

高压下 Li 掺杂 p 型 ZnO 固溶体的表征*

秦杰明^{1)2)†} 田立飞¹⁾ 蒋大勇¹⁾ 高尚¹⁾ 赵建勋¹⁾ 梁建成¹⁾

1) (长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

2) (内蒙古民族大学物理学院, 通辽 028000)

(2011 年 2 月 24 日收到; 2011 年 8 月 16 日收到修改稿)

报道了利用 ZnO 和 Li₂O 混合物在 5GPa, 1200 °C—1500 °C 条件下, 制备 Li 掺杂 p 型 ZnO(记作 ZnO: Li) 固溶体的过程. 研究发现, 高压下温度对于 ZnO: Li 固溶体的导电类型以及结构具有较大的影响. 其中在 1500 °C 条件下烧结的 ZnO: Li(Li 的掺杂量 4.5%) 表现出良好的 p 型电学性能, 其电阻率为 $3.1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $3.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $27.7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 通过实验及理论计算确定了其受主能级为 110meV, 讨论了压力对 p 型 ZnO 的形成和电学性能的影响.

关键词: 高压, p-ZnO: Li, 固溶体

PACS: 07.35.+k, 77.55.hf

1 引言

具有纤锌矿结构的 ZnO 是一种直接带隙的宽禁带半导体, 由于室温下禁带宽度 3.37 eV 和激子结合能 60 meV, 所以被认为是一种应用于低阈值的紫外发光二极管等短波光电器件的理想材料^[1-3]. 然而, 在制备具有低电阻率、高载流子浓度的稳定的 p 型 ZnO 时遇到了困难, 阻碍了它在光电领域的应用. 困难来自两个方面: 一方面由于 ZnO 中存在大量的本征施主缺陷, 这些缺陷将会产生自补偿效应; 另一方面由于大部分的受主元素在 ZnO 中掺杂都会导致形成焓上升, 从而使受主元素在 ZnO 中的掺杂受到限制^[4,5]. 因此, 要制备 p 型 ZnO 不仅要减少本征施主缺陷的自补偿效应, 还要设法提高受主杂质的掺杂浓度. 通常前者可以通过提高 ZnO 的结晶质量来解决; 后者可以通过在非平衡热力学状态下进行掺杂来完成. 但是非平衡掺杂限制了 p 型掺杂剂掺杂浓度, 并且会使结晶质量下降以及导电性能不稳定. 同时非平衡掺杂时很难控制生长过程, 导致 p 型 ZnO 的制备重复性较差.

近年来随着高压技术研究的深入, 高压作为成分、温度以外的第三个热力学维度, 它不仅可以在

变系统的热力学平衡状态, 而且还可以提高掺杂剂在材料中的固溶度, 改变材料的许多物理和化学性质^[6-8]. 这里特别令人感兴趣的是, 高压下获得的优良性能可以保持到常压. 因此, 如果在高压下将 ZnO 中掺入高浓度的 p 型掺杂剂, 就有可能提高 ZnO 的电学性能. 另外, 由于在高压下 p 型掺杂是一个准热力学平衡过程, 所以容易控制 p 型 ZnO 的生长过程, 从而使 p 型 ZnO 的制备具有可重复性.

目前, 对于 ZnO 的受主掺杂剂, 人们研究最多的是 V 族和 I 族元素, 如 N, P, As 等替 O 和 Li 替 Zn 形成受主^[9-11]. 虽然理论计算表明, I 族元素中的锂 (Li) 替代锌 (Li_{Zn}) 形成的受主能级只有 90meV, 有利于受主离化^[12], 但是关于 Li 掺杂 p 型 ZnO 的报道中, Li 作为受主掺杂剂还存在较多问题. 首先 Li 原子置换 Zn 原子会有一部分成为间隙原子, 此时 Li 不再是受主, 而会引起深能级空穴陷阱, 作为施主存在; 其次是平衡状态下掺杂浓度较低等^[13-16]. 文献 [8] 在研究 p 型 ZnO 中有效掺杂时发现, 高压有利于杂质元素在 ZnO 中的有效固溶. 为此, 考虑到 Li¹⁺(76 pm) 离子半径与 Zn²⁺(74 pm) 离子半径相近, 在杂质元素周围基本不会形成明显的晶格畸变等, 实验选用 Li 作为 p 型掺杂剂, 在高

* 内蒙古自然科学基金 (批准号: 2010MS0105), 吉林省科技发展计划项目 (批准号: 201101103) 和国家大学生创新性实验计划项目 (批准号: 2010A0637) 资助的课题.

† E-mail: qjmqh@sohu.com

压下对 Li 掺杂的 ZnO 进行了研究.

2 实验

2.1 样品制备

实验采用的高压设备与文献 [17] 相同. 所用原料为市售 ZnO (99.99%) 和 Li₂O (99.9%). 将 ZnO 和 Li₂O 按不同的摩尔比进行均匀混合并预压成 10 mm×3 mm 的样品, 在 650 °C 下对其进行真空焙烧以除去吸收的水分等. 将焙烧后的样品放入高压合成腔体内, 在 5 GPa, 1200 °C—1500 °C 条件下等温烧结 15 min, 然后卸压取样. 在进行各种测试之前, 将烧结好的样品表面层除去 1 mm, 以排除杂质元素扩散而带来的影响.

2.2 性能测试

采用霍尔仪表征样品的电学性能. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 表征其表面形态. 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析晶体结构. 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析元素组成和化学环境. 采用发光光谱 (PL) 测试光学性能和计算受主能级.

3 结果及讨论

表 1 给出了 5GPa, 1300°C 条件下 Li 掺杂 ZnO 固溶体的霍尔测试结果. 从表中可以看出, 未掺杂的 ZnO 是绝缘的, 而随着 ZnO 中 Li 含量的增加, p 型 ZnO: Li 固溶体的电阻率下降、载流子浓度升高. 更进一步说, ZnO 中掺 Li 所表现出的 p 型导电与 Li 的掺杂有关, 而且随着 Li 掺杂量的增加, p 型 ZnO: Li 固溶体的电学性能变好.

表 1 5 GPa 和 1300 °C 条件下 ZnO: Li 固溶体的霍尔测试结果

Li 掺杂量/%	导电类型	电阻率 /Ω·cm	载流子浓度 /cm ⁻³	迁移率 /cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
0	n	9.2×10 ⁷	2.4×10 ⁸	11.3
0.5	p	3.7×10 ⁴	4.4×10 ¹⁰	82
2	p	162	1.7×10 ¹³	32.4
3	p	13	8.4×10 ¹⁵	29.1
4.5	p	8.2	1.2×10 ¹⁶	10.2

表 2 给出了 5GPa, 1200 °C—1500 °C 条件下掺 Li 量为 4.5% 的 ZnO 固溶体的霍尔测试结果.

在 1200 °C 条件下烧结的 ZnO: Li 固溶体呈现出 n 型导电类型, 在 1300 和 1500 °C 条件下烧结的 ZnO: Li 固溶体呈现出 p 型导电类型. 由此可知, ZnO 的电学性能取决于烧结温度. 在 1500 °C 条件下获得的 p 型 ZnO: Li 固溶体表现出最佳的电学性能, 电阻率为 3.1×10⁻¹Ω·cm, 载流子浓度为 3.3×10¹⁹cm⁻³, 迁移率为 22.7cm²·V⁻¹·s⁻¹, 这些性能比以前报道的 p 型 ZnO 性能要好 [10,11]. 将 p 型 ZnO: Li 固溶体保持在干燥的空气中, 每两个月进行霍尔测试, 结果发现 p 型 ZnO: Li 固溶体从制备之后的十几个月里仍表现出 p 型导电性能, 这意味着 p 型 ZnO: Li 固溶体具有很好的稳定性. 实验还表明, p 型 ZnO: Li 固溶体制备具有可重复性, 其原因是该 p 型掺杂是一个准热力学平衡过程.

表 2 5 GPa 条件下 Li 掺杂量为 4.5 % 的 ZnO 固溶体的霍尔测试结果

温度 /°C	导电类型	电阻率 /Ω·cm	载流子浓度 /cm ⁻³	迁移率 /cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
1200	n	8.3×10 ³	5.6×10 ¹⁴	23.4
1300	p	8.2	1.2×10 ¹⁶	10.2
1500	p	3.1×10 ⁻¹	3.3×10 ¹⁹	22.7

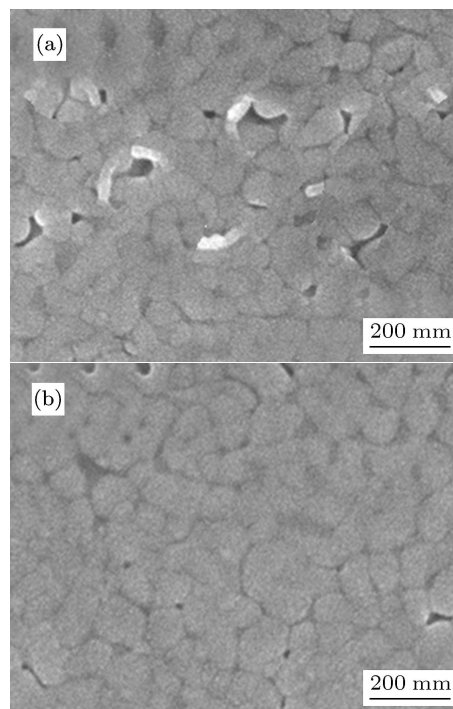


图 1 掺 Li 量 4.5% 的 ZnO 固溶体的 SEM 照片 (a) 为 1300 °C; (b) 为 1500 °C

图 1 为 1300 °C 和 1500 °C 烧结的掺 Li 量 4.5% 的 ZnO 固溶体的 SEM 照片. 从图中可以

看出, ZnO: Li 的粒径在 150nm 左右, 但比较图 1(a) 和 (b) 不难发现, 图 1(a) 中含有浅灰色杂质.

图 2 为 1300 °C 和 1500 °C 烧结的掺 Li 量 4.5% 的 ZnO 固溶体的 X 射线衍射谱. 从图 2(a) 中可以看出, 1300 °C 烧结的 ZnO: Li 中包含两相: ZnO: Li, Li_2ZnO_2 , 表明一部分 Li_2O 进入 ZnO 中, 一部分 Li_2O 和 ZnO 反应生成 Li_2ZnO_2 . 而图 2(b) 中只有 ZnO: Li 相, 没有观察到其他相, 这表明 Li 完全溶入了 ZnO 中. 这一结果与图 1 结果相符.

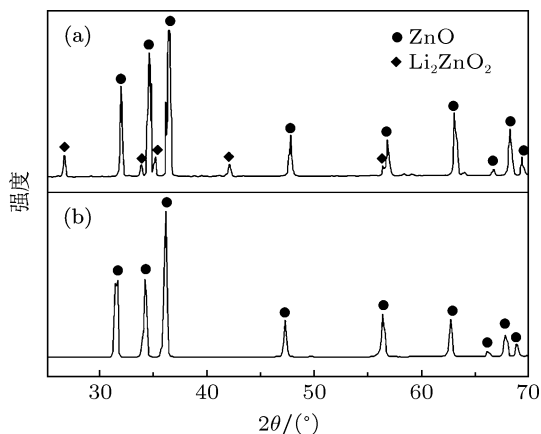


图 2 掺 Li 量 4.5% 的 ZnO 固溶体 X 射线衍射谱 (a) 为 1300 °C; (b) 为 1500 °C

将霍尔测试结果与 SEM 和 XRD 的结果比较, 可以推断 p 型 ZnO: Li 固溶体的导电性取决于 Li 的有效掺杂量, 而 Li_2ZnO_2 的存在影响了 p 型 ZnO: Li 固溶体的迁移性能. 正如表 2 所示, 在 1500 °C 烧结的单相样品的迁移率比 1300 °C 烧结的样品迁移率要高很多.

为了理解 p 型导电性能的起源, 对 1500 °C 烧结的掺 Li 量 4.5% 的 p 型 ZnO 固溶体进行了 XPS 分析, 研究 Li 在 ZnO 中的化学环境和真实掺杂浓度, 如图 3 所示. 在结合能 54.6eV 处观察到了一个 Li_{1s} 能带, 接近于 Li—O 键的结合能, 说明 Li 在 ZnO 中仅有一种化学环境, 即 Li 取代 Zn 的位置 (Li_{Zn}), 而不是形成 Li_i 的晶格位置. 另外, 根据图 3 的特征谱线强度及锂元素的灵敏度因子计算可知, Li 在 ZnO 中的掺杂浓度约为 4.47%, 接近实际的掺杂浓度. Ye 等^[15,16] 的结果也表明, 在掺 Li 的 ZnO 中 Li 将取代 Zn(Li_{Zn}) 位而不是形成 Li_i , 从而形成受主. 因此, 实验中 ZnO: Li 的 p 型导电主要来自于 Li_{Zn} 的贡献.

由文献 [12—15] 可知, 在常压平衡状态下 ZnO 中 Li 的掺杂量较低, 最高掺杂量为 1.5% 左右. 然而, 在高压下 ZnO 中 Li 的掺杂量达到了 4.5%, 这意味着高压可以促进 Li 在 ZnO 中的固溶度, p 型 ZnO: Li 固溶体的优良的电学性能与 Li 的高浓度掺杂有关.

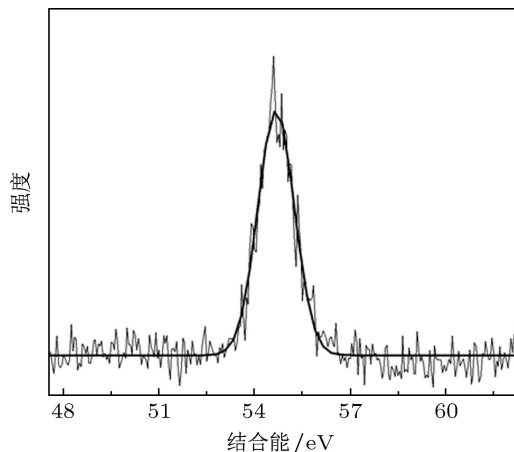


图 3 1500 °C 烧结的掺 Li 量 4.5% 的 p 型 ZnO 的 XPS 谱

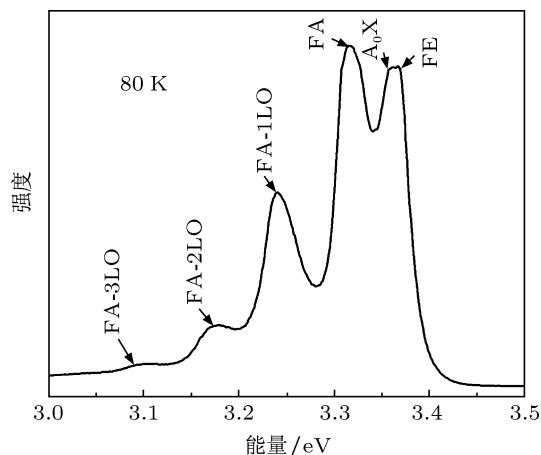


图 4 1500 °C 下烧结的掺 Li 量 4.5% 的 p 型 ZnO 的低温发光光谱

为了研究 p 型 ZnO: Li 固溶体的发光性能和 Li_{Zn} 的受主能级, 对 5 GPa, 1500 °C 下烧结的掺 Li 量 4.5% 的 p 型 ZnO 进行低温发光光谱测试, 如图 4 所示. 图中 3.369, 3.358, 3.315 eV 和 3.243, 3.171, 3.089 eV 处观察到了 6 个谱峰. 其中 3.369, 3.358 和 3.315 eV 的峰分别归因于自由激子发射、中性受主束缚激子发射和电子从导带到受主能级 (FA) 的跃迁发射; 3.242, 3.171 和 3.089 eV 的峰分别归因于 FA 在 72 meV 周期间隔的纵向光学声子的伴峰. 根据 FA、受主能级 E_A 和带隙 E_g 的关

系 $FA = E_g - E_A + k_B T / 2$ 及以往报道, 计算出 E_A 约为价带顶 110 meV. 这一结果与重掺杂可以降低受主能级半导体理论相符.

4 结论

在 5 GPa, 1200 °C—1500 °C 条件下, 利用 ZnO

和 Li_2O 混合物烧结了 Li 掺杂 ZnO 固溶体, 并对其进行了表征. 其中在 1500 °C 掺 Li 量为 4.5% 时获得了最佳性能的 p 型 ZnO: Li 固溶体, 电阻率为 $3.1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $22.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 并且表现出稳定的 p 型导电性. p 型导电来自于 Li_{Zn} 受主的贡献, 受主能级为 110 meV.

-
- [1] Choopun S, Vispute R D, Noch W, Balsamo A, Sharma R P, Venkatesan T, Iliadis A, Look D C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3947
- [2] Wong E M, Searson P C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2939
- [3] Ko H J, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Kobayashi I, Uchiki H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1905
- [4] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [5] Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [6] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I 2009 *Nature* **458** 182
- [7] Hanfland M, Loa I, Syassen K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184109
- [8] Qin J M, Yao B, Yan Y, Zhang J Y, Jia X P, Zhang Z Z, Li B H, Shan C X, Shen D Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 022101
- [9] Park C H, Zhang S B, Wei S H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202
- [10] Kim E K, Kim Y S 2007 *Superlattices and Microstructures* **42** 343
- [11] Wang X H, Yao B, Cong C X, Wei Z P, Shen D Z, Zhang Z Z, Li B H, Lu Y M, Zhao D X, Zhang J Y, Fan X W, 2010 *Thin Solid Films* **518** 3428
- [12] Seko, A, Oba F, Kuwabara A, Tanaka I 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024107
- [13] Yamamoto T, Katayama H, Yoshida H K, 2000 *J. Cryst. Growth.* **215** 552
- [14] Tsukamoto K, Yamagishi C, Koumoto K, Hiroaki Y, 1984 *J. Mater. Sci.* **19** 2493
- [15] Zeng Y J, Ye Z Z, Lu J G, Xu W Z, Zhu L P, Zhao B H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042106
- [16] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, Zeng Y J, He H P, Zhu L P, Huang J Y, Wang L, Yuan J, Zhao B H, Li X H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112113
- [17] Qin J M, Wang H, Zeng F M, Li J L, Wan Y C, Liu J H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8910 (in Chinese)[秦杰明, 王皓, 曾繁明, 李建利, 万玉春, 刘景和 2010 物理学报 **59** 8910]

Characterization of the p-type ZnO solid solution by doping Li under high pressure*

Qin Jie-Ming^{1)2)†} Tian Li-Fei¹⁾ Jiang Da-Yong¹⁾ Gao Shang¹⁾
Zhao Jian-Xun¹⁾ Liang Jian-Cheng¹⁾

1) (*Institute of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

2) (*College of Physics, Inner Mongolia University of the Nationalities, Tongliao 028000, China*)

(Received 24 February 2011; revised manuscript received 16 August 2011)

Abstract

In this paper, stable Li-doped ZnO solid solution (ZnO: Li) is successfully prepared by sintering the mixture of ZnO and Li₂O powders under a pressure of 5 GPa and at temperatures between 1200 °C and 1500 °C. It is found that the high pressure and temperature conditions have significant effects on the electrical conductivity and the structure of the ZnO solid solution. The best p-type ZnO doping 4.5 at.% Li with a resistivity of $3.1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, carrier concentration of $3.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, and mobility of 27.7 cm/V·s is achieved at 1500 °C. The p-type conduction formed in ZnO is due to acceptor formed by one substitutional Li atom at Zn site, which has an acceptor level of 110 meV. Furthermore, the effects of pressure on formation and electrical properties of the p-type ZnO are discussed.

Keywords: high pressure, p-ZnO: Li, solid solution

PACS: 07.35.+k, 77.55.hf

* Project supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (Grant No. 2010MS0105), the Scientific and Technological Development Project of Jilin Province, China (Grant No. 201101103), and the National Innovation Experiment Program for University Students (Grant No. 2010A0637).

† E-mail: qjmqh@sohu.com