

# ZnO 薄膜的掺杂及其结型材料的研究进展\*

段理 林碧霞 傅竹西<sup>†</sup>

(中国科学院结构分析开放实验室 中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

**摘要** ZnO 薄膜作为一种多用途的半导体材料,一直受到国内外学术界的广泛关注.尤其是自 1997 年发现 ZnO 薄膜的室温紫外光发射以来 ZnO 薄膜的制备及其光电子特性的研究成为新的研究热点.几年来,研究进展非常迅速,已报道了结型电致发光器件和光电探测器件的初步研究结果.文章结合作者的工作,综述了目前国内外对 ZnO 薄膜的掺杂以及 ZnO 异质结和同质 p-n 结制备方面的研究状况.

**关键词** 氧化锌薄膜 p 型掺杂 p-n 结 异质结

## DEVELOPMENT OF p-TYPE DOPING AND p-n JUNCTIONS OF ZnO FILM

DUAN Li LIN Bi-Xia FU Zhu-Xi<sup>†</sup>

(Research Laboratory, Academia Sinica, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** ZnO film, as a multi-use semiconductor material, has long attracted much attention. Since the discovery of the UV luminescence of ZnO films in 1997, their preparation and the investigation of their photo-electronic properties have become a new hotspot. Recently, results of studies on electroluminescence from junction devices and photoelectronic detectors have been reported. This article summarizes the research on ZnO films, including the investigation of ZnO heterojunctions and homogeneous p-n junctions.

**Keywords** ZnO film, p-type doping, p-n junction, heterojunction

### 1 引言

短波长光电子材料和器件一直是人们关注的研究课题,因为它对于提高光通信的带宽和光信息的记录密度有非常重要的作用.因此 1995 年 GaN 蓝光材料兴起时就引起了学术界广泛重视.1997 年后,人们发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的本领<sup>[1,2]</sup>,很快成为继 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点.

ZnO 是一种具有六方结构的自激活宽禁带半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.36eV. ZnO 的激子结合能达 60meV,这比同是宽禁带材料的 ZnSe (20meV) 和 GaN (21meV) 都高出许多; ZnO 的熔点为 1975℃,具有很高的热稳定性和化学稳定性. ZnO 薄膜可以在低于 500℃ 温度下获得,较 GaN, SiC 和其他 II-VI 族半导体宽禁带材料的制备温度低很多.这些特点使 ZnO 具备了作为室温短波长光电子材料的必备特征.可见 ZnO 材料具有诱人的应用前景.目前的研究表明, ZnO 薄膜不仅具有发光特性,

还可以作紫外光探测器和太阳能电池.

在 ZnO 光电特性的研究中,制备结型器件是 ZnO 薄膜实用化的关键.因此, p-n 结的研究成为该领域中的重要研究内容.通常在制备 ZnO 材料的过程中会产生氧空位和锌填隙原子,这些缺陷使 ZnO 呈 n 型导电性,所以 n 型掺杂较容易实现<sup>[3]</sup>. 1999 年,日本 Chiba-polytechnic 学院的 Takashi Tsuji 等人用射频溅射技术把混合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZnO 陶瓷样品溅射在玻璃基片上,成功地制备了 n 型 ZnO. 但由于 p 型掺杂往往导致 ZnO 晶格的马德隆能升高,使样品结构不稳定;同时,宽禁带半导体材料具有严重的自补偿现象.这就导致生长 p 型 ZnO 及制备 p-n 结非常困难.

本文综合国内外的一些工作,介绍了目前 ZnO 薄膜的掺杂及其结型材料制备的研究进展.

\* 国家自然科学基金(批准号:10174072,50142016)资助项目; 国家科技部“九七三”基金(批准号[2001]584)资助项目  
2002-04-27 收到初稿 2002-08-05 修回

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: fuzx@ustc.edu.cn

## 2 ZnO 薄膜的 p 型掺杂技术和 p-n 结

目前人们研究较多的 p 型掺杂材料有取代  $O^{2-}$  的 N, P, As 等 V 族元素和取代  $Zn^{2+}$  的 Li 等 I 族元素, 还有人研究了稀土元素 Er 的掺杂以及施主和受主的联合掺杂, 获得了一些较好的效果; 另外还有关于不通过掺杂而是通过控制生长气氛的手段获得 p 型 ZnO 的研究报道. 在我们实验室, 以 Ag 为掺杂剂, 采用化学反应辅助直流溅射的掺杂方法, 成功地生长出 p 型 ZnO 薄膜, 并在此基础上制备出同质 p-n 结(详见后文).

### 2.1 制备 p 型 ZnO:N

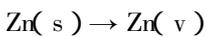
#### 2.1.1 化学气相沉积法

对于 ZnO, 用氮可以进行典型的 p 型掺杂. 早在 1997 年 8 月, 日本 Yamanashi 大学的 Kazunori Minegishi 等人用含有 Zn 的 ZnO 粉末作为源材料在蓝宝石上生长 ZnO 膜. 在  $H_2$  载气中加入  $NH_3$ , 将氮掺杂进 ZnO 薄膜中. 经热处理后得到电阻率为  $100\Omega \cdot cm$  的 p 型 ZnO 薄膜样品<sup>[4]</sup>.

用二次离子质谱(SIMS)对样品进行分析, 并对样品的电学性质进行测量, 结果都表明, 用含有过剩 Zn 的 ZnO 源生长后出现氮掺杂, 而用纯 ZnO 为源生长时没有发现氮掺杂. 这说明过剩的 Zn 能导致氮掺杂. 薄膜中的氮受主导致它的电阻太高(特别是温度在  $650-750^\circ C$  时).

ZnO 中过剩的 Zn 一直被认为是施主电子的来源, 而认为过剩 Zn 形成受主的这种解释似乎是荒谬的, 实验者对此分析如下:

在外延生长过程中, 源区的 ZnO 被  $H_2$  还原, 过剩 Zn 蒸发,  $NH_3$  分解, 产生如下反应:



这里 (s) 表示固相 (g) 表示气相.

分解后的产物在基片表面合成的性质受生长温度的影响很大. 温度很低时, 由于  $O_2$  活性大, Zn 更倾向于和  $O_2$  而不是和  $N_2$  结合, 因此 N 和 H 一起以 ZnNH 的形式掺杂进 ZnO, 所以氮受主在电学性质上缺乏活性, 这就是氮的钝化(以前已经报道过在 ZnSe 中被 H 钝化的 N 受主通过热处理恢复活性). 实验结果也显示低温区生长的薄膜的电学性质和没有掺杂的薄膜基本上一样. 温度较高时, N 受主活性增加使电子浓度减小, 这时样品显示出 p 型特性. 更

高温时, ZnNH 中的 N—H 键在 N 掺杂进入薄膜前被破坏, 因此薄膜的电学特性也和未掺杂的薄膜类似. 可见在合适的温度下, 制得的 ZnO 薄膜才显示出 p 型特征.

#### 2.1.2 电子回旋加速器共振方法

2002 年, 日本 Osaka 大学的 Guo 等采用在  $Al_2O_3$  基片上用电子回旋加速器共振(ECR)技术, 配合  $N_2O$  等离子增强脉冲激光反应淀积(PLRD)的方法, 外延生长出了高结晶度的具有平整表面的  $ZnO:N^{[5]}$ .

实验者用四探针范德堡方法测量样品电学性质, 结果显示氮掺杂显著影响了样品的电学性质. 电学性质还和其他淀积条件(如 ECR 功率,  $N_2O$  压力和流速, 基片温度及热处理条件)有关, 其中 ECR 功率是最重要的因素. 功率为 250W 时, 样品呈现 p 型导电倾向, 但由于它具有  $180\Omega \cdot cm$  的高电阻, 无法准确确定其导电类型.

77K 温度下, 样品在 325nm 的氦镉激光照射下的 PL 光谱中, 可以明显观察到 3.3eV 的带边发射, 而由于缺陷产生的发射峰(如 ZnO 中氧空位在 500nm 附近的绿带等)并没观察到. 可见, 样品的缺陷浓度很小.

### 2.2 砷掺杂在 GaAs 基片上生长的 p 型 ZnO:As

2000 年 1 月, 美国 Missouri 州立大学的 Ryu 等人首次用脉冲激光融蚀法在(001)面 GaAs 基片上采用砷掺杂获得 p 型  $ZnO^{[6]}$ .

他们在压力为 35mTorr 的超高纯(99.999%)氧氛下生成 ZnO:As 薄膜. 基片温度  $300-450^\circ C$ . X 射线衍射结果表明, 升高生长温度有助于改善薄膜的结晶质量, 但过高温会使 GaAs 中的 As 脱附并使 Ga 原子蒸发, 扩散进新形成的 ZnO 层中, 结晶质量反而变差. 最佳温度被确定为  $350^\circ C$ , 这时在原子显微镜中观察到的晶粒最小; 而  $450^\circ C$  时样品表面最光滑. 霍尔效应测量表明, 在  $400^\circ C$  和  $450^\circ C$  生长的薄膜表现为 p 型. 用二次离子质谱和霍尔效应测出 ZnO 中的 As 受主的浓度在  $10^{17}-10^{21} cm^{-3}$  之间.

$300^\circ C$  和  $350^\circ C$  生长的(未经退火)样品表现为 n 型, 但这些 n 型膜在 40mTorr 和  $500^\circ C$  的氧气氛中退火 20min 后却呈现出 p 型特性. 这可理解为热处理的温度使 As 原子从基片中进入到 ZnO 膜中. 二次离子质谱研究表明, ZnO 薄膜具有 p 型特性的主要原因是 As 而非 Ga.

图 1 是在 20K 下测出的 n 型( $350^\circ C$  下生长)和 p 型( $400^\circ C$  下生长)的 ZnO 薄膜的 PL 光谱. 从图中可

看出, p 型膜以 3.32eV 的峰为主而 n 型膜以 3.36eV 的峰为主. n 型膜的 3.36eV 峰是由于束缚施主的激子(DX)的近带边(NBE)发射,而 p 型膜的 3.32eV 峰是由于束缚受主的激子(AX)的 NBE 发射. 其他如 3.24eV 或 3.20eV 等峰为施主-受主对的跃迁.

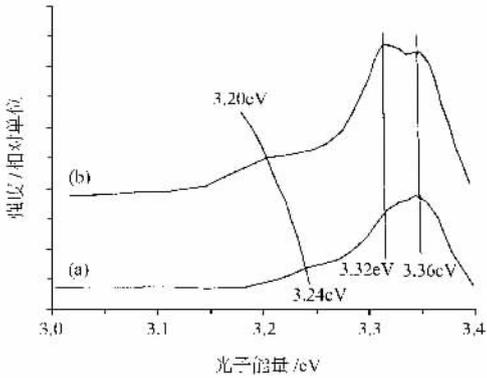


图1 n 型(a)和 p 型(b) ZnO 薄膜的 PL 光谱

通过 NBE 发射计算,受主结合能约 100eV,而一个类氢原子受主结合能为 130eV,因此 ZnO 中 As 原子行为可能类似于一个类氢原子受主. 这个 100eV 的结合能和 GaN 与 ZnSe 比是很低的,故用 As 可能制备出重掺杂的 ZnO 薄膜.

### 2.3 磷掺杂的 p 型 ZnO 及其与 n 型 ZnO 基片构成的 p-n 结

2000 年,日本 Sizuoka 大学的 Aoki 等利用准分子激光将磷掺杂于 ZnO 薄膜中生长出 p 型 ZnO<sup>[7]</sup>. 具体生长过程是:首先将 35nm 厚的 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 膜作为磷源,通过常规真空蒸发生长在 ZnO 膜上;然后,在高压氮气或者氧气氛中用 KrF 激子激光照射此组成的薄膜,激光产生的热能将 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 分解为 Zn 和 P 原子,并使之扩散进入 ZnO 中,在界面处 P 取代 O 原子形成 p 型 ZnO. 样品的 I-V 特性显示,样品是由 p 性 ZnO 和 n 型 ZnO 组成的半导体 p-n 结.

110K 下,该 p-n 结的光致发光谱中包括了 370—380nm 处属于带边发射的峰和 400—600nm 处的发光带. 该温度下的电致发光谱很弱,且比较杂乱,但大致可以看出有一个紫白色峰和所观测到的光致发光峰一致.

### 2.4 Ag 掺杂制备 p 型 ZnO 及其同质 p-n 结

Ag 是 I 族元素,Ag 取代 ZnO 中的 Zn,可以成为受主杂质. 2001 年初,我们用 Ag 作为掺杂剂,采用化学辅助溅射方法,初步生长出 p 型 ZnO,并在此基础上制备了同质 p-n 结<sup>[8]</sup>. 但由于得到的 p 型 ZnO 电阻值较高,不易测量其掺杂浓度. 图 2 是制备

的 p-n 结示意图. 图 3 是在这种结构上测得的 I-V 特性曲线,它是典型的 p-n 结 I-V 特性曲线,表明上下两层膜之间形成了 p-n 结.

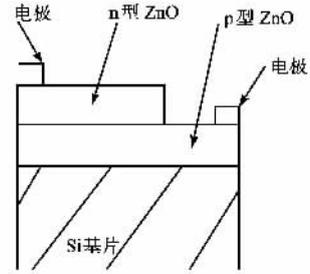


图2 p-n 结示意图

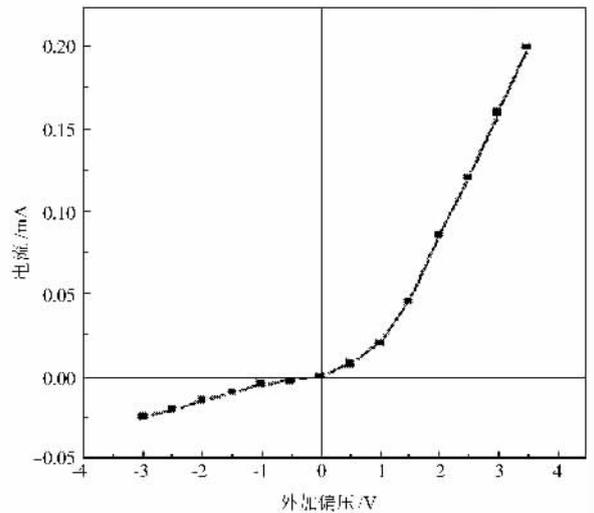


图3 样品的 I-V 曲线

### 2.5 施主和受主联合掺杂构成 p 型 ZnO

1999 年,日本 Kochi 大学的 Yamamoto 等研究了 N,Al 联合掺杂<sup>[9]</sup>. 利用第 III 主族元素如 Al, Ga, In 等,使 N 受主成功地联合掺杂,进入了 ZnO 中,并发现了这种联合掺杂的 ZnO 中的 N 的非局域能级.

2000 年,他们又研究了 Li 和 F 联合掺杂<sup>[10]</sup>. 在 ZnO 中的 Li 受主之间发现了微弱的排斥作用,和 ZnO:N 相比,它显著增加了马德隆能,在禁带中也引入更浅的受主能级. 因此很适合于做低阻 p 型 ZnO.

联合掺杂技术目前仍在不断研究和发展中. 2002 年,日本京都的 Nakahara 等人又采用原子基团作源的分子束外延方法进行了 N,Ga 的联合掺杂<sup>[11]</sup>. 现在已有理论预言,受主(氮)和施主(铝,镓,铟等)之比为 2:1 的联合掺杂可以制备低阻 p 型 ZnO. 实验者们分别制作了氮掺杂和氮镓联合掺杂的 ZnO 薄膜. 他们发现,氮掺杂浓度依赖于 Zn 流

量, 锌过量是氮掺杂的必要条件, 得到的样品的氮掺杂浓度达到  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . 在氮镓联合掺杂的实验结果中可观察到, 镓的存在增加了氮的掺杂能力. 镓浓度过高会导致 ZnO 薄膜中出现  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的附加相, 因此不容易准确判断载流子类型. 氮在基片温度高于  $600^\circ\text{C}$  时无法参与联合掺杂.

### 2.6 稀土掺杂的 ZnO:Er 薄膜

2000 年, 日本物理化学研究院的 Zhao 等人采用 KrF 准分子激光器产生的脉冲激光蚀蚀陶瓷靶 (由 ZnO 混合重量比 0.5% 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  制成), 使其沉积在 (100) 面 Si 基片上, 再在  $700^\circ\text{C}$  的氧气氛下退火 3min, 制成厚度约 200nm 的 ZnO:Er 薄膜<sup>[12]</sup>.

对沉积后未处理的原始样品, 室温下电阻率为  $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 这种样品没有观察到 Er 的光致发光; 但热处理后, 即使在室温下也能观察到源于  $\text{Er}^{3+}$  的  $1.54 \mu\text{m}$  的发光和来自 ZnO 的波长为 378nm (能量 3.28eV) 的发光, 且热处理后电阻率增加到约  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ . 电阻率增加的原因推测是源于氧空位的电子浓度的降低.

图 4 是 ZnO:Er 膜在 18K 时的 PLE 光谱, 激发光波长范围为 430—675nm. 图中显示了  $1.5377 \mu\text{m}$  的发光峰强度随激发光波长的变化, 其中的 4 个吸收峰分别在激发波长为 665, 550, 526, 490 nm 处, 并推测为  $\text{Er}^{3+}$  从基态  $^4I_{15/2}$  分别到第 4, 5, 6, 7 激发态  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  的跃迁.

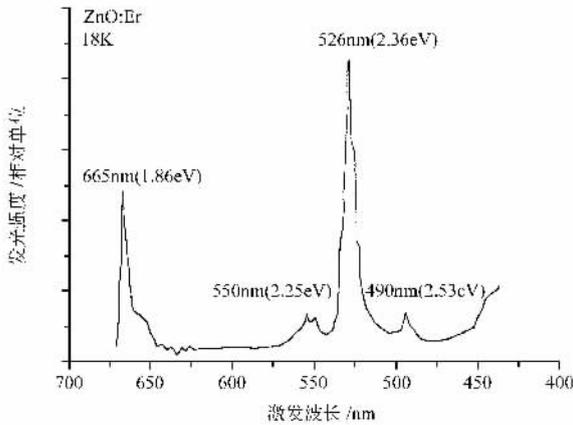


图 4 ZnO:Er 薄膜的激发光谱

### 2.7 无掺杂的 p 型 ZnO 及其同质 p-n 结

2002 年, 美国 Wake Forest 大学的 Tüzemen 等用反应溅射 (reactive sputtering) 的方法制备出 p 型 ZnO. 他们并未掺杂其他元素, 而是通过控制溅射时的氧/氩气氛比分别制出了 p 型 (氧氩比高时) 和 n

型 (氧氩比低时)  $\text{ZnO}^{[13]}$ .

实验者用纯度为 99.99% 的 Zn 靶在氧/氩混合气氛中反应溅射, 基片为 (100) 面的硅片, 溅射时基片温度为  $350^\circ\text{C}$ . 氧气和氩气的总压强为  $3 \times 10^{-2}$  Torr, 在含氧 50% 时, 溅射得到 n 型 ZnO 薄膜; 在含氧 83% 时, 溅射得到 p 型 ZnO 薄膜; 连续溅射 p 型和 n 型 ZnO 薄膜, 就得到同质 p-n 结. 欧姆接触建立在 Au/Al 的淀积薄膜上, 霍尔效应测量验证了载流子类型,  $I-V$  曲线也显示了双层薄膜的 p-n 结特征.

理论上, 由于氧空位和锌填隙原子容易产生, 无掺杂 ZnO 薄膜通常显示 n 型导电. ZnO 的自补偿现象也使 p 型 ZnO 不容易制备. 但实验者比较了氧分子的理论形成焓的大小, 并考虑到溅射气氛里的游离氧拥有的较高化学势, 认为富氧条件下反应溅射制备的 ZnO 呈 p 型导电和缺陷形成焓的计算结果并非不一致.

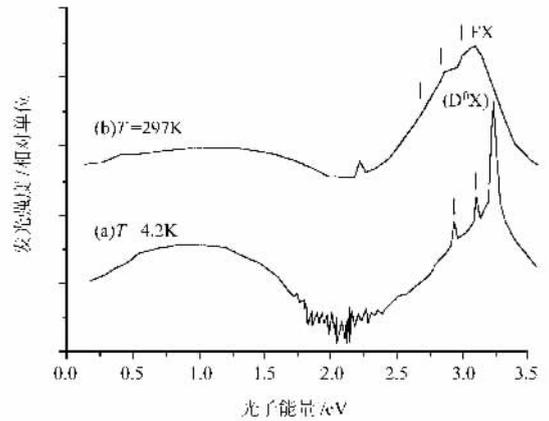


图 5 MgZnO/ZnO 异质结的低温 PL 光谱  
( $D^0X$  表示中性施主束缚的激子, FX 表示自由激子)

实验发现在  $10^{-6}$  Torr 真空度下, 用  $750^\circ\text{C}$  的温度热处理 30min, 得到的样品能给出好的带边 PL 发射和低电阻. X 射线衍射显示, 热处理前样品的晶粒尺寸为 40—65nm, 热处理后达到 80—200nm. 比较热处理前后 ZnO 同质 p-n 结的  $I-V$  曲线看出, 两者都显示了 p-n 结性质, 但热处理后的电流/电压比明显增加. 不过, 热处理前后的 p 型和 n 型 ZnO 的载流子浓度都很小.

## 3 某些 ZnO 异质结及其发光特性

### 3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基片上的 MgZnO/ZnO 异质结

1999 年 10 月, 日本 Tohoku 大学的陈亦凡等人用等离子辅助的分子束外延技术 (P-MBE) 在

(0001)面  $Al_2O_3$  基片上生长  $MgZnO/ZnO$  异质结<sup>[14]</sup>。MBE 系统生长室的本底气压低于  $10^{-10}$  Torr, 一台 SVT 4.5 射率等离子源(SVT Model 4.5)用于提供活性氧。生长时,先在  $500^\circ C$  下分别生长一层薄的  $MgO$  和一层薄的  $ZnO$ 。在这些缓冲层生长后,表面变得平整,然后分别在  $250\text{—}750^\circ C$  下外延  $ZnO$ , 和在  $550\text{—}650^\circ C$  下外延  $MgZnO$ , 构成厚度为  $200\text{—}500\text{ nm}$  的  $MgZnO/ZnO$  异质结。

图 5 是样品在  $4.2\text{ K}$  和  $297\text{ K}$  温度下的光致发光光谱。比较它们的带边发射,发现两者的深层发射都很弱。在低温下,光致发光谱主要由受中性施主约束的电子-空穴对( $D^0X$ )产生,谱中  $3.361\text{ eV}$  的峰半高宽是  $2.5\text{ meV}$ 。在室温下,自由电子-空穴对产生的  $3.30\text{ eV}$  峰的半高宽度是  $100\text{ meV}$ 。纵向光学声子的叠加作用出现在图中峰的低能量的肩部。

### 3.2 p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO 异质结

2000 年,日本科学技术集团的 Ohta 和分子科学研究所的 Nobuhiko Sarukura 等人进行实验,在  $350^\circ C$  左右用脉冲激光将  $SrCu_2O_2$  ( $112$  面)沉积在  $ZnO$  ( $0001$  面)薄膜上,成为异质结<sup>[15]</sup>。

该异质结的正向导通电压约  $1.5\text{ V}$ , 当电压达到  $3\text{ V}$  时,室温下产生  $382\text{ nm}$  的紫外电致发光。随电压增强,发光急剧增强。该发光峰和  $ZnO$   $3.3\text{ eV}$  的禁带吻合得很好,是由  $ZnO$  的电子-空穴对复合引起的。

[ 1 ] Bagnall D M ,Chen Y F ,Zhu Z *et al.* Appl. Phys. lett. , 1997 ,70 ( 17 ) :2230  
 [ 2 ] Zu P ,Tang Z K ,Wong G K L *et al.* Sol. State Commun. , 1997 ,103 ( 8 ) :456  
 [ 3 ] Tsuji T ,Hirohashi M. App. Surf. Sci. 2000 ,158( 1—2 ) : 134  
 [ 4 ] Minegishi K ,Koiwai Y ,Kikuchi Y *et al.* Japan J. Appl. Phys. ,1997 ,36 :1453  
 [ 5 ] Guo X L ,Tabata H ,Kawai T. Jour. Cryst. Growth ,2002 , 237 544  
 [ 6 ] Ryu Y R ,Zhu S ,Look D C *et al.* Jour. Cryst. Growth , 2000 ,216 ( 1—4 ) 330  
 [ 7 ] Aoki T ,Hatanaka Y ,Look D C. Appl. Phys. Lett. ,2000 , 76 ( 22 ) 3257  
 [ 8 ] Fu Z X ,Lin B X ,Liao G H. Chin. Phys. Lett. ,1999 ,16 ( 10 ) :753  
 [ 9 ] Yamamoto T ,Katayama-Yoshida H. Jpn. J. Phys. , 1999 , 38 :166  
 [ 10 ] Yamamoto T ,Katayama-Yoshida H. J. Cryst. Growth 2000 , 214/215 552  
 [ 11 ] Nakahara K ,Takasu H *et al.* Jour. Cryst. Growth ,2002 , 237 503  
 [ 12 ] Zhao X ,Komuro S ,Isshiki H *et al.* J. Luminescence 2000 , 87—89 :1254  
 [ 13 ] Tüzemen S ,Xiong G *et al.* Physica B ,2001 ,308 :1197  
 [ 14 ] Chen Y F ,Ko H J ,Hong S K *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 2000 ,18 :1514  
 [ 15 ] Ohta H ,Kawamura K ,Orita M *et al.* Appl. phys. lett. , 2000 ,77 :475

## 参 考 文 献

## 2003 年第 2 期《物理》内容预告

### 特约专稿

追念钱临照先生——《钱临照文集》读后感(冯端)

### 研究快讯

光晶格中玻色-爱因斯坦凝聚体的自旋和磁研究(张卫平)

### 评述

我国静电生物效应机理研究新进展(那日等)

### 前沿进展

太阳辐射与温室效应(丁惠萍等);  
 硅基集成电路的发展和新一代栅极氧化物材料的研究(相文峰等);  
 电子束离子阱及高电荷态离子相关物理(邹亚明)

### 物理学和高新技术

科里奥利质量流量计灵敏度的理论分析(胡燕祝等);  
 光纤光栅温度应变智能传感原理及增敏技术研究(郭团等)

### 实验技术

同步辐射 X 射线衍射装置及其在结构生物学中的应用(潘国强等)

### 物理学史和物理学家

深切怀念李林先生(赵柏儒);  
 世界上第一个物理技术研究所的建立及其影响(罗平)

### 物理教育

21 世纪物理专业知识的培养对《热学》教学的要求(吴寿煜);  
 基于校园网网上物理实验教学的 CAI 课件的制作(陶国成)