

文章编号: 1000-324X(2003)01-0011-08

ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究进展

叶志镇, 张银珠, 徐伟中, 吕建国

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: ZnO 是一种新型的 II-VI 族半导体材料, 具有许多优异的性能. 但由于 ZnO 存在诸多的本征施主缺陷 (如空位氧 V_O 和间隙锌 Zn_i), 对受主产生高度自补偿作用, 天然为 n 型半导体, 难以实现 p 型转变. ZnO 薄膜 p 型掺杂的实现是 ZnO 基光电器件的关键技术, 也一直是 ZnO 研究中的主要课题, 目前已取得重大进展, 文章对此进行了详细阐述.

关 键 词: ZnO 薄膜; p 型掺杂; 特性

中图分类号: TN304, O475 **文献标识码:** A

1 引言

ZnO 具有许多优异的特性, 如高的熔点和热稳定性, 良好的机电耦合性能, 较低电子诱生缺陷, 而且原料易得廉价, 无毒性, 因而, 作为一种压电、压敏和气敏材料, ZnO 较早便得以研究和应用. 另外, ZnO 还是一种新型的 II-VI 族宽禁带化合物半导体材料, 这是目前 ZnO 薄膜研究的主要方向, 自然, 作为一种半导体材料, ZnO 的 p 型掺杂也很早引起了注意, 1983 年, T.Yamamoto 首先对其进行了理论探讨^[1], 同年, M.Kasuga 等人无意中观察到了低温 (5K) 下本征 ZnO 薄膜的 p 型转变^[2]. 但此后很长一段时间, ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究一直没有什么进展, 这主要是由于 ZnO 存在诸多的本征施主缺陷^[3], 如间隙锌 Zn_i 和空位氧 V_O , 其能级分别位于导带底 0.05eV 和 0.3eV 处 (图 1), 对受主产生高度自补偿作用^[4,5], 而且, ZnO 受主能级一般很深 (N 除外), 空穴不易于热激发进入价带^[6,7], 受主掺杂的固溶度也很低, 因而难以实现 p 型转变; 其次, ZnO 薄膜生长技术还不成熟, 不能满足其 p 型掺杂的需要; 再者, ZnO 同质结的实现, 主要是用于 LEDs、LDs 等光电器件, 虽然在多年前便报道了低温下电致泵浦 ZnO 体材料的紫外受激发射, 但随着温度的升高, 发射强度迅速淬灭^[8], ZnO 在光电领域的研究也一直没有取得大的进展, 这也影响了 ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究. 1997 年, D.M.Bagnall 和 P.Zu、Z.K.Tang 等人分别用分子束外延的方法, 在蓝宝石基片上生长出具有蜂窝状微结构的氧化锌薄膜, 并观察到在室温下用光脉冲激发时产生 390nm 附近的近紫外激光发射, 比 GaN 受激发射波长更短^[9,10], 而且, ZnO 通过 Cd、Mg 的掺杂能够得到可调的带隙 (2.8~4.2eV), 覆盖了从红光到紫光的光谱范围^[11,12], 有望开发出紫外、绿光、特别是蓝光等多种发光器件. 同年 5 月 “Science” 第 276 卷以 “Will UV Lasers Beat the Blues?” 为题对此作专门报道^[13], 称之为 “a great work”,

收稿日期: 2001-12-10, 收到修改稿日期: 2002-03-04

基金项目: 国家重点基础研究专项经费 “973” G20000683; 国家自然科学基金重大研究规划项目 (90101009)

作者简介: 叶志镇 (1955-), 男, 教授. E-mail: yezz@zju.edu.cn

ZnO 薄膜在光电领域的巨大进展迅速掀起了人们对其研究的热潮。

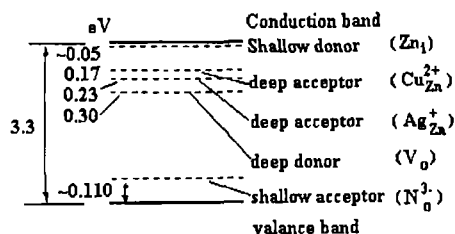


图 1 ZnO 本征及掺杂能级图 [4~7,36,37]

Fig. 1 Energy diagram showing the intrinsic and doping energy level in ZnO

ZnO 薄膜作为一种新型的半导体材料,在很多方面值得深入研究,如:如何改进生长工艺,提高薄膜的纯度,降低薄膜缺陷密度;如何实施掺杂,提高薄膜的稳定性,改善薄膜的性能,实现 ZnO 的 p 型转变; ZnO 单晶薄膜、纳米薄膜和 ZnO 低维材料的研究; ZnO 紫外发射机理的研究,以及 ZnO 基蓝色发光器件的实现等. 而其中, ZnO 薄膜的 p 型掺杂一直是其研究中的主要课题,本文谨对 ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究进展进行详细探讨.

2 p-ZnO 薄膜的生长技术

许多制膜技术,如磁控溅射、喷雾热分解、分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD)、化学气相外延 (CVD) 等,均可用于 ZnO 薄膜的制备,但能有效进行 p 型掺杂的生长技术并不多,目前也仅有扩散、CVD、PLD 等三种方法成功的制备出了 p-ZnO 薄膜.

2.1 扩散技术

如 Y.Kanai 等人将一小片 Ag 置于 ZnO 晶体上,加热至 Ag 的熔点以上,Ag 向 ZnO 体内扩散,在 ZnO-Ag 接触处形成一薄层 ZnO:Ag 薄膜,Ag 作为受主存在 [6]. 利用同样的方法, Y.Kanai 还实现了 Cu [7]、Au [5] 的掺杂. T.Aoki、Y.R.Ryu 等人利用扩散技术掺入 P、As 等元素也分别制备出了性能较好的 p-ZnO 薄膜 [14~16].

2.2 CVD 技术

CVD 技术是制备 ZnO 单晶薄膜的一种有效方法,可以较为方便的实施掺杂,因而可用于生长 p-ZnO. K.Minegishi 等人以 Zn/ZnO(5N)=10mol% 为源材料, H₂ 为载气,通过鼓泡法带入 NH₃ 作为 N 源,在 650~800°C 下生长 1~2h,得到 N 掺杂 ZnO 薄膜,实现了 ZnO 的 p 型转变 [17].

2.3 PLD 技术

PLD 是近年来发展起来的一种真空物理沉积工艺,与其他工艺相比, PLD 生长参数独立可调,易于实现超薄薄膜的制备和多层膜结构的生长,而且能够通入较高的氧分压 (0.13~6.65Pa) [18],也易于在不同的气氛下沉积薄膜,可较容易的实施掺杂,因而特别适于 p-ZnO 的生长和 p-n 结的制作. 图 2 所示为 PLD 装置示意图,采用光学系统,非接触加热,避免了不必要的玷污,入射源一般采用 KrF (248 nm, 10Hz, 30ns) 或 ArF (193nm, 20Hz, 15ns)

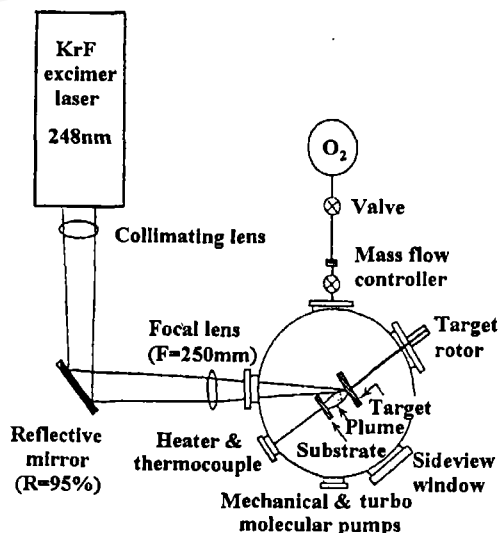


图 2 脉冲激光沉积 (PLD) 示意图

Fig. 2 Schematic of pulsed laser deposition

激光器, 实施 p 型掺杂, 生长气氛一般为 N_2O , 并经电子回旋共振 (ECR) 或射频等离子活化. X.L.Guo、M.Joseph、H.Tabata 等人利用该方法均制备出了性能较为优异的 p-ZnO 薄膜 [19~24].

3 p-ZnO 薄膜的性能

ZnO 晶体为六方纤锌矿结构, 空间群 $P6_3mc$, 晶格常数 $a=0.325nm$, $c=0.521nm$ [25], 室温禁带宽度约为 $3.3eV$ [26], 是典型的直接带隙宽带半导体, 通过掺杂可显著调节或改变其性能. n-ZnO 薄膜, 常见的掺杂元素包括 III 族元素 (B [27]、Al [18,28,29]、Ga [30,31]、In [32]、Sc [33]、Y [33]), IV 族元素 (Si [34]、Sn [31]) 以及 VII 族元素 (F [35]) 等, n 型掺杂 ZnO 薄膜具有十分优异的性能, 载流子浓度为 $10^{19} \sim 10^{21}cm^{-3}$, 电阻率 $\rho = 10^{-3} \sim 10^{-5}\Omega cm$, 霍尔迁移率 $\mu_h = 10.0 \sim 35.0cm^2/v.s.$ 而 p-ZnO 薄膜则要难得多, 有效的 p 型掺杂必须满足下述条件: 较大的掺杂浓度, 较浅的受主能级, 这样才能够对 Zn_i 和 V_O 进行有效的补偿. p-ZnO 可选用的掺杂元素有 I 族元素 (Ag [6]、Cu [7]、Au [5]、Li [36]、Na、K) 和 V 族元素 (N [17,19~24]、P [14]、As [15,16]、Sb、Bi) 等.

3.1 I 族掺杂元素

在 I 族掺杂元素中, 人们已经对 Ag、Cu、Au、Li 进行了一定研究. K.Yasuo 利用扩散技术, 制备出 $ZnO:M(M=Ag、Cu、Au)$ 薄膜 [5~7], 实验表明: Ag、Cu 作为受主存在, 受主能级很深, 分别在导带底 $0.23eV$ 和 $0.17eV$ 处, 其电子俘获截面为 $(\sigma_n)_{Ag} = 6 \times 10^{-16}cm^2$, $(\sigma_n)_{Cu} = (2 \sim 12) \times 10^{-17}cm^2$, 如图 1 所示. Au 由于有 +1、+3 两个价态, 在 ZnO 中既可作为受主、又可作为施主, 情况较为复杂, 实验没有测出其能级位置. S.Fujihara 等人对 $ZnO:Li$ 薄膜的研究指出 [36], Li 原子置换 Zn 原子, 作为受主存在, 但 Li 原子由于尺寸较小, 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 [1], 因而, 虽然 Li 总体表现为受主, 但因高度的自补偿作用, 实验也没有测出其能级位置. 上述研究表明, 在 ZnO 中, I 族掺杂元素能级很深, 掺杂浓度也不高, 因此作为受主掺杂并不理想.

3.2 V 族掺杂元素

在 V 族掺杂元素中, 人们对 N、P、As 进行了一些研究, 特别是 N, 作为活性原子掺入, 得到了性能较为优异的 p-ZnO, N 作为浅受主 (距价带顶约 $110meV$ [37], 如图 1 所示) 取代 O 处于晶格位置, 利用施主-受主共掺杂的技术, 还可进一步增加 N 的掺杂浓度.

3.2.1 N 掺杂元素

对于 II-VI 族化合物半导体材料, 实现 p 型掺杂的理想元素是 N 元素, 如 N 掺杂 ZnSe 薄膜是很好的 p 型半导体 [38], 但对于 ZnO 薄膜, 却没有得到预期的结果. M.Futsuhara [39]、Y.Sato [40] 等人分别在 N_2/Ar (N_2 含量 0~75%) 和 O_2/N_2 (N_2 含量 0~100%) 气氛中制备出 ZnO 薄膜, 但均未实现 p 型转变, 这主要是由于 N 在 ZnO 中的固溶度很低, 而且单纯在 N_2 气氛中也并不能实施活性 N 的掺杂, 而 N 只有活化后才能作为有效受主. 科研人员经过大量研究, 找到了几种较为有效的掺杂方法.

3.2.1.1 利用 H 的钝化作用增加 N 掺杂浓度

A.Kamata 的研究表明 [41], 利用 NH_3 作为 N 源进行掺杂, N 和 H 会以 1:1 结合成牢固的 N-H 键: $N^- + h^+ + H^0 \rightarrow (NH)^0$, 进入 ZnO 中, 以受主形式存在, 增加了 N 的掺杂浓度,

H 可以取代 Zn, 或出现于与 N 相连的间隙位置, 或成为 Zn 与 N 的桥键 Zn-H-N. 1997 年, K.Minegishi 等人利用 CVD 技术掺 N 得到 p-ZnO 薄膜(生长技术如 2.2 所述), 实验中, Zn 要有富余, 这样可以为 N 提供一个合适的掺杂环境, 进一步增加 N 的掺杂浓度. 但遗憾的是, 利用该方法, p 型掺杂的实现与否对温度很敏感, 只有在适当的温度下, 既保证 N-H 键在掺杂前不会断裂, 又能使 N 有足够的能量活化, N 才能作为有效受主存在, 因而实验重复性较差, 性能也不够理想, 实验表明, 载流子浓度很低 ($1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), 而电阻率高达 $100 \Omega \text{cm}$, 难以满足器件应用的要求, 但这却是人们首次成功制备出 p-ZnO 薄膜, 具有重大意义^[17].

本实验室利用直流反应磁控溅射技术以 NH_3 为 N 源, 在中等温度 (500°C) 下, 在蓝宝石、玻璃和硅衬底上均成功地实现 ZnO 薄膜的 p 型电导. 所得 p 型 ZnO 薄膜具有高度的 c 轴取向, 结晶性能良好; 可见光区域的透射率接近 90%; 其最佳电学性能: 受主浓度 $N = 7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 电阻率 $\rho = 31 \Omega \text{cm}$, Hall 迁移率 $\mu = 1.3 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 我们还运用固体源 CVD 方法以醋酸锌和醋酸铵为原料, 在 500°C 的蓝宝石 (0001) 衬底上沉积出 c 轴取向平行与衬底的 p 型 ZnO 薄膜, $N = 3.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $\rho = 31 \Omega \text{cm}$, $\mu = 1.3 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[46]

3.2.1.2 活性 N 原子注入

X.L.Guo 利用 PLD 技术, N_2O 作为 N 源, 以 $5 \text{mL}/\text{min}$ 的流速通过电子回旋共振 (ECR) 源 (功率 $30 \sim 300 \text{W}$), N_2O 等离子压 $P_r = 0.01 \sim 1.00 \text{Pa}$, 衬底温度 $T = 380 \sim 450^\circ\text{C}$, 掺入 N 得到了 p-ZnO 薄膜^[19~21]. N_2O 是一种制备 p-ZnO 的理想的氧化性气氛 (氧化性: $\text{N}_2\text{O} > \text{NO}_2 > \text{O}_2$), 经 ECR 活化后, 会产生活性原子 (分子), 对 p-ZnO 的生成起到关键性的作用, 如活性 O^* 有利于 Zn 的充分氧化, 减少氧空位, 而活性 N^* 和 N_2^* 能够有效实施 N 的掺杂. 研究表明, p-ZnO 载流子浓度 $3 \sim 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 电阻率 $2 \sim 5 \Omega \text{cm}$, 霍尔迁移率 $0.1 \sim 0.4 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 基本可以满足一些器件的需要, 同 n-ZnO 一样, p-ZnO 在可见光区域也具有很高的透射率, $T > 80\%$, 如图 3 所示.

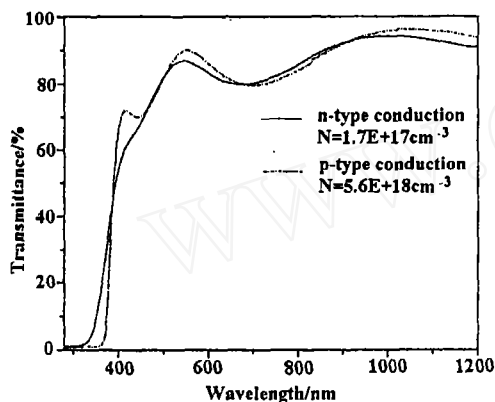


图 3 p-ZnO 与 n-ZnO 的光学透射谱峰^[19]
Fig. 3 Optical transmission spectra of p- and n-type ZnO films

3.2.1.3 施主-受主共掺杂技术

T.Yamamoto 对电子带结构的理论计算表明^[42], n 型掺杂 (Al、Ga、In) 可以降低 Madelung 能量, 而 p 型掺杂 (N) 却会使之升高, 活性施主 (如 Al、Ga、In) 与活性受主 (如 N) 实施共掺杂, 可以增加 N 的掺杂浓度, 亦可得到更浅的 N 受主能级. 据此理论, M.Joseph、H.Tabata 等人由 PLD 技术通过 Ga、N 共掺杂成功制备出性能较为优异的 p-ZnO 薄膜^[22~24], 实验用掺 Ga_2O_3 的 ZnO 为靶材, N_2O 为 N 源并经电子回旋共振活化, 以 Corning #7059 玻璃为衬底时, 电阻率为 $0.5 \Omega \text{cm}$, 受主浓度可达到 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 而以蓝宝石为衬底时, 则分别为 $6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 和 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$. 对样品的 XPS 测试表明, N_{1s} 和 Ga_{2p} 电子的结合能与 GaN 相接近, 且 Ga 和 N 的比值接近 1:2, 由此可以推测在共掺杂的 ZnO 薄膜中, Ga、N 形成了 N-Ga-N 的结构, 相互之间的排斥作用减弱, 因而使掺杂浓度得以大幅度提高. 由于在热力学上, O、Ga、N 共存时, Ga_2O_3 为稳定相, 次之才为 GaN, 因此低温下

才能得到 N-Ga-N 键, 然而低温 ($< 400^{\circ}\text{C}$) 下直接在衬底上沉积 ZnO 薄膜会产生很高的缺陷密度, 但高温 ($600\sim 700^{\circ}\text{C}$) 下则没有, 因而实验采用了两步生长的工艺: $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下先沉积一层 ZnO ($5\sim 10\text{nm}$) 作为模板层, 再低温 ($< 400^{\circ}\text{C}$) 生长一层 ZnO 薄膜 ($> 200\text{nm}$), 这样既保证了薄膜的结晶质量, 又能得到较为优异的 p-ZnO. 研究还表明, 若共掺杂气氛为 N_2 , 或 N_2O 不经 ECR 活化处理, 便不能有效实施 p 型掺杂, 而只会得到 n-ZnO 薄膜, 图 4 所示为用该方法制备的 p-ZnO 与 n-ZnO 的 $I-V$ 曲线.

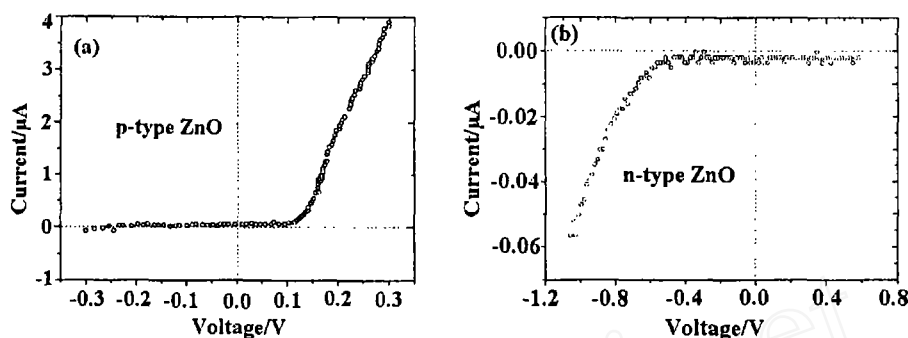


图 4 p-ZnO (a) 与 n-ZnO (b) 的 $I-V$ 曲线^[23]

Fig. 4 $I-V$ obtained (a) for a typical p-type ZnO film, obtained by codoping 5wt% of Ga in N_2O and (b) for n-type ZnO film, obtained by codoping 5wt% of Ga in N_2

3.2.2 As 掺杂元素

Y.R.Ryu 等人^[15,16] 同样用 PLD 方法在半绝缘的 (001)-GaAs 衬底上掺 As 也实现了 ZnO 的 P 型转变, O_2 分压为 $4.66\sim 5.32\text{Pa}$, 利用 ArF 脉冲激光 ($20\text{Hz}, 193\text{nm}, 80\text{mJ}$) 烧蚀, 当衬底温度在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时便可直接获得 p-ZnO 薄膜, 而当衬底温度在 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 范围内只能生成 n-ZnO 薄膜, 随后对样品在 500°C 下作退火处理均得到了 p-ZnO 薄膜, 受主掺杂浓度为 $10^{18}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$, 霍尔迁移率 $0.1\sim 50\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, As 的掺杂是通过衬底中的 As 热扩散到薄膜中实现的, As 在 ZnO 薄膜中起到受主的作用, 显然, 温度升高对掺杂有利. 图 5 为 n-ZnO 和 p-ZnO 的低温 (20K) PL 谱, 紧束缚激子带边发射峰分别位于 3.36 和 3.32eV , 由于 n 型 ZnO 激子能量为 60meV , 由此可以得到 p-ZnO 激子能量为 100meV , 相对于 GaN 和 ZnSe, 激子能量较小, 因而有可能实现重掺.

3.2.3 P 掺杂元素

T.Aoki 等人^[14] 以单晶 ZnO 为衬底, 利用真空蒸发在其上沉积一层 Zn_3P_2 膜 (35nm), 然后置于 KrF ($248\text{nm}, 20\text{ns}, 150\text{mJ}/\text{cm}^2$) 激光下进行紫外照射, Zn_3P_2 分解为 Zn 和 P 原子, 并扩散进入 ZnO 晶体, P 取代 O, 得到 p-ZnO, N_2/O_2 分压为 $4\times 10^5\text{Pa}$, 以防止原子的反蒸发. T.Aoki 还利用 ZnO 同质结做出 LED, 在 110K 的温度下观察到白-紫电子荧光辐射, 包括

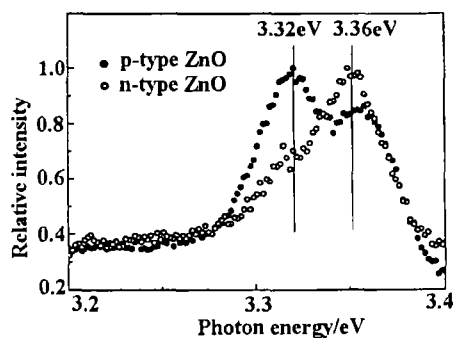


图 5 N 型和 P 型 ZnO 薄膜低温 (20K) 荧光光谱^[15]

Fig. 5 Spectra for n-type and p-type ZnO films are normalized and plotted for comparison (Laser intensity: $128\text{ kW}/\text{cm}^2$)

370~380nm 附近的带边辐射峰和 400~450nm 附近由缺陷引起的展宽峰。

4 p-ZnO 薄膜的应用

p-ZnO 的实现, 为 ZnO 薄膜在 LEDs、LDs 等光电领域的应用奠定了基础。Y.R.Ryu 等人利用 ZnO 同质结做出 LED: Au/n-ZnO:Al/p-ZnO:As/p-GaAs:Zn/In, 如图 6 所示, 图 6(a) 为其结构示意图, 图 6(b) 为 ZnO p-n 结的 $I-V$ 曲线, 其阈值电压为 0.1~1.0V, 远低于其它宽禁带半导体, 因而可以大幅度提高 ZnO 基器件的寿命^[16]。T.Aoki^[14]、X.L.Guo^[23] 等人分别利用掺 P、N 的 p-ZnO 也制作出 LEDs, 发光强度随注入电流的增加而增强, 但因器件中缺陷的影响, 谱峰有很大程度的展宽。

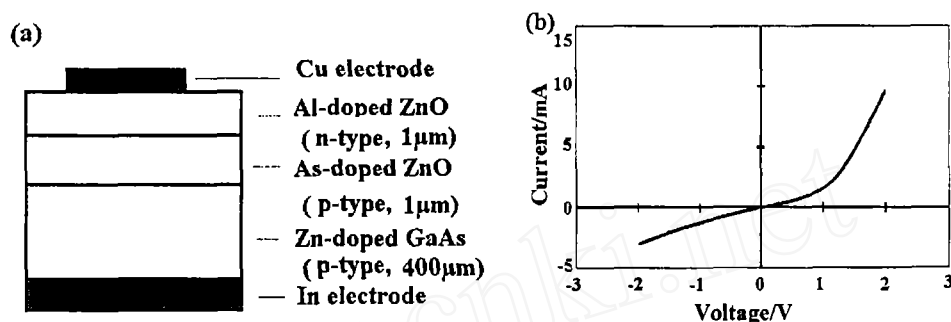


图 6 (a) LED 的结构示意图 (Au/n-ZnO:Al/p-ZnO:As/p-GaAs:Zn/In); (b) p-ZnO:As/n-ZnO:Al 的 $I-V$ 曲线^[16]

Fig.6 (a) Schematic diagram of the LED structure (Au/n-ZnO:Al/p-ZnO:As/p-GaAs:Zn/In); (b) Current as a function of voltage for ZnO p-n junction

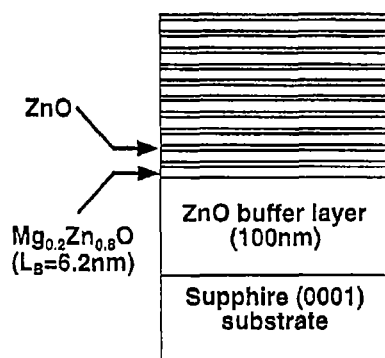


图 7 ZnO/Mg_{0.20}Zn_{0.80}O 超晶格^[45]

Fig. 7 Schematic diagram of ZnO/Mg_{0.20}Zn_{0.80}O superlattices

ZnO 具有很大的激子束缚能 (60meV), 是 GaN(28meV) 的两倍, $3\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 下激子增益为 300cm^{-1} , 高于同条件下 GaN 的激子增益 (约 100cm^{-1})^[43], 而且, ZnO 以激子复合代替电子-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 550°C)^[44], 在 LDs 领域显示出很大的开发应用潜力。A.Ohtomo 等人^[45] 在蓝宝石 (0001) 衬底上制作出 ZnO/Mg_{0.20}Zn_{0.80}O 超晶格, 周期为 8~12nm, 如图 7 所示, 在 4.2K 的低温下观察到 3.7eV 的紫外激光发射。然而, 目前虽已实现了 ZnO 的 p 型掺杂, 但因薄膜缺陷与杂质较多, 器件制备工艺还不成熟, 因而尚没有 ZnO 基 LDs 的报道。

5 结论

ZnO 薄膜的许多制作工艺与集成电路工艺相容, 可与硅等多种半导体器件实现集成化, 而 ZnO 同质结是实现 ZnO 基 LEDs、LDs 等光电器件的关键技术, p 型掺杂的实现, 必

将进一步拓宽 ZnO 薄膜的应用领域. 然而, 目前虽已实现了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂, 但实验重复性不太理想, 薄膜性能尚不能与 n-ZnO 相比, p-ZnO 的生长技术和工艺措施需要进一步完善, 诸多性能也需要更加深入的研究, ZnO 基光电器件的应用还有很长一段路, 因而 ZnO 薄膜的 p 型掺杂依然是其研究中的主要课题. 本实验室也一直进行这方面的研究, 已经取得了很大进展, 利用磁控溅射和特殊的化学反应辅助掺杂方法均得到了 p-ZnO 薄膜, 目前正在进行进一步的深入研究.

参考文献

- [1] Kobayashi A, Sankey O F, Dow J D. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**(2): 946-956.
- [2] Kasuga M, Ogawa S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, **22**(5): 794-798.
- [3] Jin B J, Bae S H, Lee S Y, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, **71**(1-3): 301-305.
- [4] Van de Pol F C M. *Ceram. Bull.*, 1990, **69**(8): 1959-1963.
- [5] Kanai Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**(8): 1426-1430.
- [6] Kanai Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(9A): 2021-2022.
- [7] Kanai Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(4): 703-707.
- [8] Nicoll F H. *Appl. Phys. Lett.*, 1966, **9**(1): 13-15.
- [9] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17): 2230-2232.
- [10] Zu P, Tang Z K, Kawasaki M, et al. *Solid State Communications*, 1997, **103**(8): 459-463.
- [11] Minemoto T, Negami T, Nishiwaki S, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **372**(1-2): 173-176.
- [12] Santana G, Morales-Acevedo A, Vigil O, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **373**(1-2): 235-238.
- [13] Service R F. *Science*, 1997, **276**(9): 895.
- [14] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(22): 3257-3258.
- [15] Ryu Y R, Zhu S, Look D C, et al. *J. Cryst. Growth*, 2000, **216**(1-4): 330-334.
- [16] Ryu Y R, Kim W J, White H W, et al. *J. Cryst. Growth*, 2000, **219**(4): 419-422.
- [17] Minegishi K, Koizumi Y, Kikuchi Y, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(11A): L1453-L1455.
- [18] Kim H, Gilmore C M, Horwitz J S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(3): 259-261.
- [19] Guo X L, Tabata H, Kawai T. *J. Cryst. Growth*, 2001, **223**(1-2): 135-139.
- [20] Guo X L, Tabata H, Kawai T. *Optical Materials*, 2002, **19**(1): 229-233.
- [21] Guo X L, Choi J H, Tabata H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(3A): L177-L180.
- [22] Joseph M, Tabata H, Kawai T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(11A): L1205-L1207.
- [23] Joseph M, Tabata H, Saeki H, et al. *Physica B*, 2001, **302-303**: 140-148.
- [24] Tabata H, Saeki M, Guo S L, et al. *Physica B*, 2001, **308-310**: 993-998.
- [25] King S L, King S L, Gardeniers J G E. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **96-98**: 811-814.
- [26] Srikant V, Clarke D R. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(10): 5447-5451.
- [27] Lokhande B J, Patil P S, Uplane M D. *Physica B*, 2001, **302-303**: 59-63.
- [28] Park K C, Ma Y, Kim K H, et al. *Thin Solid Films*, 1997, **305**(1-2): 201-209.
- [29] 施昌勇, 沈克明. 稀有金属, 2000, **24**(2): 154-156.
- [30] Ramakrishna K T, Gopalaswamy H, Reddy P J. *J. Cryst. Growth*, 2000, **210**(4): 516-520.
- [31] Ataev B M, Bagamadova A M, Mamedov V V, et al. *J. Cryst. Growth*, 1999, **198-199**(2): 1222-1225.
- [32] Nunes P, Fortunato E, Martins R. *Thin Solid Films*, 2001, **383**(1-2): 277-280.
- [33] Minami T, Yamamoto T, Miyata T. *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1-2): 63-68.

- [34] Minami T, Sato H, Nanto H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1986, **25**(9): L776-L779.
- [35] Olvera M de la L, Maldonado A, Asomoza R, *et al.* *Thin Solid Films*, 2001, **394**(1-2): 242-249.
- [36] Fujihara S, Sasaki C, Kimura T. *J. Europ. Ceramic Society*, 2001, **21**(10-11): 2109-2112.
- [37] Hauksson I S, Simpson J, Wang S Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(18): 2208-2210.
- [38] Haase M A, Sankey O F, Dow J D. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(10): 1272-1275.
- [39] Futsuhara M, Yoshioka K, Takai O. *Thin Solid Films*, 1998, **317**(1-2): 322-325.
- [40] Sato Y, Sato S. *Thin Solid Films*, 1996, **281-282**: 445-448.
- [41] Kamata A, Mitsuhashi H, Fujita H. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24): 3353-3354.
- [42] Yamamoto T, Yoshida H K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(2B): L166-L169.
- [43] Tang Z K, Wong G K L, YU P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25): 3270-3272.
- [44] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17): 2230-2232.
- [45] Ohtomo A, Kawasaki M, Sakurai Y, *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 1998, **56**: 263-266.
- [46] LU Jian-Guo, YE Zhi-Zhen, WANG Lei, *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19** (10): 1494-1497.

Recent Advances in Research on p-Type ZnO

YE Zhi-Zhen, ZHANG Yin-Zhu, XU Wei-Zhong, LU Jian-Guo

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

Abstract: ZnO is a novel material for II-VI semiconductor. Researches indicate that n-type ZnO films can be well prepared, this is due to the high self-compensating process on doping derived from the intrinsic donor defects such as oxygen vacancy (V_O) and zinc interstitial (Zn_i) atoms, so n-typed ZnO films are formed naturally and p-type ZnO films are difficult to be prepared. How to realize p-type ZnO films through doping is the key step for application in the fields of ZnO-based optoelectrical devices, in which great progresses have been made now. This paper summarized the recent advances in research on p-type ZnO.

Key words zinc oxide thin film; p-type ZnO; property