

摘要

ZnO 是一种 II-VI 族化合物半导体材料, 具有直接宽带隙 (室温下 3.37 eV), 属于六方纤锌矿结构。ZnO 的禁带宽度宽。激子结合能为 60 meV, 远高于其它宽禁带半导体材料。ZnO 激子在室温下是稳定的, 可以实现室温或更高温度下高效的激子受激发光。另外将 ZnO 与 MgO 形成半导体合金薄膜, 可以达到随 Mg 组分不同调节 ZnMgO 合金半导体禁带宽度的目的。所以, ZnMgO 在短波长光电器件领域有着极大的应用潜力, 如紫蓝光发光二极管 (LEDs) 和激光器 (LDs) 等。

由于本征的 ZnMgO 材料呈 n 型导电性能, 这也是 ZnMgO 应用有待突破的关键问题之一。本文采用直流反应磁控溅射法, 以 Ga-N 共掺方法成功制备了 p 型 ZnMgO 薄膜。主要研究工作如下:

1. 以直流反应磁控溅射法制备了高质量的 $Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N)$ 薄膜, 研究了 Ga 含量及 Mg 含量对薄膜晶体质量、表面形貌与禁带宽度的影响, 分析了 $Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N)$ 薄膜中 Zn, Mg, O, Ga 及 N 的化学状态。计算了薄膜的光学带宽, 从而验证了 Mg 的掺入对薄膜禁带宽度有较大的影响。
2. Ga-N 共掺制备了良好的 p 型 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜。例如: 在玻璃上, 80% NH_3 气氛下, 薄膜具有空穴浓度 $1.28 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率 $39.6 \text{ } \Omega\text{cm}$ 和迁移率 $0.123 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 在氧化硅片上, 纯 N_2O 下, 薄膜具有空穴浓度 $2.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率 $27.7 \text{ } \Omega\text{cm}$ 和 $0.989 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。我们系统地研究了 N_2O 分压和衬底温度对获取 p 型以及载流子浓度、电阻率等的影响。实验表明所得薄膜晶体取向性良好, 表面形貌平整致密。我们发现, 衬底温度对于薄膜电学性能的影响很大, 仅在一定温度区间内薄膜呈现为 p 型。得出最佳生长温度大约是 $540 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。
3. 我们试图不断优化实验参数, 改变衬底类型, 对样品进行退火处理。例如, 退火前空穴浓度 $2.87 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $13400 \text{ } \Omega\text{ cm}$, 迁移率 $0.162 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; 在 $450 \text{ } ^\circ\text{C}$, O_2 气氛下退火处理 2 min, 薄膜电学性能有很大改善, 其空穴浓度增大为 $3.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 同时电阻率为 $77.4 \text{ } \Omega\text{ cm}$, 迁移率为 $0.261 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。
4. 最后, 我们制备了一个的 n-Si/p-ZnMgO 异质结, 并设计了简单的 pn 结器件。

关键词: Ga-N, 共掺方法, p 型导电性, ZnMgO 薄膜, 磁控溅射

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a novel II-VI compound semiconductor with a wide direct bandgap and a hexagonal wurtzite structure. In particular, ZnO is a potential candidate for applications in short-wavelength optoelectronic devices, including light emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs), due to its direct wide bandgap and high exciton binding energy (60 meV, cf. 25 meV for GaN), which will favor efficient excitonic emission processes at room temperature. What is more, when MgO is alloyed with ZnO, the band gap energy of ZnMgO ternary alloy can be tuned by varying the Mg composition, which gives ZnO extended application in ultraviolet region.

ZnMgO alloy is an intrinsic *n* type semiconductor and it is rather difficult to realize *p* type conduction, so, it is still a main challenge to be overcome. In this paper, Ga-N codoped *p*-type ZnMgO thin films were fabricated by using dc reactive magnetron sputtering (DC-RMS). Our work is summarized as below:

1. $Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N)$ thin films with good quality were prepared by DC-RMS. The effect of the content of Ga and Mg on the crystallinity, morphology and bandgap were studied. Chemical states of elements Zn, Mg, O, Ga and N in $Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N)$ thin films were also analyzed carefully. The optical bandgaps of the as-grown films were obtained by extrapolation of transmittance spectra, and thus proved that the content of Mg determines bandgaps of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films.
2. We have prepared Ga-N codoped *p*-type $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ thin films with stable properties. For instance, *p*-type $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ thin film with a high hole concentration of $1.28 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a resistivity of $39.6 \text{ } \Omega\text{cm}$ and a Hall mobility of $0.123 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ was prepared under 80% NH_3 on glass substrate, and a hole concentration of $2.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a low resistivity of $27.7 \text{ } \Omega\text{cm}$ and a Hall mobility of $0.989 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ was prepared under 100% N_2O on $\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ substrate. The effect of N_2O partial pressure and substrate temperature on *p* type conversion, carrier concentration, and resistivity were studied systematically. As experimental results shown, the as-grown films exhibit good crystallinity and compact

smooth surface morphology. Substrate temperature plays an even more important role in the electrical properties of the films, and *p* type conversion can only be realized in a certain range of temperature. According to our results, the optimal growth temperature is about 540 °C.

3. We also tried to optimize other important growth parameters, such as substrate style, and thermal annealing temperature. For instance, the as-grown film exhibits a hole concentration of $2.87 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a low resistivity of 13400 Ωcm and a Hall mobility of $0.162 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, and the film shows a hole concentration of $3.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a low resistivity of 77.4 Ωcm and a Hall mobility of $0.261 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ after annealing at 450 °C and under pure O_2 .
4. We have fabricated a simple *n*-Si/*p*-ZnMgO heterojunction, and gave its *I-V* characteristic. At last, we tried to design and optimize some simple *p-n* junction structures.

Key words: Ga-N, Codoping method, *p* Type conduction, ZnMgO thin films, Magnetron sputtering

第一章 前言

人们集中关注 ZnO 始于 1997 年, 香港科技大学的汤子康教授报道了 ZnO 的紫外受激发射。同年 5 月, 著名学者 R.F. Service 在“Science”第 276 卷发表评论认为, ZnO 基紫外激光器将超过 GaN 蓝光激光器的发展, 称赞它将会是“a great work”。从而掀起了对第三代宽禁带半导体材料—ZnO 的研究热潮。

与研究较为成熟的 GaN 相比, ZnO 具有一系列优点: (1) 自由激子束缚能高达 60 meV, 远高于 GaN 的 24 meV; (2) ZnO 的制备温度远低于 GaN, 制备功耗小, 更加有利于产业化; (3) ZnO 制备对衬底的要求没有 GaN 苛刻, 可以采用大面积的衬底。另外, ZnO 还具有热稳定性高、抗粒子辐射损伤强、成膜性能好、可进行湿法刻蚀、可获得大面积单晶衬底、原料丰富、无毒等优点。因此, ZnO 有望代替 GaN 应用于短波长光电器件领域, 如发光二极管、激光器、紫外探测器等。

为了提高光电器件的性能, 器件大多采用 p-n 结、异质结、超晶格或量子阱结构。这就为 ZnO 系列材料的生长提出了两个方面的挑战: 一个是晶格匹配基础上的能带调节; 另一个是 ZnO 的 p 型掺杂。

合金化方法适用于 ZnO 的能带调节, 如与 CdO 合金得到窄带隙的 ZnCdO, 与 MgO 合金得到宽带隙的 ZnMgO。Zn_{1-y}Cd_yO (0<y≤0.07) 和 Zn_{1-x}Mg_xO (0<x≤0.33) 三元合金体系可以使得能带宽度在 2.8~4.0 eV 的范围得到调节, 而且适量 Cd 或 Mg 含量的掺入到 ZnO 晶格中形成三元合金仍然具有六角纤锌矿晶体结构、具有与 ZnO 相近的晶格常数和热膨胀系数。与 Cd²⁺ 相比, Mg²⁺ 代替 Zn²⁺ 与 ZnO 形成固溶体具有无毒的优点, 是 ZnO 首选的势垒层材料。而且, ZnMgO 材料也可以直接用作紫外发光材料, 制备短波发光二极管、太阳能电池窗口, 以及 ZnO/ZnMgO 异质结光电器件等。目前制得的 ZnMgO 合金的能带宽度, 随加入 MgO 含量变化一般可以控制在 3.3 eV~4.0 eV 之间。

无论是 ZnO 还是 ZnMgO, 在实现应用上最大的障碍来自于他们的 p 型掺杂。在自然状态下, ZnO 呈 n 型电导, 又由于受主元素固溶度低以及施主缺陷的自补偿等原因, 其 p 型电导转变的实现相当困难, 这也是限制 ZnO 器件应用的瓶颈。近来提出的活性施主和受主共掺技术为 p 型 ZnO 的制备提供了新的思路。通过电子带结构的理论计算表明, n 型掺杂可以降低 Madelung 能量, 而 p 型掺杂却会使之升高。活性施主 (如 Al、

Ga、In) 与活性受主 (如 N) 共掺杂, 可以增加 N 的掺杂浓度, 亦可得到更浅的 N 受主能级。目前采用 Ga-N、Al-N 等共掺的方法已经得到性能较好的 p 型 ZnO 薄膜。但是, 无论国内外, 对于 p 型 ZnMgO 薄膜制备的报道还相对较少, 而 p-ZnMgO 恰恰是实现 ZnO 材料在紫外短波器件领域更广阔用途不可或缺的。

在这样一个背景下, 我们尝试使用在 ZnO 掺杂中已有提及的 Ga-N 共掺方法, 创造性的应用到 ZnMgO 当中, 制备了 p 型 ZnMgO 薄膜, 为 ZnO/ZnMgO 异质结、ZnO 基紫外光电器件等的实现打下基础。通过各种生长参数的优化, 得到性能良好的 p 型 ZnMgO。

本文中所采用的薄膜生长方法为直流反应磁控溅射法。磁控溅射法生长外延薄膜具有: 膜层附着力强、易于大面积成膜、成分易控、便于工业化生产等优点, 有利于制备成分可控的均匀薄膜。文章着重讨论了 N 源气体分压、衬底温度等对共掺 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的晶体质量, 电学性能、光学性能以及化学状态的影响。

在行文安排上, 第一章为引言以及论文选题的意义和所做的主要工作; 第二章综述了 ZnO、ZnMgO 合金的性质及 p 型 ZnO 和 ZnMgO 的研究现状; 第三章介绍了直流反应磁控溅射的实验系统、靶材的制备和实验过程; 第四章介绍了相关共掺理论, 并讨论了 Ga-N 共掺方法的可行性及优越性; 第五章从总体上了解了 ZnMgO 薄膜的各项性能, 对比了 Ga, Mg 含量对薄膜性能的影响; 第六章探讨了 N 源气体分压、衬底温度对制备 p 型 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜及其生长条件对性质的影响; 第七章研究了衬底材料、退火对制备优质 p 型 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的作用, 进一步优化了薄膜性能。其后, 在前述工作的基础上, 我们尝试制备了简易的器件, 优化设计了一些 ZnMgO 基器件结构; 第八章对全文的主要论点作一总结。

第二章 文献综述

2.1 ZnO 的结构与性能

氧化锌 (ZnO) 是一种 II-VI 族化合物, 它既是性能优良的压电、热电和铁电材料, 同时也是一种新型的宽禁带半导体材料。ZnO 在制备紫外发光二极管 (LEDs: Light-Emitting Diodes) 和室温半导体激光器 (LDs: Laser Diodes) 方面具有重要的潜在应用价值。目前, ZnO 薄膜的研究热点是如何实现高质量的稳定、可控 p 型掺杂及其能带工程。

2.1.1 ZnO 的基本结构

ZnO 有三种不同的晶体结构: 纤锌矿结构, 闪锌矿结构和四方岩盐矿结构^[1], 如图 2.1 所示。

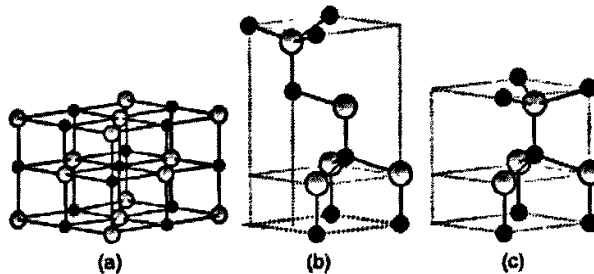


图 2.1 ZnO 三种主要晶体结构: (a) 立方 NaCl 型; (b) 立方闪锌矿型; (c) 六角纤锌矿型

Zn 原子和 O 原子通过 sp^3 轨道杂化后, 每个原子形成四个共价键, 它们具有六角纤锌矿型 (Wurtzite) 或立方闪锌矿型 (Zinc-blende) 晶体结构, 这两种晶体结构的原子排列方式都是 1 个阳离子被 4 个阴离子包围, 而 1 个阴离子阳离子又被 4 个阳离子包围; 由于正负离子之间存在着电负性的差异, sp^3 轨道杂化形成的化学键存在具有一定的离子性^[1]。室温下, 在施加了 9Gpa 左右的压强后, ZnO 将开始从六角纤锌矿晶体结构转变为四方岩盐矿晶体结构, 也就是 NaCl 型晶体结构。

自然条件或通常情况下制备得到的都是六角纤锌矿型晶体结构的 ZnO, 它的热力学稳定相是六角纤锌矿型晶体结构, 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3mc(C_{6v}^4)$ 。图 2.2 所示

为 ZnO 的六角纤锌矿型晶胞示意图。氧原子和锌原子组成双原子层以 ABABA 的六角密堆方式排列。ZnO 中的锌和氧之间的结合处于共价键和离子键之间，因此 ZnO 沿着 c 轴方向具有较强的极性，通常将从 O 晶面指向 Zn 晶面定义为 [0001] 方向。晶格常数为 $a = 0.32475 \sim 0.32501 \text{ nm}$ ， $c = 0.52042 \sim 0.52075 \text{ nm}$ ， $c/a = 1.5930 \sim 1.6035^{[1]}$ 。

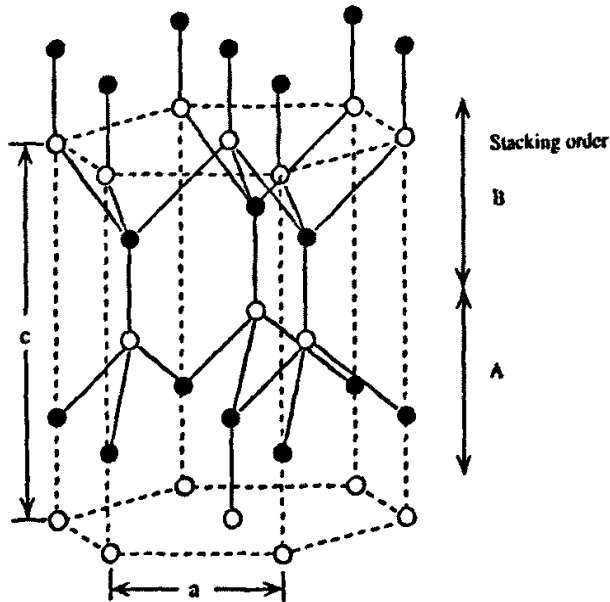


图 2.2 ZnO 的六角纤锌矿型晶胞示意图

2.1.2 ZnO 的基本性质

纤锌矿结构的 ZnO 晶体难以达到完美的化学计量比，通常认为，纯氧化锌晶体中存在着两种主要的本征缺陷，一种是锌空位 (V_{Zn})，它是作为受主；另一种是施主，它们是间隙锌 (Zn_i)，或者是氧空位 (V_o)。

ZnO 与 GaN 均属于第三代半导体材料，都具有直接宽禁带带隙，但是与 GaN 比较，ZnO 还具有以下优点^[2-4]。

- (1) ZnO 的激子束缚能高达 60 meV，比 GaN (24 meV) 高出许多，结晶质量完好的 ZnO 晶体在室温下激子仍然不会分解，因此易在室温或更高温度下实现更高效率的紫外受激发射。在 ZnO 基 LED 和 LD 等光电子器件方面具有很广阔的潜在应用前景。
- (2) ZnO 有很好的成膜特性，常用的薄膜沉积技术，如磁控溅射、PLD、MOCVD

和 MBE 等都能在较低温度(200~650 °C) 下制备出具有较高结晶质量的 ZnO 薄膜。ZnO 薄膜的生长温度一般低于 700 °C, 比 GaN(生长温度 1050 °C) 要低得多, 这有利于降低对设备的要求和能耗。

(3) ZnO 的原料丰富、成本低廉、无毒、对环境无污染, 是环保型材料。

ZnO 和 GaN 的一些基本物理参数列于表 2-1^[2,5,6]。

表 2-1 ZnO 的一些基本物理参数(为了比较, 列出 GaN 的相关参数)

物理参数	符号	ZnO	GaN
晶体结构(300 K)	空间群	六方纤锌矿结构	P6 ₃ mc
晶格常数 /nm	a (300 K)	0.32495	0.3189
晶格常数 /nm	c (300 K)	0.52069	0.5186
原子个数 ($\times 10^{22}$)/cm ³	N	4.15	4.25
分子量	M	81.38	83.73
带隙类型		直接	直接
禁带宽度 /eV, (300 K)	E_g	3.37	3.44
密度 /g·cm ⁻³	ρ	5.606	6.15
熔点 /°C	T_m	1975	>1700
热容 /J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	C_v	0.494	0.485
热导率 /W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹	σ_v	1.2	1.5
热膨胀系数 10^{-6} /K	$\Delta a/a$	6.5	4.3
热膨胀系数 10^{-6} /K	$\Delta c/c$	3.0	4.0
静态介电常数	ϵ	7.9	9.5
折射率 (a 轴方向)	n_o	2.008,	2.35
折射率 (c 轴方向)	n_e	2.029	2.6
激子结合能 /meV	E_{ex}	60	28
本征载流子浓度 /cm ⁻³	n	$< 10^6$	$< 10^{16}$
电子有效质量 / m_0	m_e^*	0.24	0.2
空穴有效质量 / m_0	m_h^*	0.59	0.8
电子迁移率 /cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ , (300 K)	μ_e	200	900
空穴迁移率 /cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ , (300 K)	μ_h	5-50	10

2.1.3 ZnO 的光电性质

本征 ZnO 具有高光学折射率(~ 2.0), 在可见光波段(400~800 nm) 有高达 90%以上很高的透射率。掺 Al^[7,8]、Ga^[9]等元素的薄膜还具有优异的导电性能, 因而 n 型 ZnO 薄膜, 特别是 n-ZnO:Al (AZO) 薄膜是一种很好的透明导电氧化物材料 (TCO), 可以用来代替常用的 ITO 薄膜, 用于太阳能电池、液晶显示以及窗口材料等。

必须强调, 人们特别关注 ZnO 是由于它具有非常高的激子束缚能(~ 60 meV), 远高于其它宽禁带半导体材料 (如: GaN 为 25 meV, ZnSe 为 22 meV) 激子束缚能, 是室温热能的 2.3 倍(26 meV), 因此 ZnO 的激子在室温下可以稳定存在^[10], 可以实现室温或更高温度下的激子-激子碰撞诱发的受激辐射, 相对于电子-空穴对等离子体受激发射而言, 所需的激射阈值更低。而且 ZnO 在室温下的紫外受激发射还具有较高的光学增益(320cm^{-1}) 和能量转换效率以及高的光响应特性, 另外激子受激辐射的单色性也很好^[11]。

低温和变温光致发光可用于研究 ZnO 的各种发光来源机制。图 2.3 是 ZnO 薄膜典型的变温光致发光 (PL) 谱^[5]。

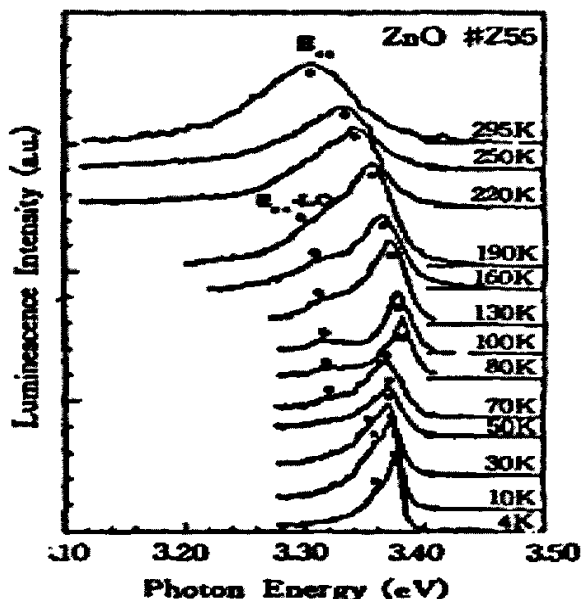


图 2.3 ZnO 薄膜的发射光谱。

低温下, ZnO 的紫外发光光谱峰位置在 3.36 eV (370 nm) 附近, 相应于 ZnO 的禁带宽度, 这是束缚激子发光^[12,13], 随温度的升高, 紫外辐射峰发生红移; 室温下, ZnO 的紫外辐射峰一般为 3.26 eV (380 nm) 附近的近边发射峰, 即自由激子发光, 由于温度升高,

束缚激子会脱离缺陷的束缚而成为自由激子。因而 ZnO 的紫外辐射是非常明显的激子辐射。除了的本征紫外峰外,一般而言,ZnO 还存在着 2.5 eV (500 nm) 附近的蓝绿光波段的辐射峰,可能是由 Zn 间隙和 Zn 空位之间的自我复合、氧空位、施主-受主对复合或间隙 O 原子等^[14-16]。

2.1.4 ZnO 的其它性质

ZnO 还有一些其他重要的性质,比如压电性质^[17],气敏性质^[18-20],压敏性质等^[21-23]。(002) 方向择优生长的 ZnO 薄膜是一种具有良好压电性质的材料。利用射频磁控溅射法制备的 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜在高频区表现出很好的电声转换效应及低嵌入损耗等特征,利用 ZnO 薄膜的压电性质,可以制备高频纤维声光器件。未掺杂的 ZnO 薄膜对还原性、氧化性气体具有敏感性;掺 Bi₂O₃、Cr₂O₃、Y₂O₃ 等的 ZnO 薄膜对 H₂ 具有敏感性;掺 La₂O₃、Pd 或 V₂O₅ 的 ZnO 对酒精、丙酮等气体表现出良好敏感性,用其制备的传感器可用于健康检测、监测人的血液酒精浓度以及监测大气中的酒精浓度等。ZnO 压敏材料受外加电压作用时,存在一个阈值电压,即压敏电压,当外加电压高于该值时即进入击穿区,此时电压的微小变化即会引起电流的迅速增大。这一特征使 ZnO 压敏材料在各种电路的过流保护方面已得到了广泛的应用。

2.2 ZnO 的本征缺陷与 n 型掺杂

晶体中的缺陷和杂质对于半导体材料的电学性能,往往有着决定性的影响。本征 ZnO 为极性半导体,天然呈 n 型,施主掺杂比较容易,受主掺杂则很困难。

2.2.1 ZnO 的本征缺陷

一般情况下,没有故意掺杂的 ZnO 单晶体和薄膜都具有 n 型导电特性,所以为了解决 ZnO 的 p 型掺杂,并且获得较高的空穴浓度,必须了解 ZnO 中关于受主的补偿机制。对 ZnO 导电行为有影响的本质缺陷主要是点缺陷,主要包括间隙缺陷 (Zn_i 和 O_i),空位缺陷 (V_{Zn} 和 V_O),反位缺陷 (Zn_O 和 O_{Zn}) 等^[24-26]。其中的施主型缺陷是 Zn_i、V_O 和 Zn_O,受主型缺陷是 O_i 和 V_{Zn}。Kohan^[27]等和 Van de Walle^[28]采用第一原理、平面波赝势理论以及超晶胞方法对 ZnO 中的主要本质缺陷进行了研究。缺陷的形成能决定着它的平衡浓度。缺陷形成能可以通过下式得到:

$$E^f(q) = E^{tot}(q) - n_{zn}\mu_{zn} - n_o\mu_o - qE_F, \quad (2-1)$$

其中 $E^{tot}(q)$ 表示包含 n_{zn} 个锌原子和 n_o 个氧原子的体系的总能量， μ_{zn} 和 μ_o 表示锌和氧的化学势， E_F 表示费米能级。他们得出的结论是：在富锌的条件下 V_o 的形成能比 Zn_i 要低，因而 V_o 会比 Zn_i 更多，而 Zn_o 和 O_{zn} 的形成能很高， O_i 的形成能较高且稳定性差，它们在 ZnO 中不易存在；在富氧的条件下 V_{zn} 是主要缺陷。Zhang 等^[26]人通过局域态密度近似理论计算本征缺陷的形成焓，图 2.4 显示了他们的计算所得的 ZnO 中主要本征缺陷分别在富锌和富氧条件下形成焓。

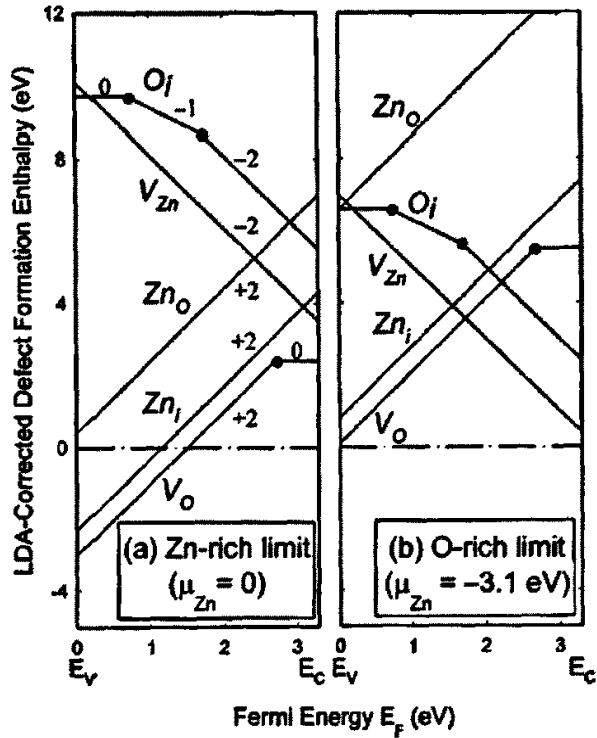


图 2.4 理论计算得到的 ZnO 本征缺陷的形成能

他们认为，富锌导致施主缺陷 (V_o 和 Zn_i) 的大量形成，而受主缺陷 (O_i 和 V_{zn}) 不易形成，因此富锌条件不可能获得未掺杂的 p 型 ZnO。另外，在近平衡的生长条件下，即使富氧也不能获得未掺杂的 p 型 ZnO，因为在富氧条件下受主会被大量的具有低形成能的施主缺陷 (O_i 、 V_{zn}) 所补偿。

最近，Look 等人的研究结果认为缺陷复合体 Zn_i-N_o 是 ZnO 中电子的主要来源^[29]；另外，Janotti 等人的研究认为 V_o 是一个深施主^[30]，它对电子的提供没有贡献，但是对

p 型 ZnO 中的受主还是存在补偿作用的。至今，虽然人们对 ZnO 中的本征缺陷行为还存在较大的争议，但是本征施主缺陷是导致 p 型 ZnO 难以获得的主要原因已经得到大多数人的认同。

2.2.2 ZnO 的非故意掺杂

氢 (H) 污染造成 ZnO 的非故意掺杂，它对于 ZnO 各方面性能的影响非常大。C.G Van de Walle 等人基于密度函数理论，采用第一原理研究了 ZnO 中 H 的作用^[31,32]，H 在 ZnO 中的固溶度很高，易于与 O 结合，形成较为牢固的 O-H 键，该键的形成还会引起周围原子的松弛，使其更加容易掺入，O-H 在整体上相当于 F。在 ZnO 中，H 的表现极为特殊， H^0 和 H^{-1} 很不稳定而难以存在，所以 H 在 ZnO 中总是以 H^{+1} 的施主态存在，且为浅施主能级，在导带底 30 meV 处，因此 Walle 等人认为 H 对本征 ZnO 的 n 型导电特性也有十分重要的贡献。除了 O-H 键外，也有少量的 H 与 Zn 形成微弱的 Zn-H 键。Chen 等人报道了采用磁控溅射制备的 H 掺杂 n 型 ZnO 薄膜^[33]，电阻率低至 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ，这充分表现了 H 作为施主能级的存在。另外，H 还可以在 ZnO 中充当钝化 p 型掺杂的作用^[34]。ZnO 中的 H 可以通过退火予以消除，其所需的退火温度低于 GaN，说明 H 在 ZnO 中的热稳定性要低于 GaN。

2.2.3 ZnO 的 n 型掺杂

虽然本征 ZnO 为 n 型，但是其往往呈高阻。但在 ZnO 中掺入 III 族元素、IV 族元素和 VII 族元素后可以获得很好的电子导电能力^[1]，其中最为常用的为 B, Al, Ga, In 等。ZnO 中掺入 Al 元素得到的 n-ZnO:Al (AZO) 薄膜具有很好的质量^[35]，可以得到很低的电阻率 ($\sim 10^{-5} \Omega\text{cm}$)，电子浓度可以达到 $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ，Hall 迁移率可以达到 $\sim 40 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，可见光区域的透射率一般可高于 90%，是一种很好的透明导电材料 (TCO)。而且，Al 也可以改变 ZnO 的禁带宽度，有报道称重掺的 AZO 薄膜由于 Burstein-Moss 效应其禁带宽度可以达到 3.64 eV^[36]。AZO 薄膜也是目前研究最多的 n 型 ZnO 薄膜材料。

2.3 ZnO 的 p 型掺杂

ZnO 的 p 型掺杂研究是目前国际上所关注的重点，目前尽管有很多报道均实现了其

p 型转变, 但是可控性及稳定性还很差, 离实际的应用还有一段距离。ZnO 的 p 型掺杂困难主要是因为: (1) 缺乏能产生浅受主能级的掺杂元素, 导致掺进去的大部分受主不能电离而提供空穴; (2) 受主元素在 ZnO 中的固溶度很低, 较难提高受主浓度; (3) ZnO 中大量本征施主缺陷以及一些施主杂质严重的自补偿效应, 降低了空穴浓度。要获得高空穴浓度的 p 型 ZnO 需要, 就要从这三个方面同时入手。

从掺杂剂的角度可以把 ZnO 的 p 型掺杂分为这几类: (1) 无掺杂的本征 ZnO; (2) V 主族元素掺杂; (3) I 族元素掺杂; (4) 施主-受主共掺; (5) 最近报道的双受主掺杂等。

2.3.1 本征 p 型 ZnO

本征 p 型 ZnO 是通过控制本征受主缺陷来实现的。由于 ZnO 中的本征缺陷行为, 实现本征 p-ZnO 的制备条件是非常苛刻, 也就是能够实现的工艺条件的窗口很小, 一方面很难找到这样的条件, 另一方面重复性可能也会比较差。即便如此, 也有本征 p 型 ZnO 的报导。条件是富氧下, 并使用非热平衡的方法。Xiong 等研究小组在富 O 的条件下^[37-38]均实现了名义上未掺杂的 p 型 ZnO 薄膜。本实验室的曾显嘉等^[39]利用等离子体增强 CVD, 在富氧条件下, 制得了良好的本征 p 型 ZnO。

2.3.2 I 族元素掺杂

I 族元素包括 IA 族元素 (Li、Na、K) 和 IB 族元素 (Ag、Cu、Au), ZnO 中掺入 I 族元素替代 Zn 后可以获得受主缺陷。实验表明^[40-42]: Ag、Cu 作为受主存在, 受主能级很深, 分别在导带底 0.23eV 和 0.17eV 处。Au 由于有+1、+3 两个价态, 在 ZnO 中既可作为受主、又可作为施主, 情况较为复杂, 实验没有测出其能级位置。ZnO 中掺入 I 族元素后, I 族元素不仅会占据 Zn 的晶格位置, 它们往往会成为间隙原子, 不是成为受主, 反而成为施主或者深能级缺陷, 而且会形成各种缺陷复合体。当 ZnO 进行 Li 掺杂后可能会形成 $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-Li}_i$, $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-H}$ 和 $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-AX}$ 等, 它们对受主缺陷 Li_{Zn} 会高度补偿, 使得 ZnO 显示高电阻率的半绝缘导电特性。最近, 我们课题组通过使用金属 Li 作为掺杂源, 采用磁控溅射技术制备了 Li 掺杂的 ZnO 薄膜, 薄膜显示了较好的 p 型导电性能: $p=1.44\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $\mu=2.65\text{cm}^2/\text{Vs}$, $\rho=16.4\ \Omega\text{cm}^{[43]}$ 。对于 Na 和 K 的掺杂也有所探讨^[25,44], 相对于 K 而言, Na 尺寸较小, 扩散较为容易, 但也易于处于间隙位置形成施主态。

2.3.3 V 族元素掺杂

V 主族元素包括 N、P、As、Sb 和 Bi，是人们进行 ZnO 的 p 型掺杂研究较多的元素。它们替代 O 后将形成受主，但是其中的大多数的受主的能级较深，难以实现电离，N 掺入 ZnO 中能级位置较浅， N_O 电离能在 150~190 meV，而且 N 具有较大的电负性，与 O 尺寸相近，在 ZnO 中的溶解度也相对较高。N 替代 O 后形成缺陷复合体的概率较低，而其它 V 主族元素替代 O 后，大多会在 ZnO 中会形成深能级缺陷复合体，即 AX 中心，它们一般显示施主特性，对受主起到补偿的作用，从而降低受主有效掺杂浓度^[24]，所以相比之下，N 是比较理想的受主掺杂元素。

(i) 单一掺 N

由于 NO 电离能较低、N 和 O 离子半径接近不易引发 AX 中心，人们对使用 N 替代 O 实现 ZnO 的 p 型掺杂进行了大量的研究^[45-49]。然而通过在 ZnO 中掺 N 获得良好 p 型导电的方法也有很大的难度，一方面 N 在 ZnO 中的固溶度较低，所以需要特殊的方法提高 N 的固溶度；另一方面只有当 N 进入 ZnO 晶体中占据 O 的晶格位置时才可能成为受主。另外，N 在 ZnO 也可能形成施主缺陷，如 $(N_2)_O$ ，还可能促使形成与 NO 相关的缺陷复合体，如 (N_O-V_O) 、 (N_O-Zn_i) 、 (N_O-Zn_O) 、 $(N_O-(N_2)_O)$ 等，最近研究表明 Zn_i-N_O 缺陷复合体是掺氮 ZnO 中最主要的空穴补偿体^[50]。Yan 等人^[51]采用第一原理方法，计算了分别对采用 N_2 、 N_2O 、NO 和 NO_2 几种氮源气体在 ZnO 中掺 N 形成受主缺陷 NO 的形成能后，得出的结论是：在没有外界能量（射频或微波）作用的情况下，NO 和 NO_2 是 ZnO 最为合适的掺氮源气体。

人们研究了使用不同方法制备掺 N 的 p 型 ZnO。Lin 等人利用 N 离子注入实现了 p 型 ZnO^[52]，电阻率为 10.11~15.3 Ωcm 。Guo 等人利用 PLD 技术制得了掺氮的 p 型 ZnO 薄膜^[53]，N 是通过 N_2O 经电子回旋共振 (ECR) 活化掺入到 ZnO 中的，获得了较好的 p 型导电性能： $p=3\sim6\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ， $\mu=0.1\sim 0.4\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $\rho=2\sim 5\text{ }\Omega\text{cm}$ 。Look 等人^[54]采用 MBE 技术也制备得到了掺 N 的 p 型 ZnO 薄膜，N 是通过 N_2 的射频等离子体提供的，其电学特性为： $p=9\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ ， $\mu=2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $\rho=40\text{ }\Omega\text{cm}$ 。Li 等人则直接用 NO 作为 N 源和 O 源，利用 CVD 技术制得了 p-ZnO:N 薄膜^[55]： $p=1.06\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ， $\mu=0.34\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ， $\rho=17.3\text{ }\Omega\text{cm}$ 。

因此，我们可以发现， N_2 、 N_2O 和 NO 都可以作为 N 掺杂源实现 ZnO 的 p 型导电。

但是一般情况下, N_2 、 N_2O 需要使用外界能量(激活成为射频等离子体或电子回旋共振等离子体)活化后才能将 N 掺入到 ZnO 中;而 NO 则不需要活化、可以直接掺入 ZnO 晶格中,并获得较好的 p 型掺杂效果。这和 Yan 等人的理论计算结果较为吻合^[51]: N_2 和 N_2O 分子中有很强的 N-N 键,要想利用 N_2 和 N_2O 实现有效的 N 掺杂,并以 N_O 受主形式结合到 ZnO 中,需要额外的能量使 N-N 键断开,这致使 N_O 的形成能偏高;而 NO 则没有这个不利的因素,以 NO 为掺杂源在 ZnO 中形成 N_O 的形成能较低。但是,最近也有报导:在没有活化的条件下,直接使用 N_2O 的也实现了 ZnO 的 p 型掺杂,且获得了较好的结果,这是个令人鼓舞而又值得深思的结果,需要进一步深入研究。

(ii) P, As, Sb, Bi 掺杂

P 在 ZnO 中可以获得较高的掺杂浓度,有利于获得高的空穴浓度。Vaithianathan 等人利用脉冲激光沉积技术得到了 P 掺杂的 ZnO 薄膜^[56],在进行快速热退火处理后得到了具有良好 p 型导电性能的 ZnO 薄膜: $n_p=5.1 \times 10^{14} \sim 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\mu=2.38 \sim 39.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho=17 \sim 330 \text{ }\Omega\text{cm}$,而且 P 掺杂的 ZnO 显示了较好的稳定性。Chen 等人通过热蒸发 P_2O_5 作为 P 掺杂源,使用 MOCVD 方法获得了性能良好的 p 型 ZnO 薄膜,其最好的电学特性为: $n_p=1.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu=0.838 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho=4.64 \text{ }\Omega\text{cm}$ ^[57]。Ryu 等人^[58,59]采用 GaAs 衬底作为 As 掺杂 ZnO 的 As 的来源,以扩散技术获得了 p 型 ZnO 薄膜,空穴浓度为 $10^{18} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,并制备获得 ZnO 的 p-n 结。Look 等人以 Zn_3As_2 为扩散源,采用蒸发/溅射技术也得到了 p 型薄膜^[60],其电学性能为: $p=4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu=4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho=0.4 \text{ }\Omega\text{cm}$ 。

美国的 J.L. Liu 小组^[61]于 2005 年报道了 Sb 掺杂的 p 型 ZnO。他们采用 MBE 方法生长 Sb 掺杂的 ZnO,低温 PL 谱测试发现了位于 3.358 eV 处的受主激子峰,电离能为 0.2 eV。薄膜的电阻率为 0.2 Ωcm ,空穴浓度为 $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,迁移率高达 20 cm^2/Vs 。2006 年,该小组^[62]报导了 Bi 掺杂的 ZnO,通过霍尔测试,变温 PL 谱和变激发能量 PL 谱,发现与未掺杂的 ZnO 相比较,掺 Bi 的 ZnO 电子浓度减小,并有一个位于 3.222 eV 的发射峰,其被认为是施主-受主对激发峰。表明 Bi 也可能起着受主的作用。

由于除 N 外,其余的 V 族元素都比基体原子大,是否取代 O 的位置尚有争议。与传统观点不一样,Limpijumnong 等人^[63]认为,As 并非处于替代 O 的位置,而是占据 Zn 的位置,同时诱生 2 个 Zn 的空位,形成 $As_{Zn}-2V_{Zn}$ 的复合体结构,这种结构具有低的形成能,而且为浅受主能级,在导带底 0.15 eV 处。P 和 Sb 具有与 As 类似的情况。

2.3.4 施主—受主共掺杂

T.Yamamoto 对电子带结构的理论计算表明^[64], n 型掺杂 (Al、Ga、In) 可以降低 Madelung 能量, 而 p 型掺杂 (N) 却会使之升高, 活性施主 (如 Al、Ga、In) 与活性受主 (如 N) 实施共掺杂, 可以增加 N 的掺杂浓度, 亦可得到更浅的 N 受主能级。图 2.5 为共掺杂理论的图示说明。

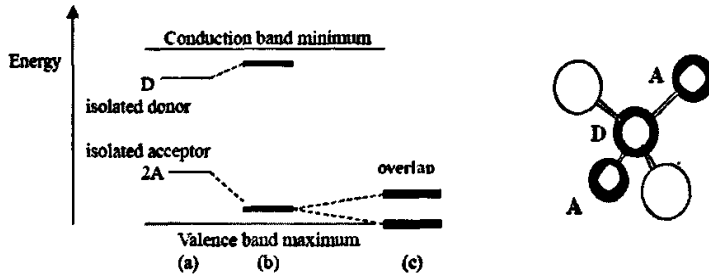


图 2.5 共掺杂方法禁带中受主和施主的位置图

据此理论, M. Joseph、H. Tabata 等人由 PLD 技术通过 Ga、N 共掺杂成功制备出性能较为优异的 p-ZnO 薄膜^[65-67], 实验用掺 Ga₂O₃ 的 ZnO 为靶材, N₂O 为 N 源并经电子回旋共振活化, 以 Corning #7059 玻璃为衬底时, 电阻率为 $\rho=0.5 \Omega\text{cm}$, 受主浓度可达到 $N_p=5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 而以蓝宝石为衬底时, 则分别为 $6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 和 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。对样品的 XPS 测试表明, N_{1s} 和 Ga_{2p} 电子的结合能与 GaN 相接近, 且 Ga 和 N 的比值接近 1:2, 由此可以推测在共掺杂的 ZnO 薄膜中, Ga、N 形成了 N-Ga-N 的结构, 相互之间的排斥作用减弱, 因而使掺杂浓度得以大幅度提高。研究还表明, 若共掺杂气氛为 N₂, 或 N₂O 不经 ECR 活化处理, 便不能有效实施 p 型掺杂, 而只会得到 n-ZnO 薄膜。2006 年, Manoj Kumar 等人^[68] 使用射频磁控溅射法, 通过 Ga-N 共掺技术, 以蓝宝石和 p 型 Si 为衬底, 制备了 ZnO 的 p-n 同质结, 测试结果表明了明显的二极管特性。霍尔测试结果显示, 550℃ 时, 在蓝宝石衬底生长的薄膜电阻率为 $\rho=38 \Omega\text{cm}$, 空穴浓度可达到 $n_h=3.97 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

近几年, 有小组报道了 In-N 共掺杂制备 P 型 ZnO^[69]。他们利用喷雾热分解技术以 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 为 Zn 源、CH₃COONH₄ 为 N 源、In(NO₃)₃ 为 In 源沉积得到了 N-In 共掺的 ZnO 薄膜。2005 年, 我们课题组^[70]用直流反应磁控溅射法, In-N 共掺制备得到 p 型 ZnO 薄膜, 制得了电阻率 $\rho=3.12 \Omega\text{cm}$, 空穴浓度 $n=2.04 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 霍尔迁移率 $\mu=0.979 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的薄膜, 其电学性能是比较稳定的。

我们浙江大学硅材料国家重点实验室率先在国际上实现了 Al-N 共掺杂方法的 ZnO 的 p 型转变,并作了大量的报道^[72-81]。我们利用直流反应磁控溅射技术来制备 Al-N 共掺 ZnO 薄膜,以 Zn-Al 合金为靶材,以 N₂O 或 NH₃ 为 N 源,均实现了良好的 Al-N 共掺杂的 p 型 ZnO 薄膜。实验结果表明 ZnO:(N,Al) 薄膜具有良好的 p 型导电特性,电阻率一般在 10⁰-10² Ωcm,而且得到的薄膜均为高 (002) 择优取向。

另外需要提及的是, Sanmyo 等人利用 Be 和 N 共同掺入 ZnO 也实现了 p 型转变,电阻率为 45 Ωcm 左右^[82]。生长技术是磁控溅射,以含 Be 金属片的 ZnO 为靶材,以 N₂ 为 N 掺杂源。XPS 测试表明了 ZnO 中 Be-N 键的存在,文章认为 p 型的实现是由于 Be-N 对的形成促进了 N 的掺入。我们知道, Be 为+2 价,与 Zn 相当, Be-N 共掺本质上相当于我们通常所说的富 Zn 条件下的 N 掺杂,这也证明富 Zn 的确对 N 的掺杂有利。

最近, J. D. Ye 等^[83]制备了 In-P 共掺杂的 ZnO 外延薄膜,他们通过变温 PL 谱测试,研究了载流子复合和 p 型导电的关系,得出了受主束缚能量大约是 127 meV,而小的束缚能有利于受主在室温下离化,说明 In-P 共掺能显著的提高受主的浓度。

2.3.5 双受主掺杂

2003 年, H.J. Ko 等人^[84]使用等离子增强分子束方法,以 Li₃N 为掺杂源, Li₃N 分解并同时掺入到 ZnO 外延层,不过得到的是 n 型 ZnO。2006 年,我们课题组^[85]使用 PLD 技术,利用 Li-N 双掺法,成功制备了低阻稳定的 p 型 ZnO 薄膜, ZnO:(Li, N) 薄膜在室温下的电阻率比单掺 Li 或 N 更低,最低约为 0.93 Ωcm,其受主活化能大约是 95 meV。

2005 年, A. Krtschil 等人^[86]利用金属有机气相外延技术,以 As-N 双掺制得了局部区域是 p 型的 ZnO,通过原子力显微镜,他们发现稳定的 p 型薄膜是二维生长模型,表面光滑;而如果是三维生长成大尺度岛屿或缺陷。他们认为, As-N 双掺比其中之一单掺都能有效改善 p 型导电性能。

2.4 Zn_{1-x}Mg_xO 三元合金薄膜及其 p 型掺杂研究进展

2.4.1 Zn_{1-x}Mg_xO 三元合金薄膜结构

ZnO 应用中除了以上论述到的 p 型转变外,另一个关键性的问题是 ZnO 的能带调节。与 GaN 系列材料中的 AlGa_{1-x}N、InGa_{1-x}N 三元合金类似,为了适用于 ZnO 异质结、量

子阱和超晶格结构的生长，希望形成 $Zn_{1-x}M_xO$ (M=金属元素) 合金材料，并要求其晶体结构与 ZnO 基体相同，晶格常数相近。ZnO 可以与 MgO 和 CdO 形成 MgZnO 和 ZnCdO 三元合金^[87,88]。CdO 的禁带宽度为 2.3 eV, MgO 的禁带宽度为 7.7eV。研究表明： $Zn_{1-y}Cd_yO$ ($0 < y \leq 0.07$) 和 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($0 < x \leq 0.33$) 三元合金体系可以使得能带宽度在 2.8~4.0 eV 的范围得到调节，而且适量 Cd 或 Mg 含量的掺入到 ZnO 晶格中形成三元合金仍然具有六角纤锌矿晶体结构、具有与 ZnO 相近的晶格常数和热膨胀系数，这对制备 ZnO 基的多量子阱或超晶格非常有利，因为这可以减少由于晶格失配造成的应力 and 缺陷；这比 GaN 系列的宽禁带光电半导体更具有优势，因为 $Ga_{1-y}In_yN$ 或 $Al_yGa_{1-y}N$ 的晶格常数随 In 或 Al 掺杂量的变化较快。图 2.6 所示为 ZnO 基和 GaN 基三元合金半导体材料禁带宽度和晶格常数的关系^[89]。

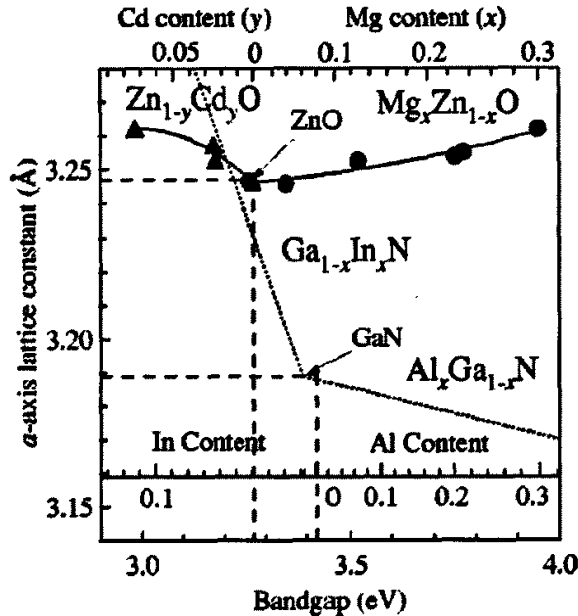


图 2.6 ZnO 基和 GaN 基三元合金半导体材料禁带宽度和晶格常数的关系

2.4.2 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜及其 p 型掺杂研究进展

$Zn_{1-x}Mg_xO$ 三元合金是 ZnO 与 MgO 按照一定的组分形成的固溶体。ZnO 的晶体结构是六角纤锌矿结构，MgO 的晶体结构是立方结构。Zn²⁺的离子半径是 0.57 Å, Mg²⁺的离子半径是 0.60 Å, 所以 Mg 原子对 Zn 原子的替代并不会引起晶格常数的很大变化。当 $0 < x \leq 0.33$ 时, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金薄膜与 ZnO 薄膜的晶体结构一致，晶格常数相近，而

带隙可以在 3.3~4.0 eV 之间变化,因而可以作为 ZnO 的势垒层,与 ZnO 构成异质结、多量子阱和超晶格,此外, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜也可以直接作为紫外发光材料,用于制作紫外波段光电器件,有很大的研究价值。

(i) $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 薄膜

具有良好的发光特性的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜最早由日本东京技术研究所的 A.Ohtomo^[90] 等人用脉冲激光沉积法在蓝宝石 (0001) 衬底上外延生长出来。在室温下的透射谱得出在 $0 < x \leq 0.36$ 时,带隙会随着薄膜中镁的含量线性增加;当 $x=0.36$ 时,带隙为 4.15eV;当 $0 < x \leq 0.33$ 时,薄膜呈单一六角相,测得在六角相条件下薄膜在 4.2K 时光致发光谱如图 2-4,其中插图 of 发光峰位置与镁含量的对应关系。随镁含量增加,光致发光峰向高能方向移动,从 3.36eV ($x=0$) 增加到 3.78eV ($x=0.33$)。当 $x > 0.07$ 时,光致发光峰向移向吸收边的低能方向,出现 Stokes 移动。这说明薄膜无论在结构上还是在光学性质上都具有很高的品质。

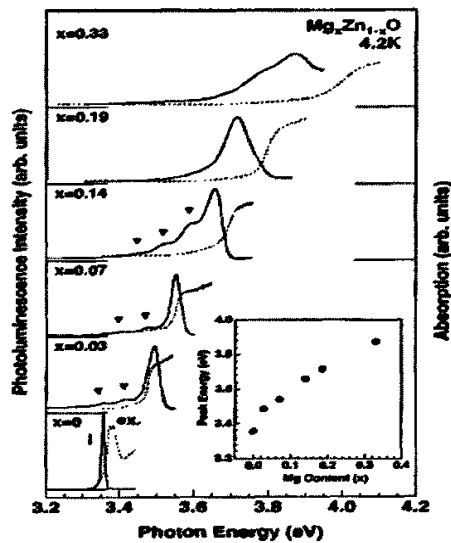


图 2.7 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 ($0 < x \leq 0.33$) 的光致发光谱 (实线) 和吸收谱 (虚线)

美国马里兰大学 T. Venkatesan^[91] 等人用脉冲激光沉积法在蓝宝石衬底上生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜,其中 x 为 34%,并且用 ZnMgO 薄膜制作紫外探测器。其紫外探测器在 5V 偏压下,光响应度为 1200 A/W,上升沿的时间为 8 ns,下降沿的时间为 1.4 μs 。目前 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的研究主要集中在材料制备上,将其运用于光电器件的报道较少,这是其中之一。然而 ZnMgO 薄膜在 XRD 测试中同时出现(002)、(111)、(004)等多峰,

这表明生长的薄膜没有 c 轴择优取向。

日本京都大学的 H. Tanaka^[92] 等人采用 MBE 制备 ZnMgO 薄膜及多层 ZnO/MgO 超晶格结构, 通过改变 ZnO 层和 MgO 层厚度, 使其禁带宽度可从 3.30 eV 转变至 4.65 eV, 并且其晶体结构仍旧保持为 ZnO 的纤锌矿结构。

纤锌矿结构的 ZnO 在垂直于 c 轴的两个端面是不同的极性面, 分别是 Zn 面 (0001) 和 O 面 ($\overline{0001}$)。因为在制造高电子迁移率晶体管 (HEMT) 器件中, 要使用 Zn 极 ZnMgO/ZnO (ZnMgO 在 ZnO 上面) 异质结形成的二维电子气 (DEG), 而在蓝宝石衬底上生长 Zn 极 ZnO 困难^[93], 目前已有几个研究小组提出了不同的解决方法, H. Kato 等人^[94]指出, 当蓝宝石上生长的 MgO 缓冲层厚度小于 2 nm 时, ZnO 便按 O 极性面生长, 然而厚度大于 3 nm 时, ZnO 便按 Zn 极性面生长。S.-K. Hong 等^[95]通过等离子增强分子束外延技术, 以单极性的 GaN 的 Ga 面为模板, 选择性的生长了 O 面和 Zn 面, 若 O 等离子体先反应, 就是 O 面, 反之, 则是 Zn 面。Z.X. Mei 和 X. Wang^[96,97]则是通过把蓝宝石的 O 面氮化, 用 MBE 法生长单一 Zn 面的 ZnO 薄膜。以上各种改变 ZnO 极性的处理方法只是 ZnMgO/ZnO 异质结应用的一个例子, 说明 ZnMgO 的研究正在更加深入了。

本课题组自 2001 起开始研究在 Si 衬底上生长 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜。在不匹配衬底 Si (100) 上能够生长出晶体质量良好、且完全 C 轴取向的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜, 并探讨了生长温度及 Mg 含量对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜晶体质量和光学性能的影响^[98-100]。

(ii) $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金薄膜的 p 型掺杂研究

由于 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金的带隙比 ZnO 的大, 可以应用于紫外波段的光电器件中, 提高器件的发光效率。如果能获得 p 型的 $Zn_{1-x}Mg_xO$, 就能为实现 ZnO 基异质 p-n 结光电器件开辟道路。目前, 关于 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金薄膜 p 型掺杂的研究还比较少, 成功获得 p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金薄膜多数是以 V 族元素 (N, P, Sb) 为受主掺杂剂。Florida 大学材料科学与工程系的 D.P. Norton 小组报道了 P 掺杂 (Zn, Mg)O 器件的结构的 p 型电导行为特征^[101]。

他们采用 PLD 方法在 500 °C 下生长 ZnMgO:P_{0.02} 薄膜并原位退火, 然后与金属 Al、绝缘材料 (Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉ 构成 MIS 二极管, 衬底为 Pt 包覆的 Si。考虑 P 掺杂 ZnMgO 合金的动机在于它具有降低因浅施主态引起的 n 型电导的潜力。因为 Mg 的加入可以抬高导带边的能量位置, 潜在地远离了本征浅施主态, 从而增加了缺陷施主的活化能。

Al/(Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉/ZnMgO:P_{0.02}/Pt 二极管的 C-V 曲线表明 P 掺杂 (Zn, Mg)O 薄膜具有 p 型电导特征。而且 (Zn, Mg)O:P 与 n-ZnO 薄膜构成的结的 I-V 曲线具有不对称性, 说明在两种薄膜的界面处存在 p-n 结, 也证明了 (Zn, Mg)O:P 具有 p 型电导特性。

之后, 他们系统研究了氧压对原生的 (Zn_{0.9}Mg_{0.1})O:P_{0.02} 薄膜传输特性的影响, 结果发现在富氧条件下能获得 p 型 ZnMgO^[102]。

生长氧压为 20, 60, 100, 120, 150, 200 mTorr, 当氧压小于 100 mTorr 时, (Zn_{0.9}Mg_{0.1})O:P_{0.02} 薄膜呈现的是 n 型电导, 而在 150 mTorr 时, 薄膜为稳定的 p 型, 其余压力下薄膜的导电类型不明确。150 mTorr 氧压下生长的 p 型 (Zn_{0.9}Mg_{0.1})O:P_{0.02} 薄膜的空穴浓度约为 $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率的平均值为 $8.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。化学势的计算结果表明, 在阳离子富余 (Zn 富余) 条件下, 阴离子空位 (O 空位) 的生成焓降低。所以, 采用阴离子富余的生长条件, 可以阻碍补偿缺陷的生成, 实现 p 型电导的转变。以原生的 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:P_{0.02} 薄膜为 p 型层, 他们又在非极化 n⁺-ZnO:Sn 体单晶衬底上制备了 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:P_{0.02}/ZnO p-n 结, 其中 Ni/Au (10/40 nm) 作为 p 型层接触电极, Ti/Au (20/100 nm) 作为体单晶背接触电极^[103]。该 p-n 结的整流特性保持到 200 °C, 25 °C 时的正向开启电压约为 6.5 V, 具备透明电子和紫外发光器件的应用潜能。

最近 X. Zhang 等^[104]报道了用超声喷射热分解 (USP) 技术制备 Al、N 共掺 p 型 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜。室温 Hall 效应测得 p-Zn_{1-x}Mg_xO:(Al+N) 薄膜的电阻率为 $6.4 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}$, 迁移率为 $11.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 载流子浓度为 $8.31 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。由于他们采用的衬底是 Si (100) 单晶片, 因此对测试结果我们持怀疑态度。P. Wang^[105]利用 Sb 掺杂实现 p 型 ZnMgO, 不过空穴载流子浓度很低, 为 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

我们课题组在 p 型 ZnMgO 薄膜方面也取得显著成绩, 比如 Y.M. Ye^[106]采用 Al-N 共掺杂, 通过直流磁控溅射制备了 p 型 ZnMgO 薄膜, 取得良好结果, 空穴浓度在 10^{18} cm^{-3} 数量级, 电阻率大约在 20~30 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。X.H. Pan^[107]采用 Li 掺杂法, 实现了良好的 p 型 ZnMgO, M.X. Qiu 等^[108]利用 PLD 技术, 成功制备了 Li 掺杂 p 型 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜, 空穴载流子浓度可达 10^{18} cm^{-3} 以上, 他们通过改变薄膜中 Mg 的含量, 发现随着 Mg 含量的增加, 受主结合能增加, 空穴浓度减少, 薄膜电阻率增加。

2.5 Zn_{1-x}Mg_xO 或 ZnO 薄膜的应用

2.5.1 ZnO 基同质结

2005 年以后，有多个研究小组报导了 ZnO 同质 p-n 结在室温或低温下的电致发光 [109-113]。Aoki 和 Look 等人 [114] 于 2000 年在 Applied Physics Letters 上报导了：在 n 型 ZnO 单晶片上对 Zn₃P₂ 薄层进行激光辐照获得磷掺杂 p 型 ZnO，从而制备得到 ZnO 同质 p-n 结。2005 年，Tsukazaki 等 [109] 在 Nature Materials 上报导了采用工艺复杂的高低温重复调制 N 掺杂外延生长 p 型 ZnO 薄膜的方法，制备得到了 ZnO 的同质发光二极管，图 2.8 显示了 ZnO 的同质二极管的结构示意图、I-V 曲线和 EL 图谱。

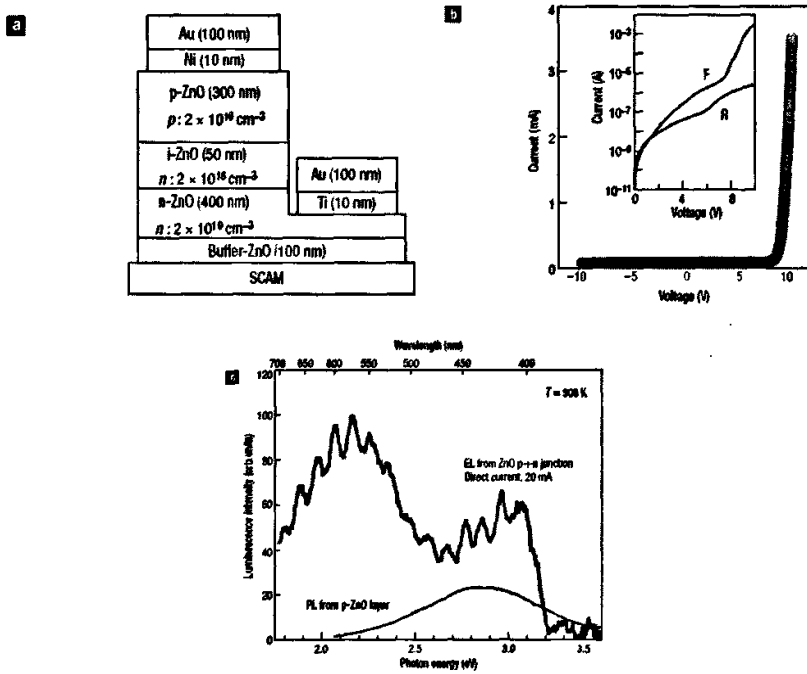


图 2.8 重复性调制温度掺杂法制备的 ZnO 的同质二极管。(a) LED 的结构示意图；(b) I-V 曲线；(c) EL 和 PL 图谱

从报道的二极管的结构图可以发现，他们采用的是 p-i-n 结构，半绝缘 ZnO 层是作为发光有源区，他们利用了半绝缘层中缺陷少、可以提高电注入辐射复合的量子效率的原理，不过这增加了二极管的开启电压，从 I-V 曲线可以看出开启电压高达 7V；EL 图谱中在蓝绿和蓝紫波段显示了较强的光信号，但是带边近紫外区 370~380 nm 域发光峰非常微弱。总之，该发光二极管的开启电压高和电致发光中带边弱说明其光电性能还不

够理想。

2.5.2 异质 p-n 结

异质结是由两种不同的半导体材料组成的，两种材料的禁带宽度和特性的不同使异质结具有许多同质结所没有的物理性质，在器件设计上将得到某些同质结不能实现的功能。由于 ZnO 的 p 型掺杂的非常困难，一些研究者就利用其它的 p 型半导体材料（如 SrCu_2O_2 、Si、p-GaN 和 p-AlGaN 等）作为 p-n 结的空穴输入层，而以 n 型 ZnO 作为 p-n 结的电子输入层。Alivov 等人^[115,116]先后制备了 n-ZnO/p-GaN 和 n-ZnO/p-AlGaN 异质 p-n 结，并且分别观察到了蓝光和蓝紫光的电致发光。这里我们重点关注 ZnO/ZnMgO 异质结^[90]。

ZnO/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 异质结构属于第 I 类异质结，即 ZnO 的导带比 ZnMgO 的低，价带比 ZnMgO 的高。调制掺杂异质结构可以同时得到高电子迁移率和高电子浓度，适用于高速器件。当异质结形成时， $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 中的电子将向 ZnO 中转移，平衡时费米能级达到同一水平。这时在宽带隙的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 一侧将形成电子耗尽层，只要 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 层足够薄，其中的电子是可以完全耗尽的。而在高纯材料 ZnO 侧则有电子积累，它们被限制在窄势阱中运动。这样，电子与其电离施主在空间上是分离的，因而除界面附近的电离施主仍有一定散射作用外，总的说来，电离施主的库仑散射作用大大减弱，从而使电子迁移率，尤其是低温下的迁移率大大提高。如果在掺杂的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 和本征的 ZnO 层之间再生长一层 5~10 nm 的本征 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 层，弱化界面附近电离施主的散射作用，则电子迁移率还可以得到进一步提高。调制掺杂的异质结构可以运用于通讯中的高频器件。

一个实际可用的异质结要求形成结的两种材料沿界面结构相近，两种材料的界面不应该有大的晶格失配。在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ 异质结中， $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的晶体结构与 ZnO 相同，都是六方纤锌矿结构。由于在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 晶体中，Mg 只是取代 ZnO 中的 Zn 原子位置，ZnO 原有的六方纤锌矿结构并没有发生改变。另外，由于 Mg 原子的原子半径与 Zn 原子的原子半径非常接近，所以 Mg 的取代不会引起 ZnO 晶格常数的很大变化。

2.5.3 ZnMgO/ZnO 多量子阱，超晶格

多量子阱是两种不同的半导体材料周期排列所形成的超薄层异质结构，与超晶格不同的是，其相邻势阱中的电子波函数不能互相耦合，电子和空穴的运动都被局限在各自的势阱中。这种结构材料中的电子行为如同单个阱中电子行为的简单总和，适于制作低阈值、窄谱线的发光器件^[117]。

日本仙台光动力学研究中心的 H.D. Sun 等率先报道了 ZnMgO/ZnO 多量子阱中的量子约束效应，并研究了量子阱的紫外受激发射机制^[118]。ZnMgO/ZnO 多量子阱是使用激光分子束外延 (L-MBE) 的方法在 SCAM 衬底上制备出来的。量子阱有源区由 10 层交替排列的 ZnO 和 Zn_{1-x}Mg_xO 组成，Zn_{1-x}Mg_xO 势垒层中 x=0.12, 0.27。ZnO 阱层厚度从 0.69 nm 变化到 4.65 nm，垒层厚度大约为 5.0 nm。

最近，日本光动力学研究中心的 B.P.Zhang 等^[119]采用 MOCVD 的方法在蓝宝石 (11 $\bar{2}$ 0) 面上生长出阱宽连续变化的单量子阱，其结构如图 2.9 所示。实验过程中对生长速率进行调制，以形成层厚的连续变化，使用 (11 $\bar{2}$ 0) 面作为衬底可以增加 ZnO 薄膜进行层-层生长时的临界厚度。对试样进行光致发光谱的测试，通过移动激光焦点来获取不同阱宽的发射谱特征，结果如图 2.10 所示。可以看到，有两个发射峰：一个是和位置相关的峰，是由于 ZnO 势阱中的束缚激子发射引起的。随阱宽缩小，峰位发生蓝移，即产生了量子约束效应。在同一芯片上能够调制发射峰移动 100 meV。另一个是和位置无关的峰，对应能量为 3.54 eV，是由于 ZnMgO 势垒层中激子发射引起的。

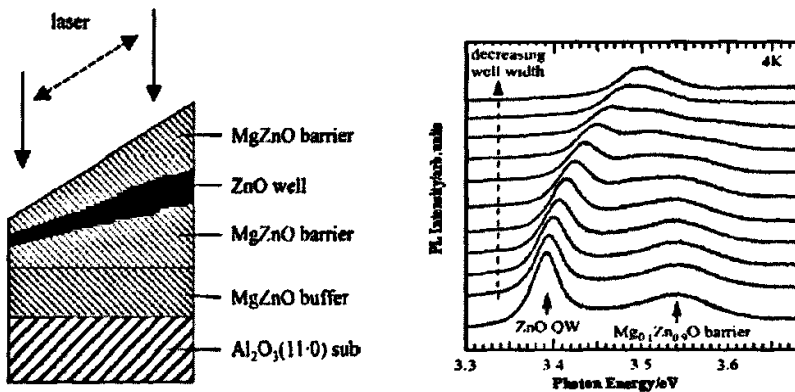


图 2.9 ZnO/MgZnO 量子阱结构示意图 图 2.10 4K 时 ZnO/MgZnO 量子阱的光致发射谱

半导体超晶格是指由交替生长两种半导体材料薄层组成的一维周期性结构，而其薄层厚度的周期小于电子的平均自由程。通常可以分为两类：成分超晶格和掺杂超晶格。前者是周期性改变薄层的成分而形成的超晶格，如 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ ；后者是周期性改变同一成分的各薄层中的掺杂类型而形成的超晶格，如由 n 型和 p 型的硅薄膜层与本征层相间组成的周期性结构。

我们所讨论的 ZnMgO/ZnO 超晶格结构属于上述的第一类，是由两种极薄的不同合金成分的半导体单晶薄膜周期性地交替生长的多层异质结构。每层薄膜的厚度一般为几 Å 至数十 Å，如图 2.11 所示。组成超晶格的两种材料具有相同类型的能带结构，由于两种材料的导带边和价带边的能量不相同，在两种材料的交界处产生能带的不连续性。

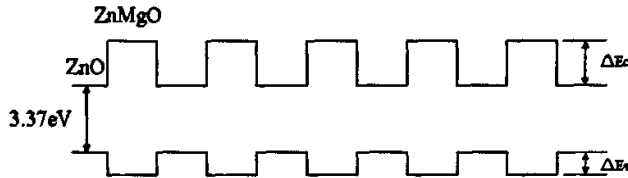


图 2.11 ZnMgO/ZnO 超晶格能带结构示意图

由于超晶格的成分具有一维周期性变化，因而在超晶格中除原有两种材料的晶体势场外，还附加了一个一维周期性势场。附加一维周期性势场的存在，使电子的能量出现量子化现象，这种现象使得超晶格晶体产生了许多新的物理性质。用超晶格材料研制的一些微电子和光电子器件具有常规材料所不具备的许多优异性能，并使电子器件的设计思想发生了革命性的变化，是半导体器件的设计和制造由原先所谓“杂质工程”发展到“能带工程”，并可对其物理性质进行有效控制。超晶格主要应用于超高频器件，超低功耗器件，光双稳态器件，超高密度存储器，高效率发光器件，控制器件，传感器等。

将 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜和 ZnO 薄膜组成量子阱异质结构，可以将注入的电子和空穴进一步限制在阱层内，从而改善激子的稳定性，增强激子复合，能够实现低阈值的受激辐射。而制备这种结构关键是选择合适的沉积方法和衬底材料。

日本东京技术研究所的 A. Ohtomo 等^[120]首先采用激光分子束外延 (L-MBE) 的方法在蓝宝石 (0001) 衬底上生长出 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}/\text{ZnO}$ 超晶格，该超晶格以 ZnO 作为缓冲层，其阱层厚度 (L_w) 从 1.7 nm 变化到 12 nm，垒层厚度 (L_B) 保持为 6.2 nm。低温 (4.2K) 光致发光谱和光致发光激发谱的测试结果表明，随阱宽 L_w 减小，光致发光峰向高能方向移动。取电子和空穴的有效质量分别为 $m_e^* = 0.28m_0$ 和 $m_h^* = 1.8m_0$ (m_0 为电子质量)，采

用 $\Delta E_c/\Delta E_v$ 进行拟合, 得到导带和价带的不连续值分别为 $\Delta E_c=414$ meV, $\Delta E_v=46$ meV。同时还发现随阱宽 L_w 减小, 光致发光峰显著宽化, 并出现大约 50 meV 的 Stokes 移动。这可能是由于势垒层中 Mg 含量的波动引起的。

2.6 立题背景目的、主要研究内容

ZnO 薄膜的 p 型掺杂研究是国际性的热点课题, 近年来取得了相当的进展, 但是仍有许多亟待解决的问题, 最重要的是如何实现低阻稳定的 p-ZnO 薄膜。而通过施主、受主共掺的方法, 如 Al-N, Ga-N 等共掺, 对于取得低阻优质的 p-ZnO 薄膜已经有了一定的成果。

高质量的 ZnO、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜及其异质结、超晶格和量子阱结构在实现高性能的蓝紫光发光二极管、激光器及其相关器件上具有巨大的应用潜力。国外对 ZnMgO 合金薄膜及其异质结构的研究相对比较系统, 而国内在这方面所做的工作较少, 尤其是在 ZnMgO 的 p 型掺杂方面。

本文就是基于这一思路, 提出采用 Ga-N 共掺方法制备性能良好的 p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜, 并且通过调节合金中 Mg 含量来控制禁带宽度, 从而为实现 ZnO 的能带裁剪工程及其基础上的 ZnO 基紫外光电器件、异质结等打下扎实的基础。在优化实验参数后, 可以得到更为理想的 p 型 ZnMgO 薄膜。从而为实现 ZnMgO 的 p 型掺杂, 乃至 ZnMgO 基光电器件的应用开辟了又一条新的道路。

第三章 实验原理、薄膜制备过程及性能表征

本论文主要采用直流反应磁控溅射技术制备 ZnO 和 ZnMgO 薄膜。磁控溅射技术由于在制备薄膜的过程中，在阴极和阳极之间加高压电场，可以使掺杂的气体源电离，并且以很高的能量沉积在薄膜上，因此是典型的非平衡制备过程，很适合用于制备 p 型的 ZnO 或 ZnMgO 薄膜。这一章我们主要介绍直流反应磁控溅射技术的原理，制备薄膜的工艺流程。同时，有关 ZnO 或 ZnMgO 薄膜的性能评价手段和 ZnO 或 ZnMgO 的相关器件的制备手段和性能评价手段，我们也作一简单叙述。

3.1 直流反应磁控溅射原理和实验设备

溅射技术是一种建立在气体辉光放电基础上的成膜技术，应用十分广泛。溅射镀膜指的是在真空中利用荷能离子轰击靶表面，使被轰击出的粒子与气氛中的原子结合，从而在基片上沉积的技术。溅射镀膜中射出的粒子大多呈原子状态。

磁控溅射按工作电源可分为直流 (DC) 和射频 (RF) 溅射两种。磁控溅射源一般有 S 枪型、平面型和圆柱型三种。在溅射成膜过程中，通常通入一定的反应气氛 (如 Ar + O₂)，辉光放电产生的正离子经电场加速，轰击阴极靶材，通过动量交换，将靶材以原子、离子和二次电子等形式剥离出来，与工作气体反应，沉积于衬底上，生成所需的薄膜，这就是反应磁控溅射。该技术可以得到结晶质量高并且择优取向的晶体薄膜，而且生长温度低，沉积速度快，可以在不同的生长气氛中制备大面积薄膜材料，因而得到了十分广泛的应用。

在 ZnO 薄膜的制备技术中，磁控溅射是最常用的方法之一。本实验所采用的是 S 枪型直流反应磁控溅射，设备示意图如图 3.1 所示。

- (1) 真空系统。抽气系统由机械泵和油扩散泵组成，机械泵的极限真空度为 10^{-1} Pa，扩散泵的极限真空度为 10^{-4} Pa。
- (2) 供气系统。两路高纯气体 (纯度均为 99.99%) 经缓冲室充分混合后引入到真空室，一路是 Ar、NH₃ 或 N₂O 气，另一路是 O₂ 气。
- (3) 反应室系统。由衬底加热器、样品架、挡板和 S 枪组成。衬底加热器为盘状 600 W 的电阻丝，用石英玻璃管封闭而成，S 枪装置如图 3.2 所示，样品架紧贴衬底

加热器下方，距离 S 枪上的靶面约 6 cm 左右，样品架与靶面之间有一挡板。衬底朝下放置，可以有效防止杂质对衬底的玷污。

- (4) 测量控制系统。主要用来测量和控制溅射过程中的气压、溅射功率、衬底温度等生长参数。反应室真空度测量仪为山东济宁电子光学仪器厂生产的 ZJ-10 型热偶真空硅管（低真空）和 ZJ-2 型电离真空硅管（高真空），并由上海曙光机械制造厂生产的 SG-3 II 型复合真空计控制；衬底温度由余姚温度仪表厂生产的 2001 型 TE 系列温度调节器来控制；溅射电压和电流由 TDGC2-3 型调压器调节。

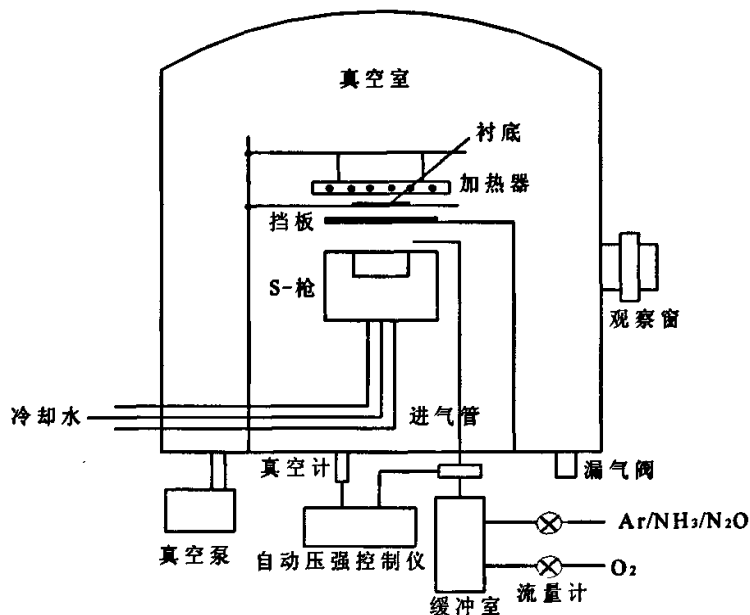


图 3.1 S 枪型直流反应磁控溅射系统

S 型枪有以下优点：

- (1) 靶材的利用率高。因靶为圆锥形，腐蚀最深的地方也是靶最厚的地方。使靶的利用率提高，可达 60%~70%；
- (2) 沉积速率高。由于靶的冷却，允许有较高的功率密度，通常可达 $45\sim 50\text{ W/cm}^2$ ，高于其它类型的装置近一倍；
- (3) S 型枪取代热蒸发镀膜装置的电子枪设备改造方便。

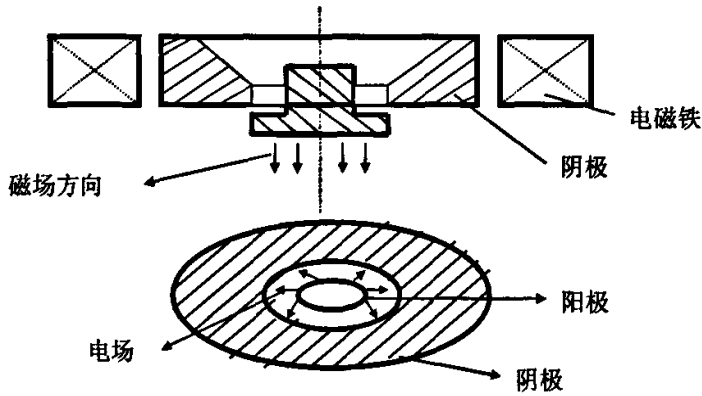


图 3.2 S 枪结构原理图

3.2 薄膜制备过程

3.2.1 靶材的成型

靶材的纯度、均匀性、致密度等直接关系到成膜的质量和性能。本实验采用的是 Zn 靶材、Zn-Mg 合金靶材、以及 Zn-Mg-Ga 三元合金靶材，如图 3.3 所示。

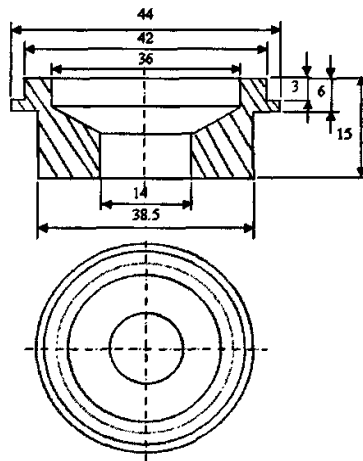


图 3.3 溅射所用靶材的剖面图

靶材制备步骤如下：

- (1) 靶材原料选用纯度为 99.99 % 的金属 Zn、Mg 和 Ga，按一定的摩尔比配料。
- (2) 将配料放入高温熔炉熔炼。炉腔事先抽到高真空度并充入惰性气体，以防止 Mg、Ga 等金属在熔炼过程中的氧化和挥发。采用磁力搅拌装置，这样一方面加热均匀，另一方面靶材成分也能均匀分布。

靶材熔炼成型后为圆柱体 ($\Phi 70 \times 150$), 按如图 3.3 所示尺寸进行切削加工, 为进一步保证靶材质量, 最终靶材为胚体中心部分加工而成。

3.2.2 衬底的清洗

本文分别采用玻片和硅片作为生长 ZnO 薄膜的衬底。衬底的清洁程度会对 ZnO 薄膜的晶体质量和电光学性能产生较大的影响, 对于不同的衬底我们采用不同的方法进行清洗。

(1) 玻璃片的清洗

将一定规格的玻璃片竖直浸没在乙醇溶液中, 超声清洗半小时, 使用前用 N_2 气吹干。

(2) 硅片的清洗(国际通用的 RCA 法, 本实验用的硅片是: 单面抛光, 低阻 ($10^{-3} \Omega\text{cm}$) n-Si (111))。

(a) 去有机物

硅片在双氧水、氨水和去离子水按 1:1:6 混合的溶液中, 水浴锅中 80°C 煮 15 分钟。取出后用去离子水反复冲洗;

(b) 去氧化物

硅片在 10% 的氢氟酸溶液中浸 30 秒, 然后用去离子水反复冲洗;

(c) 去无机物

硅片在双氧水、盐酸和去离子水按 1:1:6 混合的溶液中, 水浴锅中 80°C 煮 15 分钟。取出后用去离子水反复冲洗;

(d) 放入真空室前, 硅片在 10% 的氢氟酸溶液中浸 30 秒。

(3) SiO_2 , 将单面抛光, 低阻 ($10^{-3} \Omega\text{cm}$), n-Si (111) 的硅片置于氧化炉中, 高温湿氧化 4 小时, 令硅片表面形成一层绝缘 SiO_2 多晶层。

(4) 石英片, 将其竖直浸没在乙醇溶液中, 超声清洗半小时, 使用前用 N_2 气吹干。

3.2.3 制备 ZnO 和 ZnMgO 薄膜的过程

利用直流反应磁控溅射制备薄膜的过程如下所述：

- (1) 装靶材和衬底。将靶材和清洁衬底固定在相应的架上，调整衬底样品架位置，使衬底与靶面对准，并保持大约 6 cm 的距离，降下真空罩。
- (2) 开冷却水。打开冷却水开关，溅射过程中需要冷却的部件包括油扩散泵、S 枪、真空罩和机械泵。
- (3) 系统抽真空。开启机械泵抽低真空，同时预热扩散泵。扩散泵加热大约 50 min，系统真空度高于 5 Pa 以后，打开高真空阀，用扩散泵抽高真空。约 30 min 后系统真空度达到 5×10^{-3} Pa 以上。
- (4) 通入气体。当生长室真空度高于 5×10^{-3} Pa 时，通入工作气体，共两路气体，一路为 Ar 或 NH_3 或 N_2O ，另一路为 O_2 ，其分压分别用气体流量计控制，两路气体混合均匀后，旋开进气阀门通入生长室，调节生长室中气体压强至 5~8 Pa。
- (5) 衬底加热。生长室气压趋于稳定时，加热衬底，温度在 350~600 °C 之间。
- (6) 预溅射。衬底温度到达设定值后，开始预溅射，除去靶材表面污染物。调节溅射功率为 54~72 W，并稳定下来，预溅射时间一般为 10~15 分钟。
- (7) 溅射成膜。当辉光稳定后，旋开挡板，开始正式的溅射成膜过程，溅射时间一般为 30 分钟。
- (8) 取出试样。溅射完毕后，关闭溅射电源、衬底加热电源和气源，再抽真空 20~30 min 后关闭高真空阀和机械泵，以防止扩散泵油倒流到真空罩内，最后关闭冷却水。冷却至室温时，开启放气阀，升起真空罩取出试样。
- (9) 试样保存。将试样放在试样袋中，置于干燥器中保存。

3.3 实验中几个基本参数的控制及其影响

磁控溅射制备薄膜过程中有不少生长参数对晶体的质量有极其重要的影响^[77]，诸如靶基距、溅射功率、生长时间、生长气氛、衬底温度等。由于前期实验中已得出一部分最优的参数值，如靶基距、溅射功率和生长时间等，后面将不再做详细展开。

3.3.1 靶基距（靶面、基板之间的距离）

合适的靶基距是获得较佳薄膜电阻率的一个前提条件。由于在一定的工作压强与溅射功率条件下，溅射出的粒子能量一定，真空室内粒子的平均自由程也是为定值的，溅射出的高能金属粒子飞向基片这段空间，粒子要与空间其它粒子发生碰撞，当靶基距较大时，碰撞次数较多，其沉积到基片时的能量已经很小，这使溅射粒子在基片表面的迁移扩散降低，金属粒子与氧结合发生化学反应的概率也降低；当靶基距较近时，由于溅射出的金属粒子在到达基片时能量较大，容易形成反溅射，金属粒子真正沉积到基片成膜的数量大大减少，电阻率也不能得到有效的改善。

另外，由于靶基距小时，等离子体被压缩在狭小的空间，其能量密度就会变得很大，等离子体温度大幅度上升，对薄膜表面产生辐射损伤，会影响成膜过程的晶粒生长方向、均匀性以及晶粒的分布，使成膜质量有所下降。

本文实验中所用靶基距均为6 cm。

3.3.2 溅射功率和工作压强

溅射功率也是影响成膜好坏的关键性因素。一般来说，工作压强越大，晶粒尺寸越小，表面粗糙度增加。因为工作压强增大时，气体的平均自由程变短，同时更多的气体分子易停留在晶界上，使晶粒尺寸变小。同时，溅射功率增大后，晶粒尺寸的降低导致了晶界的增大，从而导致了散射中心的增大，致使迁移率降低。而且工作压强的增大不仅使晶粒尺寸减小，还使晶粒的表面粗糙度增大，薄膜表面的化学性质变得很活泼，化学吸附的氧原子增多，氧原子从ZnO 薄膜中获得2个电子，从而导致耗尽层宽度增加，载流子浓度降低。由此也可以得出，电阻率会随功率增大而增大。但同时，也必须维持一定的溅射电压和电流以保证足够多的原子被散射沉积到衬底。

本文实验中，溅射功率采用 $180\text{ V}\times 0.4\text{ A}=72\text{ W}$ 的溅射功率。

3.4 性能表征

为了评价 ZnO 的性能和特征，我们做了许多诸如结构、形貌、光学、电学及成分等方面的测试分析，所有测试均在室温下进行，具体测试手段简介如下：

- (1) x 射线衍射 (XRD) 测试: 利用 Philip X'Pert 型 X 射线衍射仪对样品晶体结构和结晶质量进行测试, 所采用 x 射线源为 Cu K_{α} 射线, 波长 0.15406 nm;
- (2) 光电子谱 (XPS): 利用 Omicron EAC2000-125 半球分析仪, 并采用 Mg K_{α} (1253.6eV) x 射线对样品成分和样品中各元素化学态进行标定;
- (3) 霍尔 (Hall) 测试: 利用 HL 5500 型霍尔测试仪对样品进行载流子浓度、迁移率和电阻率的测试;
- (4) 紫外-可见 (UV-VIS) 光谱测试: 利用 Lambda 20 型或 Cary 100 型分光光度计对衬底为玻璃、石英和蓝宝石的样品作透射或吸收光谱测试;
- (5) 扫描电镜 (FE-SEM) 测试: 利用 FEI Sirion 200 FEG 型场发射扫描电镜对样品的表面和剖面形貌进行测试。
- (6) x 射线能谱 (EDS) 测试: 利用 FE-SEM 配带的能谱分析仪对样品的成分进行测试;
- (7) 电流-电压 (I-V) 测试: 利用 Keithley 4200 型静电计对 ZnMgO 基 p-n 异质结和同质结进行 I-V 性能测试。

第四章 Ga-N 共掺实现 p-Zn_{1-x}Mg_xO 的可行性分析

4.1 各种共掺理论

针对 p 型 ZnO 掺杂的困难, 日本的 T. Yamamoto^[64] 在 1999 年指出, 根本原因在于 N 的掺入会引起 ZnO 晶格 Madelung 能的升高, 导致 N 在 ZnO 中固溶度很低, 他又发现, 施主和受主元素共掺可以降低晶体的 Madelung 能, 从而大大提高 N 在 ZnO 中的掺杂浓度。随后, 多个研究小组^[121,51,26] 在能量最低原理或缺陷形成能的基础上提出了各种共掺理论。那么, Ga-N 共掺法制备 p 型 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的可行性到底如何? 本章结合 Yamamoto 以及其他研究者的理论模型, 我们将对 Ga-N 共掺法制备 p 型 Zn_{1-x}Mg_xO 的机理进行详细的探索。

4.1.1 Yamamoto 的共掺理论

所谓共掺理论^[64], 即是将活性施主和受主共同掺入 ZnO, 实现 ZnO 的 p 型导电。他们基于从头算起电子带结构 (*ab initio* electronic band structure) 的理论来探讨 ZnO 的掺杂情况, 认为其掺杂的难易程度可以用体系 Madelung 能量的变化来衡量 (如表 4-1 所示), ZnO 中施主元素 (如: Al、Ga、In) 的掺入会降低 Madelung 能量, 而受主元素 (如 N) 的掺入则导致 Madelung 能量升高, 受主之间的排斥势会引起这些掺杂态出现很大的局域化, 体系变得不稳定, 这就是 p 型掺杂困难的原因。

表 4-1 ZnO 中掺杂元素对体系 Madelung 能量的影响

掺杂元素	Al	Ga	In	N
Madelung 能量变化	-6.44 eV	-13.72 eV	-9.73 eV	+0.79 eV
共掺元素	(Al, 2N)	(Ga, 2N)	(In, 2N)	
Madelung 能量变化	-3.95 eV	-11.27 eV	-7.01 eV	

当施主与受主共同掺入 ZnO 中时, 则不但不会升高体系的 Madelung 能量, 反而会使之得到有效的降低。III 族施主元素和受主 N 以 1:2 的比例掺入 ZnO, 如图 4.1 所示以

N-Ga 共掺 ZnO 为例, Ga 取代 Zn 的位置, 两个 N 则取代 O 以 Ga 为中心存在, 其中一个 N 位于 Ga 的最近邻位置, 与 Ga 形成 N-Ga 对, 另一个 N 则位于与含有 N-Ga 对的层相邻一层中的 Ga 的次近邻位置, 从而形成 N-Ga-N 的复合体。

文章认为, 共掺技术有三个优点: (1) 施主-受主之间的强吸引作用力可以抵消受主之间的排斥作用力, 降低体系的 Madelung 能量, 从而增加受主元素在 ZnO 中的掺入量; (2) 由于电负性差比较大, 施主-受主之间的吸引作用大, 形成“受主-施主-受主”的复合体 (如图 4.1 所示), 可以降低受主能级并同时升高施主能级, 即使受主和施主能级同时浅化, 有利于载流子的激活; (3) 单独的受主掺杂在 ZnO 中引起的是长程库仑散射, 而共掺则产生的是短程类偶极子散射, 这可以提高载流子的迁移率。

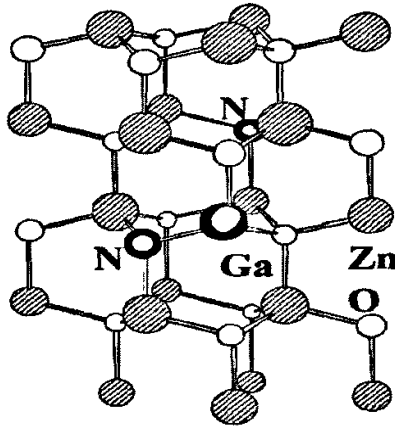


图 4.1 ZnO:(N,Ga) 超晶胞的晶体结构

4.1.2 Wang 的共掺理论

对于共掺技术, Wang 等人基于能量最低原理也进行了研究^[121]。他们认为要想实现 p 型掺杂的稳定及可控, 所掺入的受主杂质的种类、浓度以及其周围的微观和介观化学环境都必须使掺入杂质的 ZnO 薄膜处于能量最小的状态, 这样得到的 ZnO 薄膜才能稳定, 才能运用到实际当中。

掺杂过程中施主的阴离子杂质表示为 (D, a), 受主的阳离子杂质是 (D, c)。ZnO 中的 O、Zn 原子, 则称其分别简写为 (H, a) 和 (H, c)。替换缺陷的形成能可以用下面的公式表示:

$$\Delta H_f^{(D,q)}(\mu, \varepsilon_F) = \Delta E_b(\varepsilon_F) + \Delta E_{CRE}(\mu) \quad (4-1)$$

$$\Delta E_b(\varepsilon_F) = [E(D, q) - E(host)] + q\varepsilon_F \quad (4-2)$$

$$\Delta E_{CRE}(\mu) = n_{D,a}[\mu(H, a) - \mu(D, a)] + n_{D,c}[\mu(H, c) - \mu(D, c)] \quad (4-3)$$

其中, $\Delta E_b(\varepsilon_F)$ 是掺杂时在原来系统以外附加的能量, ε_F 是相对于本征 ZnO 价带顶的费米能级位置。E 是系统总能量和系统完全自由平衡态能量之间的差值。 μ 是原子的化学势能。假设反应过程中不形成单种元素的固态或气态相, 公式需满足:

$$\mu_i \leq 0 \quad (i = \text{Zn, O 或者其他杂质原子})$$

对于稳定的 ZnO 形成过程, 需满足:

$$\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}}$$

对于掺杂过程, 为了不至于形成第二相化合物, 还需满足:

$$\mu_i + \mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}} \quad \mu_i + \mu_{\text{Zn}} \leq \mu_{\text{Zn}} \quad (I \text{ 代表 Impurity})$$

文章认为: III 族元素 (Al、Ga、In) 与 N 以 1:3 或 1:4 的比例掺入 ZnO 中, 体系会更加稳定, 以 Ga 为例, Ga 和 N 在 ZnO 中将以 Ga 为中心形成 3N-Ga 或 4N-Ga 复合体结构, 他们将此称之为团簇掺杂, 以区别于 Yamamoto 等人的共掺理论, 但是在实质上这仍然是一种共掺技术, 只是施主与受主的掺杂比例不一样罢了。

4.1.3 Yan-Zhang 的共掺理论

Yan 与 Zhang 等人也对共掺技术进行了探讨^[51,26]。他们以缺陷的形成能作为标准来衡量 ZnO 的掺杂, 并认为以 N 为受主进行掺杂, ZnO 中主要存在着受主 N_O 和施主 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 两种互相竞争的缺陷形态, 至于哪种缺陷为主导, 则是由 N_O 和 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 形成能的大小所决定的。从热力学的角度, 在 ZnO 的 p 型掺杂中, N_O 和 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 缺陷的形成与否可以以形成能 E_f 作为判据:

$$\begin{cases} E_f > 0, \text{不易形成} \\ E_f < 0, \text{易于形成} \end{cases} \quad (4-4)$$

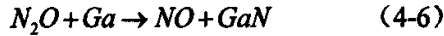
在理论分析中, 他们分别以 N_2 、 N_2O 、NO 和 NO_2 作为 N 源, 探讨 ZnO 中 N_O 和 $(\text{N}_2)_\text{O}$

形成能与 O 化学位 μ_{O} 的变化关系。生长 ZnO 薄膜时，以富 Zn 环境居多，本文所采用的磁控溅射法也是提供富 Zn 的生长环境。在富 Zn 的条件下，文章认为以 NO 和 NO₂ 作为 N 源时，N₀ 和 (N₂)₀ 都容易生成，但是，从动力学的角度看，在气氛压强不是很高的情况下，两个 N 原子同时占据一个 O 位置的可能性是微乎其微的，所以，采用 NO 或 NO₂ 作为 N 源可以得到较高浓度的 N₀ 受主；而当 N₂ 或 N₂O 作为受主源时，N₀ 和 (N₂)₀ 都不太容易生成，但是由于 N₂ 或 N₂O 均为双 N 型分子，会在 ZnO 中产生较多的 (N₂)₀ 施主缺陷，因而，N₂ 或 N₂O 不是理想的受主源。

针对 M. Joseph 等人以 N₂O 为受主源采用 Ga-N 共掺获得高载流子浓度、低迁移率 p 型 ZnO 的情况^[65,66]，Yan 和 Zhang 等人给出了一个解释。N₂O 经电子回旋共振 (ECR) 活化可以分解为：



因为可逆反应，气氛中 NO 和 N 的浓度都很低。而在 Ga-N 共掺中，Ga 很容易与 N 结合，从而打破了可逆状态，使上述反应向正向进行，生成大量 NO：



NO 的大量形成则有助于获得高浓度的 p 型 ZnO，而 GaN 则以沉淀的形式存在于 ZnO 薄膜中，大大降低了空穴的迁移率。因此，Yan 和 Zhang 等人认为，共掺法制备 p 型 ZnO 并没有太大的意义，其本质还是 N 的单独掺杂。

4.2 Ga-N 共掺技术实现 p-Zn_{1-x}Mg_xO 可行性和优越性分析

共掺杂理论中施主促进受主浓度提高的理论预测已经得到了实验的验证，如图 4.2 SIMS 测试结果显示，和单掺 N 相比，Ga-N^[122]共掺技术以 RS-MBE 法生长的 ZnO 薄膜，其 N 含量有很大的提高。同理，如图 4.3, 4.4 所示，采用 Al-N^[80]、In-N^[70]共掺技术磁控溅射生长的薄膜也能显著地促进 N 受主浓度的提高。

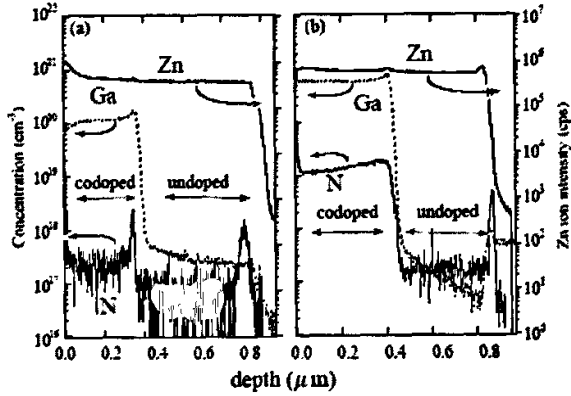


图 4.2 Ga-N 共掺杂 ZnO 薄膜的 SIMS 图谱

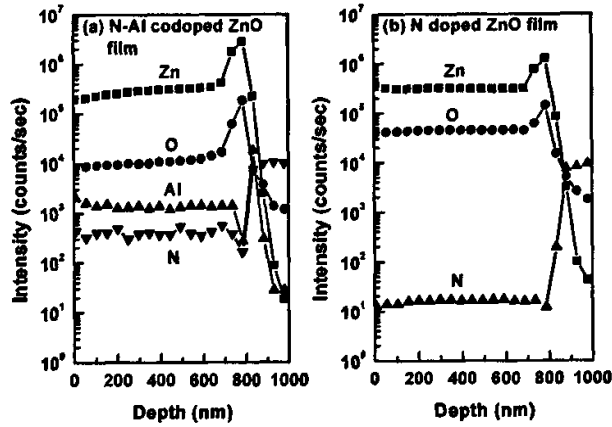


图 4.3 Al-N 共掺杂 ZnO 薄膜的 SIMS 图谱

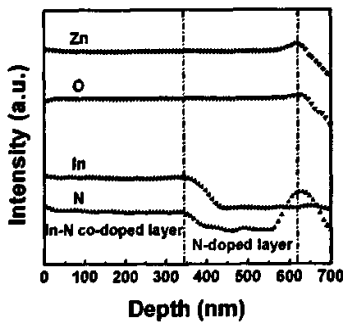


图 4.4 N-doped 和 In-N 共掺两层结构 ZnO 薄膜的 SIMS 图谱

我们在以上理论研究和实验基础上，将从不同角度分析 Ga-N 共掺 Zn_{1-x}Mg_xO 的可行性，并提出其相比其它方法之有利之处。

4.2.1 从系统 Madelung 能量角度分析

对于六角结构的离子化合物 ZnO 来说，静电作用为其晶体中最强的相互作用力，由于这种相互作用而使系统具有的能量，我们称为 Madelung 能^[123]。Madelung 能是一个系统是否稳定的一个衡量依据。

图 4.5 为假设系统未掺杂时能量为 0，各种受主杂质掺入 ZnO 前后系统 Madelung 能量的变化。如图所示，掺入 IIIA 族施主元素时会导致 Madelung 能降低：掺入 Ga 降低 13.72 eV；而受主元素的掺入则导致 Madelung 能的升高：N 的掺入会使系统能量升高 0.79eV。显然仅仅掺入受主元素，只会导致系统能量升高，令系统不稳定。而按一定的比例同时掺入施主元素和受主元素，则可以降低 Madelung 能。例如以 Ga: N=1: 2 的比例同时掺入 ZnO 会使系统 Madelung 能量降低 11.27 eV。因此，从这个角度来讲，Ga-N 共掺杂是 IIIA-VA 族共掺杂方法中最佳的选择。从离子半径上讲， $r(\text{Zn}^{2+})=0.74\text{\AA}$ ， $r(\text{Mg}^{2+})=0.72\text{\AA}$ ，而 $r(\text{Ga}^{3+})=0.62\text{\AA}$ ， $r(\text{Al}^{3+})=0.54\text{\AA}$ ， $r(\text{In}^{3+})=0.80\text{\AA}$ ，所以当 Ga 替换 Zn 形成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜时，晶格畸变较小，系统能够保持稳定。

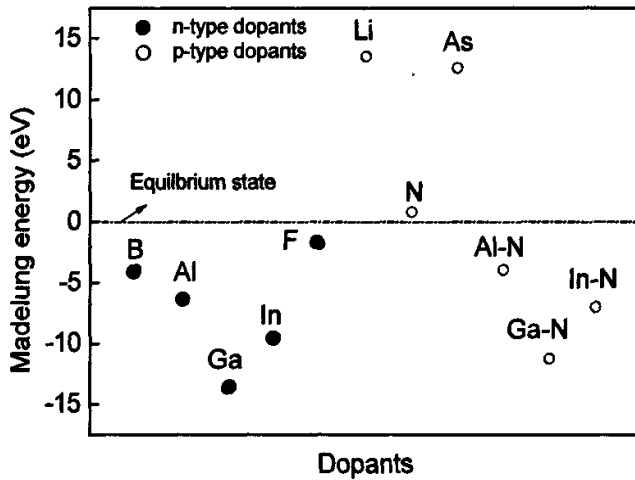


图 4.5 ZnO 中各种掺杂原子掺入前后系统 Madelung 能量变化

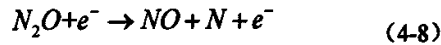
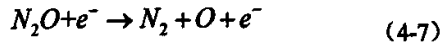
4.2.2 从电负性角度分析

首先让我们来看一看 Ga-N 共掺方法中涉及到的几种元素的物理参数，如表 4-2 所示^[2]。

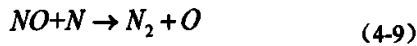
表 4-2 Ga-N 共掺技术涉及到的五种元素的物理参数

元素	Zn	Mg	O	N	Ga
离子半径 (Å)	0.60	0.72	1.38	1.46	0.62
电负性	1.6	1.3	3.5	3.0	1.8

下面我们结合直流反应磁控溅射生长 Ga-N 共掺 ZnO 薄膜的过程和原理作一分析。实验中以 N_2O 为工作气体，在辉光放电等离子气氛中， N_2O 由于电子的碰撞而发生裂解^[124]：



其中，式 4-7 所示的反应过程要比式 4-8 所示的反应过程小 10 倍之多，这是因为前者所需的裂解能仅为 1.65 eV，而后者则高达 4.93 eV，因而后者较前者发生裂解反应要困难得多。而且，生成物之间又会发生进一步的反应，如：



NO 、 N_2 和 O_2 的裂解能分别为 6.6 eV、9.8 eV 和 5.2 eV，相对于 N_2O 高出许多，因而它们的继续裂解可以忽略。

当实施 Ga-N 共掺时，反应气氛中有溅射的 In 原子或离子存在，Ga 会与 N_2O 裂解产物 N 发生反应：



表 4-2 中给出了各种元素的电负性，Ga 为 1.8，而 N 为 3.0，他们的电负性相差很大，Ga 容易与 N 结合，反应会比较强烈，所以 Ga 能够促进式 4-8 所示的反应向正向进行，同时有效抑制式 4-7、4-9 和 4-11 所示反应的正向反应速率。使工作气氛中 NO 、 N

和 O 的浓度得以提高，这会有效的提高 N 受主在 ZnO 中的掺入量，同时降低(N₂)_o 施主缺陷在 ZnO 中的形成。这非常有利于 N 的掺杂。

第五章 Ga-N 共掺 ZnMgO 薄膜的 p 型表现

第四章中，我们分析并知道了 Ga-N 共掺实现 $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}^\heartsuit$ 的可行性。本章中，我们将分别讨论 Ga-N 共掺的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的各项性能。通过对比不同生长条件下的性能，从整体上把共掺薄膜的 p 型特性表现展现在大家面前。

我们以 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Ga}_y$ ($x=0, 0.05, 0.1; y=0, 0.001, 0.004, 0.007, 0.01$) 三元合金为溅射靶材； N_2O (99.99% 纯) 为掺杂氮源； N_2O 分压比 ($\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{O}_2)$) 在 0%~100% 之间变化；生长温度在 390~600 °C 之间变化。溅射工作气体选用 Ar (99.995 %)，生长过程中总压强保持在 5 Pa。在溅射前，靶材被预溅射 10 min 以除去表面的氧化物。除特别指出外，溅射时间、电流、电压分别是 30 min、400 mA、180 V。

5.1 Ga-N 共掺 $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的晶体质量

我们首先研究掺杂对薄膜晶体质量的影响，表 5-1 列出了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜四个样品的编号和实验条件。

表 5-1 本征和 Ga 含量或 Mg 含量不同的共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的生长参数

样品编号	气氛	靶材		温度/°C	衬底
		$\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Ga}_y$			
		x	y		
#5-1	O_2	0.1	0	510	玻璃
#5-2	N_2O	0.1	0.004		
#5-3	N_2O	0.1	0.007		
#5-4	N_2O	0.1	0.01		
#5-5	50% N_2O	0.1	0.004		
#5-6	50% N_2O	0.05	0.004		
#5-7	50% N_2O	0	0.004		

如图 5.1 所示，前四个试样都是只有一个衍射峰出现，对应于 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 的(002) 衍射面，具有很好的 c 轴取向。即便在共掺薄膜中，也没有观察到相应于 Zn_3N_2 、 Ga_2O_3 、GaN 或 MgO 的衍射峰， $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 晶体薄膜中不存在相的分凝或析出现象。图中显示，伴随 Ga 的掺入，总体趋势是薄膜的(002) 衍射峰强度的减弱，这主要是由于靶材中

[♥]本文以 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 作为三元合金 ZnMgO 薄膜的统称。为了便于精确表述，部分样品的 x 是指制备过程中所用靶材中的 Mg 的原子含量，比如 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ 薄膜。

Ga 的掺入引起了生长速率的降低，薄膜厚度减小。衍射峰的强度可以在某些程度上反映薄膜的结晶质量，但我们认为这里主要的是受薄膜厚度的影响。

值得注意的是，样品的 (002) 衍射峰强度并不是严格随着 Ga 含量的增加而递减，说明 Ga 的掺入并不一定会导致薄膜结晶质量的下降。如图 5.2 所示，不同 Mg 含量的共掺薄膜(从下到上依次为：#5-5, #5-6, #5-7)，其 (002) 择优取向都很明显，衍射峰强度随 Mg 含量的增加而影响不大，表明所生长薄膜的晶体质量良好。

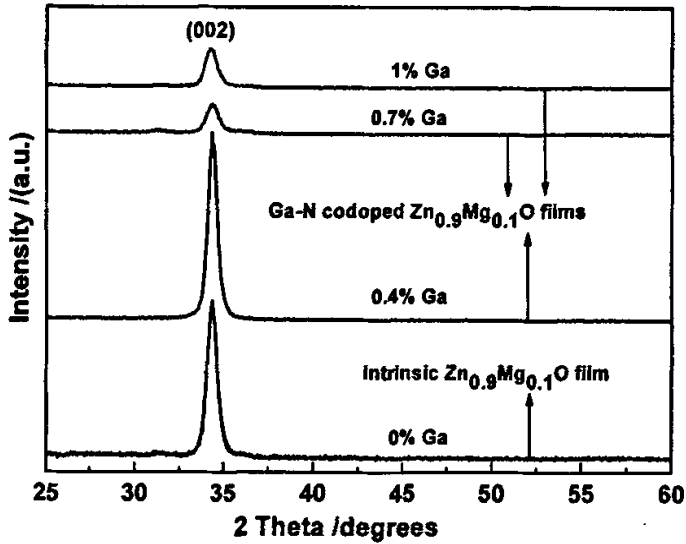


图 5.1 本征和镓含量不同的 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的 XRD 图谱

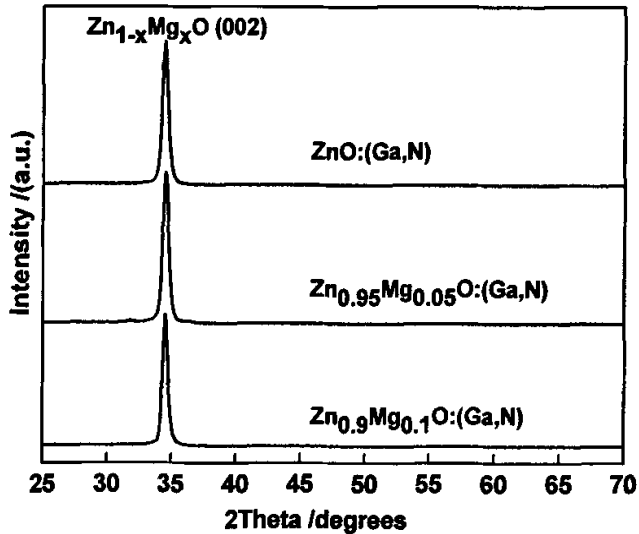


图 5.2 Mg 含量不同的 Ga-N 共掺 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 XRD 图谱

图5.3 给出了样品#5-2 的FE-SEM 表面图像,从图中可以看到,共掺的薄膜表面比较平整,没有明显的孔洞和缺陷,显示利用磁控溅射在 N_2O 气氛下生长的Ga-N共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的晶体质量是比较好的,表面质量也不错。如图5.3 所示, Ga-N共掺的 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的晶粒尺寸约为150 nm。图5.4 是在硅衬底上生长的(其余生长参数如样品#5-5) Ga-N共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的断面形貌,由图可以看到薄膜厚度均匀,约为325nm。薄膜和硅衬底之间界面清晰。结合薄膜的XRD衍射图,我们可以得出,所得 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜都是柱状结构,每个柱状晶垂直于衬底生长,为(002) 择优取向。

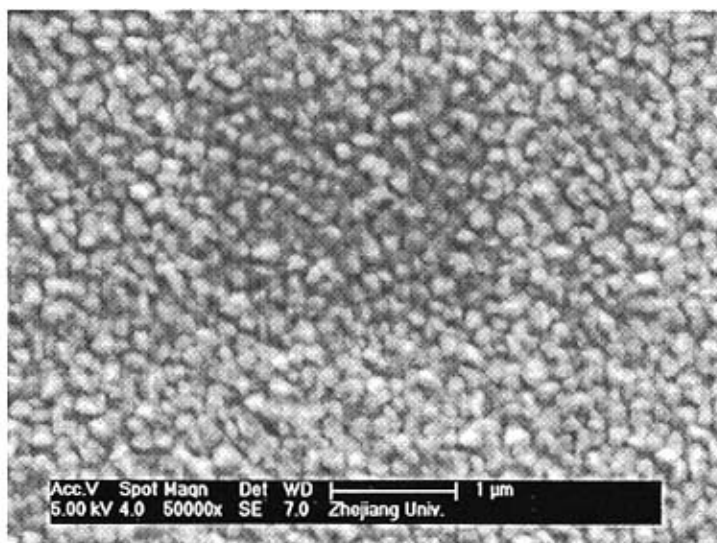


图 5.3 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜 (样品#5-2) 的 FE-SEM 表面图像

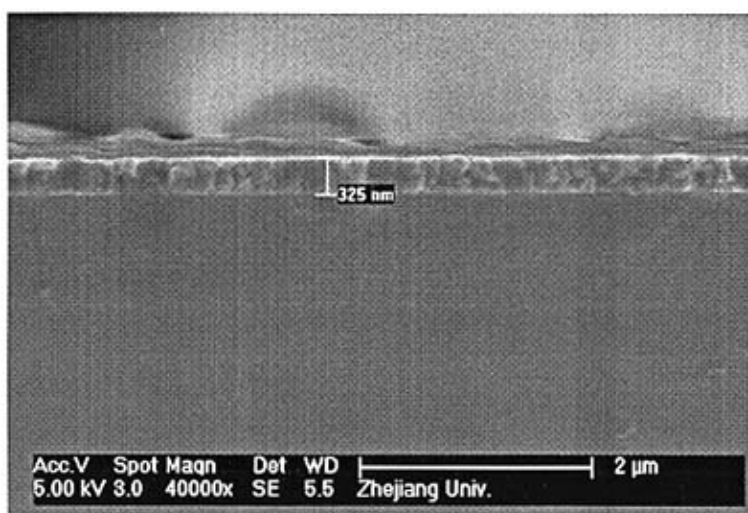


图 5.4 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜 (硅衬底) 的断面图像

以上实验结果说明,在玻璃非晶衬底上依然可以得到柱状晶结构的 (002) 择优取向的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜。我们认为,在非晶衬底上,溅射起始阶段薄膜以岛状生长模型形核,大于临界尺寸的“晶核”不断吸收活性原子并长大;待异质非晶衬底表面完全被覆盖,表面形成非晶的 ZnMgO 原子层,随着溅射的进行,生长转为层状模型, ZnMgO 同质生长,形成能降低,因而 ZnMgO 有足够的能量进行结晶,在先前形成的非晶 ZnMgO 层上形成多晶形态的 ZnMgO,但此时 ZnMgO 为随机取向,没有明显的柱状结构;最后,随机取向的多晶 ZnMgO 层会以表面自由能最低的 (002) 密排面快速生长,即沿垂直于衬底表面的 c 轴方向迅速长大,其生长速率明显快于与衬底表面平行的方向,从而形成柱状晶结构。

非晶衬底上溅射反应各阶段示意图如图 5.5 (a), (b), (c) 所示。

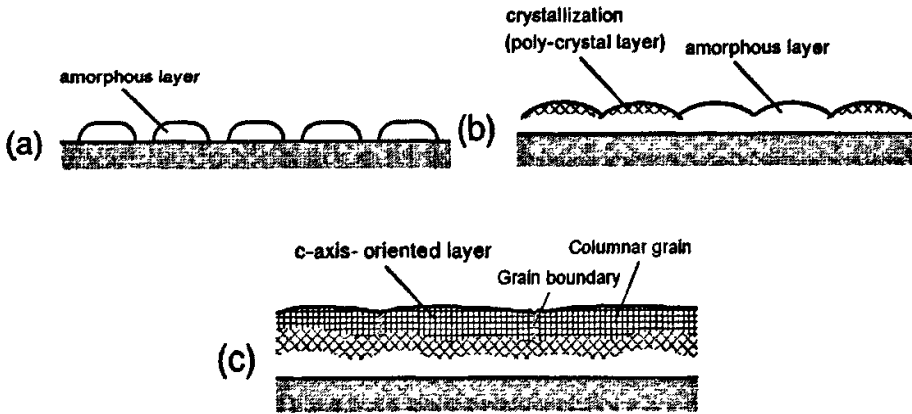


图 5.5 磁控溅射沉积 ZnMgO 薄膜的生长模型

5.2 Ga-N 共掺 $\text{p-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的电学性能

我们选择了四个典型的实验结果来说明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的电学性能,氮源气体分压和生长温度对 p 型导电性能的影响将在以后系统地讨论。表 5-2 列出了四个样品的编号和实验条件。

电学性能由室温 Hall 测试,实验结果如表 5-3 所示,从中可以得知, Ga-N 共掺样品表现出较好的 p 型电学特征,而 N 单掺杂的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜^[125]的载流子浓度是 10^{14} cm^{-3} 数量级,相比较,我们样品的空穴载流子浓度高 2~4 个数量级。高空穴浓度说明了薄膜中高的受主元素浓度,即高的 N 浓度。这一结果与本实验室所做 Al-N 共掺法制备

ZnO 工作一致^[71-81], 同时也如 Yamamoto 所预言^[64,123], 施主和受主元素共掺的方法可以大幅提高受主元素在 ZnO (ZnMgO) 中的掺杂浓度, 得到高空穴浓度的 p 型 ZnO 材料。

表 5-2 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的生长参数

样品编号	气氛	靶材		温度/°C	衬底
		$Zn_{1-x}Mg_xGa_y$			
		x	y		
#5-8	25% N_2O	0.1	0.004	540	玻璃
#5-9	50% N_2O	0.1	0.004	540	
#5-10	100% N_2O	0.1	0.01	540	
#5-11	80% NH_3	0.1	0.004	510	

我们还可从表 5-3 知道, N_2O 和 NH_3 都能作为有效的受主 N 源, 尤其是 NH_3 , 但是由于 Ga-N 共掺法制备 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜涉及较多的元素, 对薄膜结晶性能有影响, 不利于载流子迁移率的提高, 因此我们在满足较高空穴浓度下, 应尽可能减少外来杂质原子。所以, NH_3 作为掺杂 N 源, 并不是一个非常好的选择。在本文中, 我们主要使用 N_2O 作为掺杂 N 源, 从结果可知, 生长过程中 N_2O 分压比 ($N_2O / (N_2O + O_2)$) 能在很宽的范围内变化, 形成 p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的窗口比较宽。

表 5-3 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜的电学性能

Sample No.	Carrier concentration / cm^{-3}	Resistivity / $(\Omega \cdot cm)$	Hall mobility / $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	Type
#5-8	2.04×10^{16}	1.51×10^3	0.202	p
#5-9	1.10×10^{17}	335	0.17	p
#5-10	2.73×10^{16}	378	0.604	p
#5-11	1.28×10^{18}	39.6	0.123	p

为了探讨 Ga-N 共掺 p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的稳定性, 我们对 #5-11 样品进行了 40 天, 180 天后的 Hall 测试, 该样品在干燥大气气氛下保存。如图 5.6 所示, 可以看出薄膜具有较好的稳定性, 样品即使放置 6 个月, 其载流子浓度、电阻率和迁移率基本保持不变, 也没有出现转化为 n 型的情况。这说明 Ga-N 共掺得到的 p 型 ZnMgO 薄膜具有一定的稳定性。

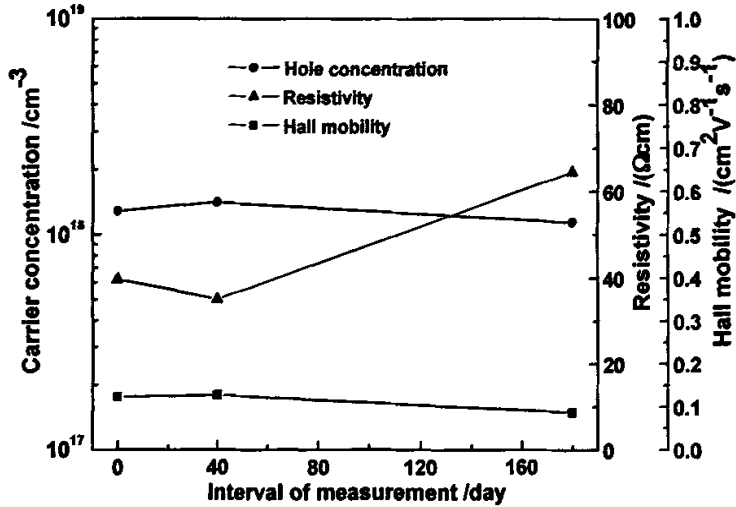


图 5.6 Ga-N 共掺 p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜 (样品 #5-11) 放置不同时间的电学性能比较

5.3 Ga-N 共掺 p-Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的光学性能

图 5.7 给出了本征和 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜的光学透射谱。无论是本征的 ZnMgO 薄膜, 还是 Ga-N 共掺的 p 型 ZnMgO 薄膜, 在可见光区域(400nm~800nm)的透射率均在 90 %左右, 而且都具有较陡的基本吸收边。图中还可以看到, 共掺薄膜的吸收边约为 344 nm, 与未掺 N 的 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜 (331 nm) 相比红移了 13 nm, 由此证明 Ga、N 的掺入对薄膜的禁带宽度有一定的影响。

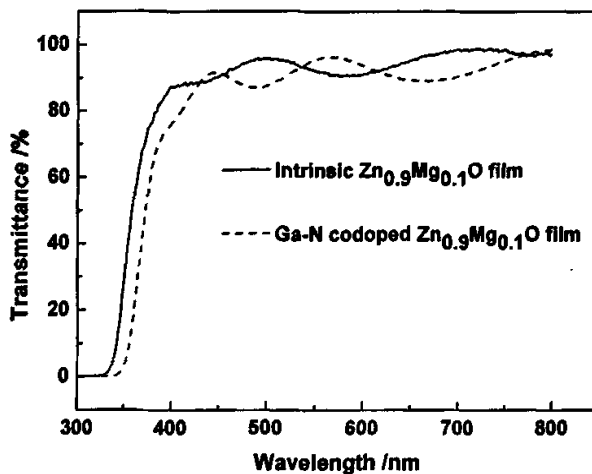


图 5.7 本征和 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜 (分别是样品 #5-1、样品 #5-4) 的光学透射谱

为了研究 Mg 含量对 $Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N)$ 薄膜禁带宽度的影响,我们测试了样品#5-5、#5-6、#5-7 的紫外可见光透射谱,如图 5.8 所示,发现 Mg 含量越高, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的吸收边蓝移的越多。

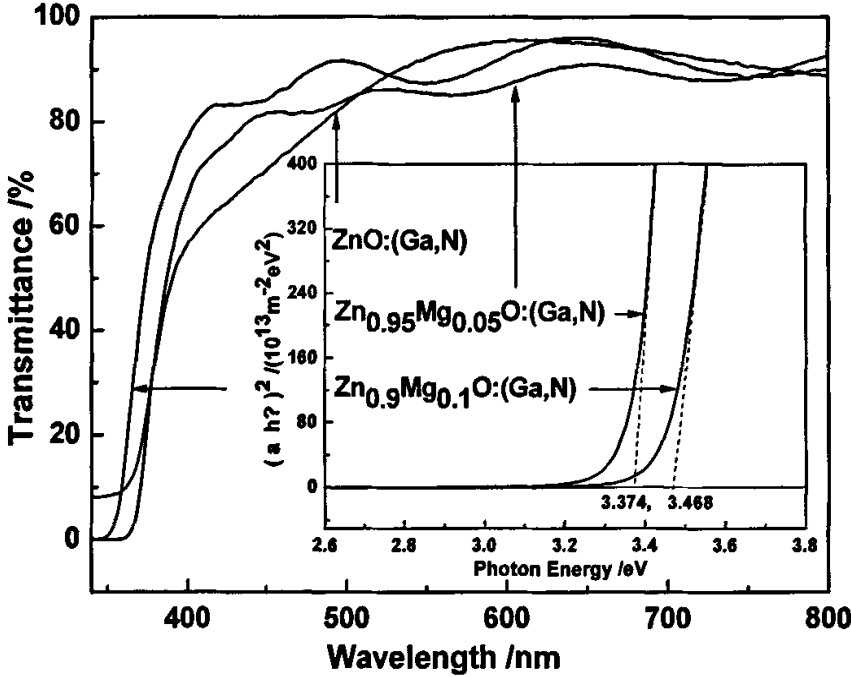


图 5.8 Ga-N 共掺 ZnO、 $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$ 和 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的光学透射谱。插图是根据光学透射谱计算的 $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O:(Ga,N)$ 和 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜的光学禁带宽度

$ZnO (Zn_{1-x}Mg_xO)$ 是直接带隙半导体,其吸收系数与光子的能量关系为:

$$\begin{aligned} \alpha(h\nu) &= C(h\nu - E_g)^{1/2}, h\nu \geq E_g \\ \alpha(h\nu) &= 0, h\nu \leq E_g \end{aligned} \quad (5-1)$$

其中, α 是吸收系数, C 基本为一常数, $h\nu$ 是入射光子能量, E_g 是光学带宽。可以看到,当入射光子能量与 $ZnO(Zn_{1-x}Mg_xO)$ 的带宽相当时,吸收系数会出现突变,这个突变便对应于透射谱或吸收谱中的基本吸收边,相应于电子由价带到导带的激发,因而基本吸收边常被用来计算薄膜的光学带宽。由式 5-1 可得:

$$\alpha^2 = C^*(h\nu - E_g) \quad (5-2)$$

式中, $C^* = C^2$ 为常数。利用该式便可计算得到 $ZnO (Zn_{1-x}Mg_xO)$ 的光学带宽。

利用该光学图谱, 由式 5-2 作出的 $\alpha^2 \sim hv$ 的关系图, 将其线性部分延长交横轴于一点, 该点的数值便为 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的光学带宽 (E_g), 结果如图 5.8 内插图所示, 我们得到 $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O:(Ga,N)$ 和 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 的带宽分别为 3.374 和 3.468 eV。说明在相同的共掺条件下, Mg 含量变化能显著的影响薄膜的带宽, 人们通过控制 Mg 含量来调节 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的能带宽度, 即能带工程。由图 5.7, 图 5.8 相比较, 就薄膜的带宽变化来说, Mg 含量的变化比 Ga、N 的掺入影响更大。

5.4 Ga-N 共掺 p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的元素化学态分析

为了进一步研究薄膜中主要元素的化学态, 我们借助 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试来对 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜中组分进行成分分析。图 5.9 为 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜的 XPS 全谱图 (它的电学性能见第 6.2 节样品#6-20)。

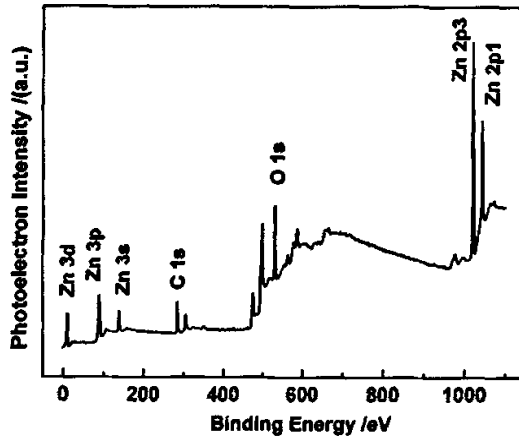


图 5.9 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜 (样品#6-20) 的 XPS 全谱图

可见, 束缚能位于 1022 eV 和 1045 eV 处的两个峰分别对应 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 电子, 位于 531 eV 处的光电子峰对应 O 1s 电子, 其它还出现 Zn 3d、Zn 3p、Zn 3s 光电子峰等, 溅射过程中油扩散泵污染引起的 C 1s 峰位于 285 eV 处, 但没有发现溅射气体 Ar 引起的光电子峰, 由于 N、Ga 的量非常少, 在此全谱图上无法观察到其峰位。

我们又测试了 Zn、Mg、O 元素的高分辨图谱, 显示于图 5.10 中。对于 N、Ga 元素进一步的高分辨 XPS 分析我们放到第六章中。

图 5.10 (a) 显示了位于 1021.6 eV 处的 Zn $2p_{3/2}$ 谱峰, 为 Zn-O 键的峰, 该峰无法进行进一步分解, 表明 Zn 大多位于晶格位置^[126]。图 5.10 (b) 1303.8 eV 处的谱峰被认

为是 Mg-O 键的峰。图 5.9 所示的全谱图中, Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的 O 1s 的 XPS 谱峰, 可以分解成两个 Gauss 峰, 分别位于 530.3 eV 和 531.5 eV 处, 如图 5.10 (c) 所示。图中位于 530.3 eV 的 O 1s 谱峰, 为 O-Zn 键的峰, 对应于晶格位置的 $O^{[126]}$, 而位于 531.5 eV 处的 O 1s 的谱峰可能是 O-Mg 键的峰或者表面缺陷态 O 的峰 (531.25 eV) ^[126,127]。

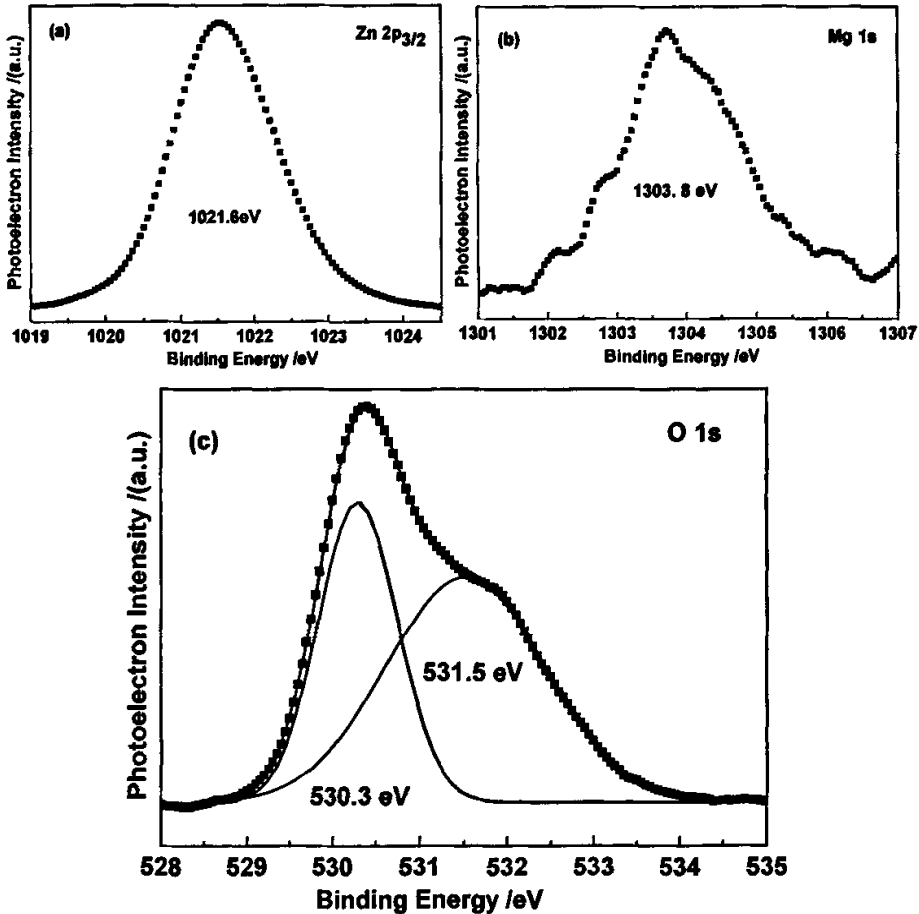


图 5.10 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜 (样品 #6-20) 的高分辨 XPS 谱峰:

(a) Zn 2p_{3/2}, (b) Mg 1s, (c) O 1s

5.5 小结

本章重点介绍了通过直流反应磁控溅射法实现不同组分的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 三元合金薄膜的制备。并运用 XRD、SEM、透射谱和 XPS 等分析手段分析了所制备薄膜的晶体质量、表面形貌、禁带宽度和薄膜内主要元素的化学状态。

1. 比较了不同 Ga、Mg 含量的靶材所制备薄膜的晶体取向和禁带宽度，发现随 Mg 含量升高，所制备薄膜的晶体取向性影响不大，并仍旧保持高度的 c 轴取向，具有良好的晶体质量，同时，验证了薄膜的生长模型。薄膜禁带宽度随 Mg 含量增加变化显著，也同时证明了 Mg 的有效掺入。

2. 列举了几个特殊样品的电学性能，从整体上了解到 Ga-N 共掺是一种有效实现 p 型电性的有效手段。发现了实现 p 型的窗口很宽。其后，研究了薄膜内主要元素 Zn、Mg、O 的化学状态，探讨了它们的可能的键合。

下一章中，我们将优化两个重要的生长参数， N_2O 分压和生长温度。得出其最优生长条件，以制备优质稳定的 p 型 ZnMgO 薄膜。

第六章 Ga-N 共掺 p-Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜—N₂O 分压和生长温度的影响

在第五章,我们从总体上了解了 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的结晶性能,电学性能,光学性能,并初步研究了薄膜中主要元素的化学态。这一章中,我们将系统地研究受主 N 源气体分压和生长温度对薄膜各项性能的影响,并简单比较一下 N₂O 和 NH₃ 作为受主 N 源的 p 型掺杂效果。

6.1 Ga-N 共掺 p-Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜—N₂O 的影响

为了全面地研究各种 N₂O 分压比在生长 p 型方面的作用,我们把其分压从 25 % 逐渐增大到 100 %,其它参数保持相同。溅射时间 30 min,溅射功率 72 W。表 6-1 列出了各样品的编号和实验条件。

表 6-1 不同 N₂O 分压比下共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜的生长参数

样品编号	N ₂ O 分压比 (N ₂ O / (N ₂ O + O ₂))	靶材		生长温度 /°C	衬底
		Zn _{1-x-y} Mg _x Ga _y			
		x	y		
#6-1	25				
#6-2	35				
#6-3	45				
#6-4	55	0.1	0.004	510	玻璃
#6-5	70				
#6-6	80				
#6-7	90				
#6-8	N ₂ O				

6.1.1 N₂O 分压对薄膜结晶性能的影响

我们测试了以上八个样品的 XRD 图谱,如图 6.1 所示,发现 N₂O 分压对薄膜结晶质量有很大的影响。当 N₂O 分压比过小或过大时,所制备的样品都没有获得最好的择优取向,而当 N₂O 分压比为 45 % 时,薄膜具有最佳的 (002) 择优取向,当此 N₂O 分压比值向两端增大或减小时,薄膜晶体质量趋向于下降。

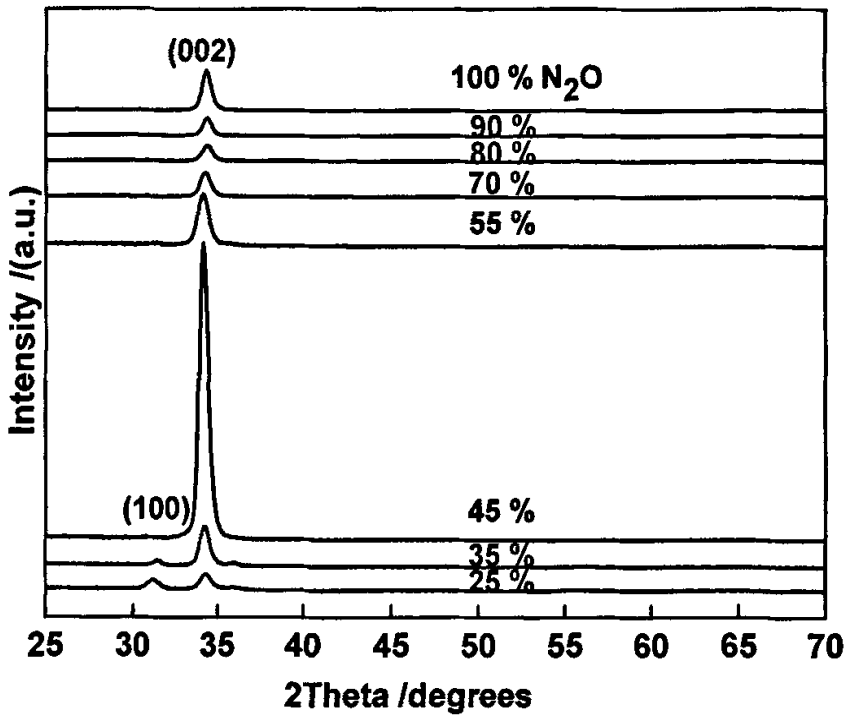


图 6.1 不同 N₂O 分压比下生长的 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜的 XRD 图谱

6.1.2 N₂O 分压对薄膜电学性能的影响

我们将八个样品的霍尔测试结果列于表 6-2，其电学性能呈现一定规律性。

表 6-2 不同 N₂O 分压下生长的 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜电学性能

Sample No.	Ratio of N ₂ O partial pressure /%	Carrier concentration /cm ⁻³	Resistivity /(Ω·cm)	Hall mobility /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Type
#6-1	25	1.42×10 ¹⁶	1.67×10 ³	0.263	p
#6-2	35	3.56×10 ¹⁴	3.58×10 ³	4.9	p
#6-3	45	7.62×10 ¹³	6.85×10 ³	12	p
#6-4	55	2.35×10 ¹⁴	3.95×10 ³	6.74	p
#6-5	70	4.04×10 ¹³	4.53×10 ⁴	3.41	p
#6-6	80	2.45×10 ¹⁵	1.63×10 ³	1.56	p
#6-7	90	1.64×10 ¹⁶	951	0.401	p
#6-8	N ₂ O	8.99×10 ¹⁷	246	0.0282	p

为了使载流子浓度、导电类型等薄膜的电学性能参数随 N_2O 分压比的趋势表述得更加清楚，分别将其中数据在图 6.2、图 6.3 中直观说明。

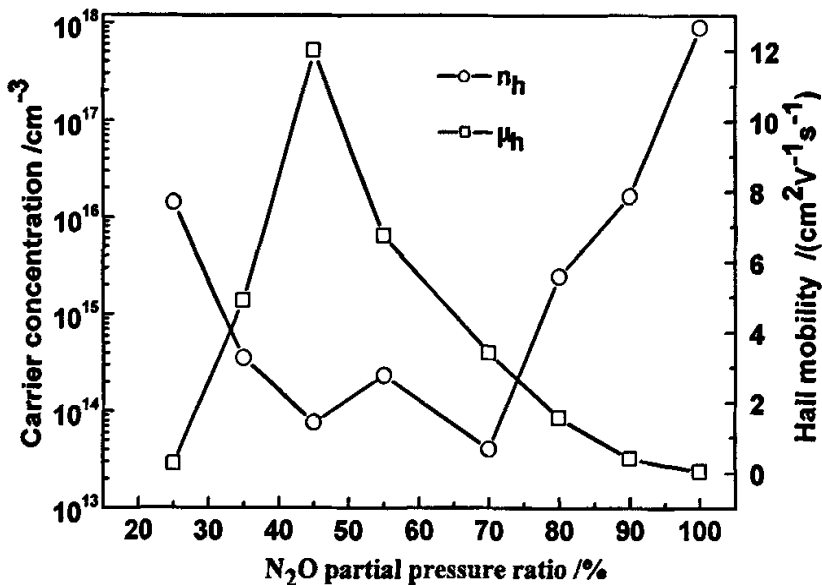


图 6.2 共掺薄膜载流子浓度、霍尔迁移率随 N_2O 分压变化关系

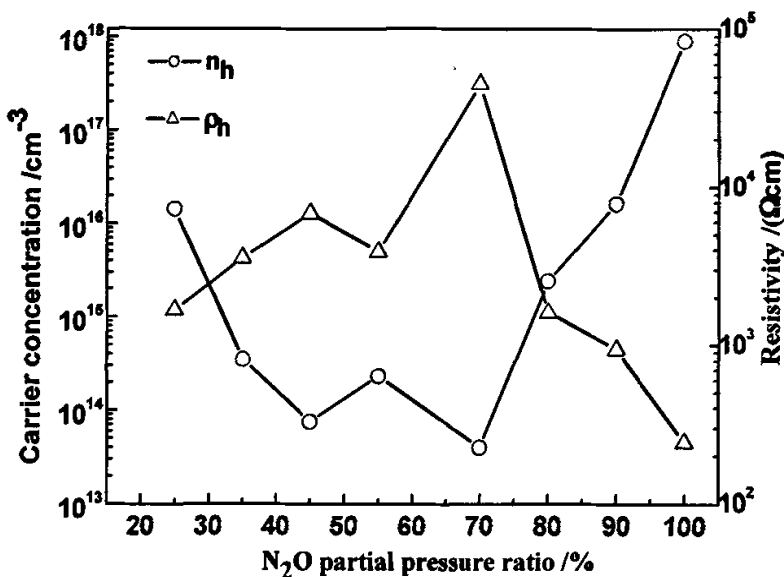


图 6.3 共掺薄膜载流子浓度、电阻率随 N_2O 分压变化关系

Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的载流子浓度和霍尔迁移率随 N_2O 分压的变化关系如图 6.2 所示。随着 N_2O 分压的变化，薄膜的空穴浓度呈先降后升的趋势，当 N_2O 为 100%

时, 薄膜的载流子浓度达到最高 $8.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率最低 $246 \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时, 薄膜的霍尔迁移率随 N_2O 分压表现出与载流子浓度变化相反的趋势。我们知道, 迁移率主要受晶格振动和电离杂质散射而降低, 一般地, 结晶质量好、受主杂质低的薄膜迁移率就高, 结合图 6.1 和图 6.2 可知, 样品 #6-3 的结晶质量最好, 载流子浓度很低, 所以它的霍尔迁移率也最大。

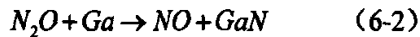
如图 6.3 所示, 薄膜的电阻率与载流子浓度的变化趋势几乎相对, 并基本上与霍尔迁移率变化趋势一致。由此可以验证, 电阻率是载流子浓度和霍尔迁移率的综合作用。

为何薄膜的电学性能随 N_2O 分压比作如此变化? 我们试图解释如下:

当 N 单掺入 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 时, 将会发生以下可逆反应



但受主 ($\text{NO} + \text{N}$) 的固溶度很低, 难于制备高空穴浓度的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜。



当 Ga-N 共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 时, 将促进正向反应, 增加受主的固溶度, 虽然会引入新的施 Ga, 但更主要的是提高了受主浓度, 该反应方程式如式 (6-2)。已有文献报导^[72], Al-N 共掺也存在类似反应。由于 Ga 的含量很少, XRD 图谱中并没有发现 GaN 的衍射峰。

Y.F. Yan 和 S.B. Zhang^[51]报道认为, 在 ZnO 中, NO 分子将引入形成能低的 N_O 受主, 而 N_2O 分子将引入形成能低的 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 双施主, S.B. Zhang 等^[26]计算表明, N_O 形成能在富 Zn 生长条件下是负值, 而在富 O 条件下线性增大为正值。据此分析, 我们认为: 当薄膜处于纯 N_2O 气氛生长时, Ga 的含量促进了大部分的 N_2O 的分解, NO 引入了相对最多已活化的 N_O 受主。实验结果表明, 当纯 N_2O 生长时, 薄膜的电学性能较好。

6.1.3 N_2O 分压对薄膜光学性能的影响

为了清晰地比较各个 N_2O 分压下的光学透射特性, 我们间隔选取四个样品并测试了它们的紫外可见光透射谱, 图 6.4 展示了具体的 N_2O 分压比和在此条件下生长的

Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 薄膜的光学透射谱。

我们发现,在可见光区,Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 薄膜有大于 85 %甚至达 95 %的透射率。同时也有两个现象:薄膜的透射率随着 N₂O 分压的增加而稍有递减;透射率的波动性随 N₂O 分压的增加而变得平稳。前一个现象说明薄膜晶体质量依次有一些下降,后一现象是由界面干涉造成的,干涉越小,说明衬底和薄膜间界面平整性越好,由此我们认为,纯 N₂O 生长气氛下的薄膜有较好的界面。

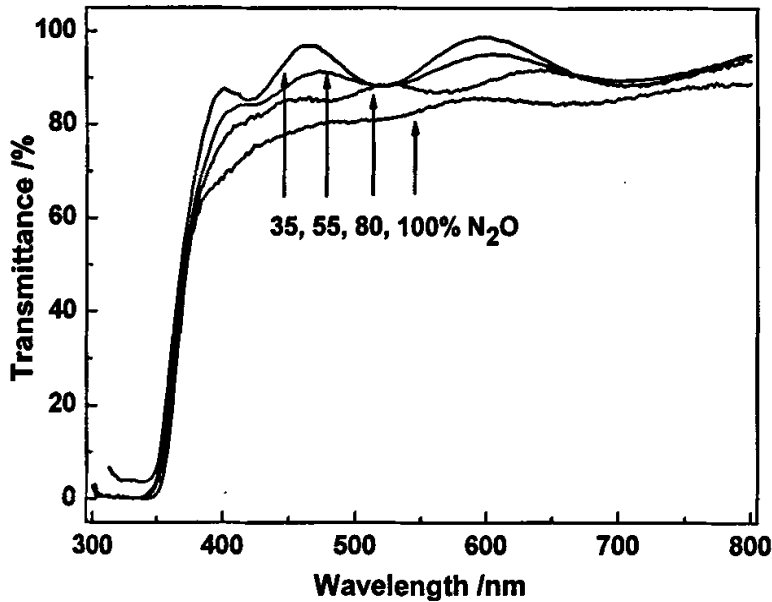


图 6.4 各 N₂O 分压下生长的 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 薄膜的光学透射谱

6.2 Ga-N 共掺 p-Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜—生长温度的影响

前一节我们讨论了在 N₂O 分压不同的气氛下生长 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 薄膜的各种特性,根据前一节实验结果,我们已经知道当生长温度为 510 °C,靶材为 Zn_{0.896}Mg_{0.1}Ga_{0.004} 时,电学性能较好的结果出现在 N₂O 分压比为 25 %和 100 %的气氛下。这一节中,我们将在这两个较佳的 N₂O 下制备不同生长温度的 Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N) 薄膜,并讨论生长温度对薄膜性能的影响。

为此,我们制备了两组变生长温度的系列样品,第一组系列的 N₂O 分压比为 25%,靶材含 Ga 量 0.4 at%,衬底温度从 400 °C 逐渐增加到 570 °C;第二组系列在纯 N₂O 气氛下,靶材含 Ga 量 1 at%,衬底温度从 390 °C 每隔 30 °C 增加到 600 °C。样品编号和实

验参数分别列于表 6-3。

表 6-3 不同衬底温度下 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的生长参数

样品编号	生长温度 /°C	靶材		N_2O 分压比 /[$N_2O/(N_2O+O_2)$]	衬底
		$Zn_{1-x}Mg_xGa_y$			
		x	y		
#6-9	400				
#6-10	450				
#6-11	480				
#6-12	510	0.1	0.004	25	玻璃
#6-13	540				
#6-14	570				
#6-15	390				
#6-16	420				
#6-17	450				
#6-18	480	0.1	0.01	100	玻璃
#6-19	510				
#6-20	540				
#6-21	570				
#6-22	600				

6.2.1 衬底温度对薄膜电学性能的影响

衬底温度的选择对于薄膜的电学性能有非常关键的影响，同时对衬底表面原子的迁移率及其再蒸发都有很重要的影响。衬底温度较低时，表面原子的迁移率低，易形成低密度、表面粗糙及多孔的非晶结构薄膜；较高的衬底温度则会促进表面原子的快速迁移并使一些结合不牢固的原子再蒸发。因此，在使用直流反应磁控溅射工艺生长 p-ZnO 薄膜的过程中，选择一个最佳的衬底温度能够使分子以适中的速度迁移，从而减少晶格中的各种缺陷，使薄膜的结晶质量和性能达到最优化。

另一方面，我们采用生长气氛中引入 N 源的方式，因此，选择一个合适的衬底温度对于受主杂质原子能够顺利的进入晶格位置起到很重要的作用。溅射到衬底的受主原子的动能大于衬底原子的动能时，如果受主原子能以合理的方式将其动能转化到衬底上，与衬底表面达到热平衡，那么受主原子将与衬底很好的结合，并进入晶格位置。

表 6-4 和表 6-5 则分别列出了这两组系列样品的霍尔测试结果，其中只列了能测出来的数据。

表 6-4 25 % N₂O 时, 不同衬底温度下 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜的电学性能

Sample No.	Substrate temperature /°C	Carrier concentration /cm ⁻³	Resistivity /(Ω·cm)	Hall mobility /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Type
#6-11	480	2.04×10 ¹⁶	1.51×10 ³	0.202	p
#6-12	510	1.42×10 ¹⁶	1.67×10 ³	0.263	p
#6-13	540	3.57×10 ¹⁶	450	0.388	p
#6-14	570	2.78×10 ¹⁷	94.5	0.237	n

表 6-5 100 % N₂O 时, 不同衬底温度下 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜的电学性能

Sample No.	Substrate temperature /°C	Carrier concentration /cm ⁻³	Resistivity /(Ω·cm)	Hall mobility /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Type
#6-15	390	1.95×10 ¹³	2.63×10 ⁴	?	p
#6-16	420	5.55×10 ¹³	2.34×10 ⁴	4.80	p
#6-17	450	1.10×10 ¹⁴	2.63×10 ⁴	2.15	p
#6-18	480	1.82×10 ¹⁵	6.57×10 ³	0.523	p
#6-19	510	2.87×10 ¹⁵	1.34×10 ⁴	0.162	p
#6-20	540	2.73×10 ¹⁶	378	0.604	p
#6-21	570	4.34×10 ¹⁵	1.78×10 ³	0.808	p
#6-22	600	1.03×10 ¹⁵	2.13×10 ³	2.84	p

我们把薄膜的载流子浓度、电阻率和霍尔迁移率等电学指数对衬底温度作图, 图 6.5 和图 6.6 分别以直观的图象格式展示了两组温度变化系列样品的电学性能, 从两幅图上都能够发现明显的规律来, 薄膜的导电类型经历了三个阶段:

1. 在低温区域 ($390\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$), 共掺 ZnO 薄膜显示出很高的电阻率, 载流子浓度很低, 甚至难于测出薄膜有效的电学性能, 我们没有给出那些样品的数据, 如图 6.5 和图 6.6 左侧所示。

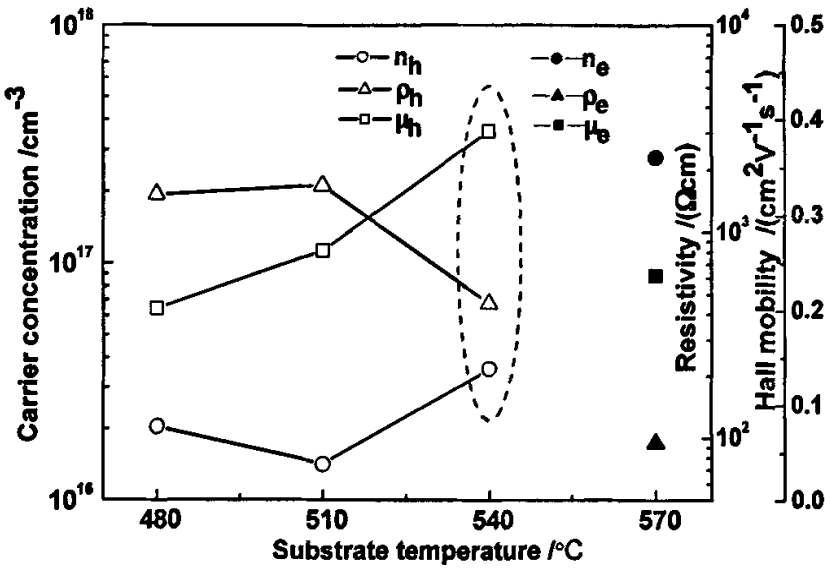


图 6.5 N_2O 分压比 25 % 时, 生长温度与 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜电学性能的关系

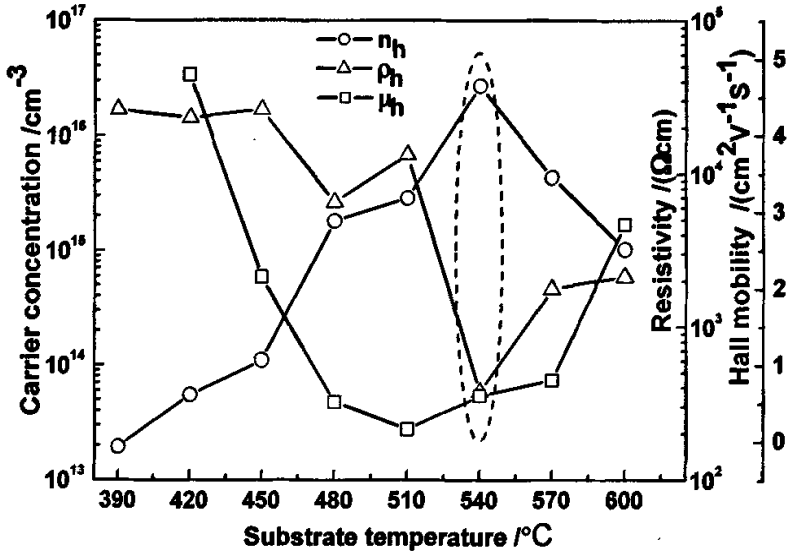


图 6.6 纯 N_2O 气氛时, 生长温度与 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜电学性能的关系

2. 在中间温度区 ($450^\circ\text{C} < T_s < 570^\circ\text{C}$), Ga-N 共掺方法实现了 p 型导电。空穴浓度比较高, 电阻率比较低。我们发现两个系列样品均在 540°C 时获得最佳的电学性能, 如图 6.5 和图 6.6 虚圈所示, 样品 #6-20 的载流子浓度是 $2.74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $378 \Omega\text{cm}$, Hall 迁移率为 $0.604 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

3. 在高温区域 ($570\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)，载流子导电类型由 p 型转换为 n 型 (如图 6.5 右侧所示)，或者空穴被大量补偿，浓度降低 (如图 6.6 右侧所示)。随着温度的升高，p 型导电性的信号逐渐减弱。

我们的结果显示 Ga-N 共掺 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的导电性能可以通过调节薄膜生长过程中的衬底温度来控制。我们认为 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是生长电性良好薄膜的最佳温度。

为什么会出现导电类型转变呢？我们试图利用复合体模型来解释导电类型随衬底温度变化的现象，探讨 Ga-N 共掺实现 p- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 的机理。

(i) 低温区域 ($390\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

这里可能存在三个可能的原因导致出现不明确的导电类型。首先，从热力学观点来看，要想实施共掺，得到 N-Ga-N 型的受主复合体，低温非平衡生长是比较有利的。然而另一方面，在 N_2O 的离化产物中，有 N_2 的存在，在低温下 N_2 也容易固溶在 ZnO 中，占据 O 的晶格位置，形成 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 的浅施主能级^[26]。 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 的大量出现会对受主产生很强的补偿效应。其次，由下面图 6.8 的 XRD 结果看到，低温下薄膜的晶体质量不如温度较高时好，因此会有较多的位错和缺陷导致低的载流子浓度。再次，在低温下，由于不可抗拒的外力因素，生长环境中总是有 H 原子的存在，它很容易与 N 结合，被称之为氢钝化，它使得低温下受主 N 原子难以活化。相应地，低温区域霍尔测试中观察到样品处于不明确的导电类型。

(ii) 中间温度区域 ($450\text{ }^{\circ}\text{C} < T_s < 570\text{ }^{\circ}\text{C}$)

从霍尔测试的结果来看，这个区域得到了较好的 p 型导电特性，说明生长条件适合 p 型薄膜的生长，提供了上面所提及的对 p 型掺杂有利的条件。相应地，Ga 和 N 反应形成的 Ga-N 对也会掺入到 ZnMgO 薄膜内，这会为 N 的继续掺入提供一个合适的局部化学键合环境，并作为 N 掺杂的“吸附”中心，大大促进了 N 的掺入量，并最终形成 Ga-2N^[64]、Ga-3N 的复合体形式，起到共掺的作用，从而实现 ZnMgO 良好的 p 型导电性能。对于 Ga-2N 复合体，如图 6.7 所示，第一个 N 原子占据 Ga 原子的最邻近的位置，另外一个 N 原子则由于 N 原子间强烈的排斥力占据着 Ga-N 原子对相邻原子层的次邻近位置。

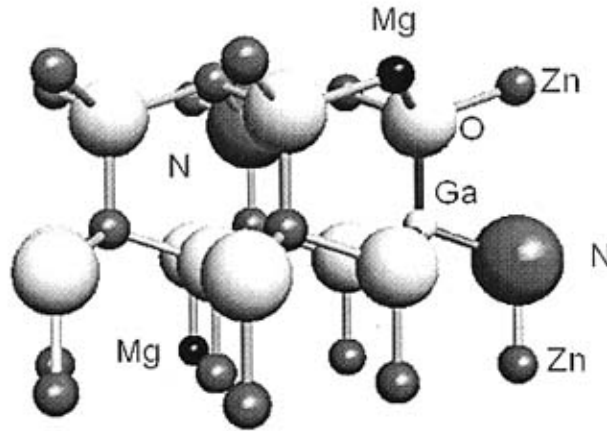


图 6.7 共掺 $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 中 N-Ga-N 复合体结构示意图

(iii) 高温区域 ($570\text{ }^\circ\text{C} \leq T_s \leq 600\text{ }^\circ\text{C}$)

在高温区, p 型导电性消失的一个最重要的原因就是 Ga-2N 和 Ga-3N 复合体的解体。由于复合体的解体, 使得薄膜中的 N 浓度急剧的减少, 而晶格中的 Ga 的浓度仍然比较高, 因此在 ZnMgO 中形成了施主。从热力学观点看, 高温平衡生长, 不利于 N 的掺杂。相应地, 出现了 n 型导电或低空穴浓度的信号。

6.2.2 衬底温度对薄膜结晶性能的影响

图 6.8 所示为几个代表性生长温度下所得的共掺 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱。所有的图谱中都只看到一个 (002) 衍射峰, 随着温度的升高, 衍射峰的强度增加, 在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 取得最大值, 衍射峰的强度可以在某些程度上反映薄膜的结晶质量, 可以看到随着温度的增加, 晶体质量逐渐逐渐改善。

图 6.9 显示了在最佳温度 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 下, Ga-N 共掺 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 (样品#6-13) 的表面形貌图, 从图中可以发现, 薄膜晶粒致密, 表面比较平整, 没有明显的缺陷或孔洞, 晶粒大小均匀, 表明在此衬底温度下, 所生长的薄膜质量不错。

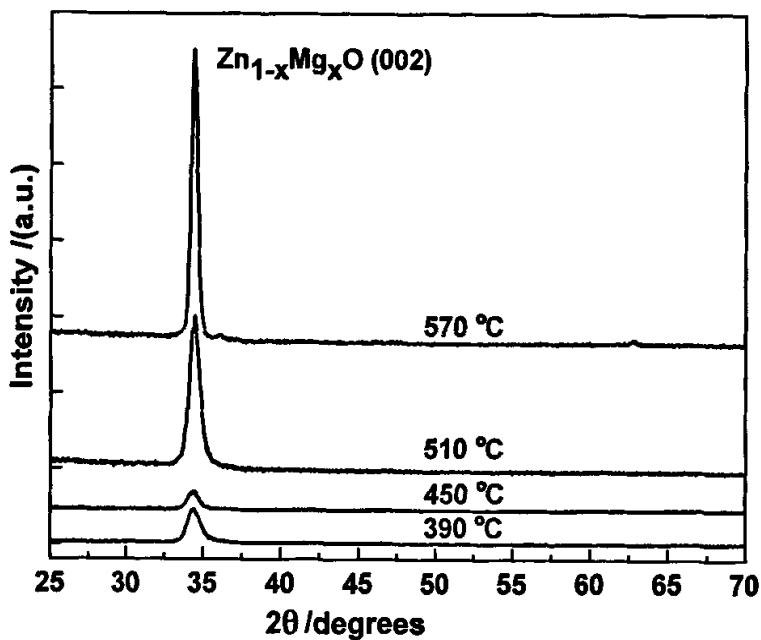


图 6.8 不同衬底温度下 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的 XRD 图谱

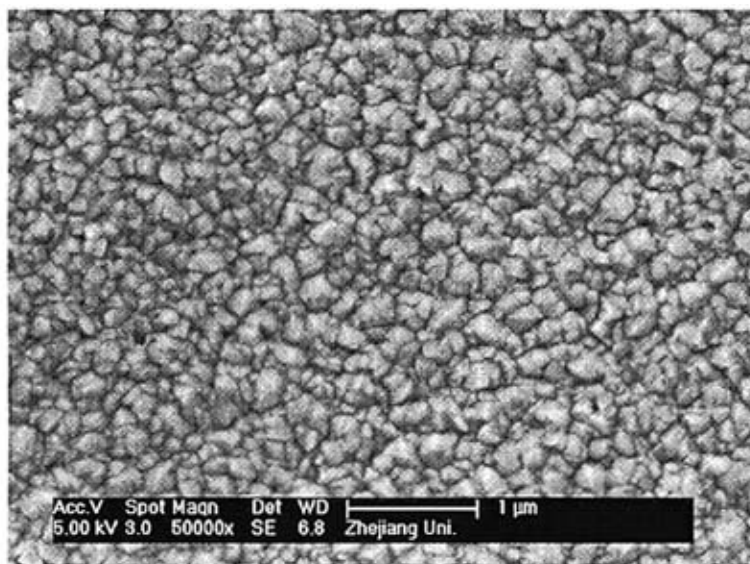


图 6.9 540 °C 温度下生长的 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜 (样品 #6-13) FE-SEM 图

6.2.3 最佳温度下共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的 Ga、N 元素状态分析

为了进一步研究 Ga-N 共掺 $p-Zn_{1-x}Mg_xO$ 机理, 我们对共掺薄膜中的 Ga、N 元素进行了高分辨 XPS 分析。上面一章在谈到元素化学态分析时, 使用 XPS 分析手段着重于 Zn、Mg、O 等含量较为丰富的元素, 在本节中我们详细谈谈 Ga、N 元素。图 6.10 给出了 Ga-N 共掺 $p-Zn_{1-x}Mg_xO$ 在薄膜 Ga 含量为 1 at.% 时的 XPS 谱。

图 6.10(a) 中所示 Ga $2p_{3/2}$ 的特征峰出现在 1117.8 eV 处, 我们认为它对应于 Ga-O 或 Ga-N 键 (皆约为 1117.8 eV)。图 6.10(b) 所示的共掺 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 N 1s 的 XPS 谱峰, 峰强度不是很大, 大约处于 397.6 eV 处, 根据 M. Joseph 报道的 N 1s 处于 397.8 eV^[66], 我们认为位于 397.6 eV 的峰是由 N-Ga 键引起的 (而 XPS 数据库^[128]中 GaN 的 N 1s 的峰位于 397.1 eV), 这个类型的 N1s 谱峰在 GaN 薄膜中也观察到^[129], 显然, 由以上的结果显示 Ga 的作用, 通过形成 Ga-N 键而促进了 N 掺入, 从而增加活性受主 N 的浓度, 使共掺薄膜成为 p 型。

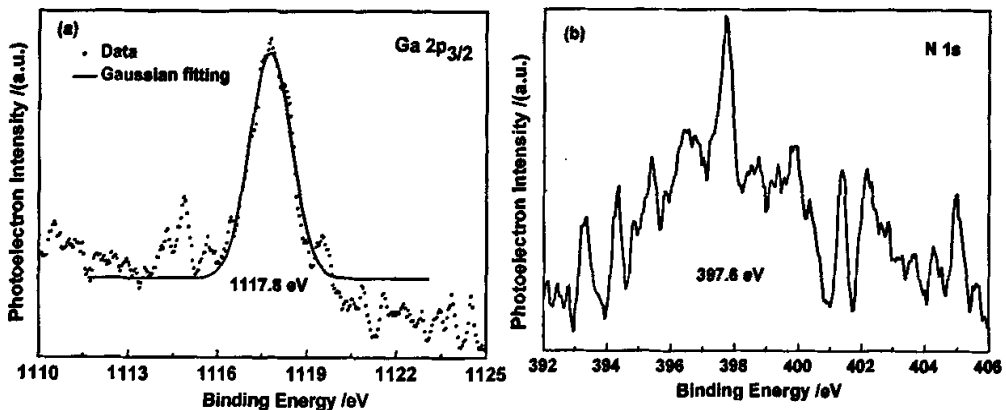


图 6.10 Ga-N 共掺 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜 (样品 #6-20) 的 XPS 图谱: (a) Ga $2p_3$, (b) N 1s

6.3 Ga-N 共掺 $p-Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜—N 源气体的影响

我们在 6.1 和 6.2 节着重讨论了 N_2O 分压和衬底温度对薄膜电学性能的影响, 现在我们简要介绍一下两种氮源气体 N_2O 和 NH_3 对 p 型掺杂的影响。其中两个样品前面出现过, 它们的实验编号和参数列于表 6-6。

表 6-6 不同 N 源气氛下 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的生长参数

样品编号	气氛及其分亚比	靶材		温度 / $^{\circ}C$	衬底
		$Zn_{1-x-y}Mg_xGa_y$			
		x	y		
#6-21	60% N_2O	0.1	0.004	510	玻璃
#6-6	80% N_2O	0.1	0.004		
#6-22	60% NH_3	0.1	0.004		
#5-8	80% NH_3	0.1	0.004		

这四个样品是在富 Zn 的条件下生长的，它们的电学性能如表 6-7 所示，可以发现，作为 N 源受主， NH_3 相对 N_2O 容易实现 p 型，生长的样品载流子浓度高很多，电阻率也更低，但是在迁移率方面则不如 N_2O ，这主要是因为富 Zn 生长时， NH_3 过量，不利于晶体生长。图 6.11 也进一步说明了相同受主分压比时， N_2O 比 NH_3 更加有利于薄膜结晶性能的提高。

表 6-7 不同 N 源气氛下 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜的电学性能

Sample No.	Nitrogen source	Carrier concentration / cm^{-3}	Resistivity /($\Omega \cdot cm$)	Hall mobility /($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Type
#6-21	60% N_2O	2.35×10^{14}	3.95×10^3	6.74	p
#6-6	80% N_2O	2.45×10^{15}	1.63×10^3	1.56	p
#6-22	60% NH_3	2.23×10^{14}	1.74×10^3	1.61	p
#5-8	80% NH_3	1.28×10^{18}	39.6	0.123	p

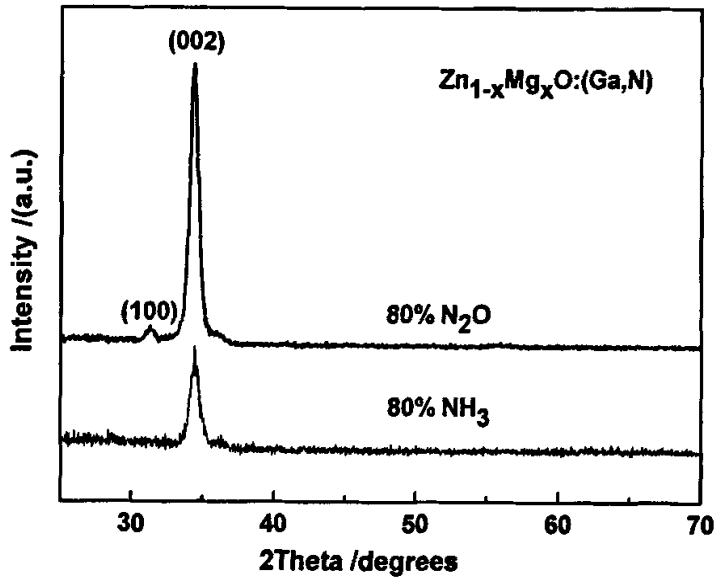


图 6.11 分压比为 80% 时, N_2O 和 NH_3 共掺 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜的 XRD 图谱比较

6.4 小结

本章介绍了直流反应磁控溅射法生长 Ga-N 共掺 p 型 ZnMgO 薄膜, 着重研究了 N 源分压以及衬底温度对共掺薄膜结构性能、电学性能、光学性能和活性施主、受主化学状态的影响。最后简单比较了两种 N 源气体 N_2O 和 NH_3 的共掺杂效果。我们发现:

1. 随着 N_2O 分压的变化, 薄膜的空穴浓度呈先降后升的趋势, 当 N_2O 为 100% 时, 薄膜的载流子浓度达到最高 $8.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率最低 $246 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2. 不同衬底温度对生长的 ZnMgO 薄膜有一定影响, p 型区域在一定温度范围之内, 过低和过高的温度都会使薄膜呈现 n 型或电阻率很大、载流子浓度很低而使导电类型不明确。我们的样品最佳生长温度在 $540 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 比同实验室 Al-N 共掺 ZnMgO 薄膜的最佳生长温度要高^[125]。

3. 探讨利用复合体模型来解释衬底温度对于共掺薄膜的电学性能的影响。与实验结果一致, 得出了 p 型导电只出现在一定温度范围内, 解释了较好的电学性能为什么出现在 $450 \sim 570 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右范围内。

4. 分析了 N 元素的化学状态, 认为存在 N-Ga-N 键。

第七章 Ga-N 共掺 p-Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的改善及尝试制造、设计简单器件

这一章中,我们将侧重于选择衬底材料和退火处理对 p 型 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜性能的影响,以期再进一步提高薄膜的综合性能。最后,尝试制备一些简单的器件,讨论了如何优化设计 Zn_{1-x}Mg_xO 基的简单器件。

7.1 衬底材料的影响

我们知道,衬底材料对外延薄膜有比较大的影响。为了进一步理解 Ga-N 共掺 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的 p 型表现,我们把 Ga-N 共掺方法制备的 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜在相同条件下(靶材: Zn_{0.89}Mg_{0.1}Ga_{0.01},气氛: N₂O+Ar,衬底温度: 540 °C)沉积到不同的衬底材料上面。我们选用了普通玻璃、石英、n-Si (10⁻³ Ωcm)和在氧化炉中湿氧化 4 h 后,在表面形成厚绝缘 SiO₂ 层的 SiO₂/n-Si 片。表 7-1 给出了在上述不同衬底上生长得到的 Ga-N 共掺 ZnO 薄膜的 Hall I 测试结果。

表 7-1 衬底对 Ga-N 共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜导电性的影响

Sample No.	Substrate	Carrier concentration /cm ⁻³	Resistivity /(Ω·cm)	Hall mobility /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Type
#7-1	glass	2.29×10 ¹⁶	560	0.488	p
#7-2	SiO ₂ /n-Si	2.28×10 ¹⁷	27.7	0.989	p
#7-3	n-Si	2.66×10 ¹⁸	7.38	0.138	p
#7-4	quartz	1.80×10 ¹⁸	7.83	0.444	n

由表 7-1 可以看到,对于在绝缘衬底上除石英比较特殊外,玻璃和 SiO₂/n-Si 上生长的共掺 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 显示出了良好的 p 型表现,其电阻率在 10¹~10² Ωcm 的量级范围内,这也证明了我们 Ga-N 共掺法制备 p-Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的可重复性。而对于在 Si 衬底上生长的 Ga-N 共掺 Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜,其 Hall 测试结果为 ρ=7.38 Ωcm, n=2.66×10¹⁸ cm⁻³, μ=0.138 cm²V⁻¹s⁻¹,而且为 p 型传导,看起来这个结果十分优异,而实际上这个结

果未必是真实的。这主要是因为所用的 Si 衬底为低阻，在 $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 的量级，不符合 Hall 测试的要求；另外，外延薄膜可能与 n 型 Si 衬底形成了 p-n 异质结结构，使测试结果失真。为了消除低阻 Si 片衬底对测量的影响，我们把相同的低阻 n-Si 湿氧化，使其在表面形成厚绝缘 SiO_2 层（如图 7.1， SiO_2 层厚度约为 198nm，薄膜厚度约为 1.03 μm ，可能是这四个样品溅射过程中功率达到 90W，生长速率快，使淀积厚度过高）。我们知道即便是在 Si 面上生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ，它的表面也会有一层 SiO_2 层存在，所以，我们设计把这个厚度增加到 n-Si 导电层不会对 Hall 测试产生影响以上。可以看到两者 Hall 测试存在很大的差异，而后者的结果无疑是确实可信的。

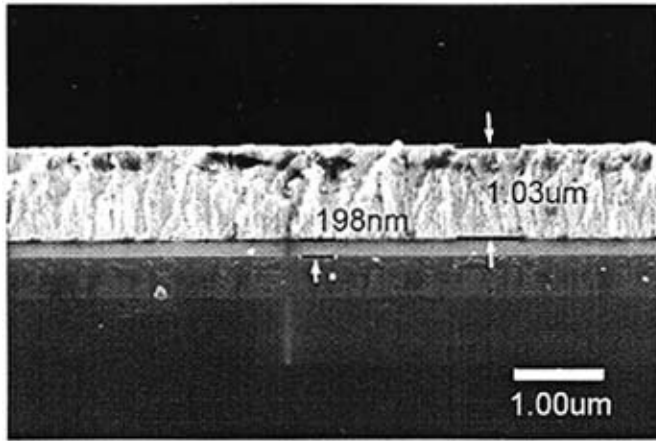


图 7.1 540 °C 时, SiO_2/Si 衬底上 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜(#7-2) 的 FE-SEM 横断面图像

我们也注意到，如表 7-1 所示，石英作为衬底时，生长的样品呈现 n 型，为什么会出现这种情况呢？结合图 7.2 对这四个样品的 FE-SEM 图像，我们发现它们的表面形貌有很大的差异，致密程度不一样，晶体尺寸也不同，这可能与衬底上成核难易程度有关，石英上薄膜晶粒尺寸大于其它衬底上的，约为 200~300nm，并且薄膜表面很不平整，这可能会造成表面缺陷，晶界间杂质偏聚，从而引入大量施主缺陷，致使薄膜呈现 n 型电导。综上，我们可以看到，衬底材料的不同对共掺 p 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的电学性能具有一定的影响，我们得到室温下可靠最优的 p 型表现是在 $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ 衬底上，电阻率为 27.7 Ωcm ，载流子浓度为 $2.28 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，迁移率为 $0.989 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

为了进一步研究这几个样品的晶体质量，我们对它们进行了 XRD 测试，如图 7.3 所示，在三种衬底上生长的 p- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜都具有高度 (002) 择优取向，结晶性能很好。对于每个试样而言，衍射峰的强度有较大的区别，半高宽也有很大差别：玻璃衬底上强度最弱，半高宽 0.61° ；Si 上强度有所增强，半高宽 0.392° ；在 $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ 衬底上薄膜

(002) 衍射峰具有很大的强度，半高宽也最小，为 0.314° 。因为所有的薄膜均在同一条件下生长，所以膜厚应当差别不大，因而这种衍射峰强度的增强就表明了晶体质量的提高。从前面的 Hall 测试结果中，我们看到 $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ 片的 p 型表现最好，我们认为是晶体质量提高的结果。

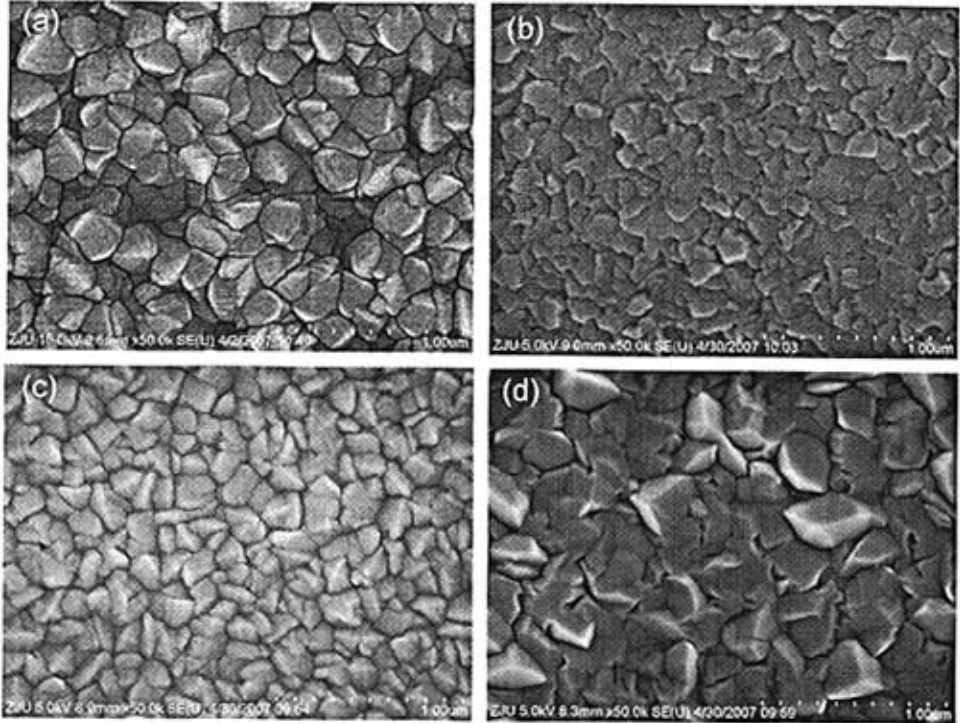


图 7.2 540 °C 下，Ga-N 共掺 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜在四种衬底上的高分辨 FE-SEM 图：

(a) 玻璃，(b) 氧化硅片，(c) 硅片，(d) 石英

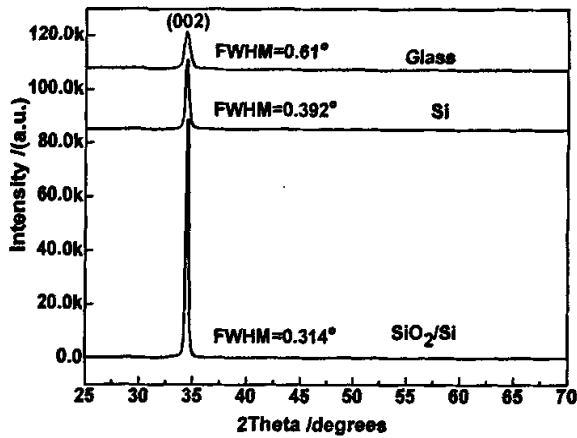


图 7.3 540 °C 时，不同衬底上生长 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜的 XRD 图谱

7.2 退火处理的影响

为了研究退火温度对 $Zn_{1-x}Mg_xO:(Ga,N)$ 薄膜的影响, 我们选择#6-19 (生长条件见第六章) 作为退火的样品。溅射气氛选用高纯 O_2 (99.99 %), 整体压强保持在 5~6 Pa, 退火温度在 390~550 $^{\circ}C$ 之间变化, 进行 2 min 的快速热退火。

霍尔测试结果列于表 7-2, 原位生长的 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜显示出很高的电阻率, 低载流子浓度的 p 型导电性。当薄膜的退火温度较低时, 薄膜的电阻率, 载流子浓度和霍尔迁移率有所改善。当退火温度增加到 450 $^{\circ}C$ 时, 薄膜出现很强的 p 型导电信号, 获得了最优的 p 型电学性能, 其载流子浓度为 $3.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 77.4 Ωcm , Hall 迁移率为 0.261 cm^2/Vs 。随着退火温度的增加, 退火效果下降或者转变为 n 型导电性。

表 7-2 退火温度对 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜 (样品#6-19) 的电学性能的影响

Anneal temperature $^{\circ}C$	Carrier concentration $/\text{cm}^{-3}$	Resistivity $/\Omega\text{cm}$	Hall mobility $/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Conduction type
grown at 510	2.87×10^{15}	13400	0.162	p
390	5.16×10^{15}	432	2.8	p
450	3.09×10^{17}	77.4	0.261	p
500	1.63×10^{17}	323	0.118	p
520	8.88×10^{18}	0.706	1.06	n
550	1.14×10^{19}	2.53	0.216	n

我们认为, O_2 使薄膜表面保持饱和蒸气压, 减少高温时薄膜内 O 原子的解析和逸出表面, 使 V_O 的浓度不至于增加, 适当的退火温度使薄膜内间隙原子复合、扩散或迁移进行充分, 减少了施主缺陷, 从而相当于提高了有效空穴浓度, 改善了 p 型性能。过低的退火温度不足以提供足够的能量以减少缺陷, 薄膜 p 型性能改变不大, 而过高的退火温度则使原子 (主要是 O) 大量的扩散、迁移和解析, ZnO 晶格中出现了大量的空位缺陷 (主要是 V_O), 此时, 薄膜的空穴被大量补偿, 载流子浓度降低, 甚至出现 n 型转变。

我们测试了退火前后样品的表面形貌图, 如图 7.4 所示, 发现退火后 (图 7.3(a) 与退火前 (图 7.4 (a)) 相比, 薄膜表面大部分晶粒变大了, 表面也变得粗糙一些, 说明退火时晶粒发生了再结晶, 薄膜内部结构发生了改变。

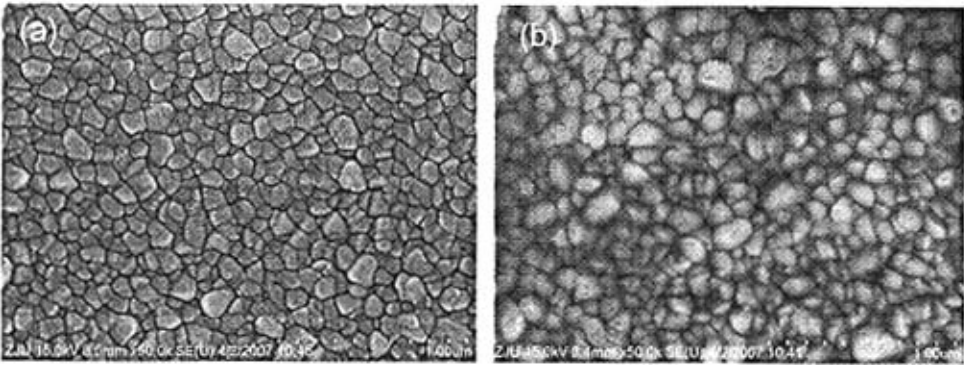


图 7.4 退火前后 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜(#6-19)的 FE-SEM 图象:

(a) 退火前, (b) 450 °C 时, O_2 气氛下, 退火 2min 后

图 7.5 显示了退火前后共掺薄膜的 XRD 图谱, 从图中可知, 退火后薄膜的半高宽有所减小, 说明退火时, 薄膜进行了再结晶, 使晶体质量更好。

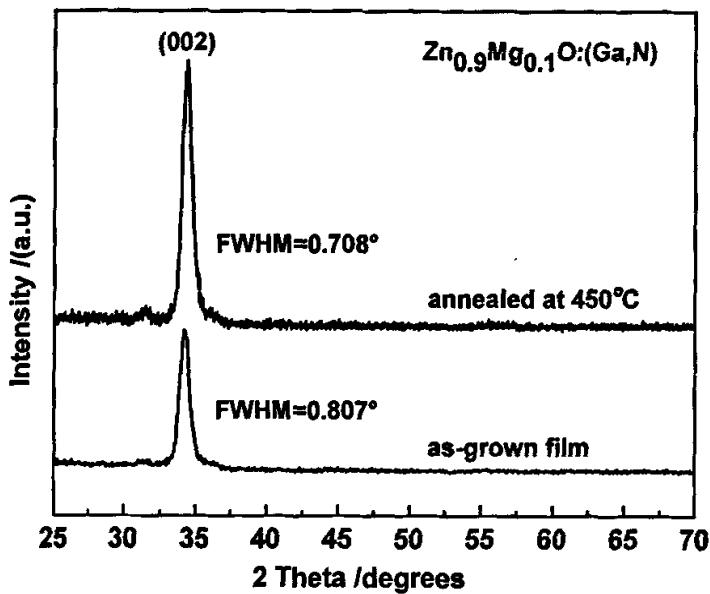


图 7.5 退火前后 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N)$ 薄膜的 XRD 图谱

综合以上讨论, 可认为退火是一个改善薄膜 p 型导电性、结构性能的一个有用的手段。

7.3 n-Si/p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 异质结及 ZnO 或 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 基简单器件优化设计

首先, 我们测试了一下半导体金属接触中的肖特基接触和欧姆接触, 然后制备一个 n-Si/p- $Zn_{1-x}Mg_xO$ 异质结, 选用 Ga-N 共掺 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜作为 p 型层, 低阻 n 型 Si(111)

作为 n 型层, 分别用来制作 ZnMgO 与 Si 的异质 p-n 结。最后, 我们提出一组简易器件的设计思路。

7.3.1 非欧姆接触特性

如图 7.6 所示, 用金属铜探针直接接触 p 型 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜测试时, 在 I-V 曲线表现出较明显的整流特性, 这主要是由半导体薄膜和金属 Cu 的功函数决定的。我们可在测试薄膜的电学性能时, 要避免这种接触, 以更反应真实电性。

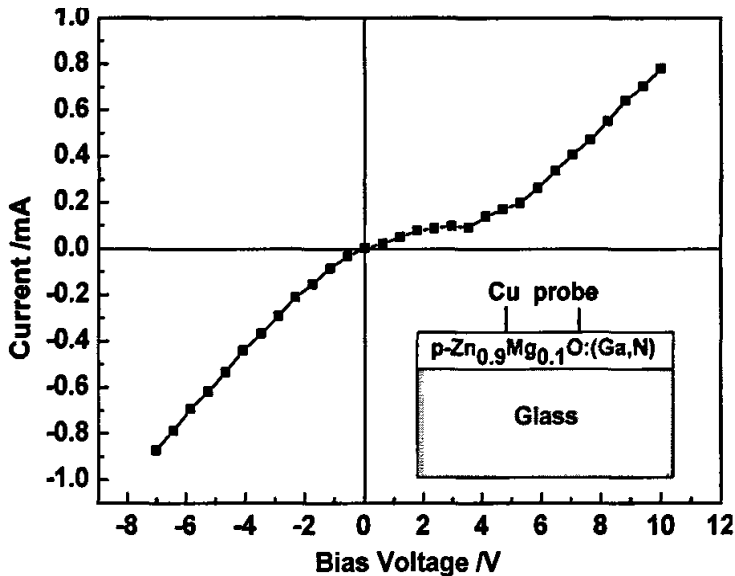


图 7.6 $\text{p-Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 与 Cu 探针的非欧姆接触的 I-V 曲线, 插图是测试时的示意图

7.3.2 欧姆接触特性

对 ZnMgO 基 p-n 结性能的衡量, 最为常用的测试手段是 I-V 性能测试, 而这要求选用的金属电极和 ZnMgO 薄膜之间必须形成良好的欧姆接触。本实验中, 对于 p 型 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 薄膜和 n 型 Si 片, 我们均用 Sn-Zn 合金制作接触电极, 电极以点焊的方式形成。

图 7.7 (a) 和 (b) 分别显示了 n-Si 片和 $\text{p-Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}:(\text{Ga},\text{N})$ 薄膜与 Sn-Zn 电极之间的伏安特性曲线。从图中可以看到, I-V 曲线均具有很好的线性关系, 这表明 Sn-Zn 合金和两种薄膜之间都形成了很好的欧姆接触。在实验中, 我们发现其实 Si 片和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜的欧姆接触是比较容易形成的, 不仅 Sn-Zn 合金可以与 ZnO 薄膜形成很好的欧姆

接触, In-Sn、In-Zn 合金也可以与 ZnO 薄膜形成很好的欧姆接触。Kim 等人^[130]通过研究 ZnO 与一些金属的欧姆接触, 发现欧姆接触能否形成不仅与 ZnO 和所用金属或合金的功函数有关, 更与它们之间的表面或界面态有关, ZnO 与电极之间的界面态有利于欧姆接触的形成。我们同意这种观点。另外, 常用的 Au、Pt 等金属也能够与 ZnO 薄膜形成良好的欧姆接触。

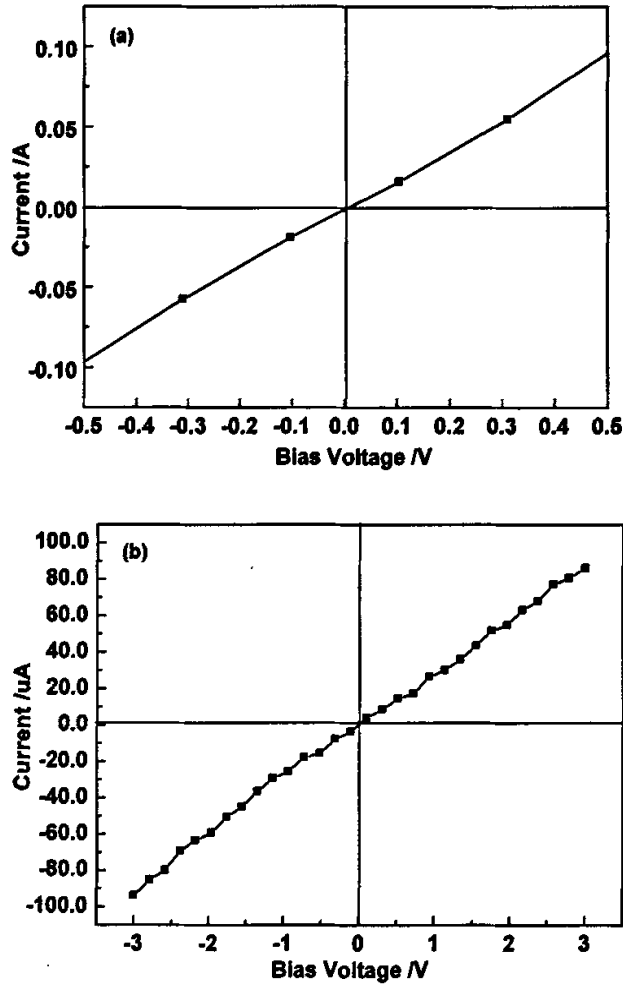


图 7.7 n 型或 p 型层与 Sn-Zn 电极之间的伏安特性曲线: (a) n-Si(111), (b) p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜

对比图 7.7 (a) 和 (b), 我们可以看到, Sn-Zn 电极和 n 型 Si 片的欧姆接触性能要明显优于 p 型 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜, 这是由于 n-Si 片的电阻率非常低, 在 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 的量级, 而 p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜其电阻率则高的多, 在 $10^1 \Omega \text{ cm}$ 的量级。一般而言, 薄膜的导电性能越好, 越有利于欧姆接触的形成。

7.3.3 ZnMgO 异质 p-n 结

我们首先在 $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 的低阻 n-Si (111) 基底上外延 p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 薄膜，形成了 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜与 Si 的异质结结构。p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 薄膜沉积时间为 30 min。以 Sn-Zn 合金分别作为 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜和 Si 基底的接触电极，测试异质结的伏安特性曲线，如图 7.8 所示，图中左上角的插图为该器件结构示意图。由图可见，n-Si/p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 异质结的 I-V 曲线表现出明显的整流特性，这进一步验证了 Ga-N 共掺 ZnMgO 薄膜 p 型导电性及其较好的稳定性。其正向开启电压在 2.5 V 左右，反向击穿电压在 4.78V 左右。

但是，它表现出较大的漏电流，这主要是由于异质结的界面失配以及由此引起的大量的界面缺陷而造成的。其结构和性能有待进一步优化。

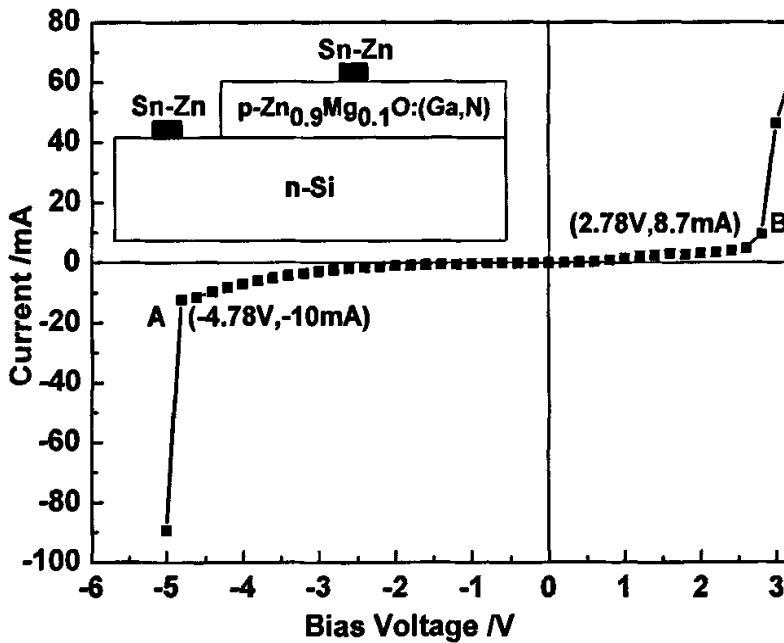


图 7.8 n-Si/p-Zn_{0.9}Mg_{0.1}O:(Ga,N) 异质结的 I-V 曲线，插图是该器件结构示意图

7.3.4 ZnO 或 ZnMgO 基 p-n 结优化设计

Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的带宽随 x 增加而变大，可作为量子阱的势垒层，另外，我们利用共掺法制备了较好的 p 型 ZnMgO 薄膜，利用这两点，尝试优化设计了一些基本器件，如图 7.9 所示。

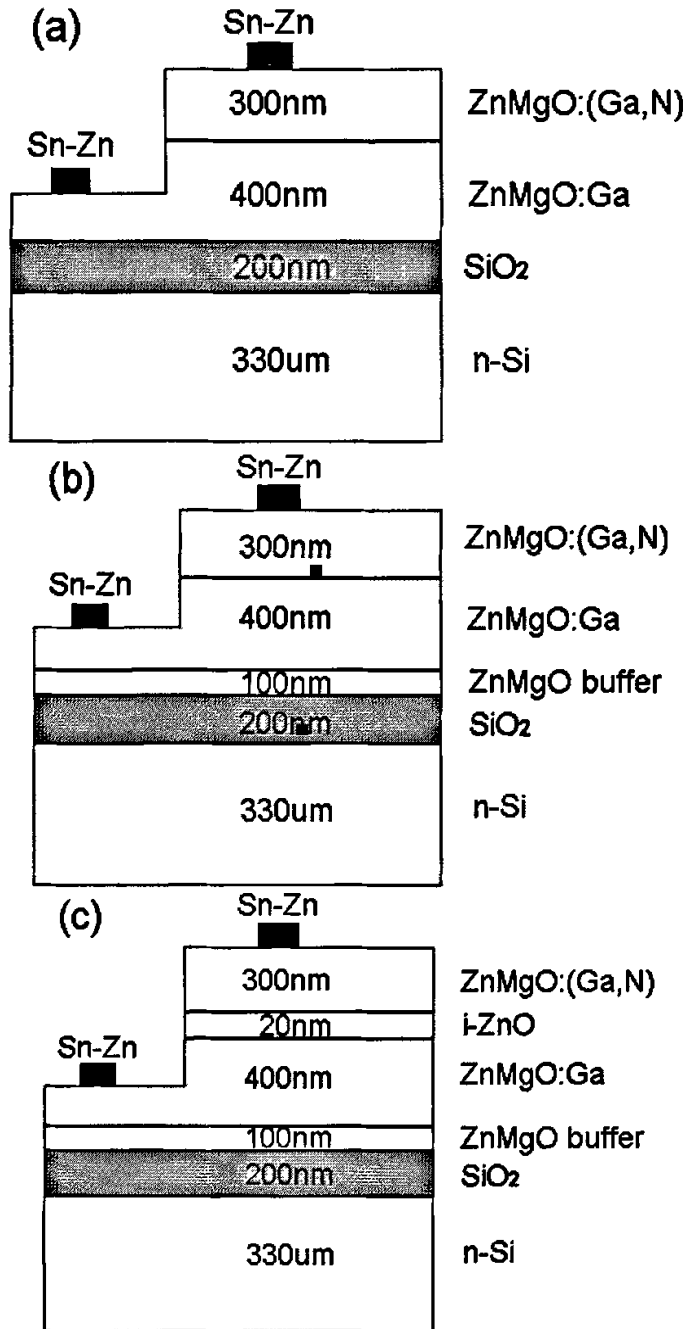


图 7.9 三种简易的 ZnMgO 基器件结构模型：(a) p-n 同质结，(b) 有缓冲层的 p-n 同质结，(c) 有缓冲层和本征 ZnO 薄层的 p-n 同质结

首先，考虑到 Si 相关工艺已成熟，我们在 Si 衬底上制备器件，为了不使 Si 片电性影响到 p-n 结，我们将 Si 片高温湿氧化成绝缘的 SiO₂ 层，厚度约为 200 nm。

其次，如前所述，我们选用 Sn-Zn 合金作为 ZnMgO 的欧姆接触电极，Sn、Zn 原

料廉价丰富, 适合于大规模生产。

我们设计的基本器件如图 7.9 (a) 所示, 在厚约 400 nm 的 n 型 ZnMgO 层上原位生长 300 nm 厚的 p 型 ZnMgO 薄膜。n 型和 p 型层生长的顺序将影响器件的特性, 在参考前人工作的基础上^[131], 我们设计优先生长 n 型层, 再在此基础上生长 p 型层, 以避免 p 型层受到生长 n 型层时热作用而改变电学特性。

为了减少晶格失配带来的界面缺陷, 以及热膨胀系数失配和热传导系数失配, 我们认为应该采用高温缓冲层以降低失配的影响, 假设此缓冲层厚度约为 100 nm, 然后再生长 n 和 p 型 ZnMgO 薄膜, 如图 7.9 (b) 所示。

为了提高激光器件的量子效率, 我们考虑采用带宽相对小的本征 ZnO 层作为有源层, 如图 7.9 (c) 所示, 当然, 引入额外的本征层将可能增加界面电阻和开启电压, 这需要不断的调整器件参数加以解决。

总之, 在未来 ZnMgO 或 ZnO 基器件的实际应用中, 进一步优化器件的结构将和制造稳定可靠的 p 型 ZnMgO 一样重要。

7.4 小结

本章侧重于进一步优化衬底因素对薄膜电性能的影响, 研究了退火温度对共掺薄膜的影响, 然后, 讨论了 p 型 ZnMgO 薄膜的半导体金属接触, 测试了一个 n-Si/p-ZnMgO 异质结的 IV 曲线, 最后, 提出了几个简易的 ZnMgO 基器件, 并对其进行优化设计。主要结论如下:

1. 选择适当的衬底后, 可以生长得到电阻率更低, 载流子浓度更高的 p 型 ZnMgO 薄膜。如生长于 SiO₂/n-Si 衬底上的 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜具有最好的质量, 空穴浓度最高为 $2.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 同时电阻率最低为 $27.7 \Omega \text{ cm}$, 迁移率 $0.989 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

2. 退火温度对 p 型 ZnMgO 薄膜的电学性能影响非常大, 过低或过高的温度将不利于薄膜的电性提高, 我们得出最佳退火温度在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 退火后其空穴浓度最高为 $3.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 同时电阻率最低为 $77.4 \Omega \text{ cm}$, 迁移率 $0.261 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

3. 在制得良好 p 型 ZnMgO 薄膜的基础上, 器件结构也是非常重要的, 两者相互促进, 有利于联系实际和应用。

第八章 结论

在综述前人研究的基础上,利用直流反应磁控溅射方法,通过 Ga-N 共掺成功制备了 p 型 ZnMgO 薄膜,并对其生长参数进行研究。通过对样品进行的 HALL, XRD, SEM, 紫外可见光透射谱测试和 XPS 测试及分析,最后,讨论了金属半导体接触,制备了一个 nSi/p-ZnMgO 异质结并测试了它的 I-V 曲线,主要得出以下结论:

- (1) 比较了不同 Ga、Mg 含量靶材所制备薄膜的晶体取向和禁带宽度。发现随 Mg 含量升高,所制备薄膜的晶体取向性影响不大,仍旧保持高度的 c 轴取向,具有良好的晶体质量,并验证了薄膜的生长模型。计算得出薄膜禁带宽度随 Mg 含量加大而增加,由此证明了 Mg 的有效掺入。研究了 Ga-N 共掺 ZnMgO 薄膜内各元素的化学状态,认为存在 N-Ga-N 键。
- (2) 优化了 N₂O 分压和衬底温度对薄膜电学性能的影响。随着 N₂O 分压的变化,薄膜的空穴浓度呈先降后升的趋势,当 N₂O 为 100 % 时,薄膜的载流子浓度达到最高 $8.99 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,电阻率最低 $246 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过变化生长温度,我们发现: p 型区域出现在一定生长温度范围之内,过低和过高的温度都会使薄膜呈现 n 型或电阻率很大、载流子浓度很低而使导电类型不明确。我们的样品最佳生长温度在 $540 \text{ } ^\circ\text{C}$ 左右,高于本实验室 Al-N 共掺 ZnMgO 薄膜的最佳生长温度。
- (3) 进一步优化衬底因素对薄膜电性能的影响,如生长于 SiO₂/n-Si 衬底上的 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O 薄膜具有最好的质量,空穴浓度高达为 $2.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,同时电阻率最低为 $27.7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$,迁移率 $0.989 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。其后,研究了退火温度对共掺薄膜的影响, $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ 退火效果较佳。然后,讨论了 p 型 ZnMgO 薄膜的半导体金属接触,测试了一个 n-Si/p-ZnMgO 异质结的 I-V 曲线。最后,提出了一组简易的 ZnMgO 基器件,并对其进行优化设计。

参考文献

- [1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301(1-103).
- [2] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*, 50 (2005) 293-340.
- [3] J.F. Muth, R.M. Kolbas, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, J. Narayan, Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7884-7887.
- [4] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (011 $\bar{2}$) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2595-2602.
- [5] R. Triboulet, J. Perriere, Epitaxial growth of ZnO films, *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 47 (2003) 65-138..
- [6] D.C. Look, B. Claflin, P-type doping and devices based on ZnO, *Phys. Stat. sol.* 241 (2004) 624-630.
- [7] T. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, Transparent conductive ZnO film preparation by alternating sputtering of ZnO:Al and Zn or Al targets, *Thin Solid Films*, 316 (1998) 35-39.
- [8] H. Kim, C.M. Gilmore, J.S. Horwitz, A. Pique, H. Murata, G.P. Kushto, R. Schlaf, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 259-261.
- [9] P. Nunes, E. Fortunato, and R. Martins, Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films, *Inter. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1125-1128.
- [10] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, and W.C. Harsch, Electrical properties of bulk ZnO, *Solid State Communications* 105 (1998) 399-401.
- [11] Z.K. Tang, G.K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa,

- Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 3270-3272.
- [12] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, and T. Goto, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230-2232.
- [13] L. Wang and N.C. Giles, Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 973-978.
- [14] Y.W. Heo, D.P. Norton, and S.J. Pearton, Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 073502.
- [15] Jason B. Baxter, Feng Wu, and Eray S. Aydil, Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 3797-3799.
- [16] D.C. Look, C. Co-skunc, B. Claflin, and G. C. Farlow, Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO, *Phys. B*, 340/342 (2003) 32-38.
- [17] N.K. Zayer, R. Greef, K. Rogers, A.J.C. Grellier, C.N. Pannell, In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers, *Thin Solid Films*, 352 (1999) 179-184.
- [18] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li and M. Jiang, A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114 (2006) 301-307.
- [19] C.S. Rout, S.H. Krishna, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj and C.N.R. Rao, Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 418 (2006) 586-590.
- [20] S. Chu, W. Walter and J. Liaw, An investigation of the dependence of ZnO film on the sensitivity of Love mode sensor in ZnO/quartz structure, *Ultrasonics*, 41 (2003) 133-139.
- [21] S. Li, L. Liang, J. Li, N. Liu and M.A. Alim, Characterization of water absorbed epoxy insulating coating material used in ZnO varistors by dielectric measurements, *Materials letters*, 60 (2006) 114-119.
- [22] G. Heiland, H. Ibach, Pyroelectricity of Zinc Oxide, *Solid State Communications*, 4 (1966) 353-356.
- [23] 贾锐, 曲凡钦, 武光明, 宋世庚, 陶明德, ZnO 系低压压敏薄膜喷雾热分解法制备及膜厚对其压敏特性影响的研究, *功能材料*, 30 (1999) 636-638.
- [24] E.C. Lee, Y.S. Kim, Y.G. Jin, and K. J. Chang, Compensation mechanism for N acceptors in ZnO, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 085120.

- [25] C.H. Park, S.B. Zhang, and S.H. Wei, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 073202.
- [26] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 075205.
- [27] Chris G. Van de Walle, Defect analysis and engineering in ZnO, *Phys. B* 308/310 (2001) 899-903.
- [28] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 15019-15027.
- [29] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D.C. Look, Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 205502.
- [30] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle, Oxygen vacancies in ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 122102.
- [31] C.G. Van de Walle, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1012-1015.
- [32] C.G. Van de Walle, Atomic geometry and electronic structure of native defects in ZnO, *Physica B* 308-310 (2001) 899-904.
- [33] L.Y. Chen, W.H. Chen, J.J. Wang, and F.C.N. Hong, Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5628-5630.
- [34] Jinzhong Wang, Guotong Du, Baijun Zhao, Xiaotian Yang, Yuantao Zhang, Yan Ma, Dali Liu, Yuchun Chang, Haisong Wang, Hongjun Yang, Shuren Yang, Epitaxial growth of NH₃-doped ZnO thin films on $\langle 02\bar{2}4 \rangle$ oriented sapphire substrates, *J. Crystal Growth*, 255 (2003) 293-297.
- [35] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7764-7769.
- [36] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, and J.H. Boo, Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties, *Thin Solid Films* 435 (2003) 78-82.
- [37] Gang Xiong, John Wilkinson, Brian Mischuck, S. Tu'zemen, K. B. Ucer, and R. T. Williams, Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 1195-1197
- [38] Y. Ma, G.T. Du, S.R. Yang, Z.T. Li, B.J. Zhao, X.T. Yang, T.P. Yang, Y.T. Zhang, and D.L. Liu,

- Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6268-6272.
- [39] Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, W.Z. Xu, J.G. Lu, H.P. He, L.P. Zhu, B.H. Zhao, Y. Che, and S.B. Zhang, p-type behavior in nominally undoped ZnO thin films by oxygen plasma growth, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 212603-212605
- [40] Y. Kanai Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 1426-1430.
- [41] Y. Kanai, Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals Containing Ag, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2021-2022.
- [42] Y. Kanai, Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 703-707.
- [43] Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, W.Z. Xu, D.Y. Li, J.G. Lu, L.P. Zhu, and B.H. Zhao, Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 062107.
- [44] Y. Hatanaka, M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, Excimer laser doping techniques for II-VI semiconductors *Appl. Surf. Sci.* 175/176 (2001) 462-467.
- [45] D.C. Look, and B. Claflin, P-type doping and devices based on ZnO, *phys. stat. sol. (b)*, 241 (2004) 624-630.
- [46] T.M. Barnes, J. Leaf, S. Hand, C. Fry, and C.A. Wolden, A comparison of plasma-activated N₂/O₂ and N₂O/O₂ mixtures for use in ZnO:N synthesis by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 7036-7044.
- [47] Y.F. Mei, G.G. Siu, Ricky K.Y. Fu, K.W. Wong, P.K. Chu, C.W. Lai, and H.C. Ong, Determination of nitrogen-related defects in N-implanted ZnO films by dynamic cathodoluminescence, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 237 (2005) 307-311.
- [48] Lijun Wang and N. C. Giles, Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 3049-3051.
- [49] Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai, Epitaxial growth and optoelectronic properties of nitrogen doped ZnO films on (11 $\bar{2}$ 0) Al₂O₃ substrate, *J. Crystal Growth*, 237/239 (2002) 544-547.
- [50] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D.C. Look, Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 205502.

- [51] Yanfa Yan, S.B. Zhang, and S.T. Pantelides, Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p-Type ZnO, *Phys. Res. Lett.* 86 (2001) 5723-5726.
- [52] Chin-Ching Lin, San-Yuan Chen, Syh-Yuh Cheng, and Hsin-Yi Lee, Properties of nitrogen-implanted p-type ZnO films grown on Si₃N₄/Si by radio-frequency magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 5040-5042.
- [53] Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai, Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source, *J. Crystal Growth*, 223 (2001) 135-139.
- [54] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason and G. Cantwell, Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2001) 1830.
- [55] X. Li, Y. Yan, T.A. Gessert, C.L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young, and T.J. Coutts, Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films, *A21* (2003) 1342-1346.
- [56] Veeramuthu Vaithianathan, Byung-Teak Lee, and Sang Sub Kim, Pulsed-laser-deposited p-type ZnO films with phosphorus doping, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 043519.
- [57] Fugang Chen, Zhizhen Ye, Weizhong Xu, Binghui Zhao, Liping Zhu, Jianguo Lv, Fabrication of p-type ZnO thin films via MOCVD method by using phosphorus as dopant source, *J. Crystal Growth*, 281 (2005) 458-462.
- [58] Y.R. Ryu, S. Zhu, I. D.C. Look, J.M. Wroble, H.M. Jeong, H.W. White, Synthesis of p-type ZnO films, *J. Crystal Growth*, 216 (2000) 330-334.
- [59] Y.R. Ryu, W.J. Kim, H.W. White, Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions, *J. Crystal Growth*, 219 (2000) 419-422.
- [60] D.C. Look, G.M. Renlund, R.H. Burgener II, and J.R. Sizelove, As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 5269-5271.
- [61] F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, and J.L. Liu, Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 152101:1-3.
- [62] F.X. Xiu, L.J. Mandalapu, Z. Yang, and J.L. Liu, G.F. Liu and J.A. Yarmoff, Bi-induced acceptor states in ZnO by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 052103-052105
- [63] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, S.H. Wei, and C.H. Park, Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 155504:1-4.

- [64] T. Yamamoto, H. K. Yoshida. Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO, *Jpn J. Appl. Phys.*, 38 (1999) L166-L169.
- [65] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, p-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping, *Jpn J Appl. Phys.* 38 (1999) L1205-1207.
- [66] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, and T. Kawai, Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method, *Physica B* 302/303 (2001) 140-148.
- [67] H. Tabata, M. Saeki, S.L. Guo, J.H. Choi, and T. Kawai, Control of the electric and magnetic properties of ZnO films, *Physica B* 310 (2001) 993-998.
- [68] Manoj Kumar, Tae-Hwan Kim, Sang-Sub Kim, and Byung-Teak Lee, Growth of epitaxial p-type ZnO thin films by codoping of Ga and N, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 112103-112105
- [69] J.M. Bian, X.M. Li, X.D. Gao, W.D. Yu, and L.D. Chen, Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 541-543.
- [70] L.L. Chen, J.G. Lu, Z.Z. Ye, Y.M. Lin, B.H. Zhao, Y.M. Ye, J.S. Li, and L.P. Zhu, p type behavior in In-N codoped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 212506-212508.
- [71] Z.Z. Ye, F. Zhu-Ge, J.G. Lu, Z.H. Zhang, L.P. Zhu, B.H. Zhao, and J.Y. Huang, Preparation of p-type ZnO films by Al-N codoping method, *J. Cryst. Growth*, 265 (2004) 127-132.
- [72] F. Zhuge, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, J.G. Lu, B.H. Zhao, J.Y. Huang, Z.H. Zhang, L. Wang, and Z.G. Ji, Electrical and optical properties of Al-N co-doped p-type zinc oxide films, *J. Cryst. Growth*, 268 (2004) 163-168.
- [73] C.Y. Zhang, X.M. Li, J.M. Bian, W.D. Yu, and X.D. Gao, Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films, *Solid State Commun.* 132 (2004) 75-78.
- [74] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, and L.P. Zhu, p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 3134-3135.
- [75] J.G. Lu, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, F. Zhuge, B.H. Zhao, and D.W. Ma, Improved N-Al codoped p-type ZnO thin films by introduction of a homo-buffer layer, *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 425-429.
- [76] G.D. Yuan, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, Q. Qian, B.H. Zhao, R.X. Fan, Craig L. Perkins, S.B. Zhang, Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin film, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 202106: 1-3.

- [77] G. Yuan, L. Zhu, Z. Ye, Q. Qian, B. Zhao, R. Fan, Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of Al-N co-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 420-425.
- [78] G. Yuan, Z. Ye, Q. Qian, L. Zhu, J. Huang, B. Zhao, p-type ZnO thin films fabricated by Al-N co-doping method at different substrate temperature, *Journal of Crystal Growth*, 273 (2005) 451-457.
- [79] G. Yuan, Z. Ye, L. Zhu, Y. Zeng, J. Huang, Q. Qian, and J. Lu, p-type conduction in Al-N co-doped ZnO films, *Materials Letters*, 58 (2004) 3741-3744.
- [80] Z.Z. Ye, Q. Qian, G. Yuan, B. Zhao, D. Ma, Effect of oxygen partial pressure ratios on the properties of Al-N co-doped ZnO thin films, *J. of Cryst. Growth*, 274 (2005) 178-182.
- [81] Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, J.G. Lu, L.P. Zhu, D.Y. Li, B.H. Zhao, J. Y. Huang, Effect of Al content on properties of Al-N codoped ZnO films, *Appl. Sur. Sci.* 249 (2005) 203-207.
- [82] M. Sanmyo, Y. Tomita, and K. Kobayashi, Enhancement of N concentration in ZnO codoped with Be and N atoms, *Chem. Mater.* 15 (2003) 819-823.
- [83] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Li, S.M. Zhu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, X.W. Sun, G.Q. Lo, and D.L. Kwong, Correlation between carrier recombination and p-type doping in P monodoped and In-P codoped ZnO epilayers, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 152108-152110.
- [84] Hang-Ju Ko, Yefan Chen, Soon-Ku Hong, and Takafumi Yao, Doping effects in ZnO layers using Li₃N as a doping source, *Journal of Crystal Growth*, 251 (2003), 628-632
- [85] J.G. Lu, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, L. Wang, B.H. Zhao and Q.L. Liang, Low-resistivity, stable p-type ZnO thin films realized using a Li-N dual-acceptor doping method, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 222114-222116
- [86] A. Krtschil, A. Dadgar, N. Oleynik, J. Bläsing, A. Diez and A. Krost, Local p-type conductivity in zinc oxide dual-doped with nitrogen and arsenic, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 262105.
- [87] Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, and M. Schreck, Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 3290-3292.
- [88] Y.R. Ryu, S. Zhu, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, P.F. Miceli, and H.W. White, Comparative study of textured and epitaxial ZnO films, *J. Crystal Growth*, 216 (2000) 326-329.
- [89] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H.

- Koinuma, Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1237-1239.
- [90] A.Ohtomo, M.Kawasaki, T.Koida, $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2466-2468.
- [91] W. Yang, T. Venkatesan, R. D. Vispute, Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy films, *Appl Phys Lett.*, 78 (2001) 2787-2789
- [92] Hiroshi Tanaka and Shigeo Fujita, Fabrication of wide-band-gap $Mg_xZn_{1-x}O$ quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 192911:1-3.
- [93] H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, H. Shibata, P. Fons, M. Yamagata, H. Kanie, and S. Niki, High electron mobility Zn polar ZnMgO/ZnO heterostructures grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 301-302 (2007) 358-361
- [94] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, T. Yao, Polarity control of ZnO on sapphire by varying the MgO buffer layer thickness, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4562.
- [95] S.K. Hong, T. Hanada, H.J. Ko, Y. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, M. Shibohara, Control of polarity of ZnO films grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy: Zn- and O-polar ZnO films on Ga-polar GaN templates, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3571.
- [96] Z.X. Mei, X.L. Du, Y. Wang, M.J. Ying, Z.Q. Zeng, H. Zheng, J.F. Jia, Q.K. Que, Z. Zhang, Controlled growth of Zn-polar ZnO epitaxial film by nitridation of sapphire substrate, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 112111.
- [97] X. Wang, Y. Tomita, O.H. Roh, M. Ohsugi, S.B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, Polarity control of ZnO films grown on nitrated c-sapphire by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 11921.
- [98] Zou L., Ye Z.Z., Huang J.Y., Zhao B.H., Structural Characterization and Photoluminescent Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Films on Silicon. *Chin. Phys. Lett.*, 19 (9) (2002) 1350-1352.
- [99] 邹璐, 叶志镇, 黄靖云等. 脉冲激光沉积法生长 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜. *半导体学报*, 23(12) (2002) 1291-1294.
- [100] Y.Z. Zhang, J.H. He, Z.Z. Ye, et al. Structural and photoluminescence properties of Zn_{0.8}Mg_{0.2}O thin films grown on Si substrate by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 458 (2004) 161-164.
- [101] Y.W. Heo, Y.W. Kwon, Y. Li, S.J. Pearton and D.P. Norton, p-type behavior in phosphorus-doped

- (Zn, Mg) O device structures, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004): 3474-3476.
- [102] Y.J. Li, Y.W. Heo, J.M. Erie, H.S. Kim, K. Ip, S.J. Pearton, and D.P. Norton, Properties of phosphorus-doped ZnO and (Zn, Mg)O thin films via pulsed laser deposition, SPIE, 2005, Bellingham, Fifth International Conference on Solid State Lighting, Proc. of SPIE Vol.5941 (2005), 59411T.
- [103] H. Yang, Y. Li, D.P. Norton, S.J. Pearton, S. Jung, F. Ren, and L.A. Boatner, Characteristics of unannealed ZnMgO/ZnO p-n junctions on bulk (100) ZnO substrates, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 172103:1-3.
- [104] X. Zhang, X.M. Li, T.L. Chen, C.Y. Zhang, and W.D. Yu, p-type conduction in wide-gap $Zn_{1-x}Mg_xO$ films grown by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 092101:1-3.
- [105] P. Wang, N.F. Chen, Z.G. Yin, R.X. Dai, and Y.M. Bai, p-type $Zn_{1-x}Mg_xO$ films with Sb doping by radio-frequency magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 202102.
- [106] Y.M. Ye, Z.Z. Ye, L.L. Chen, B.H. Zhao, and L.P. Zhu, Fabrication of p-type ZnMgO codoped with Al and N using dc reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Science* 253 (2006) 2345-2347
- [107] Xinhua Pan, Zhizhen Ye, Jiesheng Li, Yujia Zeng, Xiuquan Gu, Liping Zhu, Binghui Zhao, and Yong Che, Fabrication of p-type ZnMgO films via pulsed laser deposition method by using Li as dopant source, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6060-6062.
- [108] M.X. Qiu, Z.Z. Ye, H.P. He, Y.Z. Zhang, X.Q. Gu and B.H. Zhao, Effect of Mg content on structural, electrical, and optical properties of Li-doped $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007)182116:1-3.
- [109] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nat. Mater.* 4 (2005) 42-46.
- [110] 矫淑杰, 张振中, 吕有明, 申德振, 赵东旭, 张吉英, 姚斌, 范希武, 在蓝宝石衬底上生长的氧化锌 p-n 同质结发光二极管, *发光学报*, 26 (2005) 542-544.
- [111] 叶志镇, 徐伟中, 曾昱嘉, 江柳, 赵炳辉, 朱丽萍, 吕建国, 黄靖云, 汪雷, 李先杭, MOCVD 法制备 ZnO 同质发光二极管, *半导体学报*, 26 (2005) 2264-2266.
- [112] S.J. Jiao, Z.Z. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B. Yao, J.Y. Zhang, B.H. Li, D.X. Zhao, X. W. Fan, and Z. K. Tang, ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates, *Appl.*

- Phys. Lett., 88 (2006) 031911.
- [113] W. Liu, S.L. Gu, J.D. Ye, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y. Hang, and C.L. Zhang, Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 092101.
- [114] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka, and David C. Look, ZnO diode fabricated by excimer-laser doping, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3257-3259.
- [115] Ya.I. Alivov, J.E. Van Nostrand, D.C. Look, M.V. Chukichev, and B.M. Ataev, Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 2943-2945.
- [116] Ya.I. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev and A.K. Omaev, M.V. Chukichev, and D.M. Bagnall, Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4719-4721.
- [117] 康昌鹤, 杨树人, 等. 半导体超晶格材料及其应用. 第 1 版. 北京: 国防工业出版社, 1995, 9-10.
- [118] H.D. Sun, T. Makino, N.T. Tuan, Y. Segawa, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, Stimulated emission induced by exciton-exciton scattering in ZnO/ZnMgO multiquantum wells up to room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 4250:1-3.
- [119] B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, C.Y. Liu, and Y. Segawa, and N. Usami, Growth of ZnO/MgZnO quantum wells on sapphire substrates and observation of the two-dimensional confinement effect, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 032105:1-3.
- [120] A.Ohtomo, M.Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda and Y. Segawa, Structure and optical properties of ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8}O superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 980:1-3.
- [121] L.G. Wang and A. Zunger, Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of p-Type ZnO, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 256401.
- [122] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, Growth of N-doped and Ga+N-codoped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy, *J. Crystal Growth*, 237-239 (2002) 503-508.
- [123] T. Yamamoto, Codoping Method for Solutions of Doping Problems in Wide-Band-Gap Semiconductors, *Phys. Stat. Sol.* 193 (2002) 423.
- [124] T.A. Cleland and D.W. Hess, Diagnostics and modeling of N₂O RF glow discharges, *J.*

- Electrochem. Soc. 136 (1989) 3103.
- [125] 叶羽敏, 浙江大学硕士论文, 2006 年, P 45-50.
- [126] M. Chen, X. Wang, Y.H. Yu, Z.L. Pei, X.D. Bai, C. Sun, R.F. Huang, and L.S. Wen, X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films, Appl. Surf. Sci. 158 (2000) 134.
- [127] <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [128] M. Futsuhara, K. Yoshioka, and O. Takai, Optical properties of zinc oxynitride thin films Thin Solid Films 317 (1998) 322.
- [129] R. Carin, J.P. Deville, and J. Werckmann, Surf. Interface Anal. An XPS study of GaN thin films on GaAs, 16 (1990) 65.
- [130] S. Kim, B.S. Kang, F. Ren, Y.W. Heo, K. Ip, D.P. Norton, and S.J. Pearton, Contacts to p-type ZnMgO, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1904.
- [131] J.G. Lu, Z.Z. Ye, G.D. Yuan, Y.J. Zeng, F. Zhuge, L.P. Zhu, B.H. Zhao and S.B. Zhang, Electrical characterization of ZnO-based homojunctions, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 053501:1-3.

攻读硕士学位期间的发表或投递的论文

1. 胡少华, 叶志镇, 高国华, 简中祥, 王敬蕊, 马全宝, 卢洋藩, 赵炳辉, “Ga-N 共掺方法生长 p 型 ZnMgO 薄膜及其特性研究”, 第十届全国固体薄膜学术会议(口头报告), (中国·苏州, 2006 年 12 月 11-14 日), P.63-68.
2. Quan-Bao Ma, Zhi-Zhen Ye, Hai-Ping He, Shao-Hua Hu, Jing-Rui Wang, Li-Ping Zhu, Yin-Zhu Zhang, and Bing-Hui Zhao, “Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering”, *Journal of Crystal Growth*, 304 (2007) 64–68
3. S.H. Hu, Z.Z. Ye, Q.B. Ma, K. Ye, H.P. He, L.P. Zhu, and B.H. Zhao, “Effects of substrate style and Mg content on properties of Ga-N codoped $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films”, submitted to *Journal of Physics D: Applied Physics*.

致谢

首先,非常感谢导师叶志镇教授的教诲!叶老师渊博的学识和丰富的研究经验令我钦佩,求实严谨的治学态度和创新进取的开拓精神更使我受益匪浅。两年来,叶老师的言传身教不仅在学业和工作中,更在人生的理想和追求上给予了我莫大的启迪,导师的无私教诲和关心爱护,终生难忘。

在此,谨表示学生衷心的感谢和崇高的敬意!

在实验过程中始终得到赵炳辉老师,朱丽萍老师,黄靖云老师的帮助和指导。赵老师宽以待人、兢兢业业、无私奉献的长者风范以及丰富的实践知识、不断学习的钻研精神,将永远值得我学习。朱丽萍老师、黄靖云老师在整个研究工作中也给了我许多的帮助,在此对你们表示衷心的感谢。

衷心感谢何海平老师、张银珠老师在工作 and 生活中给我的无私帮助。衷心感谢袁国栋师兄,陈兰兰师姐,徐伟中师兄,叶羽敏师兄在我的毕业论文写作上的莫大帮助,祝你们在今后取得更大的成绩。特别感谢曾昱嘉师兄,卢洋藩师姐,马全宝师兄,王敬蕊师姐,顾修全师兄,唐海平师兄等给我实验和生活中大力的帮助和鼓励,祝你们今后再获佳绩。

十分感谢346的兄弟:高国华和简中祥同学,你们在设备维修方面做得很出色,保证了实验的顺利进行。我将永远不会忘记在一起做实验的苦与乐。

非常感谢同一届的李介胜、孙磊、黄芳、王刚、姜静等同学,谢谢你们,这两年美好的时光一起走过,预祝大家工作顺利,生活美好。

十分感谢潘新花、林时胜、仇明霞等同学在工作 and 生活中的帮助,预祝你们博士顺利毕业,科研上取得更加出色的成绩。

衷心感谢叶康在我后期实验中的宝贵帮助,保证了我论文的顺利完成。同时,衷心感谢陈玲、林均铭、杨叶锋、陈凌翔、简二梅、刘晔昌等,我会记得曾经和你们一起打球时刻。祝你们长江后浪推前浪,为实验室科研作出新的贡献,并祝以后生活幸福!

最后衷心感谢我的父母和亲友!

胡少华 2007.5.20 于求是园曹楼340