

Ga 掺杂 ZnO 薄膜的 MOCVD 生长及其特性 *

朱顺明 叶建东 顾书林[†] 刘松民 郑有焯 张 荣 施 毅

(江苏省光电功能材料重点实验室, 南京大学物理系, 南京 210093)

摘要: 利用低压 MOCVD 技术在(0002)蓝宝石上外延获得高质量的 ZnO-Ga 单晶薄膜,并研究了 Ga 的不同掺杂浓度对材料电学和光学特性的影响. 当 Ga/Zn 气相摩尔比为 3.2 at % 时, ZnO(0002) 峰半高宽仅为 0.26°, 载流子浓度高达 $2.47 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 透射率高于 90%; 当载流子浓度升高时, 吸收边出现明显的 Burstein-Moss 蓝移效应. 同时室温光致发光谱显示, 紫外峰位随载流子浓度的增加而发生红移, 峰形展宽, 这和 Ga 高掺杂所引起的能带重整化效应有关. 当 Ga/Zn 比达到 6.3 at % 时, 由于高掺杂浓度下 Ga 的自补偿效应导致载流子浓度下降.

关键词: 氧化锌; 掺杂; Burstein-Moss 效应; 能带重整化; 金属有机化学气相外延

PACC: 8115H; 6855; 7155F

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)08-1567-05

1 引言

ZnO 是一种直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 束缚激子能高达 60 meV, 因此是继 GaN 材料之后备受关注的制备短波长发光器件的优选材料^[1]. 同时, ZnO 本身具有很好的电学特性和化学稳定性, 在透明电极、平面显示和太阳能电池等领域应用很广^[2]. 未掺杂的 ZnO 材料多为 n 型, 其典型的电子浓度约为 10^{17}cm^{-3} ^[3], 远不能满足平面显示、透明电极和激光二极管等光电器件研制的要求. 因此必须通过故意掺杂来调制 ZnO 材料中的载流子浓度.

目前, ZnO 材料的 n 型掺杂剂主要是 III 族 (Al, Ga, In) 或者 II 族元素 (Cl, F), 然而相对于 III 族元素, II 族元素具有较小的饱和蒸汽压. 目前 ZnO-Al 材料研究较多, 但是 Al 和 Zn 原子的半径失配较大, 并且生长过程中易受氧化. 相比之下, Ga-O 和 Zn-O 共价键长非常接近, 因此选择 Ga 作为掺杂剂更为合适. 以前基于 ZnO 材料的透明导电层一般为多晶材料, 随着生长技术的进步, 目前高质量的

ZnO 材料主要通过分子束外延和金属有机化学气相外延等技术等获得. Ko 等人^[4] 通过 P-MBE 方法在 GaN 衬底上获得了载流子浓度高达 $1.13 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 的 ZnO-Ga 单晶薄膜. 最近, Zhong 等人^[5] 利用 MOCVD 方法在熔融石英衬底上获得了 ZnO-Ga 的单晶纳米针列, Ga/Zn 的摩尔比仅为 1.5×10^{-3} , 电阻率为 $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 但具体载流子浓度并未给出. 本文利用低压 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上外延获得了载流子浓度高达 $2.47 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的 ZnO-Ga 单晶薄膜, 并观察到明显的 Burstein-Moss 效应和能带重整化效应. 通过改变 Ga/Zn 的气相摩尔比, 研究了不同掺杂浓度对材料的结构、电学和光学特性的影响, 并对 Ga 的掺杂机制作了进一步的分析和讨论.

2 实验

本文所用掺杂和未掺杂的 ZnO 薄膜由自行研发的低压 MOCVD 系统制备. 反应室为竖直型, 生长前本底真空为 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$. 先用 200 的浓硫酸表面处理 50mm(0002) 蓝宝石衬底 10min, 再经去离

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G001CB3095), 国家自然科学基金 (批准号: 60276011, 60390073) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2002AA311060) 资助项目

朱顺明 工程师, 主要从事宽带隙半导体材料的生长与物性研究.

[†] 顾书林 本文通信作者, 教授, 目前主要从事宽带隙半导体材料的生长及其半导体器件的研制. Email: hmdl@nju.edu.cn

2004-10-09 收到, 2005-02-28 定稿

子水清洗后,用氮气吹干.生长过程中衬底旋转速率为 1500r/min.实验中采用二乙基锌($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)作为锌源,纯度为 5N 的氧气作为氧源.采用饱和蒸汽压较低的三丙基镓($\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$)作为镓源.在生长过程中氩气用作金属有机源的载气.首先在蓝宝石衬底上外延 15min 的 ZnO 薄膜,然后通入镓源进行掺杂,通过改变镓源温度来调制 Ga/Zn 的摩尔比.生长温度为 450 ,时间为 15min.实验中没有发现镓的掺杂导致可以观察的误差范围之外的厚度与生长速率的变化.整个生长过程中反应室压力保持不变.

该系列样品的晶体结构与表面载流子浓度性质采用 X 射线衍射 XRD 和电容-电压($C-V$)方法进行测量.材料光透射谱采用氙弧灯作激发光源,用波长分辨率为 1nm 的单色仪及其光探测器进行检测.光致发光谱测量中,激发光源为 He-Cd 激光器(325nm),波长分辨率为 0.1nm.所有测量均在室温下进行.

3 结果与讨论

图 1 是 Ga/Zn 气相摩尔比为 3.2 at % 时制备得到的 ZnO-Ga 薄膜的 X 射线双晶衍射 θ - 2θ 图,纵坐标采用对数形式,以便能清晰分辨 Ga 相关的分离相. $2\theta = 41.6^\circ$ 处有一很强的衍射峰,对应蓝宝石衬底的(0006)晶面, $2\theta = 34.56^\circ$ 和 $2\theta = 72.88^\circ$ 分别对应 ZnO 薄膜的(0002)和(0004)晶面,除此以外没有 Ga 相关的分离相和 ZnO 材料的其他多晶峰位的出现,并且 ZnO(0002)峰位的半高宽只有 0.26° ,说明该样品具有很好的单晶结构. Ga-O 共价键长为 0.192nm ,略小于 Zn-O 共价键长(0.197nm),失配率仅为 3%,因此即使很高的掺杂浓度对 ZnO 晶格的破坏也很小^[4]. ZnO 的(0002)峰值略大于标准值 34.43° ,即 c 轴方向晶格常数小于标准值 0.5206nm ^[6],这是由以替位式为主的点缺陷引入晶格局部应力造成的.正如前面所说 Ga-O 共价键略小于 Zn-O,因此 Ga 对 Zn 的替位必然会导致 c 轴方向上晶格常数变小,引入单轴压应力,从另一角度也说明了掺入的 Ga 主要是以替位态存在于晶格之中.

实验中采用 $C-V$ 方法测量掺杂 ZnO 薄膜的表面载流子浓度.采用水银探针和半导体表面形成肖特基接触,在 0.3MHz 高频下进行电容电压特性测

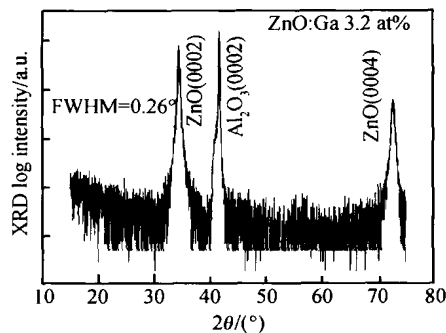


图 1 Ga/Zn 摩尔比为 3.2at % 的 ZnO 的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ZnO-Ga film with Ga/Zn mole ratio of 3.2at %

量.通过以下公式可以得到表面的载流子浓度^[7]:

$$n = \frac{2}{q_s} \left[d \left(\frac{-1}{C^2} \right) / dV \right]^{-1}$$

这里 n 为表面载流子浓度; q 为电子电荷; $s = 8.5$ 为 ZnO 材料的相对介电常数; C 和 V 分别代表测量电容和电压.图 2 为材料表面载流子浓度和 Ga/Zn 气相摩尔比之间的关系.实验发现,未掺杂样品的载流子浓度仅为 $3.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$;Ga 的掺杂导致材料的载流子浓度迅速增加,当 Ga/Zn 气相摩尔比为 3.2at % 时,载流子浓度高达 $2.47 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.这是因为 Ga^{3+} 的电负性及离子半径和 Zn^{2+} 离子十分接近, Ga^{3+} 易于取代 Zn^{2+} 并释放出一个自由电子,从而使得载流子浓度急速增加.但从图 2 发现载流子浓度的增加幅度远超过 Ga/Zn 摩尔比的增加幅度.这种现象在溶胶-凝胶、磁控溅射和喷雾分解等方法制备 ZnO-Ga 薄膜时也有报道^[8-10]. Ramakrishna Reddy 等人^[8]发现当 Ga 掺杂量小于 3.8at % 时,材料电阻率随着 Ga 的增加指数下降.我们认为这种现象是由于材料生长过程中 Ga 掺杂效率的变化导致的.掺杂效率的大小通常取决于材料的生长条件,如生长温度、 V / M 比以及掺杂源流量等^[11,12].本文中 Ga/Zn 比均指反应物的气相摩尔比,并非材料中的 Ga/Zn 原子浓度比.在一定掺杂范围内,掺杂效率可能随着掺杂量的增加而增加,从而导致载流子浓度急速上升.然而当 Ga/Zn 气相摩尔比继续增加到 6.3at % 时,载流子浓度又急剧下降.这种载流子饱和现象是由高掺杂情况下杂质原子的自补偿效应引起的^[13].当 ZnO 材料中 Ga 原子超过一定浓度时, GaZn 的形成能增大,一部分 Ga 原子会处于中性间隙态.同时由于 ZnO 材料中氧空位的存在,Ga 会填补氧空位甚至替代原有晶格中的氧原子,从而

形成受主吸收电子,导致电子浓度下降^[13]. 另外, Ga³⁺ 还会和填隙氧原子结合,并吸收两个电子形成复杂的 Ga₂³⁺ O_i²⁻ 缺陷态^[14]. 无论是自补偿效应还是复杂缺陷态的存在都会使载流子浓度明显降低.

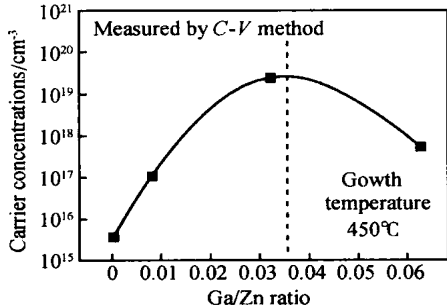


图 2 载流子浓度与 Ga/Zn 摩尔比变化关系

Fig. 2 Relationship of the carrier concentration and Ga/Zn mole ratio

图 3 是未掺杂和 Ga/Zn 摩尔比为 3.2at % 的 ZnO 材料的光透射谱. 和未掺杂样品一样,掺杂样品具有高于 90 % 的透射率,吸收边也非常陡峭,说明样品具有很好的光学特性. 同时我们发现,掺杂样品的吸收边明显蓝移,这是由于高载流子浓度下 Burstein-Moss 效应引起的^[15]. 当载流子浓度增加到 Mott 密度时,费米能级深入导带中,而费米能级以下所有导带态均被电子占据,此时光吸收只能在费米能级附近或以上的导带空态之间进行,从而使实际测得的光吸收边向高能量方向移动. 在图 3 插图中利用吸收系数公式^[16]

$$\alpha(h) = A(h - E_{OPT})^{\frac{1}{2}}$$

对透射谱进行数据拟合,得到 $E_{OPT} = 106\text{meV}$, 其中 α 为吸收系数,与频率有关; h 为光子能量; E_{OPT} 为光学带隙; A 对于直接带隙半导体一般为常数. 而载流子浓度和带隙变化存在以下关系^[16]

$$E_g = \left(\frac{h^2}{8m^*} \right) \left(\frac{3n}{4} \right)^{2/3}$$

其中 m^* 为电子有效质量; n 为载流子浓度; h 为普朗克常数. 代入 $E_{OPT} = 106\text{meV}$ 得到 $m^* = 0.31m_0$, 此值略大于体材料中电子有效质量 $0.28m_0$ ^[17], (m_0 为自由电子质量). 这是由于电子在晶格中受到掺杂原子的杂质散射所导致的.

图 4 是 Ga/Zn 比为 6.3 % 时的 ZnO 的室温光致发光谱图,插图为不同掺杂浓度下 ZnO 带边部分的光致发光谱. 实验发现,所有样品均以 3.28eV 附近的紫外发光峰为主,而深能级发光相对很弱,说明

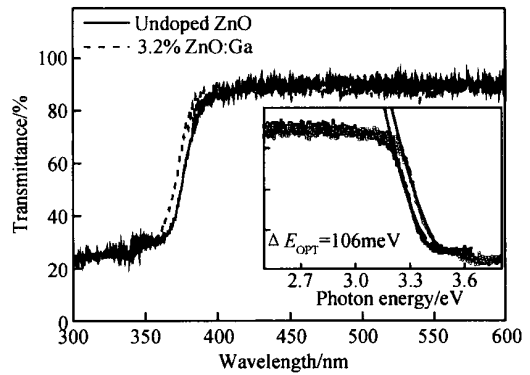


图 3 未掺杂和掺杂摩尔比 3.2at % 的 ZnO 的光透射谱

Fig. 3 Transmittance of undoped ZnO and ZnO Ga film with Ga/Zn mole ratio of 3.2at %

材料具有很好的发光效率. Zhong 等人认为紫外发光峰是由 Ga 掺杂导致的施主束缚激子发光 (D^0X)^[15]. 图 4 插图显示,随着 Ga/Zn 摩尔比由 0 增加到 3.2 %,紫外发光峰峰位由 3.298eV 红移至 3.260eV,当 Ga/Zn 进一步增加到 6.3 % 时,峰位又蓝移至 2.883eV. 因此,带边峰值随电子浓度的增加而单调减小,这是由能带重整化效应导致带宽收缩引起的,这种现象在 AlN/Si 和 GaN/Si 材料体系

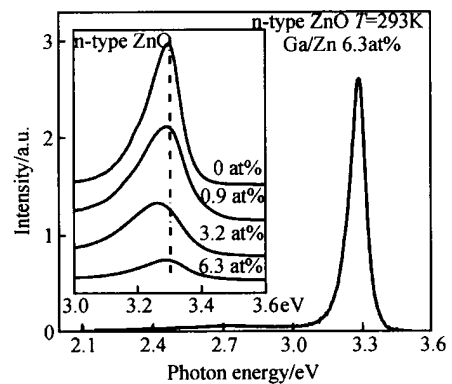


图 4 不同 Ga 掺杂浓度下 ZnO 材料的光致发光谱

Fig. 4 Room temperature photoluminescence of ZnO Ga films with different doping concentration

中也有所报道^[18,19]. 载流子浓度越高,其屏蔽效应越明显,能带收缩量正比于载流子浓度的 $1/3$ 次方,即 $E_g \propto n^{1/3}$ ^[19]. 同时随着掺杂浓度的增加,材料中非辐射复合中心密度增加,导致大量激子的湮灭,从而使得紫外峰的发光强度逐渐减弱^[20]. 另外,随着掺杂浓度的增加,紫外峰的峰宽增加. 一般认为这是由掺杂原子的随机分布导致的能带电势波动或引入的带尾缺陷态所引起的^[20,21]. 当然材料中的受主态

对发光峰峰形的展宽也有贡献,但其具体的发光机制还在进一步的研究之中.

4 结论

利用低压 MOCVD 技术,在 (0002) 蓝宝石衬底上外延得到了载流子浓度高达 $2.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的掺 Ga 氧化锌单晶薄膜. 透射测量显示掺杂 ZnO 具有很高的透射率,并且当载流子浓度为 $2.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,吸收边出现明显的 Burstein-Moss 蓝移效应. 随着掺杂浓度的提高,载流子浓度明显增加,且由载流子屏蔽引起的能带重整化效应增强,从而导致光致发光谱中施主束缚激子发光峰出现明显的红移现象. 然而当 Ga/Zn 摩尔比为 6.3at % 时,由于高掺杂状态下 Ga 的自补偿效应以及其他复杂缺陷态的形成,严重降低了载流子浓度,说明在 Ga 的掺杂过程中存在载流子饱和现象.

参考文献

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73:3270
- [2] Wenas W W, Yamada A, Takahashi K, et al. Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1991, 70:7119
- [3] Choopun S, Vispute R D, Noch W, et al. Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:3947
- [4] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, et al. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2000, 77:3761
- [5] Zhong J, Muthukumar S, Chen Y, et al. Ga-doped ZnO single-crystal nanotips grown on fused silica by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:3401
- [6] Puchert M K, Timbrell P Y, Lamb R N. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. *J Vac Sci Tech A*, 1996, 14:2220
- [7] Blood P. Capacitance-voltage profiling and the characterization of n -type semiconductors using electrolyte barriers. *Semicond Sci Technol*, 1996, 1:7
- [8] Ramakrishna Reddy K T, Gopalaswamy H, Reddy P J, et al. Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis. *J Cryst Growth*, 2000, 210:516
- [9] Cheong K Y, Muti N, Ramanan S R. Electrical and optical studies of ZnO-Ga thin film fabricated via the sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 2000, 410:142
- [10] Miyazaki M, Sato K, Mitsui A, et al. Properties of Ga-doped ZnO films. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 218:323
- [11] Kozodoy P, Keller S, DenBaars S P, et al. MOVPE growth and characterization of Mg-doped GaN. *J Cryst Growth*, 1998, 195:265
- [12] Hu J, Gordon R G. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water, and triethyl gallium. *J Appl Phys*, 1992, 72:5381
- [13] Gilbert I, Freer R. Donor and acceptor doping of zinc oxide varistors. *J Phys:Condens Matter*, 2002, 14:945
- [14] Roberts N, Wang R P, Sleight A W, et al. Al and Ga impurity nuclear magnetic resonance in ZnO-Al and ZnO-Ga. *Phys Rev B*, 1998, 57:5734
- [15] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys Rev*, 1954, 93:632
- [16] Shen Xuechu. Optical properties of semiconductors. Beijing: Science Press, 1992: Chapters 2, 3 (in Chinese) [沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1992: Chapters 2, 3]
- [17] Young D L, Coutts T J, Kaydanov V I, et al. Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena. *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18:2978
- [18] Nam K B, Nakarmi M L, Li J, et al. Photoluminescence studies of Si-doped AlN epilayers. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:2787
- [19] Yoshikawa M, Kunzer M, Wagner J, et al. Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy. *J Appl Phys*, 1999, 86:4400
- [20] Nam K B, Nakarmi M L, Li J, et al. Photoluminescence studies of Si-doped AlN epilayers. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:2787
- [21] Makino T, Segawa Y, Yoshida S, et al. Gallium concentration dependence of room-temperature near-band-edge luminescence in n -type ZnO-Ga. *Appl Phys Lett*, 2004, 85:759

MOCVD Growth and Properties of Ga-Doped ZnO Films *

Zhu Shunming, Ye Jiandong, Gu Shulin[†], Liu Songmin, Zheng Youdou, Zhang Rong, and Shi Yi

(*Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials Science and Technology of Jiangsu,
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

Abstract: High-quality single-crystal Ga-doped ZnO films successfully deposited on (0002) a sapphire substrate by a low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique. As grown at the Ga/Zn gas molar ratio of 3.2 at %, the film shows a narrow full width at a half maximum of 0.26°, a high carrier concentration of $2.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, and high transmittance of over 90%. With the increase in carrier concentration, Burstein-Moss effect is observed with an obvious blue shift of the absorption edge. Meanwhile, room temperature photoluminescence measurements show that the UV band is broadened and shifted to low energy with the increasing of carrier concentration, which is related to the band-gap renormalization effect. As the Ga/Zn gas-phase ratio increases up to 6.3 at %, the carrier concentration decreases greatly, which is possibly due to the self-compensation effect in heavily doped semiconductors.

Key words: ZnO; doping; Burstein-Moss effect; bandgap renormalization; metal organic chemical vapor deposition

PACC: 8115H; 6855; 7155F

Article ID: 0253-4177(2005)08-1567-05

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G001CB3095), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60276011, 60390073), and the High Technology Research & Development Program of China (No. 2002AA311060)

Zhu Shunming engineer. He is engaged in research on the growth and physics of wide-bandgap semiconductor materials.

[†] Gu Shulin corresponding author, professor. He is engaged in research on physics and devices of wide-bandgap semiconductors. Email: hmdl@nju.edu.cn

Received 9 October 2004, revised manuscript received 28 February 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics