

文章编号: 1007-4252(2008)03-0566-09

ZnO 宽带隙半导体及其基本特性

贺永宁, 朱长纯, 侯洵

(西安交通大学电子与信息工程学院电子科学与技术系, 西安 710049)

摘要: ZnO 半导体是宽带隙半导体领域中继 GaN 和 SiC 之后的研究热点。同时, 作为一种氧化物半导体, ZnO 半导体在能带结构、晶格缺陷、抗辐照特性以及电学性质等方面具有特殊性, 已有的研究中还存在一些不同的认识。本工作在阐述 ZnO 的晶体结构和基本性质基础之上, 对其能带结构和缺陷特征、电子输运以及 p 型掺杂等主要的半导体特性研究现状进行了较为全面综述和分析。由于 ZnO 半导体具有高的激子束缚能、优良电子输运性质、强抗辐照特性以及低成本和环境友好等显著特征, 它是未来半导体光电子领域极具应用潜力的新一代宽带隙半导体材料, 但是到目前为止, p 型掺杂技术仍然是 ZnO 半导体器件面临的巨大挑战。

关键词: ZnO; 宽带隙半导体; 晶体缺陷; 电子输运; p 型掺杂

中图分类号: **文献标识码:** A

Recent advances in characteristics of ZnO semiconductor

HE Yongning ZHU Changchun HOU Xun

(Department of electronic science and technology the school of electronic & information

Xian Jiaotong University Xian 710049, China)

Abstract: Wurtzite ZnO, a wide-bandgap (3.437 eV at 2 K) semiconductor has recently become a new research focus in the field of the wide-band gap semiconductors. It should be noted that ZnO also belongs to the oxide semiconductor which introduces some different characteristics for ZnO semiconductor from others such as GaN and SiC. The energy band structure, crystal defects, electronic transport property, p-type doping etc were studied as well as the fabrication and application of ZnO semiconductor. Some progress has been made and some issues still exist. Recent successes in the research of the characteristics of ZnO semiconductor was overviewed and discussed. The main advantages of ZnO are its large exciton binding energy (60 meV), its high field transmission properties and the environment-friendly growth processes for bulk and epitaxial ZnO crystal which promises its potential applications in the future electronic and optoelectronic fields. Up to now, its still an issue how to obtain reproducible high-quality p-type ZnO semiconductor.

收稿日期: 2006-07-31; 修订日期: 2007-06-15

基金项目: “十五”211工程项目; ZnO 基纳米光电功能材料及其光电器件; 西安交通大学自然科学基金; MgZnO/ZnO/MgZnO 双势垒共振隧穿特性研究; 西安交通大学 985 平台建设培植项目; 固态源陶瓷靶材实现 ZnO 半导体 p 型掺杂的研究。

作者简介: 贺永宁, 女, 讲师, 博士, 研究方向: ZnO 基宽带隙半导体材料和器件, 纳米材料和器件 (E-mail: yongning@mail.xjtu.edu.cn).

Key words: Zinc oxide; wide band-gap semiconductor; crystal defects; electronic transport properties; p-type doping

0 引言

ZnO 属 II-VI 族宽禁带直接带隙化合物半导体材料,熔点为 1975 °C,室温下禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能为 60 meV,远远大于室温离解能。人们早就发现, ZnO 对于蓝光、紫光、近紫外波段的光电子器件是一种极具潜力的宽禁带光电子半导体材料^[1]。在过去,主要是利用 ZnO 多晶陶瓷制备压电、气敏传感器等,但是 ZnO 作为宽禁带半导体的制备、特征研究以用于电子/光电子半导体器件的研制,却没有受到象 GaN 等那样的重视,这主要是由于 ZnO 高结晶质量薄膜难以制备,高密度缺陷(位错、晶界等等)的晶体致使室温下的 ZnO 紫外受激发射特性急遽猝灭的缘故。^[2,3] GaN 蓝光激射的成功大大激发了其它宽禁带半导体的研究步伐。1997 年,Ohno 研究小组^[4,5]首次报道了蓝宝石衬底上利用激光分子束外延(L-MBE)方法制备高结晶质量的 ZnO 薄膜,以及该薄膜的室温紫外受激发射现象,从而彻底改变了 ZnO 这种宽禁带半导体研究在过去很长时间受到冷落局面。随后 Science 以“Will UV Laser Beat the Blues”^[6]为题对此作了专门报道,并称之为“A Great Work”。几年来,随着 ZnO 单晶衬底^[7~9]、高结晶质量 ZnO 外延薄膜及其紫外发光^[10~16]、紫外探测性质^[17,18], ZnO 的禁带调制^[19~22]以及 ZnO 的 P 型掺杂^[23~26]等实验研究的进展,人们认为在蓝光、紫光、近紫外波段的光电子器件研制中, ZnO 即将可能成为 GaN 最有竞争力的光电子半导体材料。此外,近几年的研究发现它具有高的击穿强度和饱和漂移速度^[27],比 Si, GaAs, CdS, GaN 等大部分半导体材料抗辐照能力更强^[28~30],在高速器件和空间器件方面具有应用潜力。

ZnO 半导体的研究还处于基础研究阶段,目前主要集中在材料生长包括单晶圆片的制造、薄膜外延(ZnO 本征薄膜、禁带调制和 p 型掺杂等)及其表征和简单异质结结构及其器件的探索研究方面。相比于 GaN 基材料和器件的研究过程, ZnO 半导体材料和器件的基础研究进展要快得多,诸如在室温激子激光、禁带调制和量子阱结构^[31~34]、p 型掺杂和

发光 LED^[24, 26, 35]等方面的研究成果很鼓舞人心,但是仍然面临一些特殊的挑战,作为典型的氧化物半导体,在制造工艺及其晶体缺陷性质两方面都与其它化合物半导体有很大的不同,对 ZnO 半导体的缺陷性质、电学性质等方面还需要深入地研究和理解,这对 ZnO 半导体的应用研究具有关键意义。

本文在阐述 ZnO 的晶体结构和基本性质基础上,对其能带结构和缺陷特征、电子输运性质以及 p 型转化等关键的半导体特性研究现状进行了较为全面综述和分析。从而对 ZnO 半导体材料的基本特性有较为深入地了解,并认识到 ZnO 半导体及其器件研究中所面临的一些问题和解决方法。限于篇幅,本文不专门对 ZnO 半导体器件和纳米结构等方面的应用研究进行阐述。

1 纤锌矿型 ZnO 的晶体结构和基本性质

ZnO 有三种晶体结构,即纤锌矿型、闪锌矿型和盐岩矿型。在大气压条件下存在的热稳定相是纤锌矿型 ZnO,在立方衬底上才可能形成外延的亚稳态闪锌矿型 ZnO 结构,而只有在相当高的压强下才可能形成盐岩矿型 ZnO 结构。通常生长的 ZnO 都是纤锌矿型晶体结构,纤锌矿型 ZnO 晶体结构属六方晶系,其晶体结构示意图如图 1 所示,晶格常数和基本物理参数如表 1 所示。在 ZnO 晶体结构中, Zn^{2+} 离子半径为 0.024 nm, O^{2-} 半径为 0.036 nm, Zn-O 键长 1.9915 Å,每个 Zn 原子与 4 个 O 原子构成四面体排布,晶体中负离子配位多面体为 Zn-O₄ 四面体,四面体的底面与 C(0001)面平行,四面体的顶角正对 C(000-1)面。很明显, Zn 原子在 C 轴方向不是对称分布的,其分布偏向于 (0001)面,远离 (000-1)面。ZnO 晶体不仅具有稳定的化学性质和物理性质,由于 ZnO 具有典型的纤锌矿六方晶体结构,因此它也是一种常见的压电晶体。由于 Zn 和 O 的电负性差异,纤锌矿 ZnO 既具有共价键晶体的特征也具有离子晶体的特征。实际的 ZnO 晶体中总是存在非理想化学计量比点缺陷,因此未掺杂 ZnO 晶体是典型的弱 n 型氧化物半导体。

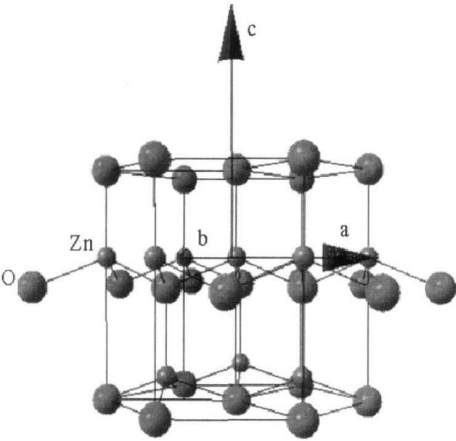


Fig1 Crystal lattice of wurzitic ZnO semiconductor
图 1 纤锌矿型 ZnO 的晶体结构示意图

表 1 纤锌矿型 ZnO 晶体的基本特性 (300K)^[36~39]

性质 (单位)	ZnO
晶体结构	纤锌矿结构
晶格常数 (nm)	a=0. 3250; c=0. 5205
密度 (g/cm ³)	5. 675
熔点 (K)	2250
键能 (KJ/mol)	284. 1
禁带宽度 (eV)	3. 37(2K, 3. 437)
激子束缚能	60meV
电子有效质量 (m ₀)	//C: m _e =0. 28m ₀ ; C: m _e =0. 24m ₀
空穴有效质量 (m ₀)	0. 59
电子/空穴迁移率 (cm ² /Vs)	200(电子)/5~50(空穴)
介电常数	8. 1(E C); 9. 0(E//C)
折射指数 n	2
压电常数 d ₃₃ (pm/V)	11. 9
声速 (10 ³ m/s)	//C: 6. 0961; C: 6. 0776
热导率 (W/cm·K)	0. 6
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /K)	//c轴: 3. 02; 4. 75; c轴: 6. 51
比热 (J/g·K)	0. 494

2 ZnO 的能带结构及其固有缺陷

ZnO 晶体是直接禁带半导体, 2K 下的禁带宽度为 3. 437eV, ZnO 晶体的价带序比较复杂, 布里渊区中心点的能带结构如图 2 所示。^[9]布里渊区中心点的导带由 Zn 4s 态构成, 价带由 O 的 2p 态构成。图 2(a)中在不考虑自旋轨道耦合时得到的 ZnO 能带结构, S 导带具有 1 对称, 2P 带对应价带, 并且在晶体场(阴阳离子间静电场)下分裂, P_x, P_y 具有 Γ₁ 对称, P_z 具有 Γ₅ 对称, Δ_{CR} 表示晶体场分裂能。如果考虑到自旋轨道 (Spin-orbit, SO) 耦合和晶体场

(Crystal field CR) 相互作用, 2P 带分裂为 3 个带, 最顶部的价带具有 Γ₉ 对称, 标记为 A, 2 个较低的价带具有 Γ₇ 对称, 标记为 B 和 C。此时, S 导带具有 Γ₇ 对称, SO 表示自旋轨道分裂能。在 ZnO 体单晶中, 低温下可以观察到与 A、B 和 C 三个价带相关的激子发射峰, ZnO 的低温禁带宽度为 3. 437eV, A 带的激子束缚能为 60meV。^[7, 9, 40, 41]

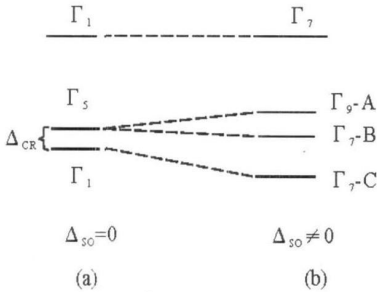


Fig2 Energy band structure of wurtzite ZnO at Brillouin zone center

(a) in the absence of spin-orbit coupling and (b) in the presence of spin-orbit coupling

图 2 ZnO 晶体的布里渊区中心点的能带结构: (a) 不考虑自旋耦合; (b) 考虑自旋耦合

ZnO 晶体的室温下禁带宽度 3. 37eV, 本征的 ZnO 晶体理论上讲应该具有很好的绝缘性。但是, 实际上 ZnO 晶体是典型的弱 n 型半导体。原因是 ZnO 作为一种氧化物, 在其生成过程中, 在特定的环境温度及氧气压力下形成了氧缺位 ZnO_{1-x} 这种非理想化学计量比晶体, 因此 ZnO 晶体中总是存在一定浓度的氧空位 VO (正电中心) 和锌间隙 Zn_i (正电中心), 这些固有点缺陷作为正电中心可以束缚电子, 类似于半导体中的施主杂质, 从而在禁带中导带底附近引入施主能级。关于 ZnO 半导体中施主缺陷到底是氧空位还是锌间隙, 历史上曾经有两种不同的认识, 有人认为施主型锌间隙导致了本征 ZnO 呈 n 型导电性^[42~45], 而有些人则认为氧空位是主要的施主^[46~49]。现在实验已经确认氧空位属深施主能级, 而锌间隙能级较浅。因此可以认为, 虽然高温条件下形成的 ZnO 晶体在快速冷却到室温时存在大量的氧空位和锌间隙, 而且更容易形成氧空位, 但是相比氧空位而言, 作为浅施主的锌间隙在室温环境却更容易电离从而成为主要的施主缺陷。显然在室温下影响本征 ZnO 半导体电导特性的缺陷主要是锌间隙, 但是氧空位作为深能级点缺陷施主则对半导体的发光性质有很大影响, 而且氧空位和锌间

隙所产生的“自补偿效应”使得通过掺杂来制备 p 型半导体存在困难,因此抑制固有施主缺陷对于 p 型半导体掺杂制备也是非常关键的,后面将对此进行深入分析。另外, Van de Walle^[50-51]从理论上预测了 ZnO 晶体中 H 掺杂是一种重要的浅施主能级,其存在已经得到了实验佐证^[52-53],估计其能级离导带底约 0.08 eV。随着 ZnO 晶体制备及其固有缺陷研究的深入,关于未掺杂 ZnO 晶体中固有缺陷及其和 ZnO 物理性质的相互关系,也在逐步深入,对于 ZnO 半导体电子器件及其光电子器件的应用研究来说,这也是 ZnO 半导体基础研究最为关键的方面之一。除了氧空位和锌间隙这两种主要的点缺陷, ZnO 晶体中的各种点缺陷能级示意图如图 3 所示。显然,锌空位 V_{Zn} 是主要的浅受主缺陷, ZnO 半导体光致发光谱的绿光峰的产生和氧空位、氧间隙 O_i 和锌反位 O_{Zn} 这些深能级点缺陷有关^[48-52]。

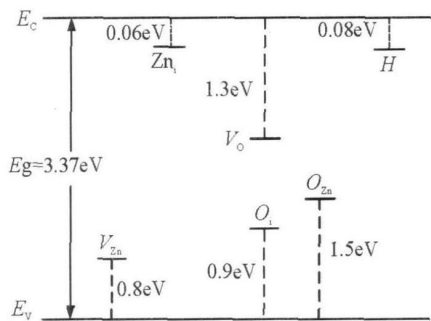


Fig 3 Energy levels of crystal defects in intrinsic ZnO semiconductor

图 3 本征 ZnO 点阵缺陷的能级

ZnO 晶体还具有很强的抗辐照性能,即在高能电子束^[29-30]、质子^[53]以及重离子^[54]轰击下,也没有产生永久的晶格缺陷,即使在相当强的辐照剂量下也是如此,这主要是因为辐照所产生 Frenkel 缺陷能够快速复合而湮灭。单晶 ZnO 半导体的电子束辐照试验表明^[29-30],温度在 130 K 以上时, ZnO 在辐射过程中产生的缺陷可以在 1 分钟之内湮灭,在 1.5 MeV, 0.9 mA/cm² 电子束的辐照强度下,几乎没有永久性的缺陷产生。这种强的抗辐射性能是 Si, GaAs 和 GaN 等化合物半导体所不具备的。

3 ZnO 半导体的输运性质

Look 等^[55]首次采用气相法生长了大面积 (2 inch) 纯度高的 ZnO 单晶,并测量了厚度 1 mm 的 (0001) ZnO 晶圆片的电学性质。图 4 是 ZnO 单晶

的电子霍尔迁移率与温度的关系图,可以看到理论计算与实际测量值符合的较好。在 300 K 下,晶体中电子浓度为 6×10^{16} ,迁移率为 $205 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。显然,与 GaN 相比, ZnO 中的电子迁移率要小,这是因为 ZnO 中电子有效质量较大的缘故。

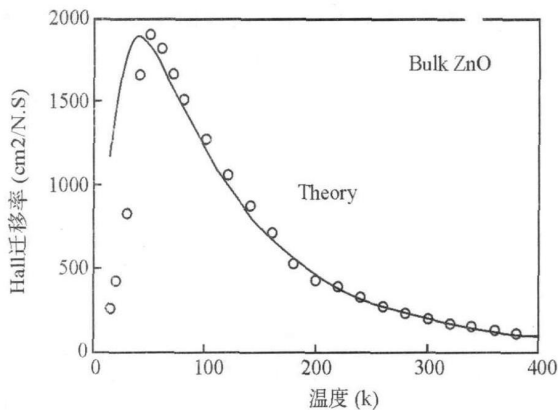


Fig 4 Hall mobility of bulk ZnO single crystal

图 4 体 ZnO 单晶的霍尔迁移率

A. Ohtomo 等^[56]给出了匹配衬底 ScAlMgO₄ 和失配衬底蓝宝石上利用 L-MBE 生长的 ZnO 外延薄膜的电子迁移率,如图 5 所示。图中圆圈代表蓝宝石衬底上低温沉积 ZnO 薄膜的电子霍尔迁移率测量值,正方形代表蓝宝石衬底上低温沉积 ZnO 薄膜在 1000°C 下 1 atm 氧气气氛中热处理后的电子霍尔迁移率测量值,三角形代表匹配衬底上 950°C 下生长的 ZnO 薄膜的电子霍尔迁移率测量值。可以看

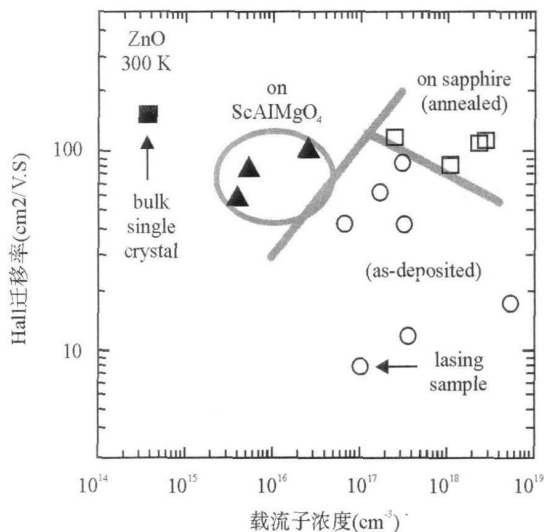


Fig 5 Electronic properties of various undoped ZnO film and a bulk single crystal

图 5 不同衬底上 ZnO 外延薄膜以及体单晶 ZnO 的霍尔迁移率

到蓝宝石衬底上低温生长的 ZnO 薄膜经过氧气分中高温热处理后, 迁移率达到了与体单晶相当的量级, 但是载流子浓度较高。而 ScAlMgO_4 匹配衬底上生长的 ZnO 薄膜中电子浓度约 $\sim 10^{15} / \text{cm}^3$, 迁移率为 $60 \sim 100 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 。可见, ZnO 半导体的电子迁移率受到了晶体中各种缺陷的显著影响, 如界面缺陷、本征点缺陷以及残留杂质等。在以上述的热处理后的 ZnO 薄膜作为缓冲层所生长的单晶 ZnO 薄膜中, 各种缺陷得到了抑制, 其迁移率甚至达到了 $440 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [57]。

关于 ZnO 另一个引人注意的电学性质是 Albrecht 等 [27] 从理论上预测了 ZnO 中的电子饱和速度高于 GaN 中电子的饱和速度。室温下纤锌矿 ZnO 和 GaN 的计算稳态漂移速度如图 6 所示。在 300K 下, ZnO 中电子漂移速度峰值为 $3.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$ 所加电场强度为 270 kV/cm , 比 GaN 的速度峰值电场高约 100 kV/cm 。而且高场下 ZnO 中漂移速度负微分迁移率更小。其原因是在电场小于 350 kV/cm 条件下漂移速度-电场特征曲线的负微分迁移率是由最低的导带谷中的电子分布引起, 而不是像 GaN 和 AlN 那样是由卫星谷电子分布引起的。虽然这方面的研究还没有直接实验研究报道, 但是对于高速电子器件应用来说, ZnO 稳定的电子高场输运性质显然是非常有利的。

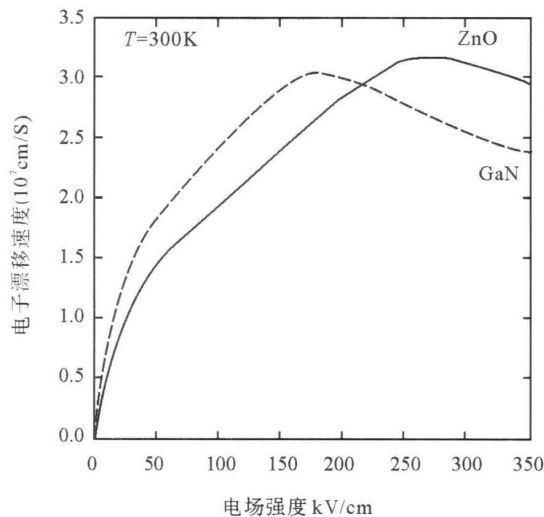


Fig 6 Calculated electron drift velocity vs electric field for wurtzite ZnO (solid) and GaN (dashed)

图 6 计算的室温下纤锌矿 ZnO (和 GaN) 的稳态漂移速度

4 ZnO 半导体的 p 型掺杂

由于 ZnO 半导体中本征点缺陷施主的存在, 常

规实验所获得的未掺杂 ZnO 半导体样品中, 获得弱 n 型导电性质是必然的。通过 Al, Ga 等 III 族元素的掺杂可以获得良好的 n 型导电 ZnO 半导体。但是固有的施主点缺陷的补偿效应却对 ZnO 半导体的 p 型转化造成了困难, 目前 ZnO 半导体的 p 型掺杂已经成为限制氧化锌材料在异质结制造和电子 / 光电子器件开发应用的瓶颈 [58-59]。ZnO 中固有的施主型点缺陷补偿效应相比其他的宽带隙化合物半导体要更为显著, 这其中有两个原因。一方面, 对于 ZnO 这种氧化物半导体, 在常规的薄膜生长工艺中, 所获得的晶体中往往存在大量的施主缺陷氧空位和锌间隙。另一方面, 为了获得 p 型 ZnO, 常常掺入受主杂质以补偿氧空位和锌间隙, 但是一旦掺入了受主杂质, ZnO 中原本存在的氧空位和锌间隙所释放的电子就会与受主能级释放的空穴相复合, 释放出大小与 ZnO 禁带宽度相当的能量, 这个能量接近氧空位和锌间隙的形成能, 一定比例的补偿又会在在晶体内产生相当的氧空位和锌间隙的浓度, 从而使有效的施主浓度基本保持不变。即使在杂质固溶度大、掺杂能级较浅的有效受主掺杂条件下, ZnO 中固有的施主型点缺陷对掺杂受主的补偿效应却使得 ZnO 难以获得有效空穴浓度。因此克服 ZnO 中的这种“自补偿效应”可能是实现 ZnO 实现有效的 p 型掺杂的关键点。

在 I 族元素 Li 掺入 ZnO 中并形成锌的替位缺陷时, 可以形成施主, 施主能级为 0.09 eV , 因此 Li 可以形成浅受主杂质缺陷 LiZn , 而 Cu 和 Ag 的替代锌原子形成深施主掺杂 [60]。由于 Li 半径较小, 也可以进入氧四面体和氧八面体形成间隙缺陷, Li 的间隙缺陷 Li_i 反而成为施主, 实验研究 [25-46] 表明 Li 的掺杂常常形成高阻 ZnO, 而非 p 型 ZnO。在 V 族元素 N、P、As 等掺入 ZnO 中时, 其中 N^{3+} 的离子半径与 O^{2-} 的离子半径相近, 并且氮原子替代氧原子可以形成受主缺陷 NO , 受主能级在价带顶约 0.4 eV [61], 理论上讲是最理想的受主杂质。目前为止, N 离子注入, 氮气、氨气和各种氧化氮气体辅助生长的 N 掺杂 ZnO, 还有 N-III 族的施主受主共掺杂都得到了实验研究, 存在的主要问题是 ZnO 中氮的溶解度较低, 难以形成稳定的有效浓度的 N 掺杂 ZnO。研究发现 N 源的活化和低的生长温度可以实现较高浓度的 N 掺杂 ZnO 薄膜 [26-62], 因此该方面实验研究有待于继续深入下去。另外在多层结构的

生长和后处理中需要保护 N 掺杂层,防止氮的挥发,从而保持氮掺杂 p 型 ZnO 的稳定性。2004 年,日本的 Tsukazaki 等人报道了^[26]利用 L-MBE 工艺实现 p 型 N 掺杂 ZnO 薄膜,并首次利用该工艺实现了 ZnO 同质结发光二极管。该研究小组在 900℃ 氧气气氛下的 L-MBE 生长可以获得低缺陷浓度的高结晶质量的本征 ZnO 薄膜晶体,对于 N 掺杂层生长,则采用 500℃ 下生长 15 nm 厚的氮掺杂 ZnO 层和 900℃ 下生长 1 nm 厚未掺杂 ZnO 层的调制过程,从而获得了界面质量良好的高空穴浓度 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜。可见,包括晶界、位错以及点缺陷的减少都在一定程度上抑制 ZnO 固有缺陷的补偿效应。该研究小组的报道给 p 型 ZnO 半导体及其光电器件的开发带来了曙光。

P、As 等的离子半径较大,按照理论计算^[61],P、As 替代氧原子形成受主缺陷 PO、AsO 时,应该形成深受主,受主能级分别 0.93 eV 和 1.15 eV,在室温下难以形成 p 型 ZnO。但是,近年来有不少关于 P、As 掺杂成功实现 p 型 ZnO 的报道^[24, 62~65],这似乎和理论预测相违背。其实,由于 P、As 等的原子半径较大,并不一定形成氧原子的替位缺陷,而是形成了一些形成能和电离能都较低的复合受主性缺陷。对于 ZnO 中的 As 掺杂, Limpijumnong^[66]认为,离子半径很大的 As 没有取代氧原子,而是取代锌原子形成 AsZn 缺陷,同时诱发两个 V_{Zn} 缺陷,对于这样一个 $As_{Zn} - 2V_{Zn}$ 复合受主型缺陷,形成能仅仅 1.59 eV,电离能 0.15 eV。对于不同的掺杂工艺及不同热处理条件,关于掺 P 的 ZnO 薄膜的电导特性从很好地 n 型电导到高阻态以至于很好的 p 型电导均有报道,这反应了磷的掺杂行为较为复杂。Kim 等^[33]报道掺 P 的 ZnO 薄膜在适当热处理条件下可以从典型的 n 型电导转化为典型的 p 型电导,这大大激发了人们对 P 掺杂 ZnO 薄膜 p 型转化的研究兴趣。实验研究表明,掺 P 的 ZnO 薄膜需要在高温下激活,才能够实现 p 型转化。可能的原因是在较低温生长条件下,由于磷原子半径较大,在 ZnO 薄膜中不能形成受主缺陷 PO,在某一高温热处理过程中,形成了有效的受主缺陷并在随后的冷却过程保持在晶体中,这种受主缺陷的激活对温度相当敏感。总之大半径原子作为受主掺杂,其晶格畸变的弛豫使得杂质缺陷偏离理论预测,Ryu 研究小组^[67, 68]近期报道了利用 As 掺杂 p-ZnO 实现 ZnO 基紫外发光二极

管,证明该方面的研究对于 ZnO 基光电器件也是相当有意义的。

5 结论

近期,美国 Cemet 公司^[9]在高温高氧压条件下熔融法生长的 ZnO 体单晶生长也达到了气相法 ZnO 体单晶相当的质量,该方法可以进行 5.5 英寸公斤级大尺寸 ZnO 体单晶的生长。考虑到 ZnO 晶体具有较大的激子束缚能、稳定的高场输运性质以及可湿法化学腐蚀等独一无二的特征,和大尺寸本征衬底相结合,这将预示着 ZnO 宽禁带半导体材料及其电子光电器件产业化的巨大潜力。近期报导的 ZnO 发光二极管更让人们看到了 ZnO 宽禁带半导体光电器件的曙光。

从长远来讲,ZnO 作为一种具有稳定的高场电子输运特性和高的抗辐照性能等优良电性能的宽禁带半导体,同时又具有压电、近紫外光电等优良物理特性,随着 ZnO 晶圆、ZnO 薄膜及其异质结结构的研究进展,本文认为,未来的半导体器件及其集成系统的研究中,ZnO 是非常值得关注的性能卓越的宽禁带半导体材料,对于 ZnO 基半导体的基础性质及其应用研究是电子学领域不可忽视的新的前沿方向。同时,ZnO 作为一种常见的氧化物,原料来源广泛,成本较低,同时 ZnO 无毒无味,其化学合成也较为简单,从而在材料和器件制造过程中对人体和环境不会造成负面影响,这对于未来 ZnO 基半导体材料和电子光电器件的开发也是非常有利的。

参考文献:

- [1] Hvam J M. Temperature-induced wavelength shift of electron-beam-pumped lasers from CdSe, CdS and ZnO [J]. Physical review B, 1971, 4(12): 4459-4464.
- [2] Reynolds D C, Look D C, Jogai B. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO [J]. State State Communications 1996, 99(12): 873-875.
- [3] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 80: 383-387.
- [4] Segawa Y, Ohtomo A, Kawasaki M, et al Growth of ZnO Thin Film by Laser MBE; Lasing of Exciton at Room Temperature [J]. physica status solidi (b), 1997, 202: 669-672.

- [5] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Kawasaki M, et al Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. Solid State Communications 1997, **103**(8): 459—463.
- [6] Will UV Lasers Beat the Blues [J]. Science 1997, 276: 895.
- [7] Park Y S, Reynolds D C. Growth of ZnO single crystals [J]. Journal of applied physics 1967, **38**(2): 756—760.
- [8] Jeff E Nause. ZnO broadens the spectrum [J]. III—V s Review, 1999, **12**(4): 28—31.
- [9] Reynolds D C, Litton C W, Look D C, et al High-quality melt-grown ZnO single crystals [J]. Journal of applied physics 2004, **95**(1): 4802—4805.
- [10] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. Appl Phys Lett 1998, **72**(25): 3270—3272.
- [11] Yefan Chen, Darren Bagnall, Takafumi Yao. ZnO as a novel photonic material for the UV region [J]. Materials Science and Engineering 2000, **B75**: 190—198.
- [12] Hang Ju Ko, Yefan Chen, Soon Ku Hong, et al MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN [J]. Journal of Crystal Growth 2000, **209**: 816—821.
- [13] Xiaotian Yang, Guotong Du, Xinqiang Wang, et al Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin films grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth 2003, **252**: 275—278.
- [14] Tsukazaki A, Ohtomo A, Yoshida S, et al Layer-by-layer growth of high-optical-quality ZnO film on atomically smooth and lattice relaxed ZnO buffer layer [J]. Appl Phys Lett 2003, **83**(14): 2784—2786.
- [15] Bing Guo, Zhizhen Ye, Wong K S. Time-resolved photoluminescence study of a ZnO thin film grown on a (1 0 0) silicon substrate [J]. Journal of Crystal Growth 2003, **253**: 252—257.
- [16] Nick M Sbrockey, Shanthi Ganesan. ZnO thin films by MOCVD [J]. III—V s Review, 2004, **17**(7): 23—25.
- [17] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al ZnO Schottky ultraviolet photodetectors [J]. Journal of Crystal Growth 2001, **225**: 110—113.
- [18] Basak D, Amin G, Mallik B, et al Photoconductive UV detectors on sol-gel-synthesized ZnO films [J]. Journal of Crystal Growth 2003, **256**: 73—77.
- [19] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al Mg_{1-x}Zn_xO as a II—VI widegap semiconductor alloy [J]. Appl Phys Lett 1998, **72**: 2466—2468.
- [20] Chen J, Shen W, Z. Chen N B, et al The study of composition non-uniformity in ternary Mg_{1-x}Zn_xO thin films [J]. J Phys Condens Matter 2003, **15**(30): L475—L482.
- [21] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, et al Band gap engineering based on Mg_{1-x}Zn_xO and Cd_yZn_{1-y}O ternary alloy films [J]. Appl Phys Lett 2001, **78**(9): 1237—1239.
- [22] Shama A K, Narayan J, Muth J F, et al Optical and structural properties of epitaxial Mg_{1-x}Zn_xO alloys [J]. Applied Physics Letters **75**(21): 3327—3329.
- [23] Ryu Y R, Zhu S, Look D C, et al Synthesis of p-type ZnO films [J]. Journal of Crystal Growth 2000, **216**: 330—334.
- [24] Tomi Aoki, Yoshinori Hatanaka, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping [J]. Applied physics letters, 2000, **76**(22): 3257—3259.
- [25] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by Molecular beam epitaxy [J]. Applied physics letters 2002, **81**(10): 1830—1832.
- [26] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [J]. Nature materials 2005, **5**: 42—46.
- [27] Albrecht J D, Ruden P P, Limpijumnong S, et al High field electron transport properties of bulk ZnO [J]. J Appl Phys 1999, **86**(12): 6864—6867.
- [28] Look D C, Hemsky J W, Sizelove J R. Residual Native Shallow Donor in ZnO [J]. Phys Rev Lett 1999, **82**: 2552—2555.
- [29] Look D C, Reynolds D C, Hemsky J W, et al Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO [J]. Appl Phys Lett 1999, **75**: 811—813.
- [30] Coskun C, Look D C, Farlow G C, et al Radiation hardness of ZnO at low temperatures [J]. Semicond Sci Technol 2004, **19**: 752—754.
- [31] Muth J F, Teng C W, Shama A K, et al Growth of ZnO / MgZnO Superlattice on Sapphire [J]. Mat Res Soc Symp 2000, **617**: J6. 7. 1—J6. 7. 7.
- [32] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, et al Structure and optical properties of ZnO / Mg_{0.2}Zn_{0.8}O superlattices [J]. Appl Phys Lett 1999, **75**(7): 980—982.
- [33] Sun H D, Makino T, Tuan N T, et al Stimulated emission induced by exciton-exciton scattering in ZnO / ZnMgO

- multiquantum wells up to room temperature [J]. *Applied Physics Letters* 2000, **77**(26): 4250—4252.
- [34] Sun H D, Makino T, Segawa Y, et al. Enhancement of exciton binding energies in ZnO/ZnMgO multiquantum wells [J]. *Applied Physics Letters* 2002, **91**(4): 1993—1997.
- [35] Dae-Kue Hwang, Soon-Hyung Kang, Jae-Hong Lim, et al. p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters* 2005, **86**: 222101.
- [36] David P Norton. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, **43**: 139—247.
- [37] Robert W C, Melvin A J, William B H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. Florida: CRC Press Inc 1993. 95—100.
- [38] Teng Chia-Wei. Optical characterization of wide band gap semiconductors and nanostructures [D]. North Carolina State University, 2000.
- [39] Choojun S. ZnO wide band gap semiconductor for optoelectronic devices [D]. University of Maryland, 2001.
- [40] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Valence-band ordering in ZnO [J]. *Physical review B*, 1999, **60**(4): 2340—2344.
- [41] Walter R L, Lambrecht Anna V, Rodina Sukit Limpijumnong, et al. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO [J]. *Physical review B*, 2002, **65**: 075207.
- [42] Paul H Kasai. Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO [J]. *Physical review*, 1963, **130**(3): 989—995.
- [43] Hagemark K I. Defects in ZnO [J]. *Journal of solid state chemistry*, 1976, **16**: 293.
- [44] Hutson A R. Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals [J]. *Phys Rev*, 1967, **108**: 222—230.
- [45] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础 [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991. 105—110.
- [46] Kroger F A. *The chemistry of imperfect crystals* [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1964. 691—710.
- [47] Mahan G D. Intrinsic defects in ZnO varistors [J]. *Journal of applied physics* 1983, **54**(7): 3825—3832.
- [48] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. First-principles study of native point defects in ZnO [J]. *Physical Review B*, 2000, **61**(22): 15021.
- [49] Fumiyasu Oba, Shigeto R, Nishitani, Seiji, Isotani, et al. Energetics of native defects in ZnO [J]. *Journal of applied physics* 2001, **90**(2): 824—828.
- [50] Walle van de C C. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide [J]. *Phys Rev Lett* 2000, **85**: 1012—1015.
- [51] Cox S F J, Davis E A, Cottrell S B, et al. [J]. *Phys Rev Lett* 2001, **86**: 2601—2604.
- [52] Cetin K, Ilia Alex, Zunger. n-type doping of oxides by hydrogen [J]. *Applied Physics Letters* 2002, **81**: 73—75.
- [53] Auret F D, Goodman S A, Hayes M, et al. Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO [J]. *Applied Physics Letters* 2001, **79**(19): 3074—3076.
- [54] Kucheyev S O, Cagadish J W, Williams J S, et al. Implant isolation of ZnO [J]. *Journal of Applied Physics* 2003, **93**(5): 2972—2976.
- [55] Look D C, Reynolds D C, Sizelove Jones J, et al. Electrical properties of bulk ZnO [J]. *Solid State Communications*, 1998, **105**(6): 399—401.
- [56] Ohtomo A, Tamura K, Saikusa K, et al. Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO_4 (0001) substrates [J]. *Applied Physics Letters* 1999, **75**(17): 2635—2637.
- [57] Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M. High-mobility electronic transport in ZnO thin films [J]. *Applied Physics Letters* 2006, **88**: 152106.
- [58] Zhang S B, Wei S-H, Zunger A. Overcoming doping bottlenecks in semiconductors and wide-gap materials [J]. *Physica B*, 1999, **273**—274: 976—980.
- [59] Zhang S B, Wei S-H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO [J]. *Physical Review B*, 2001, **63**: 075205.
- [60] Fei Zhuge. Preparation of Al-N codoped p-type ZnO thin films and fabrication of ZnO p-n homojunctions [D]. 中国期刊网, 2005. 17.
- [61] Park C H, Zhang S B, Wei Su-Huai. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective [J]. *Physical Review B*, 2001, **66**: 073202.
- [62] Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai. p-Type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N_2O plasma [J]. *Optical Materials* 2002, **19**: 229—233.
- [63] Ryu Y R, Lee T S, White H W. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition [J]. *Applied physics letters* 2003, **83**(1): 87—89.
- [64] Kyoung-Kook Kim, Hyun-Sik Kim, Dae-Kue Hwang, et al. Realization of p-type ZnO thin films via

- phosphorus doping and thermal activation of the dopant [J]. Appl Phys Lett 2003, **83**(1): 63—65.
- [65] Look D C, Renlund G M, Burgener II R H, et al As—doped p—type ZnO produced by an evaporation/sputtering process[J]. Appl Phys Lett 2004, **85**(22): 5269—5271.
- [66] Limpijumnong S, Zhang S B, Su—HuaiWei et al Doping by Large—Size—Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic or Antimony—Doped p—Type Zinc Oxide [J]. Physical review letters 2004, **92**(15): 155504.
- [67] Ryu Y R, Lee T—S, Lubguban J A, et al Next generation of oxide photonic devices: ZnO—based ultraviolet light emitting diodes [J]. Appl Phys Lett 2006, **88**: 241108.
- [68] Ryu Y R, Lubguban J A, Lee T—S et al Excitonic ultraviolet lasing in ZnO—based light emitting devices [J]. Appl Phys Lett 2007, **90**: 131115.