

用 PLD 方法制备 Li 掺杂的 p 型 ZnMgO*

仇明侠 叶志镇[†] 顾修全 何海平 朱丽萍

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 在玻璃衬底上用 PLD 方法成功制备出具有高度(0002)取向性的、晶体质量较好的 Li 掺杂为 0.4% 的 p 型 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜. 衬底温度对薄膜的电学性能及结晶质量有重要影响, 实验表明: 在 500℃ 时薄膜的电学性能最好, 其载流子浓度为 $5.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $6.58 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $0.189 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 且制备出的薄膜在可见光区具有 90% 的高透射率及在室温下光学禁带宽度 3.625eV.

关键词: Li 掺杂; PLD 方法; p 型 ZnMgO

PACC: 7280E; 7360P

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0326-03

1 引言

ZnO 在室温下有较大的禁带宽度 (3.37eV), 较高的激子束缚能 (60meV)^[1,2], 因其在蓝紫光发光二极管和激光二极管及相关光电器件应用方面有巨大的潜力而受到国内外研究人员的广泛关注. ZnO 中掺入 MgO, 用 Mg 取代 Zn 的位置, 可以有效调节 ZnO 的禁带宽度. 而且, 由于 Mg^{2+} 与 Zn^{2+} 的离子半径接近 (Mg^{2+} 半径为 0.057nm; Zn^{2+} 半径为 0.06nm), 因此 ZnMgO 薄膜没有较大的晶格畸变. 这种掺 Mg 的 ZnMgO 薄膜可以应用于采用异质结和超晶格结构的光电器件和高温电子器件中. 但是, 由于自身点缺陷 (V_{O} 和 Zn_{i}) 的存在, 因此很难制备出稳定可重复的 p 型 ZnO 或 ZnMgO 薄膜^[3,4].

目前, 除了 Heo 等人采用脉冲激光沉积 (PLD) P 掺杂的方法制备出 p 型 ZnMgO 外, 对 p 型 ZnMgO^[5] 的研究报道还很少. 理论上认为 ZnO 中掺入 Li, Li 取代 Zn 的位置, 在 ZnO 中形成浅的受主能级. 而且, Lee 等人^[6] 采用 Li-H 共掺的方法成功制备出 p 型 ZnO. Zeng 等人^[7] 通过单独掺 Li 采用直流反应磁控溅射的方法也制备出 p 型 ZnO. Lu 等人^[8] 用 Li-N 双受主共掺的方法成功的制备出稳定的 p 型 ZnO. 那么 Li 掺入 ZnMgO 中是否也能制备出 p 型 ZnMgO 呢? 而且靶材中 Mg 的含量较大 (20%) 时, 对 ZnMgO 的导电性能是否有较大的影响, 至今未见报道.

本文采用 PLD 方法, 以摩尔比 0.4% 掺 Li 的

$Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 陶瓷为激光靶材. 通过调节生长温度, 生长出具有高度 c 轴取向性、良好电学性能的 p 型 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜.

2 实验

Li 掺杂的 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜是在 PLD 系统上生长的, 载玻片为衬底, KrF 为激光器的工作气体, 激光的能量为 300mJ, 脉冲频率为 3Hz, 激光靶材为 Li 掺杂的 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 陶瓷靶, 此靶是以高纯的 ZnO (99.99%), MgO (99.99%) 和纯的 $LiCO_2$ (99.9%) 粉末为原料, 其中 ZnO 与 MgO 的摩尔比是 4:1, $LiCO_2$ 的含量为 0.4% (原子比), 原料经过球磨、预烧、锻压、烧结而成. 衬底与靶材的间距为 5cm. 生长室的压力为 20Pa, 衬底温度为 450~600℃, 沉积时间为 30min.

本文用 X 射线衍射 (XRD) ($CuK\alpha$, $\lambda = 0.1542 \text{nm}$) 测试薄膜的晶体质量, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的晶体结构; 用 HL5000 霍尔测试仪对样品的电学性能进行测试, 并且采用 Cary300 分光光度计对样品作光学特性测试.

3 结果与讨论

表 1 列出掺 Li 为 0.4% 的 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜在不同衬底温度时的电学特性. 从表 1 可以看出, 衬底温度对薄膜的电学性质及结晶质量有重要影响, 薄膜在 450℃~550℃ 的范围内呈现出很好的 p 型导电性. 在 400℃ 时呈现出 n 型导电. 在 500℃ 时其电

* 国家自然科学基金重点资助项目 (批准号: 50532063)

[†] 通信作者. Email: yezz@zju.edu.cn

2006-12-04 收到, 2006-12-22 定稿

学性能最好,载流子浓度为 $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,电阻率为 $6.58 \Omega \cdot \text{cm}$,霍尔迁移率为 $0.189 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.可见,靶材中 Mg 含量较大(20%)时,并没有降低薄膜的电学性能.

表 1 不同衬底温度掺 Li 为 0.4% 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜的电学特性

Table 1 Electrical properties of Li-doped $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ films grown at different substrate temperatures

衬底温度 / $^{\circ}\text{C}$	电阻率 / $(\Omega \cdot \text{cm})$	迁移率 / $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	载流子浓度 / cm^{-3}	导电类型
400	1.15	0.0545	9.99×10^{19}	n
450	13.6	0.051	9.13×10^{18}	p
500	6.58	0.189	5.1×10^{18}	p
550	21.4	0.64	4.57×10^{17}	p
600	高阻	-	-	-

当衬底温度低于 450°C 时没有实现薄膜导电类型的转变是因为:较低的衬底温度没有使 Zn—O 键或 Mg—O 键断裂,薄膜中的 Li 并没有取代 Zn 或 Mg 的位置以受主的形式存在,而是以间隙施主的形式存在,所以薄膜仍为 n 型.当衬底温度为 600°C 时,薄膜的电阻率很高,这是因为在 600°C 时薄膜的电子与空穴的浓度相差不大,由于两种载流子的电荷相反,出现电中和,因此薄膜中净载流子浓度很低,几乎接近本征态,所以电阻率很高,超出 HULL 测试仪的测量范围.因此只有合适的衬底温度才能得到具有良好电学性能的 p 型 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜.

图 1 是掺 Li 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜 500°C 时的 XRD 测试结果.结果表明所得的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜只有单一(0002)衍射峰,说明生长的掺 Li 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜具有垂直于衬底的 c 轴取向性.同时,没有观察到 MgO 相的衍射峰,说明生长的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜不存 MgO 的相偏析.而且,掺 Li 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜具有较强的(0002)衍射峰,说明此沉积条件下获得的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜具有较好的晶体结构,这与扫描电子显微镜(SEM)所得的结果(此处没给出)一致.同时,Li 掺杂的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜(0002)峰位与纯 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 的一致,这就意味着 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜中 Li 的掺入并没有产生明显的残余应力或晶格畸变.而且 Mg^{2+} 的离子半径比 Zn^{2+} 的离子半径小,所以得到 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜(0002)衍射峰的 2θ 角 34.6° ,大于纯 ZnO 的 34.4° .根据布拉格公式可以计算出掺 Li 为 0.4% 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜的 c 轴晶格常量为 0.1358 nm .

图 2 为掺 Li 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜的透射谱,从图中可以看出掺 Li 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜在可见光区呈现出很高的透射率(T 约为 90%)、低的吸收率以及尖锐的吸收边.透射谱中有些轻微的浮动是由于干涉现象的影响.吸收边位于 340 nm 附近.

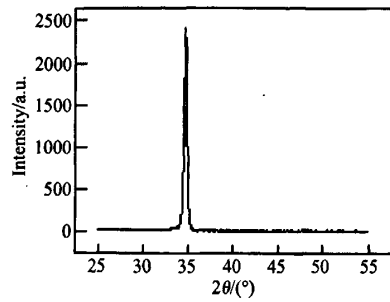


图 1 500°C 时掺 Li 为 0.4% 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the Li-doped $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ films grown at the substrate temperature of 500°C

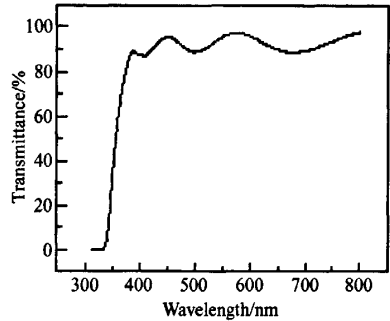


图 2 500°C 时掺 Li 为 0.4% 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜的透射谱
Fig.2 Transmittance spectra of the Li-doped $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ films grown at the substrate temperature of 500°C

图 3 是掺 Li 的 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜的 $\alpha^2-h\nu$ 曲线,根据公式 $\alpha = \left[2.303 \lg \left(\frac{1}{T} \right) \right] / d$, $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$ 得出 $\alpha^2 \propto h\nu$,其中 α 为吸收系数, T 为透射率,

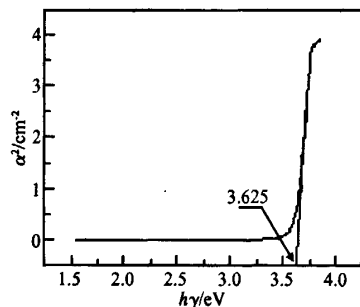


图 3 $\alpha^2-h\nu$ 曲线

Fig.3 Plot of squares absorption coefficient versus photon energy for the Li-doped $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ films grown at the substrate temperature of 500°C

d 为薄膜的厚度, E_g 为光学禁带宽度, A 为带宽系数(是个常数), $h\gamma$ 为光子的能量. 因此, 可以通过外延曲线的直线部分在 $\alpha^2 = 0$ 处得到薄膜的光学禁带宽度, 得出 500°C 时掺 Li 为 0.4% 的 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜的光学禁带宽度为 3.625eV.

4 结 论

用 PLD 方法在玻璃衬底上成功制备出具有高度(0002)取向性的、晶体质量较好的 Li 掺杂为 0.4% 的 p 型 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜. 衬底的温度对薄膜的电学性质及结晶质量有重要影响, 实验得出: 在 500°C 时薄膜的电学性质最好, 其载流子浓度为 $5.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $6.58 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $0.189 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 因此得出, 靶材中 Mg 含量较大时, 并没有降低薄膜的电学性能. 而且制备出的薄膜在可见光区具有 90% 的高透射率及在室温下具有 3.625eV 的禁带宽度.

参 考 文 献

- [1] Ye Zhizhen, Ma Dewei, He Junhui, et al. Structural and photoluminescent properties of ternary $Zn_{1-x}Cd_xO$ crystal films grown on Si(111) substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 256:78
- [2] Zou Lu, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Structural characterization and photoluminescent properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films on silicon. *Chinese Physics Letters*, 2002, 19(9):1350
- [3] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, et al. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63:075205
- [4] Van de Walle C G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2000, 85:1012
- [5] Vaithianathan V, Lee B T, Kim S S, et al. Pulsed-laser-deposited p-type ZnO films with phosphorus doping. *J Appl Phys*, 2005, 98:043519
- [6] Lee E C, Chang K J. Possible p-type doping with group-I elements in ZnO. *Phys Rev B*, 2004, 70:115210
- [7] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Realization of p-type ZnO films via monodoping of Li acceptor. *J Cryst Growth*, 2005, 283:180
- [8] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, et al. Low-resistivity, stable p-type ZnO thin films realized using a Li-N dual-acceptor doping method. *Appl Phys Lett*, 2006, 88:222114

PLD Growth of p-Type ZnMgO Films with Li-Doped*

Qiu Mingxia, Ye Zhizhen[†], Gu Xiuquan, He Haiping, and Zhu Liping

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

Abstract: p-type ZnMgO films grown on glass substrates with Li-doped by pulsed laser deposition. The films have good crystallinity with a (0002) preferential orientation. The substrate temperature exert a remarkable influence on electrical properties and crystal qualities of Li-doped films. Results indicated that Li-doped ZnMgO film possesses a best crystallinity at the substrate temperature of 500°C. The Li-doped p-type ZnMgO have the lowest resistivity of $6.58 \Omega \cdot \text{cm}$, and carrier density up to $5.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ and Hall mobility $0.189 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. In addition, the Li-doped p-type ZnMgO film has a high transmittance about 90% in the visible region and a band gap of 3.625eV at room temperature.

Key words: Li-doped ZnMgO films; pulsed laser deposition; p-type conduction

PACC: 7280E; 7360P

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0326-03

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.50532063)

[†] Corresponding author. Email: yezz@zju.edu.cn

Received 4 December 2006, revised manuscript received 22 December 2006