

ZnO 薄膜 p 型掺杂及同质 p-n 结的室温电致发光

叶志镇, 曾昱嘉, 卢洋藩, 何海平

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 本文系统地报道 ZnO 薄膜 p 型掺杂技术, 其中包括 N 掺杂技术、共掺技术、Li 掺杂技术、非故意掺杂技术、大尺寸失配元素掺杂技术等; 在 p 型掺杂的基础上, 实现 ZnO 同质 p-n 结室温电注入发光。

关键词: ZnO; p 型掺杂; 发光二极管

中图分类号: TN304, O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-7180(2007)05-0317-3

ZnO 是一种 II-VI 族化合物半导体材料, 属于六方纤锌矿结构。作为一种直接带系宽禁带半导体材料, ZnO 最具潜力的应用是在光电器件领域。ZnO 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能为 60 meV, 远高于其它宽禁带半导体材料, 如 GaN 为 25 meV。ZnO 激子在室温下也是稳定的, 可以实现室温或更高温度下高效的激子受激发光, 所以, ZnO 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, 可作为白光的起始材料。ZnO 要实现在光电领域的广泛应用, 首先必须获得性能良好的 n 型和 p 型 ZnO 材料, 并实现透明的 ZnO 同质 p-n 结。非故意掺杂 ZnO 由于锌间隙、氧空位、氢间隙等施主型缺陷的存在而呈 n 型电导。高质量的 n 型 ZnO 很容易实现, 但是 ZnO 的 p 型掺杂由于其固有的极性却非常困难, 这是目前制约 ZnO 实际应用的瓶颈, 也是 ZnO 研究中面临的主要挑战。因此, 如何实现高效、稳定的 p 型掺杂是研制 ZnO 光电器件的基础和关键, 也是目前国际上亟待解决的重要科学问题。本课题组是国际上最早研究 ZnO 的单位之一, 经过几年来不断的探索与研究, 在 ZnO 的 p 型掺杂和 ZnO-LED 方面取得以下创新成果:

1 首先提出了 N 替代-H 钝化的技术路线, 以解决 ZnO 中 N 固溶度低的难题。

针对 N 在 ZnO 中固溶度低的科学难题, 在国际上首先提出 N 替代-H 钝化的掺杂机理。N 在 H 的

钝化作用下进入晶格, 随后 N-H 键断裂以激活 N 受主。利用该方法成功地实现了 ZnO 的 p 型转变, 并制备出国际首个 Si 基 ZnO 同质 p-n 结。并且该方法是最早利用磁控溅射这一非平衡掺杂技术实现了 ZnO 的 p 型掺杂。

2 国际首创 Al-N 施主、受主共掺制备 p 型 ZnO 的方法。

(1) 在国际上首先采用 Al-N 共掺技术制备出低阻 p 型 ZnO 晶体薄膜, p 型 ZnO 薄膜具有良好的可重复性和稳定性。发现了 Al 对 ZnO 中 N 溶解度的显著促进作用, 理论上揭示出 Al-N 共掺的新机理。

(2) 系统研究了生长气氛、生长温度、杂质含量、衬底类型、缓冲层技术、存放环境等工艺条件对 p 型 ZnO 结构、光学、电学性能的影响, 阐述了空穴传输特性随生长参数的变化规律, 获得了实现 Al-N 共掺 p 型 ZnO 的最佳工艺条件。通过对材料中杂质和缺陷的有效调控, 实现了材料的光电性能裁剪。

(3) 首次发现了随生长温度变化 Al-N 共掺的 ZnO 导电类型 n 与 p 互变的新现象, 对这一现象进行了系统而深入的研究, 建立了 N、H 共激活理论模型描述导电类型互变机理。利用 N、H 共激活理论模型, 实现了 Al-N 共掺 ZnO 薄膜 n 型与 p 型的实时可控生长。

(4) 从理论和实验上揭示了 Al-N 共掺 p 型 ZnO 薄膜的诸多独特性质, 如: Fermi 能级向价带顶的移动, 体系的应力效应等。

(5) 通过选择合适的电极材料和工艺, 研究宽禁带半导体材料与电极材料的匹配, 发明了 In-Zn 接触电极材料, 可以与 n 型和 p 型 ZnO 均形成很好的欧姆接触。研制出国际上首个 Al-N 共掺的 ZnO 基 p-n 同质结发光二极管结构, 正向开启电压 2V, 正向电流达 10 mA 量级, 整流特性良好, 具有国际先进水平。

(6) 提供了一种有效可行的 p 型 ZnO 制备技术, 是 ZnO 的 p 型掺杂研究的一项重大突破, 为国际上具有重要影响的原始创新成果, 实用意义重大。

3 首次提出 NO-NO₂ 混合源掺杂有效降低 N 受主形成能的方法, 克服了平衡态掺杂难的国际难题, 并采用 MOCVD 技术实现了 ZnO 的 p 型掺杂。

首次提出 NO-NO₂ 混合源掺杂的方法, 有效降低 ZnO 中 N 受主的形成能, 克服了平衡态掺杂难的国际难题, 并在 MOCVD 技术上实现了低阻 p 型 ZnO 晶体薄膜, 具有很好的结晶性能和光学特性。实验上探讨了混合源掺杂气氛对薄膜性能的影响, 揭示了空穴传输特性对生长气氛的依赖关系, 得到了 NO-NO₂ 的优化比例。

4 首次提出富氧生长的 Li 掺杂模型, 探索并获得最佳生长窗口, 实验上制备出 Li 掺杂的 p 型 ZnO 晶体薄膜。

在国际上, 首次提出富氧生长的 Li 掺杂模型, 并制备出 Li 掺杂的 p 型 ZnO 晶体薄膜。探索了 Li 掺杂 p 型 ZnO 性能对生长条件的依赖关系, 并获得最佳生长窗口, 制备出 Li 掺杂的 ZnO 同质 p-n 结。实验上首次观察到 Li 在 ZnO 中存在两个受主能级, 揭示出控制两个受主的相对比例是实现 p 型转变的关键所在。本论文是国际上第一篇利用 I 族掺杂元素实现 p 型 ZnO 的报道, 极具原始创新性, 为 ZnO 的 p 型掺杂提供了新的思路, 具有重大的理论和实际意义。

5 首次由 MOCVD 技术研制出 ZnO 同质 p-n 结及发光二极管 (LEDs) 原型器件, 实现了室温电注入发光。

在国际上, 首次由可工业化生产的 MOCVD 技术研制出 ZnO 基同质 p-n 结 LEDs 原型器件, 实现了室温下的电注入发光。器件为 p-ZnO:N/n(i)-ZnO 双层结构, 采用同质 ZnO 衬底, 器件稳定性较高, 工艺简单可行, 适合工业化生产。这是国际上首次获得具有室温电致发光特性的 ZnO 同质外延结构 LEDs 器件, 实际意义极其重大, 为 ZnO 基发光器件成功走向应用迈出了重要而关键的一步。

6 In-N 施主、受主共掺制备 p 型 ZnO。

采用 In-N 共掺方法实现了晶体质量和电学性能指标良好的 p 型 ZnO。该薄膜兼具稳定性和可重复性, 且调节衬底温度可实现 p 型薄膜的可控生长。提出复合体模型, 用来解释导电类型随温度变化的规律; 引入缓冲层, 观察到迁移率明显提高, 以此为基础制备了 p-ZnO(In,N)/n-ZnO:In 同质 p-n 结, 该结在 I-V 测试中显示出明显而良好的电流整流特性。

7 国际首创 Li-N 双受主共掺的 p 型掺杂方法, 理论上阐明了其机理并提出 Li-N 共掺的模型, 实验上制备出 Li-N 共掺的 p 型 ZnO 晶体薄膜, 大大提高 p 型 ZnO 导电的稳定性。

在国际上, 首次提出 Li-N 双受主共掺方法, 不仅制备出 p 型 ZnO, 而且其空穴载流子浓度比单掺 Li 提高了一个数量级, 达到 10^{18} cm^{-3} , 更重要的是 ZnO 的 p 型导电性能的稳定性有极大提高, 一年之内基本保持不变, 这在 ZnO 的 p 型掺杂研究方面前进了一步; 同时首次测出了 Li-N 双受主的能级位置; 并且从理论上揭示了 Li-N 双受主共掺的机制并给出了 Li-N 共掺的模型。

8 非故意掺杂 ZnO 中受主行为的研究。

采用等离子体辅助 MOCVD 法成功实现非故意掺杂 ZnO 薄膜的 p 型转变。二次离子质谱测试表明薄膜中的氧含量在等离子体生长的 ZnO 中显著增加。通过变温光致发光谱研究了 ZnO 薄膜中的受主行为, 观察到两个本征受主型缺陷。这一结果改变了长期以来认为非故意掺杂 ZnO 为 n 型的观点, 为 ZnO 的 p 型掺杂提供了重要的理论指导。

9 大尺寸失配元素 (P、Sb) 掺杂行为研究。

(1) 国际上首次采用 MOCVD 技术实现 P 掺杂 p 型 ZnO。研究了退火对薄膜性能的影响, 寻找出最佳的生长窗口。

(2) 研究了 Sb 受主在 ZnO 中的掺杂行为, 揭示了受主 Sb 在 ZnO 中所处的位置, 验证了大尺寸失配元素的掺杂机理。

10 p 型 ZnO 的能带调节。

在制备 p 型 ZnO 的基础上, 首次采用 Li 掺杂和 Sb 掺杂及 Al-N 共掺技术制备出 p 型 ZnMgO 晶体薄膜, 并在实验上揭示了其中的受主化学环境和受主能级。该技术为实现 ZnO 基量子阱 LEDs 的前提条件, 具有重要的实际意义。

11 p 型 ZnO 中的杂质行为和载流子的复合动力学过程

研究了 Al-N 共掺 p 型 ZnO 薄膜中杂质对光学性能的影响。通过比较不同掺杂浓度的变温 PL 谱,发现电离杂质的互补作用导致局域势阱的产生,从而引起 p 型 ZnO 中的载流子局域化现象,并指出了由此引起的发光峰。用载流子局域化模型解释了发光峰能量随温度升高发生红移-蓝移-红移的 S 型变化。该研究有助于理解 p 型 ZnO 中的杂质行为和载流子的复合动力学过程。

目前, ZnO 材料已被证实能够实现室温下电注入发光。但对于何种元素为最佳的 p 型掺杂元素的争议还未有定论,此外, p 型材料的稳定性和可重复性还有待提高。本课题在 ZnO 的 p 型掺杂领域处于国际领先水平。国内首次,国际上第二个实现 ZnO 同质 p-n 结室温电致发光。并且所采用的 MOCVD 技术极具工业化可行性。在目前的工作基础上,今后将致力于研制量子阱 ZnO-LED,以实现高效的室温电注入激子发光,以推动 ZnO 蓝紫外 LEDs 和 LDs 朝实际应用发展。

课题组 ZnO 的 p 型掺杂代表性论文:

- [1] Qiu M X, Ye Z Z, He H P, et al. Effect Mg content on structural, electrical and optical properties of Li-doped Zn_{1-x}Mg_xO thin films, Applied Physics Letters, 2007, 90: 182116.
- [2] Zeng Y J, Ye Z Z. Comment on "Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy" [APL 87,252102(2005)], Applied Physics Letters, 2007, 90: 116102.
- [3] Chen L.L., Ye Z Z, Lu J G, et al. Control and improvement of p-type conduction in In and N co-doped ZnO thin films, Applied Physics Letters, 2006, 89: 252113.
- [4] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, et al. Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films, Applied Physics Letters, 2006, 89: 112113.
- [5] Lu J G, Ye Z Z, Yuan G D, et al. Electrical characterization of ZnO-based homojunctions, Applied Physics Letters, 2006, 89: 053501.
- [6] Zeng Y J, Ye Z Z, Lu J G, et al. Identification of acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films, Applied Physics Letters, 2006, 89: 042106.
- [7] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor, Applied Physics Letters, 2006, 88: 062107.
- [8] Xu W Z, Ye Z Z, Zeng Y J, et al. ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 2006, 88: 173506.
- [9] Lu J G, Zhang Y, Ye Z Z, et al. Low-resistivity, stable p-type ZnO thin films realized using a Li-N double-acceptor doping method, Applied Physics Letters, 2006, 88: 222114.
- [10] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. P-type behavior in nominally undoped ZnO thin films by oxygen plasma growth, Applied Physics Letters, 2006, 88: 262103.
- [11] Cong G, Wang Z, Lu J, et al. Comparison of valence band x-ray photoelectron spectrum between Al-N-codoped and N-doped ZnO films, Applied Physics Letters, 2006, 88: 062110.
- [12] Chen L, Lu J, Ye Z Z, et al. P-type behavior in In-N co-doped ZnO thin films, Applied Physics Letters, 2005, 87: 252106.
- [13] Yuan G, Ye Z Z, Zhu L P, et al. Control of conduction type in Al- and N- co-doped ZnO thin films, Applied Physics Letters, 2005, 86: 202106.
- [14] Zhuge F, Zhu L, Ye Z Z, et al. ZnO p-n homojunctions and ohmic contacts to Al-N co-doped p-type ZnO, Applied Physics Letters, 2005, 87: 092103.
- [15] Lu J G, Ye Z Z, ZhuGe F, et al. P-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films, Applied Physics Letters, 2004, 85: 3134.

ZnO p-type doping and room-temperature electro-luminescence from ZnO homojunction

Ye Zhizhen, Zeng Yujia, Lu Yangfan, He Haiping

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

Abstract: This article reports on several technique for p-type doping in ZnO thin films, including N-doping, co-doping, Li-doping, nominally undoped method, large-size-mismatched group- doping. In addition, room-temperature electro-luminescence has been observed in ZnO homojunction based on the p-type doping technique.

Key words: ZnO; p-type doping; Light emitting diode