N掺杂ZnO的缺陷识别与物性调控

汤琨¹, 姚峥嵘^{1,2}, 许钟华^{1,3}, 杜倩倩^{1,4}, 朱顺明¹, 叶建东¹, 顾书林^{1*}

1. 南京大学电子科学与工程学院, 南京 210046;

2. 中国药科大学理学院, 南京 211198;

3. 广西民族师范学院物理与电子工程学院, 崇左 532200;

4. 聊城大学物理科学与信息工程学院, 聊城 252000

* 联系人, E-mail: slgu@nju.edu.cn

2019-12-25 收稿, 2020-02-12 修回, 2020-03-06 接受, 2020-03-12 网络版发表

国家自然科学基金(61974059, 61674077, 61504057, 61574075)和江苏省自然科学基金(BK20150585)资助

摘要 ZnO由于其室温下激子稳定存在, 因此是一种具备高效发光性能的宽禁带半导体材料. 然而, 由于ZnO材料本征缺陷种类繁多、性质复杂, 且缺乏合适的p型掺杂剂, 其出色的光电性能一直未得到应用. 近年来, 越来越多的研究工作指出, ZnO的材料性质极大程度依赖于其中杂质缺陷的组成, 因此对ZnO中缺陷的种类识别和调控手段的研究成为ZnO材料走向应用前待解决的重要问题. 本文结合近年来的研究进展, 介绍了ZnO中各类本征缺陷的性质和调控手段, 指出了N掺杂ZnO体系中受主的主要来源, 获得了抑制补偿施主和诱导浅受主的一系列有效方法. 在此基础上, 提出了等价元素-受主共掺技术, 实现了ZnO纳米材料的p型掺杂及同质结LED, 并进一步拓展了ZnO纳米材料应用于存储器和宽频光探测器.

关键词 氧化锌, 氮掺杂, 本征缺陷, p型掺杂, 光探测器

氧化锌(ZnO)作为一种宽禁带半导体材料, 因其激子在室温下可稳定存在, 可潜在应用于紫外波段的高效光发射和探测器件^[1]. 然而多年来, ZnO优异光电性能一直未得到充分展示, 是因为众所周知的国际难题——p型掺杂始终未能完美解决^[2]. 在ZnO诸多的p型掺杂策略中, N掺杂依旧是给出最多可信p型结果的掺杂剂^[3-6]. 然而, 基于混合泛函第一性原理的计算结果表明, N掺杂ZnO材料中的受主可能并不是简单的N取代O位^[7,8], 因此N掺杂ZnO中的浅受主类型亟待指认, 受主的物性有待进一步揭示.

此外, ZnO的p型掺杂困难也来自该材料体系中本征施主缺陷的补偿. 例如, 间隙锌或氧空位或其相关复合体在ZnO晶格内极易形成, 使得非掺ZnO材料天然呈现出一定的背景电子浓度^[9]. 由于一般的p型掺杂剂固

溶度有限且激活能较高, 因此已十分有限的自由空穴浓度极易被材料中的施主补偿. 因此, 如何控制补偿施主的形成对于实现ZnO的高效p型掺杂也是十分关键的.

1 N掺杂ZnO材料中的间隙锌的形成、性质和调控

众所周知, ZnO半导体材料天然呈现n型导电. 而对于背景电子的来源, 则始终未能形成共识. 目前, 研究人员认为ZnO的n型导电可能来自: (1) 本征缺陷, 如氧空位或间隙锌^[10]; (2) 来自材料制备过程中的杂质引入, 如H或Al等^[11,12]. 因此, 间隙锌或与间隙锌有关的复合体, 例如间隙锌小团簇, 可能是背景电子浓度的重要来源. 参考第一性原理的计算结果^[13], 间隙锌在受主掺杂

引用格式: 汤琨, 姚峥嵘, 许钟华, 等. N掺杂ZnO的缺陷识别与物性调控. 科学通报, 2020, 65: 2708–2720

Tang K, Yao Z R, Xu Z H, et al. Identification and control of defects in nitrogen-doped ZnO (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2708–2720, doi: 10.1360/TB-2019-0867

ZnO中具有极小的形成能;更重要的是,间隙锌的施主能级很浅,因此离化效率很高.相比于氧空位,间隙锌能级更浅、形成能相当,理应对背景电子浓度具有更大的贡献.因此,如何调控间隙锌,成为能否降低p型掺杂材料补偿度的关键.

为了识别材料中的本征缺陷,就需要建立起一系列的表征手段.结合近年的研究结果,拉曼光谱中位于 276 cm^{-1} 的特征振动模式和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectra, XPS)中 $\text{Zn L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ 的俄歇线位置的肩峰强度被认为与材料中间隙锌的数量有直接关联^[14].关于Raman光谱 276 cm^{-1} 的特征振动模式的来源,一直充满了争议^[15].经过一系列细致的分析,我们及一些科研团队认为这一模式来自间隙锌团簇中 $\text{Zn}_i\text{-Zn}_i$ 键的振动^[16].因此,可以通过对材料进行Raman光谱测试以及XPS能谱测试来标定间隙锌杂质的相对含量.

为了研究间隙锌的性质进而调控间隙锌的浓度,首先对一批高质量的 NH_3 掺杂的ZnO薄膜样品进行了热处理的研究^[17].原位生长样品在 $600\sim 900^\circ\text{C}$, N_2 和 N_2O 气氛下做5 min快速热处理的Raman光谱图如图S1(a)所示.图S1(c)显示了与 276 cm^{-1} 振动模式相伴而生的 510 、 518 和 644 cm^{-1} 这几个振动模式具有相似的变化规律,其强度都呈现出先增加后变小的趋势.由于这几个振动模式强度的大小直接关联薄膜中间隙锌团簇的数量,因此该结果说明间隙锌团簇的数量可以被热处理温度调控.

间隙锌除了小团簇形态,还有其他形式存在,例如 $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ 的复合体^[18,19].图S2展现了原位生长样品、较低温热处理样品(600°C)和较高温热处理样品(900°C)的XPS谱.从去卷积后的结果中可以看出, N_O 的数量随退火温度升高而下降(N-Zn 峰强逐渐减弱).与此同时,位于结合能 496 eV 附近的孤立间隙锌相关的XPS特征峰,也随着退火温度升高而下降.考虑到孤立间隙锌缺陷本身极其易于迁移,且 $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ 的复合体具有很低的形成能,因此非团簇形态的间隙锌的稳定存在形式主要为 $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ 的复合体.

样品的电学测量结果表明,原位生长样品为高阻偏n型导电,热处理之后,都达到了 $4\times 10^{15}\sim 6\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 的净受主掺杂浓度.这一转变过程与间隙锌相关施主杂质随退火温度的变化有关.在原位生长的样品中,间隙锌的主要存在形式包括 $\text{Zn}_i\text{-Zn}_i$ 的小团簇和 $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ 的复合体;在较低的退火温度下,由于 $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ 的复合体的热解离,有一部分 N_O 受主逸出薄膜,留下的孤立间隙锌

部分形成 $\text{Zn}_i\text{-Zn}_i$ 的小团簇.这与在Raman中观测到 276 cm^{-1} 振动模式强度的提升和XPS里观察到 N_O 组态的下降一致.在这样的情况下,补偿施主的浓度下降,解释了样品从n型向p型的转变.在较高的退火温度下, $\text{Zn}_i\text{-Zn}_i$ 的小团簇已经无法稳定存在,使得这些团簇解离成孤立的间隙锌,并进一步逸出薄膜,从而进一步降低补偿施主浓度,使得净的受主掺杂浓度达到最高值 $6\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$.

该研究揭示了N掺杂ZnO薄膜材料中间隙锌的主要形式和热稳定性,证明了通过生长后热处理这一手段,可以有效调控间隙锌补偿施主的形态和浓度.早期的研究指出N掺杂ZnO薄膜材料需要经过后续热处理以“激活”受主的事实.一直以来,研究人员都认为这一激活机制主要是薄膜中H元素的脱附,使得 $\text{N}_\text{O}\text{-H}$ 复合体形成受主 N_O ^[20];进一步研究表明这一“激活”机制与间隙锌的形态改变和高温逃逸有关.机理表述如图1所示.

间隙锌施主缺陷不仅存在于薄膜中,在ZnO的微纳米柱中也观察到间隙锌相关施主缺陷的存在,实验发现,利用C还原ZnO粉末的经典化学气相输运(chemical vapor transport, CVT)生长方法制备的ZnO微纳米柱中,氧源 N_2O 的流量大小也可用来调控间隙锌的数量^[21].图S3展示了不同 N_2O 流量条件下制备的ZnO微纳米柱的Raman光谱,图S4展示了XPS $\text{O } 2\text{p}$ 线和 $\text{Zn L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ 的俄歇线.从峰强度的变化上可以看出 N_2O 流量对本征缺陷间隙锌和氧空位的调制作用.考虑到 N_2O 既作为O源又作为N源,在流量较小时,当增加 N_2O 流量,气体流

图1 (网络版彩色)N掺杂ZnO中间隙锌相关缺陷的热演化示意图
Figure 1 (Color online) Thermal evolution of zinc-interstitial related defects in N-doped ZnO

速增加, 因此O原子的有效反应时间变少, 因此间隙锌相关施主浓度增加. 而在大流量时, 更多的O原子参与到反应中, 抵消了流速增加的作用, 使得间隙锌有更多时间与原子O反应, 从而降低了间隙锌相关施主浓度.

除了间隙锌, 氧空位这类施主缺陷也可以被 N_2O 的电子流量所调控. 图2展示了两片变化 N_2O 流量样品的电子顺磁共振谱(EPR)的结果, 利用氧空位和锌空位的特征 g 值位置^[22], 可以验证 N_2O 流量对氧空位的调制作用, 在大的 N_2O 流量下制备的样品明显具有更低的氧空位相关的峰强, 与XPS里O 2p线得到的结论是一致的. 关于锌空位的调控将在第2节中论述.

2 N掺杂ZnO中的受主形态、性质和调控

N掺杂ZnO是p型掺杂ZnO中研究最广也最深入的一类, 这是因为一直以来, 研究人员都将N视为最可能突破ZnO的p型掺杂瓶颈的元素. 然而, 随着研究的深入, 一方面, 理论计算表明 N_O 这种替位受主不易形成且能级很深^[7,8]; 另一方面, 不断地有N掺杂ZnO材料p型方面的报道, 包括详实的器件验证等^[3-6]. 理论和实验的矛盾预示着对N掺杂ZnO中的受主形态并没有真正认清. 受主形态不清晰, 受主的性质和调控便无从谈起. 因此对N掺杂ZnO中受主形态的研究至关重要.

2.1 本征缺陷锌空位相关受主的性质和调控

锌空位作为ZnO材料中一种典型的点缺陷, 在ZnO中呈现受主行为. 一般认为, 孤立的锌空位是一个深受主, 而氧化锌中的浅受主可能与锌空位的团簇化^[23]或锌空位和其他掺杂元素的复合体关联^[24].

第1节最后谈到了 N_2O 对N掺杂ZnO微纳米柱中锌空位的调控, 如图2所示, 在EPR谱中, $g \sim 2.002$ 附近的峰为与 V_{Zn} 相关的峰, 从图中可以看出, 随着 N_2O 流量的增加该峰出现, 证明 V_{Zn} 的含量增加. V_{Zn} 的另一个特征表征方法就是低温和变温的光致发光(PL)谱. 图3是相应的改变 N_2O 流量ZnO微纳米柱样品的低温PL谱. 在2.2~2.8 eV的宽绿带具有精细结构, 该特征被认为是与浅施主到深受主锌空位之间的辐射跃迁有关, 精细结构的产生是由多级声子耦合造成的^[25]. 图3(b)放大了3.34 eV以上的带边发光谱, 可以看出, 对应不同类束缚激子的辐射复合在9 K低温下被分开, 其中3.359 eV的峰为束缚在受主上的激子(A^0X), 而3.364和3.369 eV的峰则分别为束缚在施主上的激子和表面激子(D^0X , SX). 从图中的趋势可以看出, 随着 N_2O 流量增加, A^0X /

图2 (网络版彩色) N_2O 流量分别为1和4 sccm (standard cubic centimeter per minute, mL/min) 生长的ZnO微纳米柱样品的EPR谱. 插图为ZnO微纳米柱及EPR测试条件示意图

Figure 2 (Color online) EPR spectra of the ZnO micro-/nano-rods grown by N_2O flow of 1 and 4 sccm (standard cubic centimeter per minute, mL/min). The inset shows the ZnO micro-/nano-rods array and the configuration of the EPR test

图3 (网络版彩色) 改变 N_2O 流量(1~4 sccm)的N掺杂ZnO微纳米柱的低温PL光谱(a)和带边部分局部放大图(b)

Figure 3 (Color online) Low-temperature photoluminescence spectra for N-doped ZnO micro-/nano-rods grown by varying N_2O flow of 1~4 sccm (a) and the zooming-in of the near band edge range (b)

D^0X 的峰强比例增加,与前文所述浅施主的抑制和浅受主的增加的趋势是一致的。考虑到 N_0 是一个深受主以及绿带发光和带边发光的变化趋势,绿带发光随 N_2O 流量增加而减弱且 A^0X 变强,很有可能预示着大量锌空位由孤立向团聚的变化过程。因此,样品中的浅受主可能是锌空位的小团簇或者锌空位和 N_0 的复合体,因为后者也被认为是具有低形成能的浅受主。

2.2 锌位氮受主的形成、性质和调控

除了与本征缺陷锌空位相关的浅受主,占据在Zn位上的N复合体也被认为是浅受主的潜在候选之一^[26]。理论计算结果表明,虽然单纯的 N_{Zn} 反位缺陷显示出施主性, $(NH_4)_{Zn}$ 和 $(N_2)_{Zn}$ 这两种Zn位的复合体却表现出具有低激活能和形成能的受主^[27]。从化学势的角度来说,要诱导出Zn位的N复合体,富氧氛围是必不可少的。因此,研究人员首先研究了富氧氛围中锌位氮受主的形成与调控^[28]。实验采用了比常规VI/II更高的生长条件,试图诱导出更多的锌空位用于被掺杂元素占据。样品A~D的变化顺序是增加生长气氛中氧气的分压(从100 sccm增加到250 sccm),掺杂气体固定一定流量的 N_2O 。图S5给出了4片样品的EPR谱图,可以看出只有与锌空位相关的峰存在,而与氧空位相关的峰完全无法检测到,这也说明了该生长参数可以诱导出大量的锌空位。图S6给出了4片样品的O 1s和N 1s XPS谱,样品A(对应于生长过程中 O_2 流量100 sccm)中存在 N_2 复合体存在的证据。结合载流子浓度的变化,随着O分压增加,载流子浓度增加,因此 N_2 复合体相关峰的消失预示着受主的解离。样品A中位于402.4 eV的峰被归为Zn位的 N_2 复合体。根据第一性原理的理论计算结果, $(N_2)_{Zn}$ 复合体在富氧条件下的形成能可以低于锌空位,并且考虑到实验采用 N_2O 作为氧源,由于总有一部分 N_2O 的离化不充分,因此 N_2O 中的 N_2 很有可能作为整体被掺入样品。在富氧气氛下, N_2 占据Zn位是完全可能的。

从电学表征来看,氧分压的进一步增加并没有带来电子浓度的下降,如图S7所示。当O分压达到250 sccm时,电子浓度降低,预示着受主的形成。在如此高的氧分压下,有可能形成间隙氧(O_i)或反位氧(O_{Zn}),这两种缺陷都表现为深受主,从而补偿掉一部分的背景施主。间隙氧和反位氧的形成也在低温PL谱中得到验证。图S8给出了13 K下测得的样品PL谱,图中的P3被指认为与深受主间隙氧有关的激子发光峰。这一指认是由不同氧分压条件下热处理样品A得到的PL谱分析

得出的。随着O分压增加,位于3.327 eV的峰的强度不断增加。此外,在图S8中,P3的变化趋势与设想的间隙氧或反位氧的浓度变化趋势也是一致的,加强了指认的合理性。

从上述工作可以看出,实际上形成锌位氮受主的氧压窗口是非常窄的,那么在这样的氧分压窗口中改变N的掺入量是否可以形成对锌位氮受主的调控呢?为此,我们进行了进一步的研究。

在上述工作已经获得的优化氧分压窗口中(O_2 流量100 sccm),尝试通过改变 N_2O 的流量来调控薄膜样品中N杂质的掺入量,获得了5片样品^[29]。样品的电学测量结果显示,在较宽的 N_2O 流量范围内(5~100 sccm),表现出 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 量级的净受主掺杂浓度。图4(a)是5片样品的净载流子浓度结果,可以看出净空穴浓度随着 N_2O 的变化而被调制,呈现出先增加后减小的趋势。

对样品的Raman测试首先证明了样品中间隙锌相关补偿施主的浓度在检测极限以下,说明样品中补偿施主不应该主要来自间隙锌,这与实验采用富氧的生长环境是密切相关的。此外,在2327~2238 cm^{-1} 高波数谱线中,观测到与 NH_x 和 N_2 相关的振动模式,如图4(c)所示。在2035 cm^{-1} ,所有样品都存在小的突起,这些突起来自NH的振动模式,可能和 NH_x 的存在有关。此外,在2280和2290 cm^{-1} 处,样品C中观察到很明显的峰,根据文献^[30],该峰归于 N_2 相关的振动模式。

XPS分析结果的确发现了样品C中与 N_2 相关的N组态,考虑到样品C具有最高的净空穴浓度,因此有理由认为样品C中的 N_2 为受主,占据Zn位。图S9表明,N的最主要组态依然是N-H复合体,由于N-H在XPS的峰很宽,因此样品中的NH是 NH 、 NH_2 、 NH_3 、 NH_4 的组合。考虑到富氧的生长条件,样品中的NH复合体极有可能占据Zn位。就电学活性而言,占据Zn位的 NH 、 NH_2 是施主, NH_3 是中性,而 NH_4 为受主,因此可以贡献空穴,而 NH 、 NH_2 则贡献补偿电子。

Zn位的N复合体的形成可能有如下几点原因:(1)由于采用 N_2O 作为氮源, N_2 之间具有天然的键合,易于以整体形式掺入薄膜。(2)根据文献^[26]中关于 $(N_2)_{Zn}$ 形成的解释,首先需要 N_0 迁移至Zn位形成 N_{Zn} , N_{Zn} 再进一步捕捉游离的N而形成 $(N_2)_{Zn}$ 。本实验设计的富氧条件,使得 N_{Zn} 的形成比 N_0 更容易,因此可以跳过 N_0 迁移至Zn位形成 N_{Zn} 的过程,从而增加形成 $(N_2)_{Zn}$ 的可能。(3)锌位氮复合体与周围的氧存在弱键合,该键合的存在

图4 (网络版彩色)固定氧气流量, 改变 N_2O 流量系列样品表征. (a) 氧气流量为100 sccm, 不同 N_2O 流量(6~100 sccm)下生长的样品净掺杂浓度. 插图为 N_2O 流量为25 sccm的样品的 C - V 特性曲线; (b, c) 氧气流量为100 sccm, 不同 N_2O 流量(6~100 sccm)下生长的样品的Raman光谱

Figure 4 (Color online) Characterizations of the samples grown with fixed O_2 flow but various N_2O flux. (a) The net doping concentration of the samples grown at fixed O_2 flow of 100 sccm while various N_2O flow from 6 to 100 sccm. The inset shows the C - V characteristic of the sample grown by N_2O flow of 25 sccm. (b, c) The Raman spectra of the samples grown at fixed O_2 flow of 100 sccm while various N_2O flow from 6 to 100 sccm

可以进一步减小锌位氮和锌空位之间的排斥作用, 从而促进氮复合体进入锌空位形成替位杂质.

图4中还可以看到 N_2O 流量对空穴浓度的调制, 这种调控的实质是对生长过程中有效VI/II比的调控, 随

着 N_2O 流量的增加, 生长气氛中活性O原子数量增加, 使得VI/II比增加. 进一步增加 N_2O 含量, 使最终 N_2O 气氛决定了生长环境中的VI/II比. 因此, 在增加 N_2O 流量的过程中, VI/II比呈现先增加后减小的趋势. 样品C在最高的VI/II比气氛中制备得到, 因此锌位氮的含量最高, 而 N_O 的含量最低, 如图S9中XPS结果所示. 在样品的低温PL谱中, 同样观察到浅受主束缚激子相关的发光峰, 证明了样品中浅受主的存在.

通过对以上研究的总结归纳, 我们建立了N掺杂ZnO中的主要施主和主要受主的光学跃迁指纹^[31]. 图5总结了光致发光线和相应的施主、受主形态之间的对应关系. 浅受主的主要形态包括 $(\text{N}_2)_\text{Zn}$ 、 $(\text{NH}_4)_\text{Zn}$ 和锌空位的团簇(V_Zn - V_Zn), 浅施主的主要形式为 Zn_i - N_O 复合体团簇. 主要的深受主为孤立的锌空位, 而主要的深施主为间隙锌的团簇. N掺杂ZnO中普遍观察到的施主受主对(DAP)发光峰对应于浅施主到浅受主之间的跃迁; 而有精细结构的绿带发光来自浅施主到深受主之间的跃迁及其声子耦合线.

3 Te-N共掺和S-N共掺ZnO的掺杂机理研究

在早期工作中, 我们提出并发展了等价态元素-受主的共掺技术, 当时指出了Te的共掺对于N-ZnO的p型掺杂具有诸多好处^[32]. 最近, 我们又将Te-N共掺的理念应用于ZnO的微纳米柱中, 期望在微纳米柱中实现ZnO的p型掺杂. 此外, 通过研究第2节所述的富氧条件下的Te-N共掺机理, 发现了化学势的变化完全改变了ZnO

图5 (网络版彩色)N掺杂ZnO中主要施主和受主缺陷的光学指纹
Figure 5 (Color online) Optical fingerprint of the main donors and acceptors in N-doped ZnO

中Te-N共掺的机理. 本节将首先讨论这两方面的结果.

3.1 ZnO微纳米柱中的Te-N共掺机理

与第1节所述N掺杂ZnO微纳米柱的生长方法类似, TeO_2 粉末被引入到碳粉和氧化锌粉末的混合粉末中来实现Te在ZnO微纳米柱中的掺杂^[33]. 掺杂后的样品形貌并没有太大的改变, 如图S10所示, Te的掺入被EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)和XPS的能谱分析确认. 图S10还显示了Te-N共掺ZnO微纳米柱样品的Te 3d XPS细扫谱图, 可以看到处于阴离子位的Te的信号, 也表明掺入的Te替代了O位.

图S10同时展示了非故意掺杂和Te掺杂ZnO微纳米柱的Raman光谱. 很明显, 与间隙锌相关的振动模式在Te掺杂的ZnO微纳米柱中得到了抑制. 对高分辨透射电子显微镜的分析说明了Te的掺入可以造成小幅度的晶格拉伸, 而N的掺入会造成ZnO晶格压缩, 因此Te-N共掺有利于平衡N单掺时的晶格畸变^[34]. 低温光致发光谱显示了Te掺杂ZnO微纳米柱比非掺样品具有更高的发光强度, 这也与Te-N共掺样品晶格质量更好、非辐射复合被大幅削弱有关. XRD结果也证实了Te-N共掺ZnO微纳米柱的晶体质量更好. 实际上, Te元素在生长前端可以有效降低表面能, 提升原子迁移自由程, 充当表面活性剂的角色^[35,36]. 因此, 与N单掺或非掺ZnO薄膜相比, Te-N共掺的ZnO薄膜具备更大的晶粒尺寸和更平整的表面. 更高的晶体质量显然有利于补偿施主(如间隙锌)相关缺陷的抑制. 另外, 在生长过程中, TeO_2 的引入提升了生长气氛中的VI/II比; 高的VI/II比有利于提升间隙锌相关补偿施主的形成能, 从而抑制其形成. Te共掺对间隙锌相关施主的抑制是非常有利于微纳米柱的p型掺杂的.

接下来, 进一步通过改变 TeO_2 的掺入量, ZnO微纳米柱的性质得到了调控^[37]. 样品A~C分别是增加 TeO_2 /ZnO粉末的质量比所制备的Te-N共掺ZnO微纳米柱. 图S11是样品的XPS谱图. 从图S11(a)中看出, 样品中Te的固态含量与源中的设计比例呈现一致的变化. 图S11(b)说明Te掺入量大的样品, 氧空位的浓度更高, 可能与高温生长中氧位Te逸出薄膜的量更多有关. 从图S11(c)和(e)的Raman光谱中都可以看到, 随着Te的掺入量增加, 间隙锌相关施主杂质被逐渐抑制; 更有趣的是, 图S11(d)中对应于最高浓度的Te样品可以看到N的信号, 这也证明了Te对N的掺入具有促进作用.

图S12展示了系列样品的13 K-PL谱结果. 从图中

可以看出, 样品C中与施主相关的发光峰被完全抑制, 而只有与受主相关的束缚激子发射, 与其他表征实验的结果是一致的, 浅施主是与间隙锌相关的, 而浅受主可能与锌空位和N的复合体有关, 例如N-Zn-Te或者N-V_{Zn}-Te^[38,39]. 深能级的发光倾向于指认为与氧空位相关, 首先深能级发光并没有看到与非掺样品类似的精细结构, 第二绿带发光的强度和样品中氧空位的数量变化趋势是一致的. 样品C实现了最主要的补偿施主间隙锌相关缺陷的抑制, 并且引入了浅受主, 通过综合表征的结果可以预想, 样品应表现为受主占优的导电类型. 相似样品做成发光器件后获得了电注入紫外发光, 将在第4节讨论.

3.2 富氧条件下ZnO薄膜的Te-N共掺机理

对于ZnO薄膜的p型掺杂, 前期工作主要集中在缺氧条件下的Te-N共掺尝试. 从第1节提到的结果已经看到, 富氧气氛对于ZnO中最主要本征缺陷间隙锌相关的复合体的抑制效果十分明显, 而补偿施主又是阻碍受主掺杂效率进一步提升的最大瓶颈, 因此我们将Te-N共掺的研究推向富氧的生长条件下, 结果发现富氧条件下的Te-N共掺机制与缺氧条件下的完全不同^[40].

首先在缺氧条件下, Te的掺入设计是希望其占据O位, 然而由于Te和O之间的电负性和原子半径差距很大, 导致Te在ZnO晶格内的固溶度实际上并不高. 然而, 当对比Zn和Te的原子半径和电负性时, 我们发现它们更加接近; Te元素本身就具备正价态, 因此, 考虑到富氧条件下可以在ZnO中诱导出大量的锌空位, 那么有没有可能在富氧条件下的Te-N共掺可以将Te推入Zn的晶格位置? 以下结果给出了肯定的答案.

图6(a)首先给出了富氧条件下, 原位生长和热处理后的Te-N共掺ZnO薄膜的Raman光谱和XRD谱. 在退火前, Raman光谱在 160 cm^{-1} 附近有一个很强的振动模式, 对应于Te-O键的振动. 考虑到XRD并没有检测到碲化物的分相, 因此Te-O键的存在表明薄膜中Te占据了Zn位. 退火后, 该振动模式消失, 意味着Te的逸出. 更有趣的是, 图6(b)对比了富氧条件下Te-N共掺和N单掺薄膜的N 1s XPS能谱. 第1节已经多次展示了富氧条件下生长N掺ZnO的N倾向于占据Zn位, 在图6(b)中对应于400 eV结合能以上的峰位. 而对于富氧条件下加入Te的共掺元素, N则倾向于占据O位, 这来自Te和Zn之间的电负性互补匹配, 使得Te_{Zn}缺陷的形成能很小. 在这种条件下, Te_{Zn}-N_O复合体的形成是可以预期的. 缺氧

图6 (网络版彩色)富氧条件下Te-N共掺ZnO薄膜性质表征。(a) 富氧条件下Te-N共掺ZnO薄膜退火前后的Raman光谱, 插图为XRD结果; (b) N单掺和Te-N共掺ZnO薄膜样品的N 1s XPS谱对比; (c) 富氧和缺氧条件下生长的Te-N共掺ZnO薄膜样品的Te 3d XPS对比

Figure 6 (Color online) Characterizations of Te-N co-doped ZnO films grown under O-rich condition. (a) Raman spectra of the Te-N co-doped ZnO grown under O-rich condition before and after annealing, the inset is the XRD pattern. (b) N 1s XPS for the N mono-doped and Te-N co-doped ZnO samples. (c) Te 3d XPS of the Te-N co-doped ZnO grown under O-rich condition before and after annealing

和富氧条件下的Te的XPS谱线的显著区别(图6(c))也再次证明了两种生长条件下, Te占据着完全不同的晶格位置。

Te在退火后基本逸出薄膜, 那么是否留下了锌空位? 图S13的低温PL谱显示了退火后受主由深转浅的转变过程。图中 A_2X 和 A_1X 分别代表激子束缚于原位生长样品和退火后样品的受主上。插图也显示了绿带发光强度的显著提升, 预示着在退火后薄膜中的确产生了大量的锌空位。

有理论计算表明, $V_{Zn}-N_O$ 复合体也是一种可稳定存在的浅受主, 一种可能的实现途径是通过 $N_{Zn}-V_O$ 中N由Zn位迁移至O位^[41]。通过第一性原理计算, 得到了由 Te_{Zn} 转变为 V_{Zn} 的最小能量路径, 发现 Te_{Zn} 向 V_{Zn} 转变的能量势垒约0.8 eV, 小于 $N_{Zn}-V_O$ 向 $V_{Zn}-N_O$ 复合体的转变

势垒(~1.1 eV)。因此, 可以认为 $Te_{Zn}-N_O$ 转变为 $V_{Zn}-N_O$ 比 $N_{Zn}-V_O$ 向 $V_{Zn}-N_O$ 复合体的转变更加容易。考虑到 $V_{Zn}-N_O$ 的浅受主性质, 样品中的浅受主很有可能是 $V_{Zn}-N_O$ 的复合体形式。从样品的电学表征可以看到, 最终在较宽的N掺杂区间内, 获得了 10^{15} cm^{-3} 量级的空穴浓度。富氧条件下的Te-N共掺为获得氧化锌中的复合体浅受主 $V_{Zn}-N_O$ 提供了全新的方法, 这与缺氧条件下Te-N共掺获得p型薄膜的机理是完全不同的。

3.3 S-N共掺ZnO薄膜的性质研究

S和Te都是第VI主族的O族等价态元素。研究表明, ZnO与S形成合金会抬升ZnO的价带顶能量^[42]。这种抬升的效果可以使掺入的受主能级浅化, 掺入受主的离化效率更高。因此, 在ZnO-S合金中进行N的掺杂, 可预期获得更浅的受主能级。然而, ZnO和ZnS本来分属两种晶体结构, O和S元素本身存在电负性和原子半径的差异, 致使在平衡生长条件下, ZnO-S不容易形成全组分互溶的合金, 相关研究也证实了这一点^[43]。

就结构方面而言, 当S的原子分数在15%以下, ZnS-O保持纤锌矿的晶格结构, 已经达到了近平衡生长技术(如CVD)中最大的不分相比例; 为了达到这一比例, 较温和的O源(N_2O)被选作反应源。当S的原子分数高于15%时, 薄膜则呈现出ZnS和ZnO的混合相, 材料的晶体质量随着S组分的增加而显著下降, 但是始终没有出现硫酸盐相, 如图7(a)所示。在S的共掺过程中, 随着S组分的增加, 与间隙锌相关的振动模式被抑制。抑制机理与Te-N共掺ZnO薄膜中的机理相似, 如图7(b)中Raman光谱所示。

在光学性质方面, S的组分对ZnSO合金禁带宽度显示了调制效应, 与国际主流报道一致^[44-46]。在S的组分达到50%时, 获得了ZnSO最小的禁带宽度(2.6 eV); 其余组分下, ZnSO合金的禁带宽度可以被很好地用二次函数拟合, 呈现出“碗”型。在这样的条件下, 观察到明显的受主行为, 例如高电阻的产生和PL谱中观测到与受主相关的发射峰等。XPS中N组分随着S组分的增加而增加, 也证明了S对N的固溶度提升的促进作用。

4 基于纳米氧化锌的器件应用

4.1 基于ZnO微纳米柱的发光器件

前三节所述的ZnO微纳米柱无论是掺杂的还是非掺杂的都显示出极好的沿着C轴方向的垂直排列, 为制

图7 (网络版彩色)不同 H_2S 流量下制备的 ZnS 合金的XRD(a)和Raman谱(b)

Figure 7 (Color online) XRD pattern (a) and the corresponding Raman spectra (b) of the ZnS alloy grown at different H_2S flow

备如图8(a)所示的薄膜-纳米柱发光器件提供了完美的平台. 其中, ZnO 模板是一层较厚的生长在蓝宝石衬底上的 ZnO 膜, 具有本征的 n 型导电类型, 与垂直生长的纳米柱形成天然接触, 顶部和底部电极接触也容易做在薄膜的同一侧.

实际上, 生长出来的 N 掺杂 ZnO 微纳米柱中杂质缺陷的分布并不均匀^[47]. 图S14为单根纳米柱顶视图下观察的CL发光的强度. 图S14(b), (e)和(c), (f)分别表示带边和绿带的发光强度, 显然绿带发射和带边内与浅受主相关的 eA^0 发射主要集中在微米柱的表面; 而自由激子的发光在微米柱内并不强. 这就说明掺入的浅受主和深受主主要分布在微米柱的表面, 而微米柱内部则更倾向于本征, 杂质浓度很低. 基于此分析, 最终抽象出了如图S14(g)所示的 N 掺杂 ZnO 微纳米柱发光不均匀的核壳模型: 微纳米柱中的缺陷和掺杂主要分布于表面, 而体内的缺陷/掺杂浓度则小很多, 晶格更加完整. 这其实与薄膜中掺杂/缺陷主要存在于晶粒边界处的结论是类似的.

利用 N 掺杂 ZnO 微纳米柱, 制备了如图8(a)所示的

图8 (网络版彩色) ZnO 微纳米柱- ZnO 模板发光器件示意图(a)、 N 掺杂 ZnO 微纳米柱- ZnO 模板发光器件在低注入(b)和高注入(c)时的电致发光照片

Figure 8 (Color online) The schematic diagram of the light-emitting device made of ZnO micro-/nano-rods on ZnO template (a), the luminescent photo of the device under low injection (b), and high injection (c)

器件, 图8(b, c)显示了器件分别在较小和较大电流注入下的发光照片. 在较小的电流注入下, 微纳米柱发绿光, 主要来自表面低阻通道内深受主和浅施主之间的跃迁发光; 当加大电流后, 蓝紫色发光逐渐产生, 这是因为随着电流增加, 微米柱核区的 ZnO 的带边发射变强.

利用 Te-N 共掺杂 ZnO 微纳米柱, 也制备了相似的发光器件. 如图S15所示, 在120 mA的电流注入下, 获得了蓝紫色混合黄绿色的电致发光, EL光谱中可以明显看到蓝紫和黄绿两个发光带. 大的注入电流下才能发光由名义上的 p 型层的空穴浓度过低、电阻过高所致.

4.2 基于 ZnO 纳米线的忆阻器

除了 ZnO 微纳米柱的阵列用来做发光器件, 单根 ZnO 纳米线还可以被用来制作场效应晶体管(FET)^[48,49], 在化学传感和光探测方面具有潜在应用^[50]. 图9给出了 ZnO 单纳米线背栅FET的示意图和扫描电子显微镜(SEM)顶视图. 该器件的转移特性曲线展现出明显的回滞特性, 这种回滞特性受到电压扫描范围、扫描频率以及光照波长的调制. 这种回滞特性理解为由于纳米线丰富的表面悬挂键, 导致栅压或者光照可以调控纳米线表面态的密度, 从而调控纳米线的导电能力.

图9还显示了在光照条件下或分别加正负栅压下, 纳米线表面 O_2^- 离子的氧化还原反应示意图. 表面态数量的多少将决定能带在表面处的耗尽深度, 对正栅压脉冲和负栅压脉冲作用后, 纳米线的表面态被偏置于不同的状态, 因此导电能力是不同的, 从而产生了两个稳态, 可以用作存储“0”和“1”. 光照脉冲的作用和栅压

图9 (网络版彩色) ZnO基纳米忆阻器存储原理示意图。(a) ZnO单纳米线的FET示意图和SEM照片。(b)~(e) 氧化锌纳米线表面态氧化还原反应示意图:(b) 栅压为0时;(c) 光照后栅压为0时;(d) 给负偏置脉冲后恢复栅压为0时;(e) 给正偏置脉冲后恢复栅压为0时

Figure 9 (Color online) Schematic diagram of the mechanism of ZnO based nano-memristor. (a) Schematic diagram and SEM image of the FET made of single ZnO nanowire. (b)~(e) The schematic to the chemical reaction on the surface of the nanowire at the condition of (b) gate volt = 0; (c) gate volt = 0 after illumination; (d) negative gate volt applied; (e) positive gate volt applied

类似, 通过激发纳米线内部的电子空穴对, 与表面的 O_2^- 离子发生氧化还原反应, 达到将纳米线的表面态偏置于某一状态的目的。图S16给出了基于ZnO纳米线FET的忆阻模式应用, 器件的开关比高达 10^4 以上, 且开关电流稳定, 在单次脉冲写入/擦除后1000 s, 仍能保持ON/OFF比在 10^2 以上。

4.3 自组装红荧烯/ZnO纳米桥宽带光探测器研制

氧化锌1D纳米线用来制作光探测器件已经被广泛研究^[51,52]。然而一个明显的问题是, ZnO纳米线从生长到转移过程中, 由于转移的随机性很难实现大规模的集成^[53]。而单根纳米线的探测能力有限, 因此如何整合ZnO纳米线成为ZnO纳米光探测器能否实用的关键。为此, 研究者设计了一种一步化学气相沉积的方法, 在电极之间制备了并联的ZnO纳米桥, 如图10所示^[54]。该器

件具有极好的紫外光探测能力。

图S17对比了ZnO纳米桥和ZnO纳米桥/红荧烯异质结光探测器件的紫外光响应特性。异质结器件无论是ON/OFF比(图S17(a, b)) 还是响应速率(图S17(c))都比单独的ZnO纳米桥有所提升。图S17(d)的能带结构图给出了一定的解释。从图中可以看出, ZnO和红荧烯形成II型异质结, 当360 nm紫外光照射异质结样品时, 两种材料中都会形成光生电子空穴对, 该II型异质结使光生电子倾向于流入ZnO, 而光生空穴倾向于流入红荧烯。因此, 相比于ZnO纳米桥器件, 异质结器件中的ZnO光生沟道的电子浓度更大, 最终光响应更灵敏。图S17(d)的右侧还显示了异质结在光截断时的几种载流子复合过程, 除了同种材料内部的带间复合, 还包括了郎之万复合与库伦相互作用。很明显, 对比ZnO纳米桥器件关断过程中单一的复合过程, 异质结器件中多机制的复合将显著降低器件响应时间。

此外, 通过将红荧烯覆盖于ZnO紫外探测器形成II型异质结, 器件的光响应波段从紫外延伸至可见(360~520 nm), 这主要是由于红荧烯对可见光的有效吸收和II型异质结能带结构为光生载流子提供了高效传输通道。结果表明, ZnO纳米桥阵列器件的构筑和红荧烯/ZnO异质结的设计, 为高性能光探测器的集成和应用提供了简单有效的方法。

5 总结和展望

本文介绍了近期ZnO材料中补偿施主、本征受主及N掺杂受主的主要形态、性质及调控方法的研究工作。首先指出了间隙锌及其相关施主是N掺杂ZnO体系中重要的补偿施主来源, 通过一定的生长和后处理控制, 可以调控间隙锌相关施主的浓度。其次, N掺杂ZnO体系中浅受主极有可能来自反位N复合体和/或与本征锌空位相关的缺陷或复合体; 通过实验设计, 成功诱导出这些类型的浅受主, 并研究了它们的性质及调控方法。再次, S或Te对ZnO的合金化有利于降低受主离子化能、提升受主固溶度, 利用Te-N共掺实现了室温紫外同质结LED。最后, 在高效p型材料缺失的条件下, 利用ZnO纳米材料丰富的表面态以及与p型有机半导体红荧烯组成异质结, 实现了基于ZnO纳米线的忆阻器与宽频光探测器。

然而, 由于ZnO中本征与掺杂缺陷形式与性质复杂, ZnO的p型掺杂难题仍没有得到根本解决。寻求本征缺陷的抑制方法以及浅受主的实验实现仍然是远未

图 10 (网络版彩色) ZnO/红荧烯复合异质结宽带探测器的制备示意图. (a) 利用硬掩模制备的SiO₂/Si衬底上的Ti/Au图形; (b) 利用CVD方法生长ZnO纳米桥; (c) 在SiO₂/Si衬底上制备的ZnO纳米桥示意图; (d) 红荧烯分子式; (e) 利用热蒸发方法淀积p型红荧烯材料示意图; (f) 在SiO₂/Si衬底上制备的ZnO纳米桥/红荧烯异质结构示意图

Figure 10 (Color online) The schematic diagram of the ZnO/Rubrene hetero-junction broadband photodetector. (a) Diagram of the hard mask pre-patterned Ti/Au on the SiO₂/Si substrate; (b) details of the ZnO nanobridges grown using the CVD method; (c) schematic of ZnO nanowire bridges on the SiO₂/Si substrate; (d) the molecular structure of the rubrene; (e) the deposition process of the p-type rubrene using thermal evaporation; (f) the fabricated ZnO nanobridge/rubrene heterojunction device

完成的目标. 总体来说, 改变生长条件, 引入适当的生长后处理以及和等价元素合金化是研究人员主要采取的3种调控和抑制本征缺陷的手段. 然而, 由于本征缺陷多半在晶格中具备高稳定性, 因此, 它们依旧十分顽固地存在ZnO及其合金中.

就受主而言, 目前国际主流观点认为通过V族元素的掺杂获得p型表现导电可能来自复杂结构, 而非简单替位. 复杂结构可以是掺杂元素, 如N, P, Sb的复合体, 或者掺杂元素和本征缺陷, 如锌空位相关的复合体结构. IA族元素由于其原子半径过小, 极易在ZnO晶格内

形成间隙位施主. 因此, 如果要用IA元素实现有效p型掺杂, 间隙位掺杂元素必须得到有效抑制. 结合国际上一些研究工作和本课题组的实践, 传统受主掺杂元素在等价元素合金化的ZnO(如MgZnO, BeZnO, ZnSO, ZnTeO)能级较浅. 考虑到等价元素合金可以提高价带顶和导带底, 补偿作用也将减弱, 而受主离化更加容易. 无论采取怎样的掺杂策略, 近期科研人员的主要任务是研究具备真实浅能级的受主的实验引入、表征和调控. 我们相信, 在等价元素合金化的ZnO中进行p型掺杂可能是解决p掺杂难题的可行路径.

参考文献

- 1 Tang K, Gu S L, Ye J D, et al. Recent progress of the native defects and p-type doping of zinc oxide. *Chin Phys B*, 2017, 26: 047702
- 2 Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys*, 2005, 98: 041301
- 3 Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nat Mater*, 2005, 4: 42–46
- 4 Nakahara K, Akasaka S, Yuji H, et al. Nitrogen doped Mg_xZn_{1-x}O/ZnO single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 013501
- 5 Shan C X, Liu J S, Lu Y J, et al. p-Type doping of MgZnO films and their applications in optoelectronic devices. *Opt Lett*, 2015, 40: 3041–3044
- 6 Chu S, Wang G, Zhou W, et al. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 506–510
- 7 Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G. Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 252105

- 8 Tarun M C, Iqbal M Z, McCluskey M D. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO. *AIP Adv*, 2011, 1: 022105
- 9 McCluskey M D, Jokela S J. Defects in ZnO. *J Appl Phys*, 2009, 106: 071101
- 10 Borysiewicz M A. ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 2019, 9: 505
- 11 Chen Y J, Tong C, Yun J, et al. Current transport in Al-diffused ZnO/Si heterostructures. *J Electron Mater*, 2015, 44: 96–102
- 12 Kong F T, Tao H J, Gong H R. Interstitial hydrogen in ZnO and BeZnO. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38: 5974–5982
- 13 Kim Y S, Park C H. Rich variety of defects in ZnO via an attractive interaction between O vacancies and Zn interstitials: Origin of *n*-type doping. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 086403
- 14 Li W, Fang L, Qin G, et al. Tunable zinc interstitial related defects in ZnMgO and ZnCdO films. *J Appl Phys*, 2015, 117: 145301
- 15 Hanèche N, Lusson A, Sartelet C, et al. Optical characterization of nitrogen- and antimony-doped ZnO thin layers grown by MOVPE. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2010, 247: 1671–1674
- 16 Gluba M A, Nickel N H, Karpensky N. Interstitial zinc clusters in zinc oxide. *Phys Rev B*, 2013, 88: 245201
- 17 Tang K, Gu R, Zhu S, et al. Thermal evolution of zinc interstitial related donors in high-quality NH₃-doped ZnO films. *Opt Mater Express*, 2017, 7: 593–605
- 18 Oba F, Choi M, Togo A, et al. Point defects in ZnO: An approach from first principles. *Sci Technol Adv Mater*, 2011, 12: 034302
- 19 Look D C, Farlow G C, Reunchan P, et al. Evidence for native-defect donors in n-Type ZnO. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 225502
- 20 Liu W, Gu S L, Ye J D, et al. High temperature dehydrogenation for realization of nitrogen-doped p-type ZnO. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 3448–3452
- 21 Yao Z R, Tang K, Ye J D, et al. Identification and control of native defects in N-doped ZnO microrods. *Opt Mater Express*, 2016, 6: 2847–2856
- 22 Vlasenko L S, Watkins G D. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation *in situ* at 4.2 K. *Phys Rev B*, 2005, 72: 035203
- 23 Tuomisto F, Rauch C, Wagner M R, et al. Nitrogen and vacancy clusters in ZnO. *J Mater Res*, 2013, 28: 1977–1983
- 24 Huang Z, Ruan H B, Zhang H, et al. Conversion mechanism of conductivity and properties of nitrogen implanted ZnO single crystals induced by post-annealing. *J Mater Sci* 2019, 30: 4555–4561
- 25 Yu F C, Song T Y, Wang B L, et al. The effects of intrinsic defects on the structural and optical properties of ZnO thin film prepared via a sol-gel method. *Mater Res Express*, 2019, 6: 115901
- 26 Ton-That C, Zhu L, Lockrey M N, et al. Molecular nitrogen acceptors in ZnO nanowires induced by nitrogen plasma annealing. *Phys Rev B*, 2015, 92: 024103
- 27 Bang J, Sun Y Y, West D, et al. Molecular doping of ZnO by ammonia: A possible shallow acceptor. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 339–344
- 28 Xu Z H, Tang K, Zhu S M, et al. Identification and tuning of zinc-site nitrogen-related complexes in ZnO material. *J Vac Sci Technol A*, 2018, 36: 021503
- 29 Tang K, Zhu S M, Xu Z H, et al. Experimental investigation on nitrogen related complex acceptors in nitrogen-doped ZnO films. *J Alloy Compd*, 2017, 696: 590–594
- 30 Soudi A, Khan E H, Dickinson J T, et al. Observation of unintentionally incorporated nitrogen-related complexes in ZnO and GaN nanowires. *Nano Lett*, 2009, 9: 1844–1849
- 31 Tang K, Gu R, Zhu S M, et al. Optical fingerprints of donors and acceptors in high-quality NH₃-doped ZnO films. *Opt Mater Express*, 2017, 7: 1169–1179
- 32 Tang K, Gu S L, Wu K P, et al. Tellurium assisted realization of p-type N-doped ZnO. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 242101
- 33 Yao Z R, Tang K, Xu Z H, et al. The suppression of zinc interstitial related shallow donors in Te-doped ZnO microrods. *J Alloy Compd*, 2018, 735: 1232–1238
- 34 Ye Z Z, He H P, Jiang L. Co-doping: An effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films. *Nano Energy*, 2018, 52: 527–540
- 35 He Z, Yang Y, Liu J W, et al. Emerging tellurium nanostructures: Controllable synthesis and their applications. *Chem Soc Rev* 2017, 46: 2732–2753
- 36 Zhang L, Yan Y, Wei S H. Enhancing dopant solubility via epitaxial surfactant growth. *Phys Rev B*, 2019, 80: 073305
- 37 Yao Z R, Tang K, Xu Z H, et al. Synthesis and properties of tellurium-nitrogen co-doped ZnO micro-/nano-rods. *Opt Mater Express*, 2019, 9: 652–662
- 38 Park S H, Minegishi T, Oh D, et al. High-quality p-type ZnO films grown by co-doping of N and Te on Zn-face ZnO substrates. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 031103
- 39 Park S H, Minegishi T, Oh D C, et al. p-Type conductivity control of heteroepitaxially grown ZnO films by N and Te cooping and thermal annealing. *J Cryst Growth*, 2013, 363: 190–194
- 40 Tang K, Zhu S M, Xu Z H, et al. Formation of V_{Zn}-N_O acceptors with the assistance of tellurium in nitrogen-doped ZnO films. *J Alloy Compd*, 2017, 699: 484
- 41 Liu L, Xu J L, Wang D D, et al. p-Type conductivity in N-doped ZnO: The role of the N_{Zn}-V_O complex. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 215501

- 42 Persson C, Platzer-Bjorkman C, Malmstrom J, et al. Strong valence-band offset bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 146403
- 43 Ma J R, Tang K, Mao H Y, et al. Behavior and impact of sulfur incorporation in zinc oxysulfide alloy grown by metal organic chemical vapor deposition. *Appl Surf Sci*, 2018, 435: 294–304
- 44 Dileep K, Sahu R, Nagaraja K K, et al. Crystallographic phase separation and band gap of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.1-0.3$) alloy thin films grown by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth*, 2014, 402: 124–129
- 45 Dileep K, Datta R. Phase separation and electronic structure of $\text{ZnS}_{0.3}\text{O}_{0.7}$ alloy thin film with and without (Ag, Li) co-doping. *J Alloy Compd*, 2014: 586: 499–506
- 46 Kobayashi M. Diffuse cerebrovascular dilation: Case report of amezinium metilsulfate-induced reversible cerebral vasoconstriction syndrome. *Cephalalgia*, 2016, 36: 289–293
- 47 Yao Z R, Tang K, Xu Z H, et al. The luminescent inhomogeneity and the distribution of zinc vacancy-related acceptor-like defects in N-doped ZnO microrods. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11: 511
- 48 Han C, Xiang D, Zheng M R, et al. Tuning the electronic properties of ZnO nanowire field effect transistors via surface functionalization. *Nanotechnology*, 2015, 26: 095202
- 49 Fu X W, Liao Z M, Zhou Y B, et al. Graphene/ZnO nanowire/graphene vertical structure based fast-response ultraviolet photodetector. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 223114
- 50 Du Q Q, Ye J D, Xu Z H, et al. Photo-assisted hysteresis of electronic transport for ZnO nanowire transistors. *Nanotechnology*, 2018, 29: 115204
- 51 Dang V Q, Trung T Q, Kim D I, et al. Ultrahigh responsivity in graphene-ZnO nanorod hybrid UV photodetector. *Small*, 2015, 11: 3054–3065
- 52 Gedamu D, Paulovicz I, Kaps S, et al. Rapid fabrication technique for interpenetrated ZnO nanotetrapod networks for fast UV sensors. *Adv Mater*, 2014, 26: 1541–1550
- 53 He P P, Feng S L, Liu S Y, et al. Ultrafast UV response detectors based on multi-channel ZnO nanowire networks. *RSC Adv*, 2015, 127: 105288–105291
- 54 Du Q Q, Qin S C, Wang W J, et al. Toward facile broadband photodetectors based on self-assembled ZnO nanobridge/rubrene heterointerface. *Nanotechnology*, 2019, 30: 065202

补充材料

- 图S1 原位生长 NH_3 掺杂氧化锌薄膜和样品分别在600~900°C热处理后的Raman谱、提取出的 $\text{E}_2(\text{L})$ 、 $\text{E}_2(\text{H})$ 和 AM_1 - AM_4 模式的强度
- 图S2 原位生长样品、600和900°C分别退火样品的N 1s XPS图和Zn $\text{L}_{3\text{M}_{45}}\text{M}_{45}$ 俄歇谱
- 图S3 不同 N_2O 流量(1~4 sccm)的N掺杂ZnO微纳米柱的Raman光谱和取出的AM模式的相对强度
- 图S4 N_2O 流量分别为1和4 sccm生长的ZnO微纳米柱样品的O和Zn LMM XPS谱
- 图S5 N_2O 掺杂, 不同 O_2 流量(100~250 sccm)生长的ZnO样品的EPR谱
- 图S6 N_2O 掺杂, 不同 O_2 流量(100~250 sccm)生长的ZnO样品的O 1s和N 1s的XPS谱
- 图S7 N_2O 掺杂, 不同 O_2 流量(100~250 sccm)生长的ZnO样品的Hall测试结果
- 图S8 N_2O 掺杂, 不同 O_2 流量(100~250 sccm)生长的ZnO样品的13 K低温PL谱
- 图S9 氧气流量为100 sccm, N_2O 流量分别6、25和100 sccm生长样品的N 1s XPS谱
- 图S10 非掺和掺Te氧化锌微纳米柱的SEM顶视图、Te 3d XPS能谱、Raman谱
- 图S11 不同Te掺杂量的ZnO微纳米柱的XPS能谱图、Raman谱
- 图S12 改变Te掺杂量的ZnO微纳米柱的13 K PL谱和带边放大图
- 图S13 富氧条件下, N单掺和Te-N共掺ZnO薄膜样品退火前后的低温PL带边谱
- 图S14 单根ZnO微米柱的SEM照片; 在3.306 eV紫外光照下和2.480 eV绿光照射下的CL mapping; 样品在100 K时, 单微米柱中央和边缘的CL谱; 氧化锌微纳米柱的核壳发光模型
- 图S15 Te-N掺杂ZnO微纳米柱-ZnO模板发光器件的L-I图和器件的EL光谱
- 图S16 ZnO单纳米线忆阻器件的ON/OFF开关测试和ON/OFF态保持特性
- 图S17 ZnO纳米桥阵列和ZnO纳米桥阵列/红荧烯异质结对360 nm紫外光响应曲线和ZnO纳米桥阵列/红荧烯异质结分别在光照开和关时的能带示意图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

Summary for “N掺杂ZnO的缺陷识别与物性调控”

Identification and control of defects in nitrogen-doped ZnO

Kun Tang¹, Zhengrong Yao^{1,2}, Zhonghua Xu^{1,3}, Qianqian Du^{1,4}, Shunming Zhu¹, Jiandong Ye¹ & Shulin Gu^{1*}¹ School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210046, China;² School of Science, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China;³ College of Physics and Electronic Engineering, Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo 532200, China;⁴ School of Physics Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China* Corresponding author, E-mail: slgu@nju.edu.cn

ZnO is regarded as a wide band gap semiconductor with high-efficient luminescent properties due to the stable existence of excitons at room-temperature. However, the prominent opto-electronic properties have not been achieved in real application because the defects existing in the material are quite complex in terms of form and property. Also, the p-type doping of ZnO is well-known to be extremely hard. As a result, more and more recent works have shown that the properties of the ZnO material are of high-possibility to be determined by the defects in ZnO. For instance, in p-type doped ZnO, free holes could be a result of complex defects rather than the anticipated dopants. Therefore, it is quite important to investigate the forms, properties, and control of various defects in ZnO.

In this article, we will discuss the properties and control of various intrinsic and extrinsic defects in ZnO by reviewing the recent progress on related studies. Firstly, the formation, form, and control technique of the zinc interstitial related donors will be discussed. It is shown that the zinc interstitial related defect is an important compensating source to holes in nitrogen-doped ZnO material. The defects could be identified and tracked quantitatively by a combination of a batch of characterization methods, such as electron paramagnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman backscattering spectroscopy. The defects could be controlled by appropriately setting the condition of growth and/or post thermal treatment.

Secondly, the main origin of possible acceptors in nitrogen-doped ZnO material has been pointed out. Intrinsic vacancies in combination with the extrinsic dopants, nitrogen, could be possible acceptors with shallow activation energy. Meanwhile, zinc vacancy small clusters could also be a candidate responsible for the shallow states of acceptors in ZnO. Moreover, novel complex acceptors as proposed by first-principles theoretical calculations have been experimentally introduced and realized. Under O-rich condition during nitrogen doping of ZnO, nitrogen molecule (N₂) or nitrogen-hydrogen (NH₃) complexes could be incorporated on the zinc site, having shallow activation energy to contribute holes. As a result, the origin of p-typeness realized in nitrogen-doped ZnO could be partially understood. Combining the photoluminescence characterization, the corresponding relation between the defects and the optical emission lines has been established. Such a “fingerprint” could be utilized to assist identify defects in ZnO.

Thirdly, we will discuss the isovalent-acceptor (IA) co-doping scheme, like tellurium-nitrogen or sulfur-nitrogen co-doping in ZnO. Such a co-doping technique could be a feasible route for obtaining high-efficient p-type ZnO material by suppressing compensation and enhancing activation rate of free holes. Zinc interstitials related donor-like complexes could be well suppressed while the co-doped isovalent element is beneficial to stabilizing nitrogen, restoring strain mismatch, and elevating the valence band maximum (VBM). The elevated VBM can further facilitate the ionization of acceptors, making the p-typeness much prominent.

At last, using the IA co-doping technique, we will show the realization of ZnO homojunction light-emitting diode made by IA-co-doped ZnO nano-rod on high-quality ZnO thin films at room temperature and other applications of ZnO material to devices, like high-performance non-volatile memory and broadband photo-detector. The current problem, perspective and outlook of the defects and p-type doping in ZnO have been briefly discussed at the end of the article.

zinc oxide, nitrogen doping, intrinsic defects, p-type doping, photodetectordoi: [10.1360/TB-2019-0867](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0867)