

# 氧化锌导电类型转化的热力学分析

王洪波<sup>†</sup> 张景文<sup>‡</sup> 杨晓东 刘振玲 徐庆安 侯 洵

(西安交通大学信息光子技术省重点实验室, 西安 710049)

(2004 年 8 月 6 日收到, 2004 年 9 月 29 日收到修改稿)

为了更好地了解 ZnO 在 p 型转化中存在的困难, 文章对其进行了本征点缺陷的热力学分析, 得到了热平衡状态时 ZnO 中主要的点缺陷浓度与环境温度和氧气压的关系, 并做出了其  $K-V$  图. 根据热力学分析结果, 可以看出在热平衡状态下实现 p 型转化具有非常大的困难, 还指出了 p 型转化的有效途径. 相关的试验也证明了这种分析的可行性.

关键词: p 型转化, 本征点缺陷, 热力学分析,  $K-V$  图

PACC: 7280E, 6170, 0570

## 1. 引 言

众所周知, ZnO 是一种新型的 II-IV 族直接带隙的宽禁带半导体材料. 室温下 ZnO 禁带宽度约 3.37 eV, 且束缚激子能高达 60 meV, 更适合于室温或更高温下的紫外发光, 是实现短波长光电器件的重要材料<sup>[1,2]</sup>. 1997 年, Bagnall<sup>[3]</sup>和 Zu, Tang<sup>[4]</sup>等人利用分子束外延, 在蓝宝石上生长出具有蜂窝状微结构的 ZnO 薄膜, 并在室温时通过光泵浦观测到 390 nm 附近的近紫外光发射, 这掀起了 ZnO 的新的研究热潮.

在实验达到的条件下制备的 ZnO 由于存在点缺陷, 总呈 n 型, 且很难实现 p 型转化, 这成为限制氧化锌材料在光电领域应用的瓶颈. 故研究其本征点缺陷有重要意义: 可以通过分析本征缺陷的形成来研究施主、受主中心的结构及物理化学机制. 本征缺陷结构比杂质结构更不宜于辐射<sup>[5]</sup>. 一般认为, ZnO 中本征点缺陷共有 6 种形态: 氧空位  $V_o$ 、锌空位  $V_{zn}$ 、锌间隙  $Zn_i$ 、氧间隙  $O_i$ 、反位氧  $O_{zn}$  和反位锌  $Zn_o$ <sup>[6-9]</sup>. 对此, 人们在实验和理论上进行了很多的探索研究<sup>[6,7,10-15]</sup>. ZnO 中的点缺陷很复杂, 也存在很多的争论<sup>[8]</sup>, 但是比较一致的看法是仅通过本征缺陷来实现其 p 型转化是很困难的. 本文即从热力学的角度分析 ZnO 中本征缺陷浓度与环境的关系, 对其 n 型导电和 p 型转化的困难加以了解.

## 2. 本征点缺陷热力学分析的基本原理

在化学反应平衡中, 化学势满足关系<sup>[16]</sup>:  $\sum \nu_i \mu_i(\text{生成物}) = \sum \nu_i \mu_i(\text{反应物})$ , 其中,  $\nu_i$  是化学反应式中物质  $i$  的反应系数,  $\mu_i$  为物质  $i$  的化学势. 如果我们规定生成物的  $\nu_i$  为正, 反应物的  $\nu_i$  为负, 则可以写成

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (1)$$

在理想稀溶液、气体中, 物质  $i$  的化学势为:

$$\mu_i = \mu_i'(P, T) + RT \ln C_i, \quad (2)$$

其中,  $\mu_i'(P, T)$  是压力和温度的函数, 在稀溶液中  $C_i$  为物质  $i$  的物质的量浓度, 在气体中  $C_i$  为气体  $i$  的分压. 令  $A_i$  为化学反应方程式中物质  $i$  的化学符号,  $[A_i]$  为物质  $i$  的摩尔浓度或分压, 联立 (1) 和 (2) 可以得到此化学反应的质量作用定律:

$$\prod [A_i]^{\nu_i} = K(P, T), \quad (3)$$

其中,  $K(P, T)$  被称为化学反应平衡常数, 为压力和温度的函数. 由 (3) 容易得到, 在固定的  $P$  和  $T$  下, 其中一种物质的浓度发生改变, 都会影响到其它物质的浓度.

在这里, 我们将考虑 ZnO 薄膜与氧气、锌蒸气组成的一个热平衡系统. 在此系统中, 独立组元素 ( $C$ ) 只有 Zn 和 O, 故  $C = 2$ ; 相数 ( $P$ ) 包括气相和固

<sup>†</sup>E-mail: redbo@163.com

<sup>‡</sup>E-mail: jwzhang@mail.xjtu.edu.cn

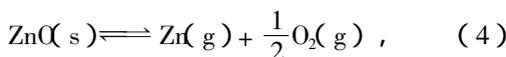
相故  $P = 2$  根据 Gibbs 相律<sup>[17]</sup> 系统的自由度  $F = C - P + 2$  故  $F = 2$ . 通常我们选择温度和氧气分压作为独立变量<sup>[10]</sup>; 于是, 在这个系统中, ZnO 本征点缺陷热力学分析的主要内容也就是在各种不同温度下寻找缺陷浓度和氧分压的关系<sup>[18]</sup>.

在 ZnO 晶体存在的整个温度范围内, 在热平衡状态下, 各种本征点缺陷的浓度  $D [m^{-3}]$  较之晶体中 ZnO 分子浓度  $N_{ZnO}$  很小, 即  $C_D = [D] N_{ZnO} \ll 1$ <sup>[10, 18]</sup>, 因此整个晶体可以看成是关于缺陷的稀溶液, 同时晶体又与氧气、锌蒸气处于热平衡状态. 结合(3)可以看出, 把 ZnO 在不同的氧气氛、温度下进行热处理, 可以改变晶体的缺陷浓度, 进而影响其导电类型.

### 3. ZnO 中本征点缺陷的热力学分析

首先确定在我们的分析中涉及的缺陷种类. ZnO 中点缺陷虽然很多, 但实验发现生长的样品要么是  $V_O$  占优势, 要么是  $Zn_i$  占优势, 并存在争论<sup>[11-15]</sup>. 采用第一原理(the first principle)的平面波赝势逼近法的理论计算表明<sup>[6, 8, 9]</sup>: 从形成能的角度分析, 对于 n 型 ZnO 样品, 最易产生的缺陷是  $V_O$ , 而对 p 型 ZnO 样品, 最易产生的是  $V_{Zn}$ ; 一般认为这种方法得到的结果是比较可信的. 从上面的试验、理论结果可以看出, 在 ZnO 导电类型转化的分析中  $V_O$ ,  $Zn_i$  和  $V_{Zn}$  占有重要地位. 尽管 ZnO 中还有其他的几种缺陷, 但如果全部考虑进去, 我们的工作将不仅变得非常繁琐, 而且也是不必要的<sup>[10]</sup>. 根据缺陷热力学的一般做法<sup>[10, 18]</sup>, 在分析中我们将只考虑在 ZnO 导电类型转化中起重要作用的  $V_O$ ,  $Zn_i$  和  $V_{Zn}$  等三种缺陷.

不失一般性, 下面将综合考虑  $V_O$ ,  $Zn_i$  和  $V_{Zn}$  等三种缺陷共同作用时进行热力学分析. 在热平衡系统中, 固相 ZnO 样品和气相氧气、锌蒸气间的平衡可以表示如下:



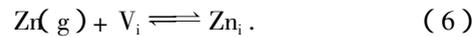
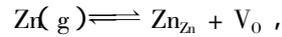
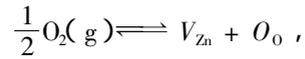
上面 s 表示固态, g 表示气态. 根据质量作用定律(3)得到:

$$K_{sg} = P_{Zn} P_{O_2}^{1/2} = K_{sg}^0 \exp(-E_{sg}/kT), \quad (5)$$

其中,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为开氏温度,  $P_{O_2}$ ,  $P_{Zn}$  分别是系统中氧气和锌蒸气的分压.

根据固态点缺陷理论<sup>[18]</sup>, ZnO 中可能发生的准

化学反应如下:



对上面 5 个反应, 分别应用质量作用定律(3), 结果如下:

$$K_1 = K_1(T) = [V_{Zn}] P_{O_2}^{1/2} = K_1^0 \exp(-E_1/kT),$$

$$K_2 = K_2(T) = [V_O] P_{Zn} = K_2^0 \exp(-E_2/kT),$$

$$K_s = K_s(T) = [V_{Zn}] [V_O] = K_1 K_2 K_{sg},$$

$$K_f = K_f(T) = [V_{Zn}] [Zn_i] = N_{Zn} N_i \exp(-E_{Zn}/kT) = K_f^0 \exp(-E_{Zn}/kT),$$

$$K_3 = K_3(T) = [Zn_i] P_{Zn}. \quad (7)$$

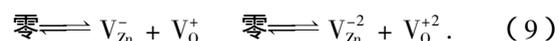
上面式子中,  $E_1, E_2, E_{Zn}$  分别是与  $V_{Zn}, V_O$  和  $(V_{Zn} - Zn_i)$  的形成能相关的参数, 而  $K_1^0, K_2^0, K_f^0$  分别是相应反应式的比例系数,  $N_{Zn}, N_i$  分别是锌子晶格的格点浓度和间隙位浓度, 并且  $K_f^0 = N_{Zn} N_i$ .

本征半导体材料在热平衡状态下, 电子和空穴的产生包含两个机制<sup>[10]</sup>: 本征点缺陷原子的热电离, 也就是施主缺陷原子热电离提供电子, 受主缺陷原子热电离提供空穴; 电子从价带跃迁到导带产生电子空穴对. 而这些过程都可以看成是准化学反应.

电子空穴对的产生:



缺陷原子包括一级电离和二级电离, 可能的反应如下:



根据文献资料<sup>[10, 18]</sup>中的理论及实验数据我们知道, 二级电离比一级电离要弱的多, 在可以接受的范围内, 做简化近似, 我们只考虑上面(9)式中的一级电离. 将(8)式和(9)式中各一级电离式分别应用质量作用定律, 得到:

$$K_g = K_g(T) = np = N_c N_v \exp(-E_g/kT) = K_g^0 \exp(-E_g/kT),$$

$$K_{ii} = K_{ii}(T) = \frac{[V_O^+][n]}{[V_O]} = \frac{1}{2} N_c \exp(-E_{ii}/kT)$$

$$\begin{aligned}
 &= K_{i1}^0 \exp(-E_{i1}/kT), \\
 K_{i2} &= K_{i2}(T) = \frac{[Zn_i^+]n}{[Zn_i]} = \frac{1}{2} N_c \exp(-E_{i2}/kT) \\
 &= K_{i2}^0 \exp(-E_{i2}/kT), \\
 K_{i3} &= K_{i3}(T) = \frac{[V_{Zn}^-]p}{[V_{Zn}]} = \frac{1}{2} N_v \exp(-E_{i3}/kT) \\
 &= K_{i3}^0 \exp(-E_{i3}/kT), \\
 K'_s &= K'_s(T) = [Zn_i^+][V_{Zn}^-], \\
 K''_s &= K''_s(T) = [V_{Zn}^-][V_0^+], \quad (10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_c &= 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \\
 N_v &= 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (11)
 \end{aligned}$$

上面式子中,  $N_c, N_v$  分别是导带、价带等效态密度, 前面的  $\frac{1}{2}$  是相应的简并因子,  $m_e^*, m_h^*$  是 ZnO 中电子和空穴的有效质量,  $h$  为普朗克常数;  $E_g$  是 ZnO 的禁带宽度,  $E_{i1}, E_{i2}, E_{i3}$  分别是相应缺陷原子的一级电离能;  $K_g^0, K_{i1}^0, K_{i2}^0$  和  $K_{i3}^0$  是相应反应式的比例系数, 并且满足  $K_g^0 = N_c N_v, K_{i1}^0 = \frac{1}{2} N_c, K_{i2}^0 = \frac{1}{2} N_c, K_{i3}^0 = \frac{1}{2} N_v$ .

同时, 在半导体中还存在一个电中性条件:

$$[V_{Zn}^-] + n = [V_0^+] + [Zn_i^+] + p \quad (12)$$

事实上, 上面的方程组存在确定解, 在等温条件下, 以  $P_{O_2}$  作为独立变量求解方程组, 原则上可以得到上面所有带电缺陷浓度与  $P_{O_2}$  的函数关系。但是由于这是一个非线性方程组, 严格求解很困难, 通常采用布劳威尔(Brouwer)方法<sup>[18]</sup>处理。布劳威尔方法的核心是分区线性化: 首先将(5)(7)(10)中各式两边取对数, 使其变成浓度对数的线性方程, 然后在给定的温度下, 将氧气压由小到大划分成几个合适的区段, 在各区段经认真分析分别找到一个占主导地位的带正电的点缺陷和带负电的点缺陷, 来代替电中性条件(12); 以此求得各个区中各点缺陷浓度与分压的关系, 如果以各缺陷浓度的对数为纵坐标, 以氧分压的对数为横坐标, 我们还可以画出它们的 Kroger-Vink 图(简称  $K-V$  图)。

根据理论<sup>[6,8]</sup>及实验<sup>[11,14,15]</sup>我们知道, 氧气压越大越有利于 ZnO 由 n 型向 p 型转化, 据此, 我们把氧气压分成三个区:  $P_{O_2} < P_{O_2}^n, P_{O_2}^n < P_{O_2} < P_{O_2}^p, P_{O_2} >$

$P_{O_2}^p$ , 其中  $P_{O_2}^n, P_{O_2}^p$  分别是氧化锌 n 型导电与“本征”不导电; “本征”不导电与 p 型导电的临界氧分压。  
(I)  $P_{O_2} < P_{O_2}^n$

在此区  $Zn_i^+$  和  $V_0^+$  使 ZnO 呈 n 型导电, 根据布劳威尔方法, 必须在二者中找到占主导地位的一个缺陷。从形成能<sup>[6,8]</sup>上说,  $V_0$  小于  $Zn_i$ , 但从电离能<sup>[8,13,18]</sup>上说,  $V_0^+$  大于  $Zn_i^+$ , 故需综合考虑。观察分析上面(5)(6)(7)(9)(10)中的方程式和公式, 可以看出只要比较  $K_{i1}, K_2, K_{sg}$  和  $\frac{K_{i2}K_f}{K_g}$  即可: 当

$K_{i1} K_2 K_{sg} > \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$  时,  $V_0^+$  超过  $Zn_i^+$  占主导地位; 当  $K_{i1} K_2 K_{sg} < \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$  时,  $Zn_i^+$  超过  $V_0^+$  占主导地位。

$$(i) K_{i1} K_2 K_{sg} > \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$$

根据布劳威尔原则, 正电荷主要考虑由  $V_0$  电离产生的  $V_0^+$ , 负电荷则是  $V_0$  电离产生的电子, 于是电中性条件(12)变为  $n = [V_0^+]$ 。结合(5)(7), (10)得到:

$$n = [V_0^+] = (K_{i1} K_2 K_{sg})^{1/2} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$[Zn_i^+] = \frac{K_{i2} K_f}{K_1 (K_{i1} K_2 K_{sg})^{1/2}} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$[V_{Zn}^-] = \frac{K_{i3} K_1}{K_g} (K_{i1} K_2 K_{sg})^{1/2} P_{O_2}^{1/4},$$

$$p = \frac{K_g}{(K_{i1} K_2 K_{sg})^{1/2}} P_{O_2}^{1/4}$$

$$(ii) K_{i1} K_2 K_{sg} < \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$$

此时的正电荷考虑由  $Zn_i$  电离产生的  $Zn_i^+$ , 同样的得到如下结果:

$$n = [Zn_i^+] = \left( \frac{K_{i2} K_f}{K_1} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$[V_0^+] = (K_{i1} K_2 K_{sg}) \left( \frac{K_1}{K_{i2} K_f} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$[V_{Zn}^-] = \frac{K_{i3}}{K_g} (K_{i2} K_1 K_f)^{1/2} P_{O_2}^{1/4},$$

$$p = K_g \left( \frac{K_1}{K_{i2} K_f} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

$$(II) P_{O_2}^n < P_{O_2} < P_{O_2}^p$$

随着氧分压的逐渐增大  $[V_0^+]$  和  $[Zn_i^+]$  逐渐减小。考虑到电子和空穴产生的两种机制<sup>[9]</sup>, 在这个区可以分成两种情况: 电子从价带跃迁到导带产生电

子空穴对占主导地位和本征施主受主缺陷热电离占主导地位。

(i) 电子跃迁产生电子空穴对为主, 即  $K_{il} K_{i3} K_f < K_g^2$  并且  $K_{il} K_{i3} K_1 K_2 K_{sg} < K_g^2$  此时的电中性条件变为  $n = p$ , 于是得到:

$$n = p = K_g^{1/2},$$

$$[V_0^+] = K_{il} K_2 K_{sg} (K_g)^{-1/2} P_{O_2}^{-1/2},$$

$$[Zn_i^+] = \frac{K_{i2} K_f}{K_1} (K_g)^{-1/2} P_{O_2}^{-1/2},$$

$$[V_{Zn}^-] = \frac{K_{i3} K_1}{K_g} (K_g)^{-1/2} P_{O_2}^{1/2}$$

(ii) 本征缺陷热电离为主

(a)  $K_{il} K_2 K_{sg} > \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$  时, 离子对  $V_0^+ - V_{Zn}^-$  将占据主导地位, 成为主要的离子, 于是电中性条件变为  $[V_0^+] = [V_{Zn}^-]$  结果如下:

$$[V_0^+] = [V_{Zn}^-] = \left( \frac{K_{il} K_{i3} K_1 K_2 K_{sg}}{K_g} \right)^{1/2},$$

$$n = \left( \frac{K_{il} K_2 K_{sg} K_g}{K_1 K_{i3}} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/2},$$

$$[Zn_i^+] = K_{i2} K_f \left( \frac{K_{i3}}{K_{il} K_g K_1 K_2 K_{sg}} \right)^{1/2},$$

$$p = K_g \left( \frac{K_1 K_{i3}}{K_{il} K_2 K_{sg} K_g} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/2},$$

(b)  $K_{il} K_2 K_{sg} < \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$  时, 离子对  $V_{Zn}^- - Zn_i^+$  占主导地位, 成为主要离子, 此时的电中性条件为  $[V_{Zn}^-] = [Zn_i^+]$ , 所以:

$$[V_{Zn}^-] = [Zn_i^+] = \left( \frac{K_f K_{i2} K_{i3}}{K_g} \right)^{1/2},$$

$$n = \left( \frac{K_{i2} K_f K_g}{K_{i3} K_1} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/2},$$

$$[V_0^+] = K_1 K_2 K_{il} K_{sg} \left( \frac{K_{i3}}{K_{i2} K_f K_g} \right)^{1/2},$$

$$p = \left( \frac{K_g K_{i3} K_1^2}{K_{i2} K_f} \right)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}.$$

(III)  $P_{O_2} > P_{O_2}^p$

在这个区域, 锌空位占主导地位, 其电离产生了  $V_{Zn}^-$  并同时提供空穴. 这时的电中性条件为  $[V_{Zn}^-] = p$ , 此时的结果如下:

$$[V_{Zn}^-] = p = (K_{i3} K_1)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$n = \left( \frac{K_g^2}{K_1 K_{i3}} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$[Zn_i^+] = \frac{K_f K_{i2}}{K_g} \left( \frac{K_{i3}}{K_1} \right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4},$$

$$[V_0^+] = \frac{K_{sg} K_{il} K_2}{K_g} (K_1 K_{i3})^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

根据上面的求解结果, 我们可以画出在特定温度  $T$  下的  $K-V$  图. 在这里, 我们只给出  $K_{il} K_2 K_{sg} < \frac{K_{i2} K_f}{K_g}$  并且缺陷电离占主导地位时对应的  $K-V$  图, 如图 1.

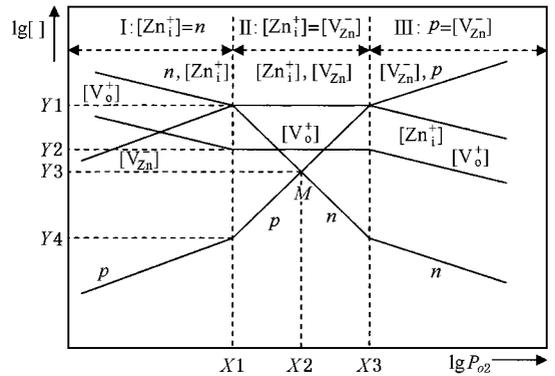


图 1 在温度  $T$  下  $ZnO$  的  $K-V$  图

图中 I、III 区直线斜率为  $\pm \frac{1}{4}$ , II 区斜率为 0,  $\pm \frac{1}{2}$ ; 并且  $X1 = P_{O_2}^n = 2 \lg \left( \frac{K_g}{K_1 K_{i3}} \right)$ ,  $X2 = P_{O_2}^M = \lg \left( \frac{K_{i2} K_f}{K_1 K_{i3}} \right)$ ,  $X3 = P_{O_2}^p = 2 \lg \left( \frac{K_{i2} K_f}{K_1 K_g} \right)$ ;  $Y1 = \frac{1}{2} \lg \left( \frac{K_{i2} K_{i3} K_f}{K_g} \right)$ ,  $Y2 = \lg \left( K_{il} K_1 K_2 K_{sg} \left( \frac{K_{i3}}{K_{i2} K_f K_g} \right)^{1/2} \right)$ ,  $Y3 = \frac{1}{2} \lg K_g$ ,  $Y4 = \lg \left( K_g^{3/2} (K_{i2} K_{i3} K_f)^{-1/2} \right)$ .

根据图形信息, 联立 (5) (7) (10) 式便可以得到如下的关系式:

$$P_{O_2}^M = \frac{K_{i2} K_f}{K_1^2 K_{i3}},$$

$$P_{O_2}^n = \left( \frac{K_g}{K_1 K_{i3}} \right)^2 = 4 \left( \frac{N_c}{K_1^0} \right)^2 \exp[-\alpha (E_g - E_{i3} - E_1) / kT],$$

$$P_{O_2}^p = \left( \frac{K_{i2} K_f}{K_1 K_g} \right)^2 = \frac{1}{4} \left( \frac{K_f^0}{K_1^0 N_v} \right)^2 \exp[-\alpha (E_{i2} + E_f - E_1 - E_g) / kT].$$

根据求得的关系式(13),结合资料文献中的数据<sup>[6-8,12,18]</sup>,我们可以求出  $K_{11} K_2 K_{sg} < \frac{K_{12} K_f}{K_g}$  时,在各温度  $T$  下 ZnO 出现导电类型转化的临界氧气压:  $T = 500$  K 时,  $P_{O_2}^n$  在 1 Pa 量级,  $P_{O_2}^p$  在  $3 \times 10^6 - 4 \times 10^6$  Pa 范围;  $T = 1000$  K 时,  $P_{O_2}^n$  在  $9 \times 10^4$  Pa 附近,而  $P_{O_2}^p$  在  $1 \times 10^{13}$  Pa 量级. 对于  $K_{11} K_2 K_{sg} < \frac{K_{12} K_f}{K_g}$  的情况也可以得到类似的结论.

## 4. 结 论

不难看出热平衡状态下实现 p 型 ZnO 困难很大. 随着温度的增加,实现导电类型转化将需要越来越大的氧气压,温度越低越容易实现其导电类型的转化,但是,温度低时, ZnO 内原子和缺陷电荷的迁移,以及 ZnO 晶体与气相之间的互相扩散都将变得非常困难,因此,实际上也不可能出现导电类型的转化. 这也正是难以得到 p 型氧化锌的一个原因. 如果在低温时能设法激活晶体内原子、缺陷的迁移和固气相间的互扩散,或者在非平衡状态下处理晶体,无

疑都将有利于导电类型的转化,这已在实验中得到了体现.

Butkhuzi 等<sup>[14]</sup>将生长的 ZnO 在活化后的氧原子流中进行处理,随着原子流量的增大,分别得到了化学计量比得到改善的高阻 n 型导电样品(约  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ )和 p 型样品(有效空穴浓度  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ); Tuzemaen 等<sup>[15]</sup>通过反应磁控溅射法,在 350 摄氏度,保持 4 Pa 的总压强,通过改变氧氮比(1:1.4.9:1),分别得到了 n 型和 p 型样品; Jin 等<sup>[11]</sup>使用 PLD 法,改变氧气压(约 6.67, 26.67, 40, 66.66 Pa)生长的 ZnO 的化学计量比得到很好地改善,测量显示锌空位增加、氧空位减少.

从上面的试验也可以看出本文中在主要考虑  $V_{O_2}$ ,  $Zn_i$  和  $V_{Zn}$  的情况下所进行的热力学分析是合理可行的. 实验中,由于系统中的氧气不同程度的得到了活化,以活性氧原子形式存在,化学势升高,在一定程度上促进了固相气相之间的互扩散. 结合 Zhang 等<sup>[6]</sup>的分析公式,可看出这将有利于锌空位的形成,而阻止锌间隙和氧空位的形成,从而利于改善 ZnO 中的化学计量比,易于实现导电类型的转化<sup>[15]</sup>; 这也将是我们进行 ZnOp 型转化的指导思路.

[1] Chen Y F et al 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912

[2] Yu P G K et al 1998 *J. Cryst. Growth* **184-185** 601

[3] Bagnall D M et al 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230

[4] Yu P et al 1997 *Solid State Comm.* **103** 459

[5] Butkhuzi T V et al 2001 *Semiconductor Science and Technology* **16** 575

[6] Zhang S B et al 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205

[7] Fumiyasu O et al 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 824

[8] Xu X L et al 2003 *J. Functional Materials* **34** 121 [徐小亮等 2003 功能材料学报 **34** 121]

[9] Kohan A F et al 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019

[10] Butkhuzi T V et al 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 2683

[11] Jin B J et al 2001 *Materials Science and Engineering B* **71** 301

[12] Zhang J et al 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 3644

[13] Look D C et al 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2552

[14] Butkhuzi T V et al 1992 *J. Cryst Growth* **117** 366

[15] Tuzemaen S et al 2001 *Physica B* **308-310** 1197-1200

[16] Yin Y J et al 2000 *Physical Chemistry (Third Edition)* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [印永嘉等 2000 物理化学简明教程(第三版)(北京:高等教育出版社)]

[17] Huang Y and Cui G W 1987 *Phase Diagrams and Phase Transitions* (Beijing: Tsinghua University Press) p6 (in Chinese) [黄勇、崔国文 1987 相图与相变(北京:清华大学出版社)第6页]

[18] Xu Y L 1991 *Oxide and Compound Semiconductors* (Xi'an: Xidian University Press) (in Chinese) [徐毓龙 1991 氧化物与化合物半导体基础(西安:西安电子科技大学出版社)]

# Thermodynamical analysis of conductivity-type inversion in ZnO

Wang Hong-Bo<sup>†</sup> Zhang Jing-Wen<sup>‡</sup> Yang Xiao-Dong Liu Zhen-Ling Xu Qing-An Hou Xun

( *Key Laboratory of Photonics Technology for Information of Shaanxi Province ,  
Jiaotong University , Xi 'an 710049 ,China* )

( Received 6 August 2004 ; revised manuscript received 29 September 2004 )

## Abstract

In order to get more knowledge about the difficulty of conductivity-type inversion in ZnO , this paper performs the thermodynamical analysis of intrinsic point defects. Relations between the main defect concentrations and the environment parameters , such as the temperature and oxygen pressure , have been formulated under thermodynamical equilibrium. The  $K-V$  figure is presented. It is shown that it is very difficult to obtain p-type conductivity under thermodynamical equilibrium. Based on these facts , this paper gives the effective approaches to realize p-type conductivity inversion. The feasibility of the analysis is also proved by some experiments.

**Keywords** : p-type conductivity inversion , intrinsic point defect , thermodynamical analysis ,  $K-V$  diagram

**PACC** : 7280E , 6170 , 0570

---

<sup>†</sup>E-mail : redbo@163.com

<sup>‡</sup>E-mail : jwzhang@mail.xjtu.edu.cn