

氧化锌薄膜材料

YANGHUAXIN BOMO CAILIAO

刘耀东 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

氧化锌薄膜材料

刘耀东 著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

氧化锌薄膜材料/刘耀东著. —北京:国防工业出版社, 2013. 8

ISBN 978-7-118-08536-5

I. ①氧... II. ①刘... III. ①氧化锌—薄膜—
工程材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 112462 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 4½ 字数 199 千字

2013 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 28.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

前 言

在材料科学的各分支中,薄膜材料科学的发展一直占据着极为重要的地位。薄膜材料是相对于体材料而言的,是人们采用特殊方法,在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料完全不同的物质层。由于具备很多体材料所不具备的优点,所以在高科技领域中发挥着重要的作用,例如计算机、集成电路等领域对各种元器件的微型化、集成化提出了越来越高的要求,这些在很大程度上要依靠薄膜材料的发展来实现,过去需要众多材料组合才能实现的功能,现在仅仅需要少数几个器件或一块集成电路板就可以完成。薄膜技术正是实现器件和系统微型化的最有效的技术手段。因为器件的微小型化不仅可以保持器件原有的功能并使之更加强化,而且随着器件尺寸的减小并接近了电子或其他粒子量子化运动的微观尺度,薄膜材料或其器件将显示出许多全新的物理现象。

近几年,作为宽禁带半导体材料的氧化锌(ZnO)薄膜越来越引起人们的兴趣。因为短波长光电子材料和器件一直是人们关注的焦点,它对于提高光通信的带宽和光信息的记录密度有非常重要的作用。因此,1995年GaN蓝光材料兴起时就引起了学术界广泛重视。1997年以后,人们发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的本领,很快成为继GaN之后新的短波长半导体材料的研究热点。同时 ZnO 薄膜可以实现p型和n型掺杂,改变薄膜的导电特性,使得该材料应用于生产实际成为可能。

ZnO 研究领域的主要目标之一就是获得高效、稳定的 ZnO pn 结发光和激光器件。事实上理想化学配比的 ZnO 单晶是绝缘体,而不是半导体。然而,由于 ZnO 中的本征缺陷,如氧空位、锌填隙等,使得 ZnO 单晶和薄膜通常表现出 n 型导电。另外生长过程中难以避免的杂质,如 H,也会在 ZnO 中引入施主能级,使得 ZnO 为 n 型。因此,非故意掺杂的 ZnO 样品都有较高的本征载流子浓度。ZnO 的 n 型掺杂相对于 p 型掺杂来说比较容易。可以利用三族元素 Al、Ga 和 In 来替位 Zn 原子,或者以第七族元素 Cl、I 替位 O 原子得到 n 型导电。已有多个研究组通过掺杂 Al、Ga、In 制备出了高质量高电导率的 n 型 ZnO 薄膜。目前,掺杂所得到的 n 型 ZnO 薄膜已经成功地应用到了各种器件上,例如 LED 中的 n 型材料、光伏器件上的窗口电极材料等。为了实现 ZnO 基的光电器件,p 型 ZnO 的制备是一个关键问题。虽然在理论上,通过 I 族元素(Li、Na、K)替位 Zn 或者 V 族元素替位 O,均可以得到 p 型 ZnO 薄膜。但实际上 p 型 ZnO 薄膜的制备是很困难的。主要原因有:ZnO 中存在大量的施主缺陷,如锌填隙、氧空位及生长过程引入的 H 杂质等,对掺入的受主缺陷进行补偿;其次,ZnO 中的受主能级一般较深,室温下受主难以离化产生空穴。此外,一些受主杂质元素在 ZnO 中的固溶度较低,难以获得高的载流子浓度。许多研究小组通过控制各种生长方法和后处理技术,对 ZnO 进行了多种元素 p 型掺杂的尝试。截止目前,已经有多种方法得到 p 型 ZnO 的报道。但低阻、高质量、稳定、可重复的 p 型 ZnO 薄膜的获得仍然需要继续探索。

经过科研工作者近十年的努力,ZnO 作为光电材料的研究取得了一定的进展。但是要实现 ZnO 薄膜在 ZnO 基光电器件中的实际应用,仍然有许多问题需要解决。目前存在最突出的问题是 ZnO 薄膜的 p 型掺杂和高质量单晶 ZnO 薄膜的外延生长,其中如何实现 ZnO 薄膜的高效稳定 p 型掺杂更是亟待解决的问题。

IV

本书与以前出版的 ZnO 薄膜材料书籍不同之处在于:不仅介绍了 ZnO 基本特性及掺杂机理等,还介绍了其最新的制备技术及相关研究成果。

本书在编写的过程中得到了吉林大学连建设教授和长春工业大学的宋贺、艾地、石雪雁、逯迪等同志的大力帮助,在此一并表示感谢。

由于本书内容涉及面广,并且不断有新的研究成果出现,未能及时跟进,不当之处还望广大读者予以指正。

编 者

目 录

第一章 ZnO 结构及性质	1
1.1 引言	1
1.2 ZnO 薄膜的晶体结构	2
1.3 ZnO 薄膜的光电特性	4
1.4 ZnO 薄膜的发光机理	5
1.5 ZnO 薄膜的研究现状	6
1.5.1 ZnO 的掺杂特性和 pn 结的制作	8
1.5.2 ZnO 薄膜的应用前景	10
1.6 ZnO 薄膜的制备方法	13
1.6.1 分子束外延	13
1.6.2 金属有机物气相外延	14
1.6.3 纯锌膜氧化法	15
1.6.4 磁控溅射法	15
1.6.5 脉冲激光沉积法	17
1.6.6 溶胶—凝胶法	19
1.6.7 喷雾热解法	20
1.6.8 原子层外延法	21
参考文献	22
第二章 ZnO 的掺杂特性	28
2.1 引言	28
2.2 ZnO 的 n 型掺杂	29

2.2.1 Al 掺杂 ZnO 薄膜	31
2.2.2 在有机基体上沉积 ZnO: Al 薄膜	32
2.2.3 F 掺杂 ZnO 薄膜	32
2.2.4 Mn 掺杂 ZnO 薄膜	33
2.2.5 Ga 掺杂 ZnO 薄膜	33
2.3 ZnO 的 p 型掺杂	34
2.3.1 N 掺杂 ZnO 薄膜	42
2.3.2 P 掺杂 ZnO 薄膜	44
2.3.3 Ag 掺杂 ZnO 薄膜	45
2.4 微观组织、结构特性和发光性能的特征	46
2.5 脉冲激光沉积法制备薄膜的工艺参数	48
2.6 ZnO 的 N 及 Al、N 共掺杂	51
参考文献	53
第三章 不同铝含量沉积 ZnO: Al 薄膜	55
3.1 引言	55
3.2 Al 含量对 ZnO: Al 薄膜结构的影响	56
3.3 Al 含量对 ZnO: Al 薄膜发光性能的影响	61
3.4 Al 含量对 ZnO: Al 薄膜电学性能的影响	63
3.5 基体温度对 ZnO: Al 薄膜结构特性和透光率的影响	68
3.6 不同 Al 含量对 ZnO: Al 薄膜透光性能的影响	70
3.7 基体温度对 ZnO: Al 薄膜发光性能的影响	71
参考文献	73
第四章 ZnO 薄膜的低温沉积	75
4.1 引言	75
4.2 室温下 PLD 激光能量密度对 ZnO: Al 薄膜 结构的影响	75

4.3	室温下 PLD 激光能量密度对 ZnO: Al 薄膜可见光波段透光率的影响	78
4.4	室温下 PLD 激光能量密度对 ZnO: Al 薄膜 PL 谱的影响	79
4.5	在有机基体上沉积 ZnO: Al 薄膜	81
4.5.1	氧气压力对 ZnO: Al 薄膜结构特性的影响	82
4.5.2	基体温度对 ZnO: Al 薄膜结构特性的影响	84
4.5.3	有机基体上沉积 ZnO: Al 薄膜的发光性能	86
	参考文献	89
第五章	N 掺杂 ZnO 薄膜及 Al、N 共掺杂	91
5.1	引言	91
5.2	N 及 Al、N 共掺杂 ZnO 薄膜的结晶性能	93
5.3	N 及 Al、N 共掺杂 ZnO 薄膜的发光性能	97
5.4	N 及 Al、N 共掺杂 ZnO 薄膜的电学性能	99
5.5	N 及 Al、N 共掺杂 ZnO 薄膜的 XPS 分析	104
	参考文献	105
第六章	ZnO 结型器件	108
6.1	引言	108
6.2	氧化锌同质 pn 结	111
6.3	氧化锌异质 pn 结	115
6.3.1	氧化锌与 GaN 异质结的能带结构	117
6.3.2	ZnO/GaN 异质结发光二极管	118
	参考文献	123
第七章	ZnO 薄膜的应用	125
7.1	引言	125
7.2	ZnO 气敏元件	125
7.3	ZnO 透明导电薄膜	126
7.4	ZnO 薄膜晶体管	129

7.5 ZnO 发光器件	130
7.6 ZnO 光电导紫外探测器	131
7.7 ZnO 声表面波器件	132
参考文献	132

第一章 ZnO 结构及性质

1.1 引言

在近些年材料科学的研究中,薄膜材料的发展越来越占据重要的地位。所谓薄膜材料是相对于体材料而言的,是人们采用特殊方法,在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料不同的物质层。由于具备很多体材料所不具备的优点,所以在高科技领域中发挥着重要的作用,例如计算机、集成电路等领域对各种元器件的微型化、集成化提出了越来越高的要求,这些在很大程度上要依靠薄膜材料的发展来实现。究其原因主要有以下几个方面:

(1) 现代信息技术的发展,特别是微电子技术的发展,打破了过去体材料的垄断地位,器件的体积和能耗大幅度减小,功能却越来越多,过去需要众多材料有机组合成庞大的体积才能实现的功能,现在仅仅需要几个小型器件或一块集成电路板就可以完成,而且精度更高,反应更迅速,薄膜技术的发展正是实现器件和系统微型化的最有效手段。

(2) 近些年来,随着数字化、网络化的发展,超大容量信息传输、超快实时信息处理和超高密度信息存储已成为信息技术的目标。单纯靠传统的电信号已无法满足信息技术的这些要求,必须进一步向光电结合或全光技术方向发展。半导体激光器及发光二极管作为光电信息技术的关键部件,它们的发展对光电信息技术起到了极大的推动作用。20 世纪 90 年代,用砷化镓基材料及其类似的一些化合物半导体制备出的发光二极管和半导体激光器在光通信、光信息处理等领域

起到不可替代的作用。因此,科学工作者一直致力于寻找更宽禁带的半导体材料。另外器件的小型化不仅可以保持器件原有的功能并使之更加强化,而且随着器件的尺寸减小并接近了电子或其他粒子的微观尺度,薄膜材料或其器件将显示出许多全新的物理现象。

(3) 薄膜技术作为材料制备的有效手段,可以将各种不同的材料灵活地复合在一起,构成具有优异特性的复杂材料体系或形成梯度材料,发挥每种材料的优势,而单一材料往往实现不了这种特有的功能。当然与块体材料一样,薄膜材料也有其局限性,比如制备困难、纯度要求高、量子效应明显等特点,这就要求在薄膜的制备上有一套完备的理论和技術。

综上所述,薄膜材料必然涉及了一个很广的范围,而且随着制备技术的不断改进,各种新型薄膜也不断出现,其中很重要的一个分支就是半导体薄膜。因为半导体薄膜在集成电路、光导电膜、场效应晶体管、高效太阳能电池、薄膜传感器及掺杂的导电膜等领域有着广泛的应用。事实上,半导体材料大致经历了三个阶段,即以硅材料为代表的第一代半导体材料,以砷化镓和磷化铟为代表的第二代半导体材料和以氮化镓为代表的第三代半导体材料,区别于第一代和第二代半导体材料,氮化镓最重要的特性是可以发射波长比红光更短的蓝光。因此,1995年 GaN 蓝光材料兴起时就引起了学术界广泛重视,1997年后,人们发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的本领^[1,2],很快成为继 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点。同时 ZnO 薄膜可以实现 p 型和 n 型掺杂,改变薄膜的导电特性,使得该材料应用于生产实际成为可能。

1.2 ZnO 薄膜的晶体结构

ZnO 是一种常见的直接带隙宽禁带 II - VI 族半导体材料,有三种晶体结构^[3](图 1-1):四方岩盐矿、立方闪锌矿、六角纤维锌矿。

当 ZnO 生长在立方形衬底上时,它才是稳定的,在亚稳的 ZnO 薄膜中可能存在立方闪锌矿结构,在室温下,在较高的压强下,六角纤维锌矿的 ZnO 可以转化为四方岩盐矿结构。当 ZnO 晶体为六角纤维锌矿结构时为自激活宽禁带半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.3eV ,晶格常数 $a=0.325\text{nm}$, $c=0.521\text{nm}$ 。ZnO 的激子结合能达 60meV ,这比同是宽禁带材料的 ZnSe (20meV) 和 GaN (28meV) 都高出许多,如此高的激子束缚能使得室温下激子不易被热激发,从而大大提高了 ZnO 材料的激发发射机制,降低了室温下的激发阈值。ZnO 在 $3\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 能量下激子增益为 $300/\text{cm}$,高于同条件下的 GaN 激子增益(约 $100/\text{cm}$)^[4]。而且,ZnO 以激子复合代替电子一空穴对的复合,在较低的阈值下便可产生受激发射,且激发温度较高(可达到 550°C)^[1],在蓝光激光器领域显示出很大的开发应用潜力。ZnO 的熔点为 1975°C ,具有很高的热稳定性和化学稳定性,ZnO 薄膜可以在低于 500°C 温度下获得,较 GaN、SiC 和其他 II-VI 族半导体宽禁带材料的制备温度低很多。

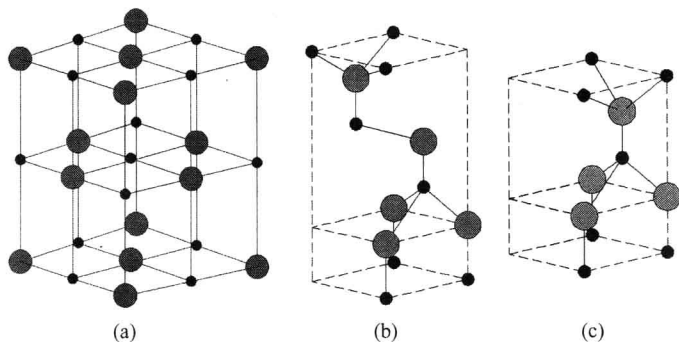


图 1-1 ZnO 晶体结构示意图^[3]

(a) 四方岩盐矿;(b) 立方闪锌矿;(c) 六角纤维锌矿。

这些特点使 ZnO 具备了作为室温短波长光电子材料的必备特征。ZnO 薄膜天然存在着锌间隙与氧空位^[5],为极性半导体,呈 n 型。优质的 ZnO 薄膜具有 c 轴择优生长的特点。

1.3 ZnO 薄膜的光电特性

自从认识到 ZnO 在光电领域有着巨大的应用前景以来,人们一直在研究 ZnO 材料中的固有缺陷,现在已知 ZnO 共有六种本征缺陷:氧空位(V_O)、锌空位(V_{Zn})、锌位氧(O_{Zn})、氧位锌(Zn_O)、氧填隙(O_i)、锌填隙(Zn_i),自补偿效应就是在这些缺陷之间进行的。

早在三十年前,人们就发现了电子束泵浦 ZnO 体材料低温受激辐射^[6],但由于其辐射的强度随温度升高而迅速衰减,故限制了该材料的使用价值。自 1997 年以来,日本东北大学材料研究所的 Bagnall 等人^[1],美国西北大学材料研究中心的 Cao 等人^[7],香港科技大学的 P. Zu 等人^[8]先后报道了 ZnO 薄膜材料的受激发光现象,这也重新激发了人们对 ZnO 薄膜发光特性研究的热情。ZnO 薄膜是一种理想的透明导电薄膜,可见光透射率高达 90%,电阻率可低至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。ZnO 在紫外波段存在着受激发射是其显著优点。1997 年,Bagnall^[1]和 P. Zu^[8]等人用分子束外延法,得到具有自形成谐振腔结构的 ZnO 薄膜,并首次观察到室温下 400nm 附近的光泵浦紫外激光发射。图 1-2 是典型的 ZnO 薄膜室温 PL 谱^[9],除了 400nm 附近的本征 UV 峰外,

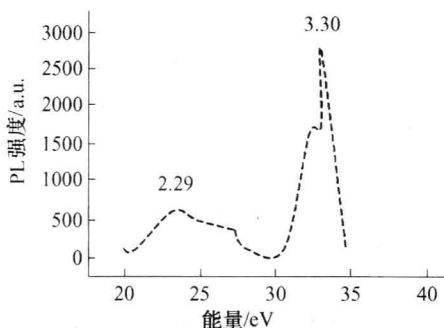


图 1-2 ZnO 薄膜室温 PL 谱^[9]

还出现了 520nm 附近的黄绿光波段的展宽峰,这主要是由薄膜中的氧缺陷引起的,随激发电流密度增加,黄绿光相对下降,紫外光相对增强,谱峰变窄,发生红移。

1.4 ZnO 薄膜的发光机理

宽带隙 ZnO (3.3eV) 的激子束缚能高达 60meV,已成为继 GaN 之后紫外发光与激光材料与器件研究的热点。随着人们对 ZnO 研究的深入,已经发现了多种不同的发光机制,得到了在不同波长下的多个发光峰。这些发光机制包括带间跃迁发光、激子复合发光、杂质或缺陷能级跃迁引起的发光。通常 ZnO 薄膜的光致发光可分为近带边 (NBE) 紫外发光和深能级 (DL) 发射。深能级 (DL) 发射是与结构缺陷和杂质相关的,尽管人们在氧化锌的可见发光性质与机制方面作了大量工作,许多研究小组都提出了自己的想法,但还是很难建立一个让大家认可的理论模型。就像 1999 年出版的磷光体手册所说:“ZnO: Zn 磷光的发光机制和发光中心的起因很难理解”^[10]。刘益春等人^[11]制备了掺锰获得核壳结构的纳米 ZnO,研究了氧化锌的可见光的发光机制,提出了氧化锌的可见发光是来自氧空位,其主要分布在纳米晶粒表面。它的可见发光中心是空位和[空位,电子]复合体,利用这一机制也很好解释了一些其他的实验结果。

目前人们普遍关注的是 ZnO 薄膜蓝—绿光发射的特性,以便使其作为一种绿色荧光材料应用于平板显示领域,或用于制备短波长发光二极管。对于本征 ZnO 薄膜发射绿光的解释已提出了多种模型。研究者普遍认为绿光与氧空位有关,例如,认为绿光来自氧空位与价带空穴之间的复合跃迁^[12,13]、氧空位与锌空位之间的跃迁^[14]等。也有不少研究者认为绿光与锌间隙^[15]有关。此外最近几年有些人提出与上述解释相反的观点,认为绿光来自导带底到氧位错缺陷能级之间的跃迁^[16]。究竟哪种点缺陷在 ZnO 薄膜的绿光发射中占据主导地位,

值得人们进一步的探索。

除了蓝—绿光的发射外, ZnO 薄膜紫外光的发射也是人们关注的焦点。然而不同于蓝—绿光的是紫外光的发光机理得到了人们的共识,即紫外光源于带边激子的复合^[17,18],其发光强度取决于薄膜的结晶质量、化学配比,结晶质量好的薄膜发射紫外光的强度高。

X. T. Zhang 等人^[19]用 ZnS 薄膜热氧化法制备了纳米晶 ZnO 薄膜,并研究了其发光特性,如图 1-3。该研究小组发现当退火温度从 600℃ 增加到 900℃ 时, NBE 发射明显增强并且半高宽变小,而发射峰的位置有蓝移的趋势。

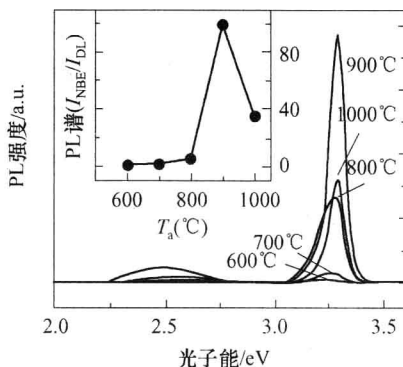


图 1-3 不同退火温度下 ZnO 薄膜的室温 PL 谱^[19]

此外,在研究 ZnO 薄膜发光的过程中人们发现 ZnO 还可发射红光、橙光、黄光和紫光。对于这些谱带的解释为: ZnO 红光和橙光与富氧的 ZnO 结构^[20]或与沉积过程中形成的自然缺陷^[21]相关。黄光的发射与过剩的氧形成的氧间隙,或者与一种 ZnO 的配比结构有关^[22],而紫光来自于晶界产生的辐射缺陷能级与价带之间的跃迁。

1.5 ZnO 薄膜的研究现状

随着半导体技术的发展,人们正在积极探索高效率半导体应用材

料。它以其在凝聚态材料方面的独特性能而备受青睐。纳米材料的尺寸效应主要体现在两个方面:①随着颗粒变小,禁带宽度增加,光谱结构发生变化和浅色位移。②小尺度颗粒中,电荷、声子和光子等载流子产生 Anderson 局域。纳米 ZnO 在许多领域有重要意义和诱人前景:首先,由于单晶材料不易获得,纳米材料制备相对简单,且纳米尺度下,ZnO 表现出与体材料不同的特殊性质而备受关注。其次,ZnO 以其优异性能(主要是强烈的紫外吸收和显著的量子限域效应,低阈值高效光电特性,紫外激光发射以及压电、光催化及载流子传输等方面性能)在半导体氧化物中独占鳌头^[23]。

ZnO 是一种新型的 II - VI 族宽禁带化合物半导体材料,具有优异的光电性、压电性、气敏性、压敏性及湿敏性、无毒性,原料易得价廉,外延生长温度也较低,有利于降低设备成本,抑制固相外扩散,提高薄膜质量,而且也易于实现掺杂。ZnO 薄膜所具有的这些优异特性,使其在诸多领域有较为广泛和有效的应用,尤其是 p 型掺杂的实现,更是能够大大拓宽其应用领域^[17]。但是由于其紫外受激,发射强度随温度升高淬灭,因而作为光电子材料的研究一直受到冷落,直至在室温下观测到微晶薄膜(具有纳米结构)的光泵激光发射,因其激子结合能(60meV)比 GaN(28meV)、ZnSe(20meV)高,能有效工作于室温(26meV)及更高温度,此外,其生长温度比 GaN 低一倍,这就在很大程度上避免了因高温生长而导致膜与衬底间的原子互扩散。因此,氧化锌很快成为继 GaN 之后的短波半导体材料研究的热点。

近期,ZnO 光泵浦紫外激光的获得和自形成谐振腔的发现^[24~29]掀起了人们对其研究的热情。D. M. Bangall 的研究小组利用 MBE 生长的 ZnO 的光泵浦激射阈值降至 240 kW/cm^2 ^[30],而且其激子发射温度可达到 550°C 。B. P. Zhang 等人^[31]在蓝宝石衬底上制作出 MgZnO/ZnO 量子阱并观察到激子发射,吉林大学魏素凤等人^[32]通过调整溶液中聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)的含量,利用 PVP 的物理吸附,与水键合、黏度以及稳定剂等特性来控制 ZnO 纳米棒的尺寸,密度及生长