

PLD 法制备锑掺杂 p 型 ZnO 薄膜*

潘新花 叶志镇[†] 朱丽萍 顾修全 何海平

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用脉冲激光沉积方法在石英衬底上生长了掺锑(Sb)的 p 型 ZnO 薄膜. X 射线衍射测试表明薄膜具有 c 轴择优取向的结构特性, 霍尔测试表明 ZnO 薄膜呈 p 型导电特性, XPS 分析表明 Sb 掺入了 ZnO 薄膜, 且 Sb 掺入 ZnO 中是占据 Zn 的位置, 而不是 O 的晶格位置. 通过优化温度获得了电学性能优良的 p 型 ZnO 薄膜, 其电阻率为 $2.21 \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率为 $1.23 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 空穴浓度为 $2.30 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

关键词: 脉冲激光沉积; p-ZnO; 锑掺杂

PACC: 8115I; 6855; 6170T

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0279-03

1 引言

ZnO 是 II-VI 族化合物半导体材料, 其室温禁带宽度为 3.37eV , 室温激子束缚能为 60meV , 是制备蓝光-紫外光发光二极管和激光器等光电器件的理想材料^[1]. ZnO 的 n 型掺杂比较容易实现, 而 p 型 ZnO 薄膜的制备则相对比较困难. 这一方面是由于 ZnO 中存在许多本征缺陷, 如锌间隙 (Zn_i) 和氧空位 (V_o)^[2,3] 会产生高度自补偿效应; 另一方面则是由于受主能级较深以及受主杂质固溶度很低等原因造成.

近年来关于 p 型 ZnO 的研究取得了很大的进展. 在实现 p 型转变的研究中, 探讨最多的是 V 族掺杂元素. 由于 N 和 O 的原子半径最接近, 且 N 的受主能级较浅, 国际上许多课题组采用了 N 元素作为掺杂剂, 并通过各种生长方法制备出了 p 型 ZnO 薄膜^[4-6]. 但是从目前的实验结果来看, N 掺杂的 p 型 ZnO 薄膜存在着稳定性和重复性的问题^[7], 其原因正在进一步的研究之中. 与此同时, 文献也相继报道了 V 族中的其他元素如 P^[8], As^[9], Sb^[10] 作为掺杂剂制备 p 型 ZnO 薄膜. 其中 V 族的 Sb 元素, 美国的 Xiu 等人^[11] 于 2005 年报道了 Sb 掺杂的 p 型 ZnO 薄膜, 其电阻率为 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, 空穴浓度为 $1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 迁移率高达 $20 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 目前国内也有部分研究人员尝试这方面工作, 但均未得到 Sb 掺杂的 p 型 ZnO 薄膜.

本文采用脉冲激光沉积 (PLD) 方法, 使用高纯

ZnO 粉末和 Sb_2O_3 粉末按一定的比例混合压制而成的靶材, 以高纯氧气作为氧源, 通过优化生长温度, 经高温退火处理, 成功制备出了性能良好的 Sb 掺杂 p 型 ZnO 薄膜.

2 实验

实验装置主要由一台脉冲准分子激光器和一个沉积室组成, 激光器为 COMPex 102 型 KrF 准分子激光器, 激光波长为 248nm ; 沉积室连接一个机械泵和一个分子泵两级抽气系统. 采用石英作为衬底沉积 ZnO 薄膜. 沉积前, 石英衬底用无水乙醇和去离子水超声波清洗, 干燥后迅速放入沉积室. 选取高纯 ZnO 粉末和 Sb_2O_3 粉末, 配制了 Sb 摩尔百分比为 2.00% 的混合粉末, 取适量混合粉末压制成 $\Phi 60 \text{mm}$ 的靶材. 靶与样品的间距为 45mm , 预溅 5min 去除靶表面的杂质. 沉积室本底真空度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 在沉积过程中保持氧压为 1Pa , 激光频率为 3Hz , 能量为 300mJ , 沉积时间为 30min , 衬底温度分别为 $450, 500, 550$ 和 600°C , 沉积后均在 700°C 进行原位退火.

ZnO 薄膜的晶体结构由 Philips X 射线衍射仪测量分析 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154056 \text{nm}$); 电学性能由 HL5500PC 霍尔测试仪进行测定; 断面结构由型号为 SIRION FEI 的场发射扫描电镜进行观察; 薄膜中 Sb 元素的化学态由 ESCALAB 250 光电子能谱仪进行分析.

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

[†] 通信作者. Email: yezz@zju.edu.cn

2006-12-31 收到, 2007-01-17 定稿

3 结果与讨论

表 1 列出了不同生长温度下制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的 Hall 测试结果. 从表中可以看出, 生长温度在 450~550°C 时得到的是 p 型 ZnO 薄膜; 在 550°C 时, 所得 p 型 ZnO 薄膜的电学性能最好, 载流子浓度为 $2.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $2.21 \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率为 $1.23 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. 在室温下用不同的 Hall 测试参数对其电学性能进行了测试, 都得到了类似的结果. 当生长温度高于 550°C 时, 制备的 ZnO 薄膜呈 n 型, 这是由于生长温度过高时, Sb 在生长表面蒸发或氧空位的形成, 从而影响薄膜 p 型掺杂的效果. 所以, 只有在合适的生长温度下才能获得有效的 p 型掺杂. 在上述的参数条件下, 450~550°C 是实现 ZnO 薄膜 p 型转变比较理想的温度区间.

表 1 不同生长温度下制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的电学性能
Table 1 Electrical properties of Sb-doped ZnO thin films grown at different temperatures

$T_s / ^\circ\text{C}$	Resistivity $/(\Omega \cdot \text{cm})$	Hall mobility $/(\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}))$	Concentration $/\text{cm}^{-3}$	type
450	57.7	1.57	6.88×10^{16}	p
500	18.5	0.14	1.39×10^{17}	p
550	2.21	1.23	2.30×10^{18}	p
600	5.73	1.17	6.26×10^{18}	n

图 1 给出了不同生长温度下制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 各衍射谱均只出现一个衍射峰, 对应于 ZnO 的 (002) 衍射面, 表明所生长的 ZnO 薄膜具有良好的 c 轴择优取向. 另外, (002) 峰的强度随着衬底温度的升高而增加, 这可能是衬底温度的高低影响衬底表面晶核的扩散所致, 由此可知温度提高有利于改善薄膜的晶体质量. 从图中还可以看出, 制备的 p 型 ZnO 薄膜中没有 Sb_2O_3 等第二相产生, 说明 Sb 已经有效地掺入 ZnO 薄膜.

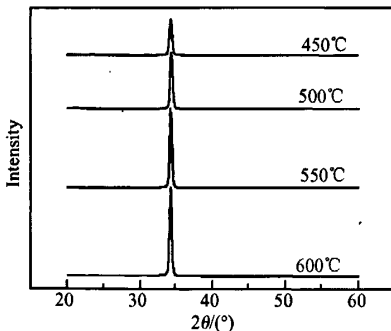


图 1 不同衬底温度下制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Sb-doped ZnO thin films grown at different temperatures

图 2 给出了生长温度为 550°C 下制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的扫描截面图. 从图中可以看出, 石英衬底和薄膜间的界面较为清晰, 薄膜呈明显的柱状生长, 且柱状晶与衬底垂直, 表明薄膜的确是沿着与衬底垂直的 c 轴方向生长.

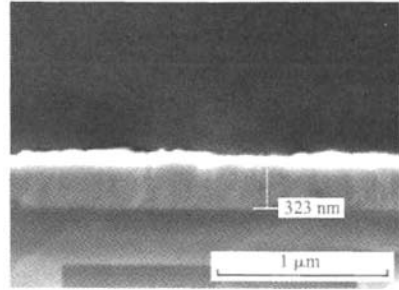


图 2 Sb 掺杂 ZnO 薄膜扫描截面图
Fig. 2 Cross-sectional SEM of Sb-doped ZnO thin film grown at 550°C

为了进一步研究掺杂机理, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Sb 掺杂 ZnO 薄膜中 Sb 元素的化学态进行分析. 图 3 给出了生长温度为 550°C 下制备的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜中 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 的 XPS 芯能级谱. 从图中可以看出, 薄膜中 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 峰的位置为 539.9 eV, 是 Sb—O 键的典型峰位. $\text{Sb}3d_{3/2}$ 峰, 可用一个 Gauss 峰很好地拟合, 说明薄膜中 Sb 仅有一种化学态, 这是 Sb 掺杂 ZnO 薄膜掺杂机理的关键所在.

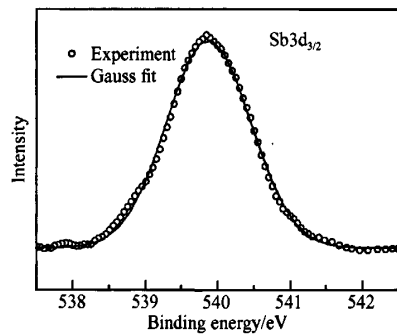


图 3 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 峰的 XPS 芯能级谱
Fig. 3 XPS core level spectrum of $\text{Sb}3d_{3/2}$ in the Sb-doped ZnO thin film

ZnO 薄膜呈现 p 型导电性, 表明 Sb 已经被成功地掺入薄膜中并作为受主态存在. 对于 V 族的掺杂元素 (如 Sb) 而言, 早期的研究认为 Sb 占据 O 的晶格位置形成 Sb_O , 从而表现出受主特性. 但是由于 Sb_O 的形成能很大, 很难形成; 即使形成了 Sb_O , 其能级也很深, 在室温下受主不易离化, 因而难以得到 Sb 掺杂 p 型 ZnO 薄膜. 然而, 最近的一些报道和我

们的研究从实验上表明:利用 Sb 掺杂获得了性能良好的 p 型薄膜. 根据 Limpijumnong 等人^[12]提出的大失配杂质掺杂理论,认为大失配的 V 族掺杂元素不像以前的理论那样占据 O 的晶格位置,而是占据 Zn 的位置,同时诱生 2 个 Zn 的空位,从而形成 $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$ 复合体. 他们通过理论计算得出这种复合体的形成能比较低,尤其在富氧和高温退火条件下容易形成. 在我们的实验中,结合前面的分析,综合以下几点: Sb 掺杂的 ZnO 薄膜呈现 p 型导电特性; XRD 表明薄膜中无 Sb_2O_3 等化合物; XPS 表明薄膜中 Sb 以单一化学态存在且其峰位为 Sb—O 键的典型峰位;从而可以得出 Sb 掺入 ZnO 中是占据 Zn 的位置,而不是 O 的晶格位置,从实验上验证了大失配杂质掺杂理论.

4 结论

采用 PLD 方法在石英衬底上制备出了 Sb 掺杂的 p 型 ZnO 薄膜. 实验表明,在生长温度为 550°C 时可获得电学性能较好的 p 型 ZnO 薄膜,其空穴浓度为 $2.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,电阻率为 $2.21 \Omega \cdot \text{cm}$,迁移率为 $1.23 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. 该薄膜具有 c 轴择优取向,综合 Hall、XRD 和 XPS 谱分析,可以得出 Sb 掺入 ZnO 中是占据 Zn 的位置,而不是 O 的晶格位置,从实验上验证了大失配杂质掺杂理论.

参考文献

[1] Ye Zhizhen, Ma Dewei, He Junhui, et al. Structural and pho-

- toluminescent properties of ternary $Zn_{1-x}Cd_xO$ crystal films grown on Si(111) substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 256, 78
- [2] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys Rev B*, 2000, 61 (22): 15019
- [3] Look D C, Hemsley J W, Sizelove J R. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(12): 2552
- [4] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y, et al. Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: L1453
- [5] Yuan G D, Ye Z Z, Zhu L P, et al. Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 202106
- [6] Joseph M, Tabata H, Kawai T. p-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N co-doping. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 2505
- [7] Barnes T M, Olson K, Wolden C A, et al. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 112112
- [8] Bang K H, Hwang D K, Park M C, et al. Formation of p-type ZnO film on InP substrate by phosphor doping. *Appl Surf Sci*, 2003, 210(3): 177
- [9] Ryu Y R, Lee T S, White H W. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 87
- [10] Aoki T, Shimizu Y, Miyake A, et al. p-type ZnO layer formation by excimer laser doping. *Phys Status Solidi B*, 2002, 229 (2): 911
- [11] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, et al. High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 152101
- [12] Limpijumnong 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

Fabrication of Sb-Doped p-Type ZnO Thin Films by PLD*

Pan Xinhua, Ye Zhizhen[†], Zhu Liping, Gu Xiuquan, and He Haiping

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

Abstract: Antimony-doped p-type ZnO thin films were deposited on quartz substrates by pulsed laser deposition. X-ray diffraction shows that the films are highly (002)-oriented. X-ray photoelectron spectroscopy verifies that antimony (Sb) has been doped into ZnO thin films, and the core Sb occupies the Zn site but not the O site. Hall measurement shows that the best p-type ZnO film has a low resistivity of $2.21 \Omega \cdot \text{cm}$, a hole concentration of $2.30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and a Hall mobility of $1.23 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.

Key words: pulsed laser deposition; p-type ZnO; antimony-doping

PACC: 8115I; 6855; 6170T

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0279-03

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

[†] Corresponding author. Email: yezz@zju.edu.cn

Received 31 December 2006, revised manuscript received 17 January 2007