

# 生长参数对 MOCVD 法制备的 p 型 ZnO 薄膜性能的影响\*

卢洋藩 叶志镇<sup>†</sup> 曾昱嘉 徐伟中 朱丽萍 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 研究了等离子体辅助金属有机化学气相沉积方法制备 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜过程中生长参数如衬底温度、射频功率、锌源流量对 ZnO 薄膜结晶质量和电学性能的影响。

**关键词:** ZnO; p 型掺杂; 金属有机化学气相沉积; 射频等离子体

**PACC:** 6855; 8115H; 6170T

**中图分类号:** TN305

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0275-04

## 1 引言

II-VI 族宽禁带化合物半导体材料 ZnO, 具有直接禁带能带结构, 室温禁带宽度达 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV,  $3\mu\text{J}/\text{cm}^2$  条件下的激子光学增益达到  $300\text{cm}^{-1}$ , 在紫外光电器件领域具有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 一直以来, 由于 ZnO 中掺杂的非对称性<sup>[2]</sup>, 制备具有优良电学和光学性能的 p 型 ZnO 薄膜成为研制 ZnO 基光电器件的最大障碍. 目前, 已有较多文献报道了 p 型 ZnO 薄膜的制备<sup>[1,3-5]</sup>. 在诸多的制备方法中, 金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 操作简单, 并且在工业应用方面具有优势. 文献中 p 型掺杂主要采用 V 族元素和 I 族元素<sup>[1,2,5,6]</sup>, 其中氮是报道最多、实验结果最为成功的受主掺杂元素<sup>[1,5,6]</sup>. 之前我们报道了 ZnO 同质发光二极管的制备, 并观察到了 ZnO 发光二极管在室温下的电致发光<sup>[6]</sup>. 为了进一步优化薄膜的生长参数, 探讨氮受主掺杂的机理, 本文主要研究衬底温度、射频功率和锌源流量对等离子体辅助 MOCVD 方法生长 p 型 ZnO 薄膜结晶性能和电学性能的影响.

## 2 实验

p 型 ZnO 薄膜采用等离子体辅助 MOCVD 方法在玻璃衬底上生长, 绝缘的衬底可保证所测电学性能不受衬底干扰. 锌源采用二乙基锌, 载气为氮气, 经射频等离子体活化的 NO 气体作为氧源和氮

源.

制备的薄膜采用场发射扫描电镜 (SEM) 观察其表面形貌, 采用 Thermo ARL SCINTAG X' TRA X 射线衍射仪 (XRD) ( $\text{CuK}\alpha$ ) 测量其结构特性, 用 BIO-RAD HL5500PC 霍尔测试仪测量其电学性能.

## 3 各参数对薄膜性能的影响

### 3.1 衬底温度的影响

衬底温度对 ZnO 薄膜的晶体质量有很大影响. XRD 图谱测试显示所制得的 N 掺杂 ZnO 薄膜均为 (002) c 轴择优取向. 图 1 为不同温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片. 衬底温度为 200°C 时, 薄膜表面形貌疏松而不均匀, 结晶性能较差; 衬底温度升高到 300°C 时, 薄膜表面变得比较致密, 晶粒大小也较为均匀, 结晶性能明显提高; 400°C 时, 薄膜中出现了部分直径较大的晶粒. 随着温度进一步提高, 薄膜中的晶粒都较大, 而且非常均匀. 因此提高衬底温度有助于提高薄膜的结晶性能.

表 1 为不同温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的室温霍尔测试结果. 除 500°C 外, 其余温度下生长的薄膜均为 p 型导电, 400°C 生长可获得最佳的电学性能. 生长温度较低如 200°C 时, 薄膜中的空穴浓度较低, 电阻率高达  $3.39 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , 这是因为在该温度下, 薄膜的结晶性能较差, 形成的本征缺陷较多. 同时, 虽然较低的温度有利于 N 掺杂<sup>[7]</sup>, 但较高的 N 含量会降低  $(\text{N}_2)_\circ$ ,  $(\text{NC})_\circ$  等缺陷的形成能<sup>[8]</sup>, 这

\* 国家自然科学基金重点基金 (批准号: 50532060), 国家自然科学基金 (批准号: 60340460439) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Y405126) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: yezz@zju.edu.cn

2006-12-12 收到, 2006-12-28 定稿

些缺陷都会补偿空穴,降低薄膜的迁移率.温度升高至 300℃时,薄膜的晶体质量大大提高,本征缺陷减少,因而薄膜中的空穴浓度大大提高,电阻率降低.温度继续升高,薄膜中 N 掺杂量有所降低,导致空穴浓度降低,但其中的缺陷减少,结晶质量进一步提

高,因而载流子迁移率提高,电阻率下降.综合来看,400℃时薄膜的电学性能最佳.温度过高至 500℃时,由于 N 掺杂量太低导致空穴浓度过低,薄膜转变为 n 型导电.

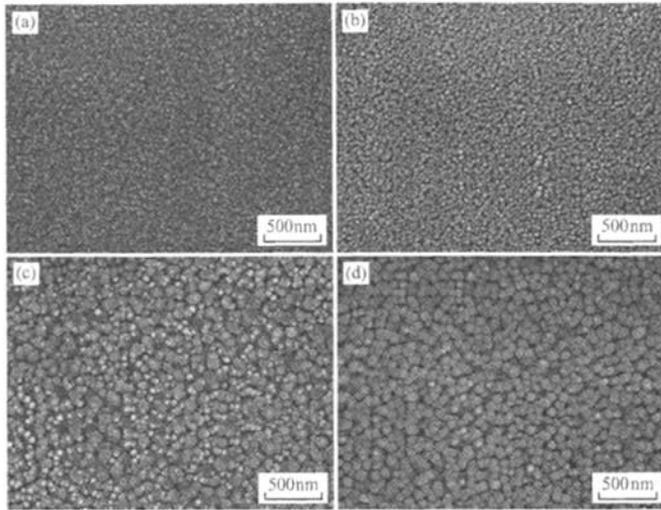


图 1 不同温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片 (a) 200℃; (b) 300℃; (c) 400℃; (d) 500℃

Fig. 1 SEM photographs of N-doped ZnO thin film grown at different temperatures (a) 200℃; (b) 300℃; (c) 400℃; (d) 500℃

表 1 不同衬底温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的电学性能

Table 1 Electrical properties of N-doped ZnO films grown at different temperatures

Growth temperature /℃	Resistivity /( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Hall mobility /( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration / $\text{cm}^{-3}$	Carrier type
200	$3.39 \times 10^3$	0.84	$2.21 \times 10^{15}$	p
300	133	0.42	$1.13 \times 10^{17}$	p
400	37.6	2.74	$6.06 \times 10^{18}$	p
500	0.785	0.474	$1.68 \times 10^{19}$	n

### 3.2 射频功率的影响

本文中 N 受主掺杂是通过高活性的含氮等离子体来实现的.外界射频电磁波功率的高低对等离子体的性质具有重要影响,所以该射频电源的功率对 ZnO 薄膜的晶体质量和掺杂也具有很大的影响.

图 2 为不同射频功率下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱.所有样品的 XRD 图谱中均只出现了(002)和(004)衍射峰,薄膜具有高度 c 轴择优取向性.射频功率从 50W 升高到 150W 的过程中, ZnO 薄膜(002)峰的强度逐渐减弱,且峰位向低角度方向稍有偏移.功率继续增加至 180W 时,衍射峰的强度又增强.可见射频功率的大小对 ZnO 薄膜的

结晶性能和晶体结构有一定影响.

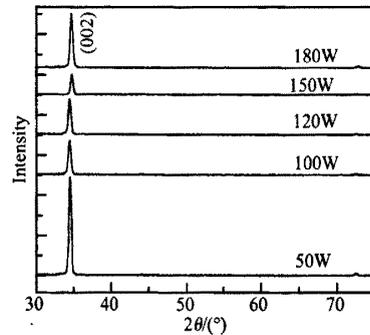


图 2 不同射频功率下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of N-doped ZnO films grown at different RF powers

表 2 为不同射频功率下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的室温霍尔测试结果.表中数据均为多个样品多次测量后的平均值.射频功率为 50W 时生长的薄膜均显示 n 型导电.功率增加至 100 和 120W 时,制得的薄膜有的为 n 型,有的为 p 型,薄膜处于导电类型

转变阶段. 功率继续增加至 150W 时, ZnO 薄膜完全转变为 p 型导电. 由于射频功率较低时, 等离子体中存在大量的高能离子, 使得薄膜在生长过程中形成本征施主缺陷, 同时还会导致部分 N 位于间隙位置, 形成双施主缺陷 ( $N_2$ )<sup>[2]</sup>, 从而使得薄膜呈现 n 型导电. 射频功率较高时, 等离子体中高能离子减少, 低能原子增加, 薄膜中施主缺陷减少; 同时 N 原子活性增加, 在 ZnO 薄膜生长过程中位于置换 O 的位置, 成为有效的受主, 薄膜呈现 p 型导电. XRD 测试结果中衍射峰峰位和强度的变化也证明了这一点. 功率为 150W 时生长的薄膜具有最佳的电学性能.

### 3.3 锌源流量的影响

生长气氛中 Zn/O 的比例不仅会影响 ZnO 薄膜的结晶性能, 还会影响 N 原子的掺杂. 在薄膜生长过程中, DEZn 是以  $N_2$  为载气, 通过  $N_2$  鼓泡进入生长室的, 因此改变  $N_2$  流量就改变了 DEZn 的流量. 图 3 为在不同锌源流量下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱.  $N_2$  流量在 15~30sccm 范围内, 制得的 ZnO 薄膜均具有很好的 c 轴择优取向性. (002) 衍射峰的强度随着锌源流量的增加而增强. 这与锌源流量增加时薄膜的厚度增加, 使得晶体对 X 射线的衍射增强有关. 我们另通过 ZnO 薄膜截面的 SEM 照片证实了这点. 对在该锌源流量范围内生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜进行霍尔测试发现,  $N_2$  流量从 15 增加到 25sccm 时, ZnO 薄膜均为 p 型导电, 电阻率随  $N_2$  流量增加而减小;  $N_2$  流量增加到 30sccm 时, 薄膜的导电类型转变为 n 型. 这可能是因为相对富锌的条件有利于 N 的掺入<sup>[9]</sup>, 但锌源流量过大时薄膜中会形成施主缺陷锌间隙或氧空位, 对 p 型不利.

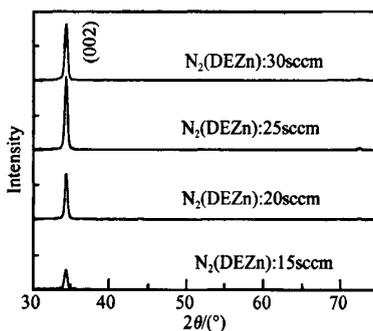


图 3 不同锌源流量下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of N-doped ZnO films grown at different fluxes of DEZn

表 2 不同射频功率下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的电学性能  
Table 2 Electrical properties of N-doped ZnO films grown at different RF powers

RF power /W	Resistivity /( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Hall mobility /( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration / $\text{cm}^{-3}$	Carrier type
50	8.89	0.138	$5.08 \times 10^{18}$	n
	8.89	0.119	$5.91 \times 10^{18}$	n
100	15	0.0522	$8 \times 10^{18}$	p
	17.9	0.0513	$6.81 \times 10^{18}$	n
120	41	0.0768	$1.98 \times 10^{18}$	p
	39.7	0.0316	$4.98 \times 10^{18}$	n
150	287	1.82	$1.19 \times 10^{16}$	p
	316	1.78	$1.11 \times 10^{16}$	p
180	863	0.48	$1.51 \times 10^{16}$	p
	863	0.762	$9.49 \times 10^{15}$	p

## 4 结论

本文研究了衬底温度、射频功率、锌源流量对等离子体辅助 MOCVD 生长 N 掺杂 ZnO 薄膜结晶性能和电学性能的影响. 较高的衬底温度有利于提高薄膜的结晶性能, 但温度过高会导致 N 掺杂量过低, 薄膜为 n 型. 400℃ 生长可获得最佳的电学性能. 提高射频功率有利于  $N_0$  的形成, 功率为 150W 时生长的薄膜具有最佳的电学性能. 锌源流量增大, 薄膜的生长速度加快, N 的掺杂量增加, 但锌源流量过大时制得的薄膜为 n 型.

## 参考文献

- [1] Xu Weizhong, Ye Zhizhen, Zhou Ting, et al. MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as dopant source. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(1): 38 (in Chinese) [徐伟中, 叶志镇, 周婷, 等. MOCVD 法以 NO 气体为掺杂源生长 p 型 ZnO 薄膜. 半导体学报, 2005, 26(1): 38]
- [2] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. Phys Rev B, 2001, 63: 075205
- [3] Ye Zhizhen, Lu Jianguo, Chen Hanhong, et al. Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering. J Cryst Growth, 2003, 253(1~4): 258
- [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] 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: 1830
- [6] Ye Zhizhen, Xu Weizhong, Zeng Yujia, et al. Fabrication of ZnO light-emitting diode by using MOCVD method. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(11): 2264 (in Chinese) [叶志镇, 徐伟中, 曾昱嘉, 等. MOCVD 法制备 ZnO 同质发光二极管. 半导体学报, 2005, 26(11): 2264]
- [7] Ma J G, Liu Y C, Mu R, et al. Method of control of nitrogen content in ZnO films; structural and photoluminescence

- properties. *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22(1):94
- [ 8 ] Limpijumng S, Li X N, Wei S H, et al. Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>: their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO. *Appl Phys Lett*, 2005, 86:211910
- [ 9 ] Limpijumng S, Zhang S B, Wei S H, et al. Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic or antimony-doped p-type zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2004, 92:155504

## Effects of Growth Parameters on Properties of p-Type ZnO Films Grown by MOCVD\*

Lu Yangfan, Ye Zhizhen<sup>†</sup>, Zeng Yujia, Xu Weizhong, Zhu Liping, and Zhao Binghui

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

**Abstract:** p-type N-ZnO thin films are grown by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Effects of substrate temperature, RF power and flux of DEZn on properties of ZnO films are investigated.

**Key words:** ZnO; p-type doping; metalorganic chemical vapor deposition; radio frequency plasma

**PACC:** 6855; 8115H; 6170T

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0275-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50532060, 60340460439) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y405126)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: yezz@zju.edu.cn

Received 12 December 2006, revised manuscript received 28 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics