yield compared with ZnO in document [3].

The method according to the invention also makes it possible to obtain an MgO layer on the surface of ZnO nanowires without carrying out lateral growth of MgO.

Magnesium, by a simple method of the evaporation type, is incorporated in non-radiative recombination centres selectively, which is not the case when "alloy fluctuation" is obtained, corresponding to non-homogeneous magnesium compositions, by growth of ZnMgO. In point of fact, zones rich in magnesium are not in the region of non-radiative recombination centres when ZnMgO is prepared directly by growth.

The method according to the invention which passivates, in an effective manner and with a reduced quantity of magnesium, non-radiative recombination centres of ZnO whatever they are, makes it possible to increase the radiative yield of any specimen based on ZnO: this is particularly valuable on account of the fact that ZnO is already a material having exceptional properties for emission in the UV (large gap, high exciton force of 60 meV etc).

It has moreover been found that in the case of nanowires, the method according to the invention may also make it possible to increase considerably carrier mobility on account of the lateral formation of ZnMgO.

The method according to the invention makes it possible to prepare a passivated ZnO, for example in the form of nanowires, never obtained in the prior art,

and which intrinsically exhibits as such characteristics and properties that have never been obtained previously, by whatever method.

The invention thus additionally relates to a ZnO specimen in which the non-radiative recombination centres are passivated by ZnMgO or MgO.

"Passivated", within the meaning of the invention, is understood generally to mean that the non-radiative recombination centres are surrounded by, and in contact with ZnMgO or MgO.

The specimen may be in the form of nanowires with a core of ZnO/shell of ZnMgO or MgO structure.

In particular, as has already been stated, ZnO prepared according to the invention inherently exhibits a radiative yield, efficiency, never hitherto attained. Thus the ZnO specimen passivated according to the invention will be able to have, for a magnesium content expressed as MgO of 0.01 to 20% by weight, preferably 0.04 to 10% by weight, even more preferably 0.5 to 4%, better still 0.5 to 3%, and even better 1 to 3% by weight, a radiative yield (radiative luminescence yield, efficiency) of 10 to 100%, preferably 80 to 100%.

In the case where ZnO is in the form of nanowires, it exhibits, apart from this high, increased, radiative yield, efficiency, an enhanced carrier mobility compared with ZnO in the form of nanowires that has not however been prepared by the method according to the invention.

This enhanced carrier mobility is in addition to an increase in radiative yield, a property that is of value in the preparation of electronic components based on nanowires.

For the magnesium concentration mentioned above, a ZnO specimen prepared by the method according to the invention will generally be able to have a carrier mobility of 1 to 250 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, preferably 150 to 250 $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

The invention finally relates to an opto-electronic device such as a light emitting diode or a laser, including said passivated ZnO specimen.

The invention will be better understood on reading the following detailed description given in an illustrative and non-limiting manner, with reference to the accompanying drawings in which:

Figures 1A, 1B and 1C illustrate the passivation of dislocations of a "2D" layer or of a solid ZnO substrate by the method according to the invention by depositing Mg and then annealing.

Figures 2A, 2B and 2C illustrate the passivation of ZnO nanowires by the method according to the invention by depositing Mg and then annealing.

Figure 3 is a schematic view in vertical section that shows dislocations of a "2D" layer passivated by MgO according to the method of the invention.

Figures 4A and 4B show the surface states of nanowires passivated by MgO according to the method of the invention.

The method according to the invention, in the case where passivation of dislocations of a "2D" layer or of a solid substrate is carried out, is illustrated in Figures 1A, 1B et 1C.

In figure 1A, a ZnO specimen is shown in vertical section (1) that is in the form of a thin "2D" layer with a thickness generally of 2 nm to 1 mm or of a solid substrate, for example, with a thickness of 0.5 mm.

The "2D" layer is generally prepared by an epitaxial growth method on a substrate (not shown) generally made of Al_2O_3 or GaN.

The solid substrate is generally prepared by a hydrothermal growth method.

The substrate or layer has dislocations (2).

The density of these dislocations may be 10^3 to $10^{10}/\text{cm}^2$.

In accordance with the method according to the invention, magnesium is deposited (arrow 3) on at least one surface of the ZnO specimen.

The magnesium deposit (4) may take various forms.

This deposit may notably take the form of a magnesium layer (4), preferably deposited on the upper surface of the "2D" layer (1) or of the solid substrate, as shown in Figure 1B.

Magnesium may be deposited by any suitable technique, for example by cathode sputtering or in an epitaxia structure, frame.

The magnesium deposit may advantageously be prepared at the conclusion of manufacture, growth of ZnO (whatever its form: solid substrate, "2D" layer or indeed nanowires) and immediately thereafter. In other words, it is possible to follow the growth of ZnO by the magnesium deposit advantageously produced by the growth of a magnesium layer.

On account of the fact that magnesium diffuses preferentially along dislocations, a small quantity of magnesium is necessary for passivating the dislocations of a "2D" layer or of a substrate, even with high dislocation densities, for example from 10^8 to $10^{10}/\text{cm}^2$.

Typically, a thickness of 2 nm of magnesium (expressed as an equivalent quantity of MgO) is generally sufficient to passivate the dislocations of a 500 nm thick "2D" layer as has been demonstrated by experimental results obtained by the inventors.

However, deposition of a larger quantity of magnesium may be desirable, typically an equivalent quantity of MgO of 0.04 to 20%, preferably 1 to 4% of the quantity of ZnO to be treated. Deposition of Mg is a rapid method, much more rapid than the growth of ZnMgO.

The following step of the method according to the invention (arrow 5) is a step of annealing the specimen (1) on at least one surface on which magnesium has been deposited (4).

This annealing step (5) is, in accordance with the invention, performed in an oxidizing

atmosphere, namely generally an atmosphere of air, oxygen or air enriched in oxygen.

Annealing (5) is performed at a temperature and for a period sufficient for magnesium to migrate along defects, for example along dislocations, vacancies in the case of a "2D" layer (Figures 1A to 1C) and to be oxidized to the MgO form, and so that MgO diffuses around these defects.

On account of the fact that the object of annealing is to oxidize magnesium to the MgO form, annealing under vacuum is not suitable for the annealing step of the method according to the invention, unless magnesium has been previously oxidized to MgO, in particular by air.

Advantageously, annealing, notably in the case of annealing in air, is performed at a temperature of 400 to 1300°C, preferably 500 to 1300°C, even more preferably 500 to 1200°C, and better still 600 to 1200°C, for a sufficient period to cause MgO to diffuse around these defects. This period may be easily determined by a person skilled in the art, and depends notably on the nature and size of the ZnO specimen. It may extend from 5 minutes to 1 day, preferably from 30 minutes to 1 day, even more preferably from 30 minutes to 10 hours, and better still from 1 hour to 10 hours.

At the conclusion of the annealing step of the method according to the invention, a "2D" layer, or a ZnO substrate in which dislocations are passivated, that is to say surrounded by, and in contact with ZnMgO or MgO (6), is obtained as shown in figure 1C.

Without wishing to be bound by any particular theory, it has been observed that magnesium easily diffuses in II-VI semiconductors along sites of group II of the lattice (namely Zn in the case of ZnO).

Thus, the dislocations of the "2D" layers or solid substrates may represent preferred paths for the diffusion of magnesium.

This property is very valuable and is profitably used in the method according to the invention since, as has been stated above, dislocations represent very effective non-radiative recombination centres.

If ZnMgO or MgO is formed around dislocations by oxidation of magnesium that has diffused along dislocations as is produced in the method according to the invention at the conclusion of annealing, a potential barrier is obtained around these dislocations on account of the fact that ZnMgO or MgO has a greater forbidden band energy than ZnO.

This potential barrier prevents excitons from non-radiatively recombining on dislocations and a better radiative yield is obtained for the material.

Figure 3 is a schematic view in vertical section that shows the dislocations of a "2D" layer passivated by MgO or MgZnO (6) according to the method of the invention. In this figure, E_e represents the energy of the electrons, E_t represents the energy of the holes, and BC and BV represent respectively the valence and conduction bands.

The same principle may be applied for passivating the surface states or defects of nanowires that also act as non-radiative recombination centres.

The method according to the invention in the case where passivation of the states or defects of nanowires is performed, is illustrated in Figures 2A, 2B and 2C.

In figure 2A, a ZnO specimen has been shown in vertical section that is in the form of nanowires (21) on a substrate (22).

The nanowires (21) are generally in the form of cylinders with a circular or hexagonal generating line with a diameter generally of 5 nm to 20 μm and a length generally of 50 nm to 20 μm . The substrate (22) is generally a substrate made of Al_2O_3 or of GaN or ZnO.

The nanowires (21) are generally prepared by a epitaxial method from organometallics or molecular beam epitaxia on the substrate.

The nanowires have surface defects or states, because of the interface itself or because of the non-homogeneity of the surface, due for example to the topography, the roughness and the composition.

In accordance to the method according to the invention, magnesium is deposited, (arrow 23) on at least one surface of the ZnO specimen.

The magnesium deposit may in the general case take different forms.

In the case of ZnO nanowires (21) this deposit may notably take the form of a layer of magnesium (24), deposited on at least one surface of

the nanowires (21) and preferably over all the external surface of the nanowires (21) and of the substrate, as shown in Figure 2B.

The magnesium deposit (23) may be made by any suitable technique, for example by cathode sputtering or in an epitaxial structure, frame.

The magnesium deposition (23) may advantageously be carried out at the conclusion of the manufacture, growth of ZnO for preparing nanowires and immediately thereafter. In other words, it is possible to follow the growth of ZnO in order to prepare nanowires, by the magnesium deposition.

This magnesium deposit (23) is, in the case of nanowires, advantageously produced by the growth of a magnesium layer (24) preferably of a thin magnesium layer with for example of a thickness of 0.5 to 100 nm.

A small quantity of magnesium is necessary to passivate the surface states or defects of nanowires, even with high surface state or defects densities, for example from 10^8 to $10^{10}/\text{cm}^2$.

Typically, a thickness of 2 nm of magnesium (expressed as an equivalent quantity of MgO) is generally sufficient to passivate the surface states or defects of nanowires with a size of 2 μm long and 200 nm diameter, which corresponds to approximately 0.5% MgO.

However, deposition of a larger quantity of magnesium may be desirable, typically an equivalent quantity of MgO of 0.1 to 10%, preferably 1 to 2% of the quantity of Zn to be treated.

The following step of the method according to the invention (arrow 25) is a step for annealing the specimen on at least one surface on which magnesium has been deposited.

The annealing conditions are generally the same as those described above for passivating "2D" layers or solid substrates.

Annealing is performed at a temperature and for a sufficient period so that magnesium is oxidized to the MgO form, so that MgO diffuses around the non-radiative recombination centres and so that a shell of MgO or of ZnMgO (26) is obtained on the surface that will act as a potential barrier (Figure 2C).

At the conclusion of the annealing step of the method according to the invention, ZnO nanowires (41) are obtained in this way as is shown in figures 4A and 4B provided on the surface with an MgO (or MgZnO) shell (42) acting as a potential barrier.

Excitons may then no longer recombine non-radiatively on the surface. This technique is a useful way of producing nanowires with a core/shell structure of ZnO/ZnMgO or ZnO/MgO. The lateral confinement obtained in this way may also make it possible to increase charge mobility in the nanowires.

It should be noted that in the case of ZnO nanowires, magnesium also migrates to the inside of the nanowire after it is deposited while also being present on the surface in order to passivate surface states.

It may thus be said that in the case of nanowires, the non-radiative recombination centres are

also surrounded by, and in contact with ZnMgO or with MgO.

The method according to the invention may be used for passivating ZnO employed in all sorts of opto-electronic devices such as light emitting diodes based on ZnO and lasers based on ZnO.

The method according to the invention may notably find an application in light emitting diodes based on ZnO, in which treatment of all the layers containing ZnO may be performed by depositing MgO in order to increase the radiative yield of the diode.

The method according to the invention may also make it possible to avoid the production of ZnMgO/ZnO/ZnMgO quantum wells in the emission zone of a light emitting diode or of a laser.

Confinement is obtained naturally far from defects. Localisation may possibly be as effective as in a quantum well and is obtained by a much simpler method since it is not necessary to control the growth of the ZnMgO alloy, or the growth of ZnO on ZnMgO.

The invention will now be described in relation to the following examples, given in an illustrative and non-limiting manner.

EXAMPLE 1

Magnesium was deposited by evaporation onto a ZnO substrate or a "2D" layer produced by molecular beam epitaxy on a sapphire substrate and the specimen was annealed for 4 hours in air at 800°C. A passivated "2D" layer was obtained in this way.

EXAMPLE 2

Magnesium was deposited by evaporation onto a specimen of ZnO nanowires obtained by growth from organometallics (from diethylzinc in the presence of nitrogen protoxide) on a sapphire substrate and the specimen was then annealed for 4 hours in air at 800°C. Passivated nanowires were obtained in this way.

REFERENCES

- [1] B. Pécz, A. El-Shaer, A. Bakin, A. C. Mofor, A. Waag and J. Stoemenos, *J. Appl. Phys.* 100 103506 (2006).
- [2] C. Neumann, Ph.D. Thesis, Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen, Germany, 2006.
- [3] H. Shibata, H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki and M. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 90 124104 (2007).
- [4] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, A. Rosenauer, O. Schon, M. Heuken and A. Rizzi, *Phys. Status Solidi a* 177, 145 (2000).

1. Method for passivating non-radiative recombination centres of a ZnO specimen, wherein magnesium is deposited on at least one surface of the ZnO specimen, and annealing of the specimen on which magnesium is deposited is performed in an oxidizing atmosphere.

2. Method according to Claim 1 wherein the ZnO specimen is in the form of a solid substrate, of at least one nanowire, or of a "2D" layer.

3. Method according to any one of the preceding Claims, wherein the non-radiative recombination centres are dislocations and/or surface states or defects or any other crystalline defect.

4. Method according to any one of the preceding Claims, wherein the specimen is in the form of a "2D" layer, and the non-radiative recombination centres are dislocations.

5. Method according to any one of Claims 1 to 3 wherein the specimen is in the form of nanowires and the non-radiative recombination centres are surface states or defects.

6. Method according to any one of the preceding Claims wherein annealing is performed in an atmosphere of air, oxygen or air enriched with oxygen.

7. Method according to any one of the preceding Claims wherein annealing is performed at a temperature of 400 to 1300°C, preferably 500 to 1300°C, more preferably 500 to 1200°C, better still 600 to 1200°C, for a period of 5 minutes to 1 day, preferably

30 minutes to 1 day, even more preferably 30 minutes to 10 hours, and better still 1 hour to 10 hours.

8. Method according to any one of the preceding Claims wherein magnesium is deposited in a quantity expressed as MgO of 0.01 to 20% by weight, preferably 0.04 to 10% by weight, even more preferably 0.5 to 4% by weight, better still 0.5 to 3% by weight, and better still 1 to 3% by weight, of the weight of the ZnO specimen.

9. Method according to any one of the preceding Claims wherein magnesium is deposited in the form of a thin layer with a thickness of 0.5 nm to 100 μm , preferably 0.5 nm to 10 μm , for example 2 nm, or indeed 2 μm .

10. ZnO specimen wherein the non-radiative recombination centres are passivated by ZnMgO or MgO.

11. ZnO specimen according to Claim 10 wherein the specimen is in the form of nanowires with a core of ZnO/shell of ZnMgO or MgO structure.

12. ZnO specimen according to either of Claims 10 or 11 that has a magnesium content expressed as MgO of 0.01 to 20% by weight, preferably 0.04 to 10% by weight, even more preferably 0.5 to 4% by weight, better still 0.5 to 3% by weight, and better still 1 to 3% by weight of ZnO, and a radiative luminescence yield of 10 to 100%, preferably 80 to 100%.

13. Specimen according to Claim 12 that is in the form of nanowires and that also has a carrier mobility of 1 to 250 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, preferably 150 to 250 $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

14. Optoelectronic device such as a light emitting diode or a laser including a ZnO specimen according to any one of Claims 10 to 13.

1 Abstract

Method for passivating non-radiatives recombination centres of a ZnO specimen in which magnesium is deposited on at least one surface of the ZnO specimen, and annealing of the specimen on which magnesium is deposited is performed in an oxidizing atmosphere.

ZnO specimen thus obtained.

2 Representative Drawing

Fig. 1A

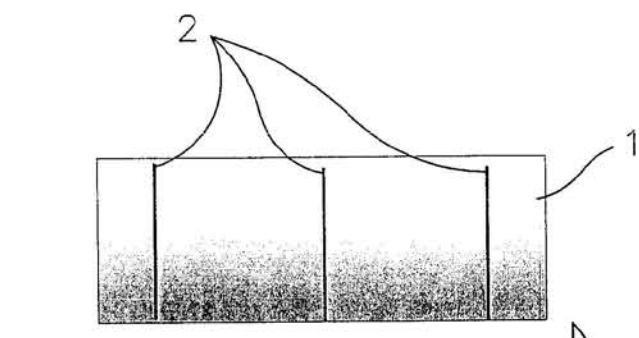


FIG. 1A

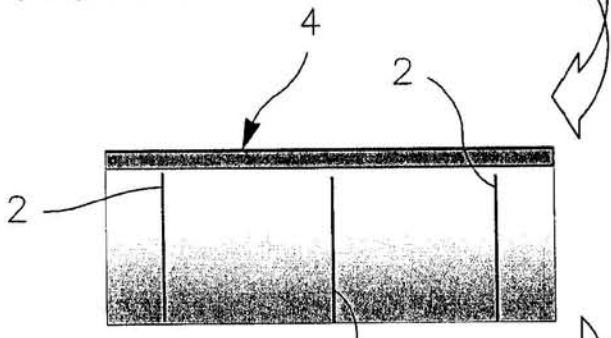


FIG. 1B

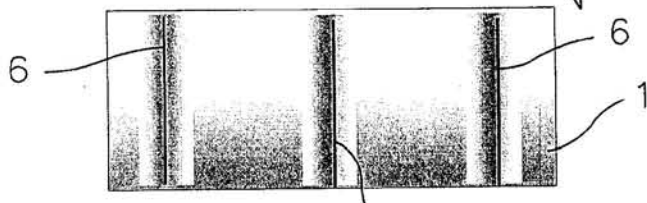


FIG. 1C

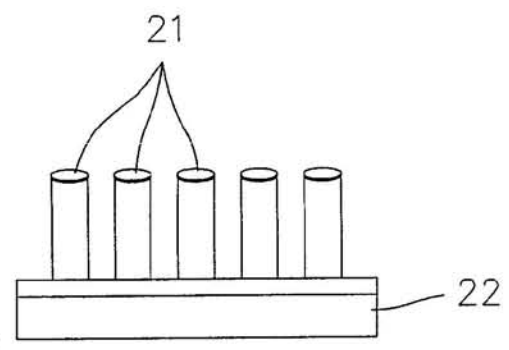


FIG. 2A

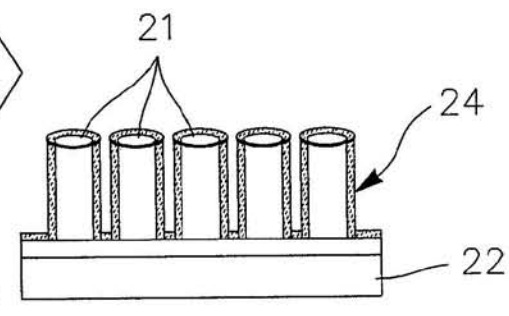


FIG. 2B

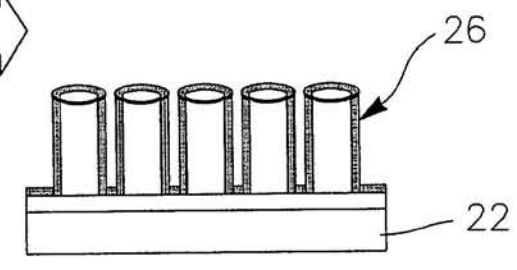


FIG. 2C

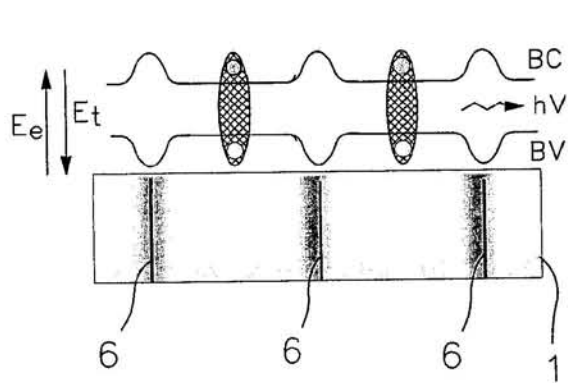


FIG. 3

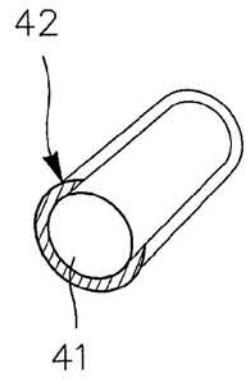


FIG. 4A

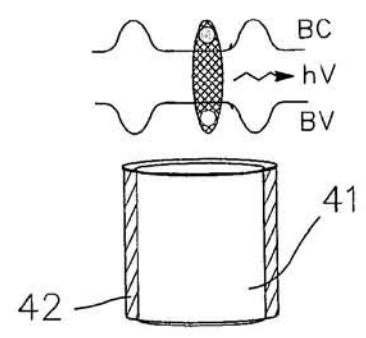


FIG. 4B