

常压 MOCVD 生长的 ZnO 薄膜的电学性能*

周 鹏 王 立 方文卿 蒲 勇 戴江南 江风益†

(南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 利用常压 MOCVD 法在蓝宝石(0001)衬底上沉积了非故意掺杂 ZnO 单晶薄膜. 用 Van der Pauw 法测量了其从 15 K 到室温的载流子浓度和霍尔迁移率,并用双层结构单施主模型对载流子浓度和迁移率进行了拟合分析. 研究表明:ZnO 薄膜浅施主能级为 20.4 meV,温度较低时,以电离杂质散射为主,温度较高时,以极性光学波散射为主.

关键词: ZnO; MOCVD; 迁移率; 载流子浓度

PACC: 6855; 8115 H; 7360 F

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)03-0502-06

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种直接带隙半导体材料,具有很大的激子束缚能(60meV),远大于 GaN 的激子束缚能(26meV),其带宽为 3.37eV,具有六方纤锌矿结构,这些优点使 ZnO 成为短波长光电子器件的优良材料.自 1997 年汤子康等人发现 ZnO 薄膜室温紫外受激发射后^[1-3],ZnO 薄膜的生长及性能的研究越来越受到人们的重视.

目前,国内外有很多文献报道了用不同的方法不同的条件,在不同衬底上生长出 ZnO 薄膜,并对它们的光学性能、晶体质量及电学特性等进行了研究.发现未故意掺杂的 ZnO 晶体薄膜虽然晶体质量较好,但载流子浓度大、迁移率低,与 GaN 等材料相比差距很大^[4,5],因此对其电学特性进行深入研究非常必要.

本文研究了用自制常压 MOCVD 设备在蓝宝石衬底上沉积的 ZnO 单晶薄膜的电学特性.通过变温霍尔测量,研究 ZnO 薄膜在不同温度下的电学性能,初步探讨其载流子输运机理.

2 实验

在常压下,利用自制的金属有机化学气相沉积(MOCVD)设备在蓝宝石(0001)衬底上沉积了 ZnO 薄膜.源材料采用二乙基锌(DEZ)和水(H₂O),载气用 N₂,生长方法已有报道^[6].实验样品厚度为 3μm,其 X 射线双晶对称衍射(002)扫描半峰宽为 304°,非对称衍射(102)扫描半峰宽为 457°,结晶质量优良,与器件级 GaN 材料结晶性能相当.欧姆接触是用 In 做电极,方法是:首先用三氯乙稀、丙酮、甲醇、去离子水依次清洗 ZnO 薄膜表面,用高纯 N₂ 吹干,再压上 In,放入退火炉中,通 N₂ 1.5L/min,300°C,40min,把 In 融化.

利用变温霍尔测量仪测量了从 15 K 到室温的载流子浓度和迁移率,并对数据进行了分析.

3 结果与讨论

3.1 实验结果

图 1 为 ZnO 样品在 300 K 和 15 K 时的 $I-V$ 曲

* 国家高技术研究发展计划资助项目(批准号:2003AA302160)

周 鹏 男,1977 年出生,硕士研究生,从事 ZnO 发光材料研究工作.

† 通讯作者,Email:Jiangfy@vip.163.com

2004-03-14 收到,2004-06-08 定稿

线,可以看出,In 与 ZnO 薄膜在室温和低温下均已形成良好的欧姆接触.此外,从两直线的斜率可以得知 15 K 时 ZnO 膜的电导率比 300 K 时小,15 K 时电导率是 $60.2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,300 K 时是 $112.7 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

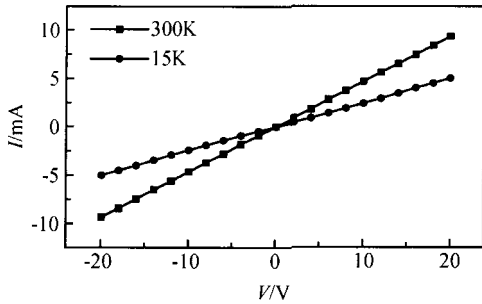


图 1 在 300 K 和 15 K 时 ZnO 膜的 I - V 曲线

Fig. 1 I - V curves of ZnO films for the contact at 300 K and 15 K

图 2 是 ZnO 薄膜样品的载流子浓度随温度变化的曲线,其中黑点“ \bullet ”是实验测量值.由图 2 可知,载流子浓度与 $1/T$ 的关系可以分为 3 段:15 K 到 80 K 时,载流子浓度随温度变化很缓慢,几乎是常数;80 K 到 140 K 时,载流子浓度急剧下降;140 K 到 300 K 之间,载流子浓度增长很快.载流子浓度最低值的温度是 140 K.图 3 为 ZnO 薄膜的电子迁移率与温度的关系,黑点“ \bullet ”为实验结果.迁移率在 80 K 以下变化不大,其最大值出现在 140 K 附近.

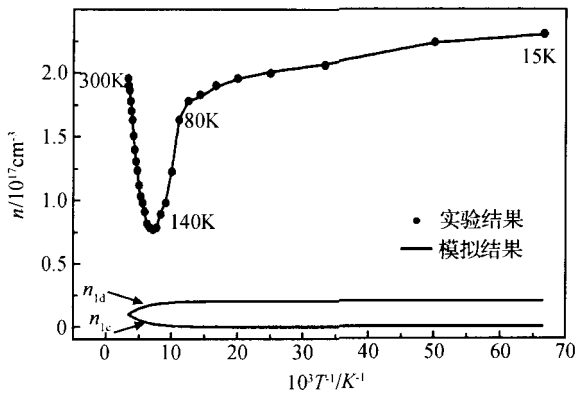


图 2 实验测得的载流子浓度、模拟的载流子浓度、拟合得出的 A 层导带 (m_c) 和杂质带 (m_d) 载流子浓度与温度的关系

Fig. 2 Dependence of carrier concentrations on reciprocal temperature (experiment data, theory-fitted, A-layer conduction band (m_c), and impurity band (m_d))

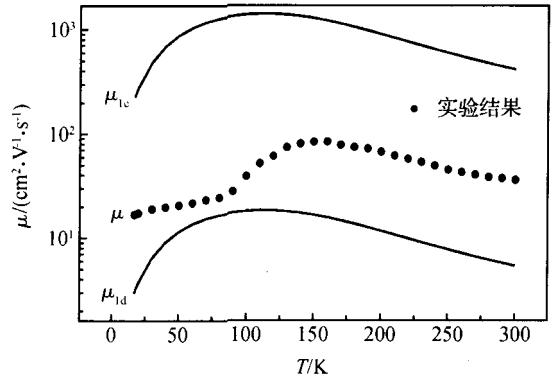


图 3 实验测得的迁移率 μ 、模拟得出的 A 层导带迁移率 μ_{ic} 和杂质带迁移率 μ_{id} 与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence of the electron mobility (experiment data μ , A-layer conduction band μ_{ic} and impurities band μ_{id})

3.2 分析讨论

根据导带自由电子导电理论,对于单一施主情况下的非简并半导体,随着温度的升高,载流子浓度单调上升.而图 2 实验结果的变化趋势却没有这种单调关系,因此必须考虑更复杂的情况.在 GaN/ Al_2O_3 材料的研究中,Look 等人^[7]得到与图 2 相似的变化趋势.Look 认为在外延膜中由于晶格失配和位错等原因,导致在薄膜和衬底的界面处会形成一层高缺陷层,并且该层载流子浓度很高而发生简并.这一层的上面是质量较好的 GaN 层,这两层对实验测量的载流子浓度及迁移率均有重要影响,整个薄膜的导电机理变得非常复杂.对于 ZnO,据我们所知,还没有人对这种现象做过解释.我们将这种双层结构导电理论应用到 ZnO 材料中,把外延膜样品看作是由 A 外延层和 B 界面层组成的,如图 4 所示.两层结构中上面质量较好的 A 层用双带模型(导带

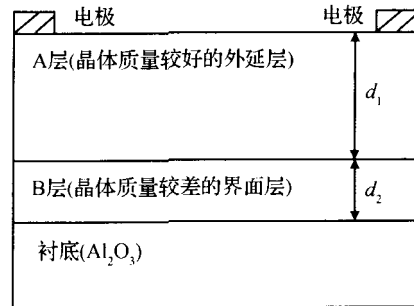


图 4 Al_2O_3 (0001) 衬底上 ZnO 薄膜两层结构模型

Fig. 4 Schematic cross-sectional diagram of the two-layer model of ZnO film on sapphire

和杂质带,王晓亮等人在 GaN 电学性能研究中采用过双带模型^[8]);下面则是高位错密度的晶体质量较差的界面层 B 层.

当通入电流进行霍尔测量时, A, B 两层有不同的电阻,分别为 R_A 和 R_B ,总电阻为 R ,很明显可得到:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \quad (1)$$

于是有:

$$n\mu d = m_1\mu_1 d_1 + m_2\mu_2 d_2 \quad (2)$$

其中 n, μ, d 分别为整个样品 Hall 测量时的电子浓度、迁移率和厚度; m_1, μ_1, d_1 分别为 A 层的电子浓度、迁移率和厚度; m_2, μ_2, d_2 分别为 B 层的电子浓度、迁移率和厚度.

所以:

$$n = \frac{m_1\mu_1 d_1 + m_2\mu_2 d_2}{\mu d} \quad (3)$$

对于 A 层,考虑到低温时其杂质带起作用,故有:

$$m_1\mu_1 = m_c\mu_{ic} + m_d\mu_{id} \quad (4)$$

其中 m_c, μ_{ic} 分别为 A 层导带的电子浓度和迁移率; m_d, μ_{id} 分别为 A 层杂质带的电子浓度和迁移率.一般认为在 A 层中杂质带电子受到的散射与导带电子情况类似,可设 $b = \mu_{id}/\mu_{ic}$,因为这里 b 值随温度变化很小^[7].此外

$$m_d = N_{D1} - N_{A1} - m_c \quad (5)$$

其中 N_{D1} 和 N_{A1} 分别为 A 层施主杂质浓度和受主杂质浓度.

Xu 等人^[9]和 Look 等人认为在 GaN 外延膜中,界面层晶体质量差,缺陷和位错很多,造成载流子浓度很大,并发生简并,致使在很低的温度下,薄膜中的载流子浓度和迁移率受到该层的控制,并且在整个温度范围内(从低温到高温)它们随温度的变化很小,所以 $m_2\mu_2$ 可以看成常数,同时他们还把 d_2 看成常数,设定为 $0.2\mu\text{m}$,并用实验证实了这一结果^[9].考虑到 ZnO 与 GaN 晶体结构相似,且它们的晶格常数十分接近,又同样生长在蓝宝石衬底下,因而我们认为 ZnO 膜中 B 层也同样是一个高缺陷层并且简并,其载流子浓度和迁移率的乘积受温度的影响较小,也可把 $m_2\mu_2$ 看成常数,其 d_2 也设定为 $0.2\mu\text{m}$.为了对载流子浓度进行拟合,这里对 m_c 采用单一施主模型:

$$n + N_A = \frac{N_D}{1 + n/\phi} \quad (6)$$

其中 $\phi = \frac{1}{g} N_c \exp(-E_D/kT)$, g 是自旋分裂因子(这里 $g = 2$), N_c 为导带有效状态密度, E_D 是施主电离能.

对于迁移率 μ_{ic} 而言,本文考虑四种散射机理,即声学声子形变势散射 μ_{ac} 、电离杂质散射 μ_{ii} 、压电散射 μ_{pe} 和极性光学波散射 μ_{po} ,于是有:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{ac}} + \frac{1}{\mu_{ii}} + \frac{1}{\mu_{pe}} + \frac{1}{\mu_{po}} \quad (7)$$

将(4),(5),(6)和(7)式代入到(3)式中,并用实验结果对载流子浓度随温度变化的关系进行拟合,发现拟合曲线与实验结果符合很好(如图 2 所示),图中实线为拟合结果.同时,从拟合结果得到 A 层和 B 层的各个参数: $E_D = 20.4\text{meV}$, $b = 0.013$, $N_{A1} = 9.6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $N_{D1} = 9.8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $m_2\mu_2 = 5.69 \times 10^{19}(\text{cm} \cdot \text{V} \cdot \text{s})^{-1}$.实验测量结果和拟合曲线均示于图 2,3 和 5 中.

从拟合的结果来看,可以得到如下重要结论:

(1) $m_2\mu_2 = 5.69 \times 10^{19}(\text{cm} \cdot \text{V} \cdot \text{s})^{-1}$,如果假设 $\mu_2 < 10\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,则 $m_2 > 5.69 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$,因此认为 B 层载流子简并的假设是合理的.

(2) 扣除 B 层影响后, A 层中载流子浓度随温度降低呈现出正常的逐渐降低以致“冻结”的现象,见图 2 的 m_c 曲线,在室温 300K 时, $m_c = 2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$.同时,一个引人注意的结果是: A 层的实际迁移率大大提高了,室温下高达 $400\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Iwata 等人^[10]报道从他们的实验结果出发进行理论推算,当载流子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 时,室温时其迁移率为 $320\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.有关迁移率的这两种结果差异有待进一步的研究.

(3) 杂质带在低温下对导电贡献大,见图 2 的 m_d 曲线,这是因为低温时大部分电子留在杂质带.

如前所述,室温时 A 层的载流子浓度和迁移率拟合结果分别为: $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 和 $400\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.参考 GaN 的数据,一般未故意掺杂的 GaN 薄膜,背景载流子浓度也是在 $10^{15} \sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 这个范围,但室温 Hall 迁移率却可高达 $1000\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[11] 以上,相对而言, ZnO 的迁移率还不算高,这主要是以下三方面原因造成的:

(1) 根据拟合数据, A 层中的 $N_{A1} = 9.6 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $N_{D1} = 9.8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,补偿度高达 97.3%,因此虽然自由载流子浓度不高,但电离杂质中心高达 10^{18}cm^{-3} 量级,散射作用较强;

在 150 K 与 300 K 之间时, A 层的 $m_1 \mu_1 d_1$ 比 B 层的 $m_2 \mu_2 d_2$ 大一些, 故在这一温度范围 A 层和 B 层同时起作用, 但是 A 层略占优势. 图 6 中 A 层杂质带的 $m_d \mu_d d_1$ 相对其导带的 $m_c \mu_c d_1$ 来说, 在低温约 80 K 以下作用不可忽略. A 层 $m_1 \mu_1 d_1$ 与 B 层 $m_2 \mu_2 d_2$ 的曲线交点位置的温度主要与 B 层的贡献大小紧密相关. 如果 B 层杂质多或厚度厚, 其贡献也相对增大, 也就是 $m_2 \mu_2 d_2$ 的直线上移, 与曲线交点位置对应的温度值会增加, 反之会减小. 这主要与材料生长时 B 层的杂质缺陷如何控制及控制在什么厚度范围密切相关.

需要指出的是, 上述分析假设了 B 层简并而且在整个温度范围内 $m_2 \mu_2$ 乘积不变. 虽然这个结论在 GaN 中已经被证实^[7], 但对 ZnO 而言, 仍然需要更多的实验证据. 对于几种不同散射对应的电子迁移率公式中一些常数使用了很多文献中给出的数据, 其中一些值可能还有待于验证.

4 结论

用常压 MOCVD 法在蓝宝石衬底上沉积了 ZnO 单晶薄膜, 在低温 (15 K) 到室温 (300 K) 下测量了它们的载流子浓度和迁移率, 对载流子浓度随温度变化的关系曲线进行了拟合. 结果表明: 双层结构模型可以很好地解释 ZnO 薄膜电学特性, 其浅施主能级为 20.4 meV; 在温度较低时以电离杂质散射为主, 温度较高时则以极性光学波散射为主.

参考文献

- [1] Tang Z K, P Yu, Wong G K L, et al. Room temperature ultraviolet laser emission from microstructured ZnO thin film. *J Nonlinear Optics*, 1997, 18(2~4): 355
- [2] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun*, 1997, 103(8): 456
- [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(17): 2230
- [4] Guo Baozeng. Study of electron transport properties for wurtzite GaN and ZnO with full band Monte Carlo simulation. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51(10): 2344 (in Chinese) [郭宝增. 用全带 Monte Carlo 方法模拟纤锌矿相 GaN 和 ZnO 材料的电子输运特性. *物理学报*, 2002, 51(10): 2344]
- [5] Look D C, Sizelove J R, Keller S, et al. Accurate mobility and carrier concentration analysis of GaN. *Solid State Commun*, 1997, 102(4): 297
- [6] Xiong Chuanbing, Fang Wenqing, Pu Yong, et al. Effect of growth temperature on properties of single crystalline ZnO films prepared by atmospheric MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(12): 1628 (in Chinese) [熊传兵, 方文卿, 蒲勇, 等. 衬底温度对常压 MOCVD 生长的 ZnO 单晶膜的性能影响研究. *半导体学报*, 2004, 25(12): 1628]
- [7] Look D C, Molnar R J. Degenerate layer at GaN/sapphire interface: Influence on Hall-effect measurements. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(25): 3377
- [8] Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, Kong Meiyong, et al. Electron transport properties of GaN grown by GSMBE. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(12): 890 (in Chinese) [王晓亮, 孙殿照, 孔梅影, 等. GSMBE GaN 膜的电子输运性质研究. *半导体学报*, 1998, 19(12): 890]
- [9] Xu X L, Bing C D, Fung S, et al. Formation mechanism of a degenerate thin layer at the interface of a GaN/sapphire system. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(2): 152
- [10] Iwata K, Fons P, Niki S, et al. Improvement of electrical properties in ZnO thin films grown by radical source (RS)-MBE. *Phys Status Solidi A*, 2000, 180(287): 287
- [11] Look D C, Sizelove J R. Predicted maximum mobility in bulk GaN. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(8): 1133
- [12] Ye Liangxiu. *Semiconductor physics*. Beijing: Higher Education Press, 1987: 513 (in Chinese) [叶良修. *半导体物理学*. 北京: 高等教育出版社, 1987: 513]
- [13] Kartheuser E. *Polarons in ionic crystals and polar semiconductors*. Amsterdam: North-Holland, 1972: 717
- [14] Mavroidis C, Harris J J. Detailed interpretation of electron transport in n-GaN. *J Appl Phys*, 2003, 93(11): 9095

Electrical Properties of ZnO Thin Film Deposited by MOCVD at Atmospheric Pressure^{*}

Zhou Peng, Wang Li, Fang Wenqing, Pu Yong, Dai Jiangnan, and Jiang Fengyi[†]

(*Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices,
Nanchang University, Nanchang 330047, China*)

Abstract: Single crystalline unintentionally doped ZnO films are grown on sapphire (0001) substrates by the home-made atmospheric pressure metalorganic chemical vapor phase deposition (MOCVD). The carrier concentration and Hall mobility are measured by Van der Pauw Hall methods. The carrier concentration has been fitted theoretically by double layers model. The fitted results show that shallow donor energy-level is about 20.4 meV under the conduction band. The ionized impurity scattering has a great effect on mobility when temperature is low, and the polar optical photon scattering becomes dominant at room temperature.

Key words: ZnO; MOCVD; Hall mobility; carrier concentration

PACC: 6855; 8115H; 7360F

Article ID: 0253-4177(2005)03-0502-06

^{*} Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302160)

Zhou Peng male, was born in 1977, master candidate. He is engaged in the research on ZnO semiconductor materials.

[†] Communication author. Email: Jiangfy@vip.163.com

Received 14 March 2004, revised manuscript received 8 June 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics