

MOCVD 法以 NO 气体为掺杂源生长 p 型 ZnO 薄膜*

徐伟中 叶志镇 周 婷 赵炳辉 朱丽萍 黄靖云

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用金属有机化学气相沉积方法在玻璃上生长了掺氮的低电阻 p 型 ZnO 薄膜. 实验使用 NO 和 N₂O 共同作为氧源, 且 NO 同时作为掺氮源, 二乙基锌作为锌源. X 射线衍射测试表明薄膜具有 c 轴择优取向的结构特性, 二次离子质谱分析证实了氮被掺入了 ZnO 薄膜. 通过优化锌源流量获得了最高空穴浓度为 $1.97 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 最低电阻率为 3.02 cm 的 ZnO 薄膜.

关键词: p 型; ZnO; 金属有机化学气相沉积

PACC: 6855; 8115H; 7280

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)01-0038-04

1 引言

ZnO 是一种直接禁带的 II-VI 化合物半导体材料, 其室温禁带宽度为 3.3 eV, 激子束能量为 60 meV, 是制备光电器件的重要材料, 尤其是制备室温半导体激光器最好的潜在半导体材料^[1,2]. 由于 ZnO 中有施主性质的本征缺陷(如锌间隙和氧空位)的存在, 本征 ZnO 是 n 型^[3], 低电阻率的 p 型 ZnO 薄膜难以制备, 这是研制氧化锌基发光器件最大的障碍. 文献报道制备 p 型 ZnO 薄膜的方法有: 脉冲激光沉积^[4]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[5]、分子束外延^[6]等, 它们是以 N 替代 O(N_O) 或 P 替代 O(P_O) 实现 p 型掺杂的; 而其中 MOCVD 方法最具工业应用前景, 因为该方法制备的薄膜具有均匀性好、产量大、成本相对较低等优点. N 是 ZnO 较为合适的 p 型掺杂元素, 因为其在 ZnO 中受主能级较浅, 约 170 meV^[6], 且 O 被 N 替代后形成与之相关的缺陷少^[7]; NO 是比 N₂O、N₂ 更好的氮掺杂源^[8], 因为当 N₂O、N₂ 中的氮原子替代 ZnO 晶格中的氧原子, 需要

打开一个 N—N 键; 而如果采用 NO 为氮源, 那么随着氧和锌反应生成 ZnO 的同时氮原子可以直接进入到晶格中. 从热力学上来分析, 由于 NO 中氮的化学势比 N₂O、N₂ 中氮的化学势高, 采用 NO 为氮的掺杂源产生 NO 缺陷的形成能比采用其他掺杂源的形成能低, 所以采用 NO 为氮的掺杂源有利于获得高空穴浓度的 ZnO 薄膜. Li 等人^[4]以 NO 为氮掺杂源并以为之氧源, 采用 MOCVD 方法制备了 ZnO 薄膜, 当 N 的掺杂浓度在 2% 以上时薄膜变为 p 型, 其获得薄膜的最高空穴浓度为 $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 但是迁移率相对较低, 只有 $0.34 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.

本文报道了采用 MOCVD 方法, 以 NO 和 N₂O 共同作为氧源, NO 同时又作为氮的掺杂源, 通过优化调节生长温度和锌源的流量, 生长了具有良好电学性能的 p 型 ZnO 薄膜.

2 实验

实验是在垂直反应器 MOCVD 系统上进行的. 锌源是二乙基锌(DEZn)(纯度 > 99.999%), 载气为

* 国家重点基础研究专项基金(批准号: G2000068306)和国家自然科学基金(批准号: 90201038)资助项目

徐伟中 男, 1976 年出生, 博士研究生, 从事 ZnO 基半导体发光材料和器件研究.

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料和器件研究.

2003-12-11 收到, 2004-02-25 定稿

氮气(纯度 > 99.999 %) ;NO(纯度 > 99.5 %) 和 N₂O(纯度 > 99.999 %) 共同作为氧源,NO 同时又作为氮的掺杂源;衬底为玻璃.生长室压力为 133Pa,生长温度为 360 ~ 480 ,锌源流量为 4.0 ~ 8.5μmol/min.

用 X 射线衍射(XRD)仪对薄膜的结构特性进行了测试(CuK_α, λ = 0.1542nm);ZnO 薄膜的电学性能由 HL5500 霍尔测试仪进行测定;薄膜中的氮由二次离子质谱仪(SIMS)进行分析,并采用 Cary 300 分光光度计测试其光学特性.

3 结果与讨论

图 1 是未掺氮和掺氮的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射测试结果.测试结果表明所得 ZnO 薄膜都具有高度 c 轴择优取向.不同的是,未掺氮的 ZnO 薄膜只有单一的(002)衍射峰,而掺氮的 ZnO 薄膜除了(002)峰外,还有微小的(101)峰;未掺氮和掺氮的 ZnO 薄膜的(002)峰的半高宽(FWHM)分别为 0.1234°,0.1327°,说明氮的掺入影响了薄膜的晶体质量.

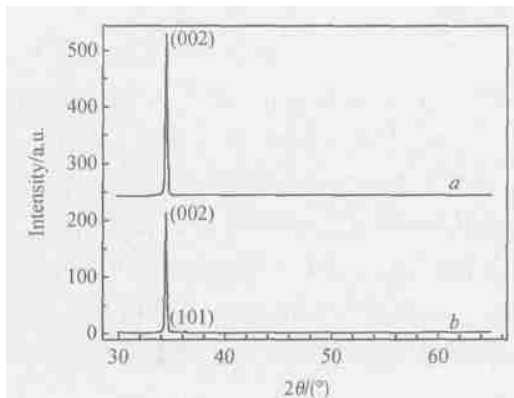


图 1 未掺氮(曲线 a)和掺氮(曲线 b) ZnO 薄膜的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films Curve a:undoped;
Curve b:N-doped

表 1 列出了在不同生长温度,NO 和 N₂O 的流量分别为 40 和 15sccm 的条件下,沉积得到的 ZnO 薄膜的霍尔测试结果.当生长温度高于 380 时,ZnO 薄膜显示为 p 型;在 420 时,其电学性能最好,空穴浓度为 1.61 × 10¹⁷cm⁻³,电阻率为 44.9 Ω·cm.而当生长温度继续升高,电阻率随之升高.生长温度对掺杂的影响可能与氮原子能否结合到 ZnO 中氧的晶格位子、氮在生长表面的吸附脱附行为、锌源的分

解和脱附等有关,具体的原因正在进一步研究当中.

表 1 不同生长温度下沉积得到的 ZnO 薄膜的电学特性
Table 1 Electrical properties of ZnO thin films grown at different temperatures

T _s /	载流子浓度 / cm ⁻³	迁移率 / (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	电阻率 / (Ω·cm)	导电类型
360	1.84 × 10 ¹⁶	0.386	879	n
380	1.6 × 10 ¹⁶	0.370	1055	p
400	3.94 × 10 ¹⁶	0.618	256	p
420	1.61 × 10 ¹⁷	0.864	44.9	p
440	1.73 × 10 ¹⁷	0.203	178	p
480	4.59 × 10 ¹⁵	2.32	586	p

表 2 列出了生长温度为 420 ,NO 和 N₂O 的流量分别为 40 和 25sccm,不同 DEZn 摩尔流量下沉积得到的 ZnO 薄膜的霍尔测试结果.从表 2 可以看到,当 DEZn 摩尔流量从 4μmol/min 增加到 6.5μmol/min 时,空穴浓度增加,电阻率降低.而当 DEZn 摩尔流量从 6.5μmol/min 继续增加时,薄膜的电学性能变差;当 DEZn 摩尔流量大于 8.5μmol/min 时,所得的 ZnO 薄膜变为 n 型.其原因在于:当 DEZn 很少,而极度富氧的情况下,氮不容易掺入到薄膜中,锌源的少量增加有利于氮进入薄膜^[8],所以空穴浓度升高电阻率降低;当锌源进一步增加时,虽然有利于氮的掺入,但是薄膜中会形成很多具有施主特性的锌间隙和氧空位,加大了对空穴的补偿,因而薄膜空穴浓度降低且最终变为 n 型.

表 2 不同锌源摩尔流量下沉积得到的 ZnO 薄膜的电学特性
Table 2 Electrical properties of ZnO thin films grown at different DEZn flow rates

编号	DEZn 的摩尔流量 / (μmol·min ⁻¹)	载流子浓度 / cm ⁻³	迁移率 / (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	电阻率 / (Ω·cm)	导电类型
No. 1	4.0	9.93 × 10 ¹⁵	2.64	238	p
No. 2	5.0	7.63 × 10 ¹⁶	1.15	71.2	p
No. 3	6.0	1.04 × 10 ¹⁸	0.255	23.6	p
No. 4	6.5	1.97 × 10 ¹⁸	1.05	3.02	p
No. 5	7.5	1.76 × 10 ¹⁷	0.901	39.5	p
No. 6	8.5	4.89 × 10 ¹⁶	3.22	39.6	n

另外,在没有 N₂O 参与反应的情况下,NO 的流量为 5 ~ 50sccm,而其他生长参数同表 2 中 No. 4 的条件时,沉积得到 ZnO 薄膜的电学性能是:当 NO 的流量小于 30sccm 时薄膜显示为 n 型,而当 NO 的流量在 30 ~ 50sccm 时薄膜为 p 型,其电阻率均大于 110 Ω·cm,空穴浓度小于 2 × 10¹⁶cm⁻³;最好的结果是当 NO 的流量为 40sccm 时,电阻率为 118 Ω·cm.对比

表 2 中 No. 4 的结果,当 N_2O 的流量为 25sccm 时获得的 ZnO 薄膜的电阻率为 $3.02 \Omega \cdot \text{cm}$,说明适量的 N_2O 参与反应提高了空穴的浓度.这是因为适量 N_2O 抑制了本征缺陷氧空位和锌间隙的形成,而它们却是施主缺陷,对空穴有补偿作用^[7],氧空位和锌间隙的减少提高了有效受主浓度.此外,在没有 N_2O 参与反应的情况下,通过简单地调节 NO 的流量来提高空穴浓度难度较大,这可能是因为如果提高 NO 的分压,会促使缺陷 $(N_2)_O$ 的形成,而 $(N_2)_O$ 是施主;降低 NO 的分压,又会减少氮的掺杂浓度.需说明的是,在沉积 ZnO 薄膜过程中,NO 比 N_2O 更易形成 $(N_2)_O$ 缺陷^[8].Li 等人^[4]的实验结果表明单独用 NO 气体为氧源和氮源生长得到的 ZnO 薄膜中含有较多的施主缺陷,或者氮原子不是只以替代氧原子的形式存在于 ZnO 中,还有较多的氮原子可能以 $(N_2)_O$ 的形式存在,这部分氮原子不但没有起到受主的作用反而形成对受主有补偿作用的施主.

为了证实氮掺入了 ZnO 薄膜当中,我们在 (0001) 取向的蓝宝石衬底上生长了具有两层结构的 ZnO 薄膜,第一层是在没有 NO 参与反应的情况下,以 N_2O 为氧源生长了本征的 ZnO 薄膜层,第二层是在本征的 ZnO 薄膜上,用 NO 作为氮的掺杂源生长的掺氮的 ZnO 薄膜层,该薄膜的霍尔测试结果为 p 型,空穴浓度为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,并对该薄膜进行了二次离子质谱测试.图 2 是所得 SIMS 谱图,掺杂的 ZnO 薄膜层中的氮含量明显高于本征 ZnO 中的量,说明以 NO 为氮的掺杂源成功地将氮掺入了 ZnO 薄膜当中;另外,由于没有掺氮的 ZnO 薄膜是 n 型的,而掺氮的 ZnO 薄膜是 p 型,所以氮在 ZnO 中起了受

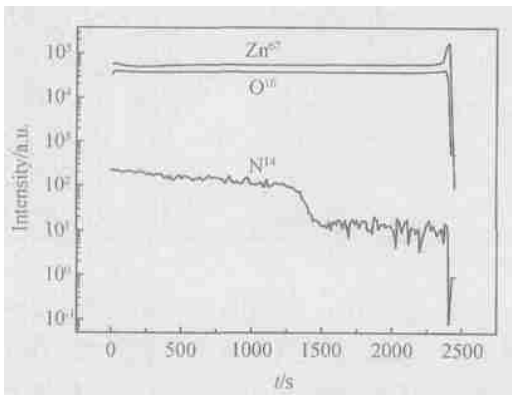


图 2 由本征和掺氮 ZnO 两层组成的薄膜的 SIMS 谱图

Fig. 2 SIMS depth profiles of the ZnO thin film composed of N-doped layer and undoped one

主的作用.

图 3 为掺氮和未掺氮的 ZnO 薄膜的透射谱.在波长 500nm 附近,掺氮的 ZnO 薄膜的透射率明显低于没有掺杂的,这可能是由于掺氮 ZnO 的禁带中形成了与氮有关的能级或子能带^[9],这些能级或子能带对 500nm 附近的光具有较强地吸收.

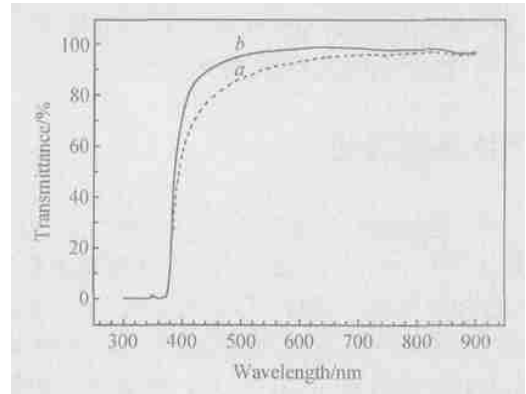


图 3 掺氮(曲线 a)和本征(曲线 b) ZnO 薄膜的透射光谱图

Fig. 3 Transmittance spectra of the ZnO thin films Curve a: N-doped; Curve b: undoped

4 结论

具有优良电学性能的 p 型 ZnO 薄膜可以通过使用 NO 作为氮的掺杂源,采用 MOCVD 方法生长获得.适量的 N_2O 有效地提高了空穴的浓度从而降低了薄膜的电阻率;锌源流量的大小对以氮为 p 型掺杂剂的掺杂行为有很大影响.实验中得到的最好的 p 型 ZnO 薄膜的电学性质和掺镁的 p 型 $\text{CaN}^{[10]}$ 的接近,因此氧化锌基发光器件是有望研制成功的.

参考文献

- [1] Ye Zhizhen, Ma Dewei, He Junhui, et al. Structural and photoluminescent properties of ternary $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ crystal films grown on Si (111) substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 256: 78
- [2] Wang Qingpu, Zhang Deheng, Xue Zhongying. Photoluminescence of ZnO thin films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24 (2): 157 (in Chinese) [王卿璞,张德恒,薛忠营.射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光. *半导体学报*, 2003, 24(2): 157]
- [3] Look D C, Hemsky J W, Sizelove J R. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys Rev Lett*, 1999, 82 (12): 2552
- [4] Nakahara K, Takasu H, Fons P, et al. Growth of N-doped and Ga + N-codoped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2002, 237: 503

- [5] Li X, Yan Y, Gessert T A, et al. Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films. *J Vac Sci Technol*, 2003, 21 (4) :1342
- [6] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81 (10) :1830
- [7] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, et al. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 64 (8) :085120
- [8] Yan Yanfa, Zhang S B. Control of doping by impurity chemical potentials: predictions for p-type ZnO. *Phys Rev Lett*, 2001, 86 (25) :5723
- [9] Garces N Y, Giles N C, Halliburton L E, et al. Production of nitrogen acceptors in ZnO by thermal annealing. *Appl Phys Lett*, 2002, 80 (8) :1334
- [10] Khan M A, Chen Q, Skogman R A, et al. Violet-blue homojunction light emitting diode with rapid thermal annealed p-type layers. *Appl Phys Lett*, 1995, 66 (16) :2046

MOCVD Growth of p-Type ZnO Thin Films by Using NO as Dopant Source *

Xu Weizhong, Ye Zhizhen, Zhou Ting, Zhao Binghui, Zhu Liping, and Huang Jingyun

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

Abstract : Nitrogen-doped p-type zinc oxide (ZnO) thin films are deposited on glass substrates by metalorganic chemical vapor deposition. Both NO and N₂O are used as oxygen source, and NO is also used as N dopant source. Diethylzinc (DEZn) is used as zinc precursor. X-ray diffraction shows that the films have high crystal quality with (002)-preferred orientation. Secondary ion mass spectroscopy demonstrates that N is doped into the thin films. Hall measurement shows that the lowest resistivity and hole concentration are 3.02 Ω·cm and 1.97 × 10¹⁸ cm⁻³, respectively.

Key words : p-type; ZnO; metal organic chemical vapor deposition

PACC : 6855; 8115H; 7280

Article ID : 0253-4177(2005)01-0038-04

*Project supported by the Special Funds of National Key Basic Research Plan of China (No. G20000683-06) and National Natural Science Foundation of China (No. 90201038)

Xu Weizhong male, was born in 1976, PhD candidate. He is engaged in the research on ZnO-based semiconductor optical materials and devices.

Ye Zhizhen male, was born in 1955, professor. He is engaged in the research on semiconductor materials and devices.

Received 11 December 2003, revised manuscript received 25 February 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics