

# 脉冲激光沉积法 Li-N 双受主共掺 p 型 ZnO 薄膜的生长及其特性\*

张银珠 叶志镇<sup>†</sup> 吕建国 何海平 顾修全 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 采用脉冲激光沉积技术制备了 Li-N 双受主共掺杂 p 型 ZnO 薄膜, 其中 Li 来自 Li 掺杂 ZnO 陶瓷靶, N 来自 N<sub>2</sub>O 生长气氛. 室温 Hall 测试发现 Li-N 共掺 p 型 ZnO 薄膜的最低电阻率为 3.99Ω·cm, 迁移率为 0.17cm<sup>2</sup>/(V·s), 空穴浓度为 9.12×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>. PL 谱测试发现了与 Li 受主和 N 受主态相关的发光峰, 其受主能级分别约为 120 和 222meV. 由 p-ZnO:(Li,N) 薄膜制备的 ZnO 同质 p-n 结具有整流特性.

**关键词:** Li-N 双受主共掺杂; p-ZnO; 脉冲激光沉积  
EEACC: 0510

**中图分类号:** TN304.2\*1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0322-04

## 1 引言

ZnO 是一种理想的短波长发光材料, 在光电器件领域有着巨大的应用潜力. 要实现 ZnO 的光电应用, 必须要获得电导可控的 n 型和 p 型 ZnO 薄膜. 由于掺杂存在非对称性<sup>[1]</sup>, ZnO 的 p 型掺杂相当困难, 这大大限制了 ZnO 光电器件的应用开发. 近年来, ZnO 的 p 型掺杂工作广泛展开并取得了相当的进展. 用 V 族元素(N<sup>[2]</sup>, P<sup>[3]</sup>, As, Sb), I 族元素 Li<sup>[4]</sup> 及 N-III (III = Al, Ga, In)<sup>[5]</sup> 共掺技术均实现了 ZnO 的 p 型转变, 但是后续研究表明, 这些方法制得的 p 型 ZnO 薄膜的电导不稳定, 因而有必要继续探索低阻稳定 p 型 ZnO 的掺杂方法. N 因具有与 O 离子相近的半径和相对较低的 p 轨道能量<sup>[6]</sup> 而被普遍采用. 理论上, I 族元素替代 Zn 是一种浅受主. 考虑到应变和能级, Li 和 N 对 ZnO 而言是最好的受主掺杂剂<sup>[7]</sup>. 因此, 研究 Li-N 双受主共掺杂 ZnO 薄膜的电导行为对进一步改进 ZnO 的 p 型电导掺杂很有意义. 本文采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术生长 Li-N 双受主共掺杂 ZnO 薄膜, 并研究其电学、结构和发光特性.

## 2 实验

Li-N 双受主共掺杂 p 型 ZnO [ZnO:(Li,N)] 薄膜是用 PLD 法于 450℃ 在绝缘衬底载玻片上制

得的. 光源为 KrF 准分子激光器, 采用的 Li 掺杂 ZnO 陶瓷靶中 Li 的摩尔含量分别为 0, 0.01%, 0.1%, 0.5% 和 1.0%. 生长气氛为高压电离 N<sub>2</sub>O, 沉积气压为 15Pa. 以不掺杂的 ZnO 薄膜为 n 型层, ZnO:(Li,N) 为 p 型层, 在蓝宝石上制备一个 ZnO 同质 p-n 结, 接触电极为 In-Zn 合金. 利用 X 射线衍射仪和 HL 5500PC 型霍尔测试仪表征 ZnO 薄膜的结构特性和薄膜的电学特性. 室温光致发光谱 (RT PL) 由 He-Cd 激光器 (λ = 325nm) 激发, 变温 PL 谱测试采用的是 Xe 灯激发的荧光谱仪. 用二次离子质谱 (SIMS) 仪来检测薄膜中各元素的分布. 同时对 ZnO 的同质 p-n 结进行了 I-V 特性测试.

## 3 结果与讨论

### 3.1 电学特性

表 1 给出了 ZnO:(Li,N) 薄膜的电学性能测试结果, 所有掺杂 ZnO 均呈 p 型. 单独 N 掺杂 ZnO (ZnO:N) 薄膜也呈 p 型, 但其电阻率比较高. 当薄膜中引入少量的受主 Li 时, p 型电导性能大大改善, 电阻率降低了一到两个数量级. 但当 Li 的含量过高时, p 型电导性能又变差. 这是因为过量的 Li 容易形成 Li 间隙施主缺陷<sup>[7,8]</sup>. 实验得出优化的靶材 Li 含量为 0.1%, 所得样品电阻率最低为 3.99Ω·cm, 载流子浓度为 9.12×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>. Li-N 双受主共掺杂 p 型 ZnO 薄膜的突出优点在于其电学稳定

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50532060, 50572095)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: yezz@zju.edu.cn

2006-11-16 收到

性良好. ZnO:N 样品的导电类型在 3 个月后将 p 型转变成了 n 型, 而 ZnO:(Li,N)样品的 p 型电导在放置 10 个月后仍保持不变.

表 1 ZnO 薄膜的电学性能

Table 1 Electrical properties of ZnO thin films

Sample	Li content /at. %	Resistivity /( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Hall mobility /( $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ )	Carrier concentration / $\text{cm}^{-3}$	Carrier type
ZnO:N	0	206	0.86	$3.50 \times 10^{16}$	p
ZnO:(Li,N)	0.01	73.4	0.58	$1.46 \times 10^{17}$	p
ZnO:(Li,N)	0.1	3.99	0.17	$9.12 \times 10^{18}$	p
ZnO:(Li,N)	0.5	59.3	0.33	$3.21 \times 10^{17}$	p
ZnO:(Li,N)	1.0	199	0.35	$8.88 \times 10^{16}$	p

### 3.2 结构特性

图 1 是 ZnO:(Li,N)薄膜的 XRD 图. 所有样品均只有一个位于  $34.4^\circ$  左右的衍射峰, 对应于 ZnO 的(0002)衍射面. 图中没有观测到诸如  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  或  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  等杂质相的衍射峰, 表明 Li-N 双掺 ZnO 薄膜具有良好的结晶性能, 且完全 c 轴择优取向生长.

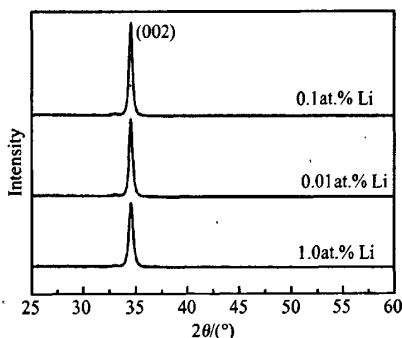


图 1 ZnO:(Li,N)薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnO:(Li,N) thin films with different Li contents

### 3.3 发光特性

图 2(a)是 Li-N 双受主共掺 p 型 ZnO 薄膜的室温 PL 谱. 薄膜有一个位于  $\sim 3.27\text{eV}$  的强发光峰, 为 ZnO 的近带边发光(NBE). 在 NBE 峰低能量侧( $\sim 3.20\text{eV}$ )还有一较强的肩部发光. 由于纯 ZnO 在这个位置没有发光峰, 而 SIMS 同时检测到了 Li 和 N(图没有给出), 说明 Li 和 N 确实已共同掺入到 ZnO 中, 可以推断这个肩部发光与 Li 和 N 受主掺杂有关. 升高 Li 含量, ZnO:(Li,N)薄膜的 NBE 和肩部发光强度降低, 此外, 在  $2.1 \sim 2.5\text{eV}$  处出现了一个宽的深能级(DL)缺陷复合发光带, 表明薄膜中的点缺陷增多.

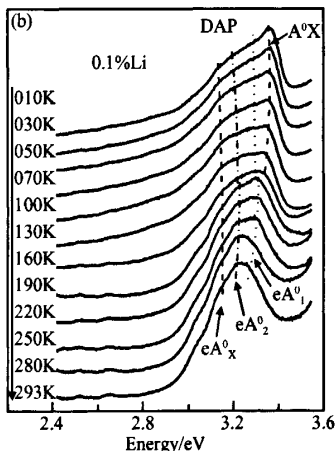
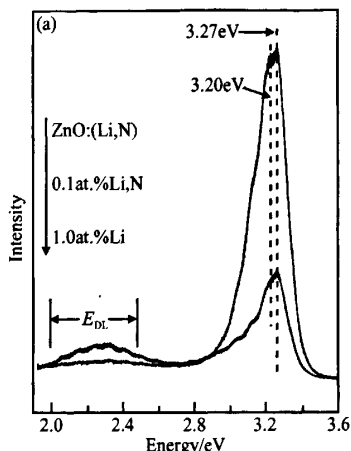


图 2 ZnO:(Li,N)薄膜的光致发光谱 (a)室温;(b)变温  
Fig.2 PL spectra of ZnO:(Li,N) films (a) RT;  
(b) Temperature-dependent

为了确定与 Li 和 N 受主态相关的发光峰, 对 Li 含量为 0.1% 的样品做了变温 PL 测试, 如图 2 (b)所示. 所有谱线都存在明显的 NBE 峰及其低能侧一个很宽的肩部发光. 10K 下的发光主峰位于  $3.356\text{eV}$ , 由中性受主束缚激子( $A^0X$ )复合引起. 随着测试温度的升高, NBE 峰不断红移, 强度逐渐减弱, 最后变成自由激子发光. 而肩部发光在 160K 之后出现蓝移, 其峰形保持不变, 具有施主-受主对(DAP)因热效应转变成自由电子-中性受主( $e, A^0$ )发光的典型特征<sup>[9]</sup>, 因此, 我们认为肩部发光是由 DAP 复合引起的. 对 10K 的 PL 谱线进行高斯拟合, 发现肩部由三个分别位于  $3.318, 3.215$  和  $3.154\text{eV}$  的 DAP 发光峰组成. 图 2(b)点虚线给出了各个峰位的变化趋势. 根据 DAP 的能级  $E_{DA}$  公式<sup>[3]</sup>:

$$E_{DA} = E_g - E_D - E_A + e^2/4\pi\epsilon r$$

可以计算得到 3 个 DAP 相关的受主能级分别为:  $E_{A1} \approx 0.12\text{eV}$ ,  $E_{A2} \approx 0.222\text{eV}$ ,  $E_{A3} \approx 0.283\text{eV}$ . 其中  $E_g$ ,  $E_D$  和  $E_A$  分别代表带隙、施主和受主能级,  $\epsilon$  是介电常数,  $r$  是施主-受主对之间距离. 10K 时  $E_g = 3.437\text{eV}$ ,  $E_D \approx 60\text{meV}$ . 当载流子浓度在  $10^{18} \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$  范围内时,  $e^2/4\pi\epsilon r \approx 0.03 \sim 0.06\text{eV}$ [2]. Li 掺杂 p-ZnO 薄膜中 Li 的受主能级为  $110 \pm 10\text{meV}$ [4],  $E_{A1}$  的值与之相近, 因此 3.318eV 处的发光与 Li 受主态相关. 3.215eV 处的受主能级约为 222meV, 与 N 受主能级位置[2] 很接近, 因此, 该处发光与 N 受主相关. 3.154eV 处的发光, 其受主能级约为 283meV, 这个能级的受主还未见报道, 有待进一步的研究确定, 我们暂时将其定为  $(e, A_x^0)$ .

### 3.4 I-V 特性

图 3 是 p-ZnO:(Li,N)/n-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同质 p-n 结的 I-V 特性曲线, 右下角插图是同质 p-n 结的结构示意图. Hall 测试表明 p 型和 n 型薄膜的载流子浓度分别在  $10^{18}$  和  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  数量级. In-Zn 合金作为 p 型层和 n 型层的接触电极材料, I-V 测试表明 In-Zn 合金与 p 型和 n 型 ZnO 均能形成良好的欧姆接触, 如图 3 左上角插图所示, 接触电阻为  $10^{-2}\Omega$  数量级. I-V 曲线表现出典型的 p-n 结整流特性, 说明 Li-N 共掺杂 ZnO 薄膜确实已经实现 p 型电导.

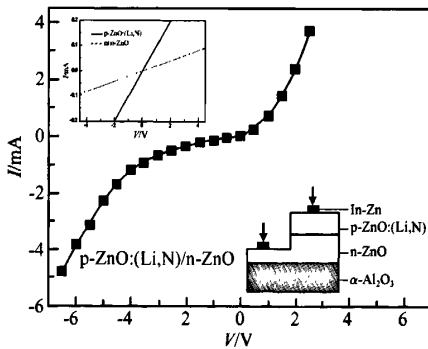


图 3 ZnO 同质 p-n 结的 I-V 特性曲线  
Fig.3 I-V curve of ZnO homo-junction

## 4 结论

采用一种新的技术——Li-N 双受主共掺杂, 成功制备了稳定低阻的 p 型 ZnO 薄膜. 制得的 p-ZnO:(Li,N) 薄膜性能良好, 电阻率为  $3.99\Omega \cdot \text{cm}$ . PL 谱测试发现了与 Li 受主和 N 受主态相关的发光峰, 其受主能级分别约为 120 和 222meV. 在蓝宝石上制备的 ZnO 同质 p-n 结 (p-ZnO:(Li,N)/n-ZnO) 具有整流特性. p-ZnO:(Li,N) 薄膜具有良好的电学稳定性, 有可能成为更加实用的 ZnO 薄膜 p 型掺杂技术.

### 参考文献

- [1] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63:075205
- [2] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(10):1830
- [3] Hwang D K, Kim H S, Lim J H, et al. Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2005, 86:151917
- [4] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Dopant source choice for formation of p-type ZnO:Li acceptor. *Appl Phys Lett*, 2006, 88:062107
- [5] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, et al. p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85:3134
- [6] Kobayashi A, Sankey O F, Dow J D. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Phys Rev B*, 1983, 28(2):946
- [7] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective. *Phys Rev B*, 2002, 66:073202
- [8] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R. Theory of Li in ZnO: a limitation for Li-based p-type doping. *Phys Rev B*, 2005, 71:155205
- [9] Reshchikov M A, Shahedipour F, Korotkov R Y. Photoluminescence band near 2.9eV in undoped GaN epitaxial layers. *J Appl Phys*, 2000, 87(7):3351

## Preparation and Characterization of p-Type ZnO Using Li-N Dual-Acceptor Doping Method by Pulsed Laser Deposition \*

Zhang Yinzhu, Ye Zhizhen<sup>†</sup>, Lü Jianguo, He Haiping, Gu Xiuquan, and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** p-type ZnO thin films are realized by pulsed laser deposition using a Li-N dual-acceptor doping method. The lowest resistivity is found to be  $3.99\Omega \cdot \text{cm}$  with a Hall mobility of  $0.17\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  and a hole concentration of  $9.12 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ . The emissions associated with Li and N acceptor states are revealed by low temperature photoluminescence spectra, and the acceptor energy thus determined is  $\sim 120$  and  $\sim 222\text{meV}$ , respectively. The ZnO-based p-n homojunction (p-ZnO:(Li,N)/n-ZnO) exhibits a typical rectification behavior.

**Key words:** Li-N dual-acceptor doping; p-type ZnO; pulsed laser deposition

**EEACC:** 0510

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0322-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50532060, 50572095)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: yezz@zju.edu.cn

Received 16 November 2006