

# MOCVD 法制备磷掺杂 p 型 ZnO 薄膜\*

周新翠 叶志镇<sup>†</sup> 陈福刚 徐伟中 缪 燕 黄靖云 吕建国 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:** 利用金属有机化学气相沉积方法在玻璃衬底上生长了掺磷的 p 型 ZnO 薄膜. 实验采用二乙基锌作为锌源, 高纯氧气和五氧化二磷粉末分别作为氧源及磷掺杂源. 实验表明: 生长温度为 400 ~ 450 时获得了 p 型 ZnO 薄膜, 而且在 420 时, 其电学性能最好, 空穴浓度为  $1.61 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 电阻率为  $4.64 \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $0.838 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 霍尔测试和低温光致发光谱证实了该 ZnO 薄膜的 p 型导电特性, 并观察到薄膜位于  $3.354 \text{eV}$  与中性受主束缚激子相关的发射峰.

**关键词:** p-ZnO; 金属有机化学气相沉积; 磷掺杂

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

**中图分类号:** TN304.054

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)01-0091-05

## 1 引言

近年来, 由于 ZnO 在光电领域的巨大发展潜力而受到了人们的广泛关注. 这是由于 ZnO 作为一种新型的 II-VI 族化合物半导体具有许多优点, 如室温禁带宽度大 ( $3.37 \text{eV}$ ), 激子束缚能 ( $60 \text{meV}$ ) 和激子增益 ( $300 \text{cm}^{-1}$ ) 高, 是实现紫外光电器件、发光二极管以及激光器最有潜力的半导体材料之一<sup>[1,2]</sup>. ZnO 是一种极性半导体, n 型掺杂容易实现, 通常掺杂 Al, Ga, In 等元素即可获得电学特征理想的 n 型 ZnO 薄膜. 而 p 型 ZnO 薄膜的制备则相对比较简单. 这一方面是由于 ZnO 中存在许多本征施主缺陷, 如锌间隙 ( $\text{Zn}_i$ ) 和氧空位 ( $\text{V}_o$ )<sup>[3,4]</sup> 会产生高度自补偿效应; 另一方面则是由于 ZnO 中受主的固溶度很低, 且受主能级深, 难以离化.

在实现 ZnO 薄膜 p 型转变的研究中, 探讨最多的是 II-VI 族掺杂元素. 国际上许多课题组也采用 II-VI 族的 N 元素作为掺杂剂, 通过各种生长方法制备出了 p 型 ZnO 薄膜<sup>[5~8]</sup>. 但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<sup>[9~11]</sup>, 对于造成这种现象的原因目前正在研究之中. 与此同时, 文献也相继报道了使用 II-VI 族中的其他元素如 P<sup>[12~14]</sup>, As<sup>[15]</sup>, Sb<sup>[16]</sup> 作为掺杂剂制备出了 p 型 ZnO 薄膜. 其中磷掺杂的 ZnO 薄膜在重复性和稳定性上比 N 掺杂的要好<sup>[13]</sup>, 从而引起了研究人员

的高度重视.

目前, 已经报道的制备磷掺杂 p 型 ZnO 薄膜的方法主要是射频磁控溅射<sup>[13,14]</sup>, 并且都是采用退火作为热激活过程来实现 ZnO 薄膜的 p 型转变. 不过很少有关利用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 方法来制备磷掺杂 p 型 ZnO 薄膜的报道. MOCVD 方法是一种很好的成膜技术, 易于制备出高晶体质量的 ZnO 薄膜, 能够实现大面积沉积, 适合工业化生产. 因此, 使用 MOCVD 方法制备 p 型 ZnO 薄膜具有十分重要的意义.

本文报道了采用 MOCVD 方法, 以  $\text{O}_2$  作为氧源,  $\text{P}_2\text{O}_5$  粉末作为磷的掺杂源, 通过优化生长温度和锌源流量, 在不需要退火处理的情况下成功地制备出了 p 型 ZnO 薄膜.

## 2 实验

实验利用 MOCVD 方法在玻璃衬底上生长 ZnO 薄膜. 生长过程中, 分别采用高纯二乙基锌 (DEZn) (纯度  $> 99.999\%$ ) 作为锌源,  $\text{O}_2$  (纯度  $> 99.999\%$ ) 作为氧源,  $\text{N}_2$  作为载气 (纯度  $> 99.999\%$ ). 高纯  $\text{P}_2\text{O}_5$  粉末作为磷的掺杂源, 并使用自制的热蒸发器使  $\text{P}_2\text{O}_5$  升华以获得活性气态磷源. 蒸发器的加热温度在  $600 \sim 900$  之间. 生长室压力为  $133 \text{Pa}$ , 生长温度为  $350 \sim 500$ . 薄膜的厚度为  $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ .

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

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

2005-05-30 收到, 2005-09-26 定稿

ZnO 薄膜的晶体质量由 Philips X 射线衍射 (XRD) 仪测量得到 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.1542\text{nm}$ ); 电学性能由 HL5500 霍尔测试仪进行测定; 薄膜中的磷含量利用能谱 (EDS) 进行分析; 采用 Cary 300 分光光度计和光致发光 (PL) 谱仪测试其光学特性, 其中 PL 谱的激发光源为 He-Cd 激光器 ( $\lambda = 325\text{nm}$ ).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结晶性能

图 1 给出了在 420 °C 下生长的未掺杂和磷掺杂 p 型 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱. 从图中可以看出, 各衍射谱均出现明显的 ZnO (002) 峰, 表明所生长的 ZnO 薄膜具有 c 轴择优取向. 但是对于磷掺杂 ZnO 薄膜而言, 其 (002) 峰强相对于未掺杂薄膜的要低, 并且除了 (002) 峰外, 还有微小的 (100) 和 (101) 衍射峰出现. 掺杂后薄膜的晶体质量和择优取向性相对变差. 这说明磷原子的掺入会影响薄膜的结晶质量. 不过制备的 p 型 ZnO 薄膜中并没有二次

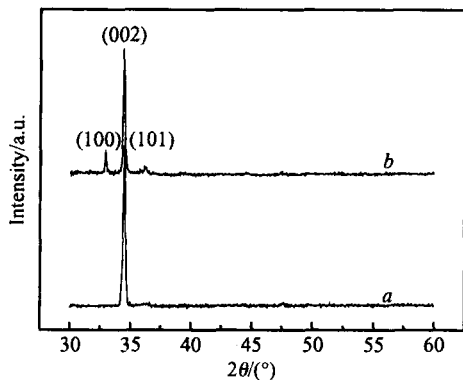


图 1 420 °C 下生长的未掺杂 (曲线 a) 和磷掺杂 (曲线 b) ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of (a) undoped and (b) phosphorus-doped ZnO thin films at a growth temperature of 420 °C

相产生, 说明磷已经有效地掺入 ZnO 薄膜. EDS 测试结果也证明了这一结论 (p 型 ZnO 薄膜中的磷含量在 0.64 at % ~ 0.81 at %). 另外, 我们在实验中还发现, 所有 p 型 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰相对于 ZnO 粉末样品的而言, 会有一个向小角度方向的位移, 即晶面间距增大, c 轴方向受到拉伸. 薄膜中存在应力, 其类型可根据应力公式确定<sup>[17]</sup>:

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 [(c - c_0) / c_0] N / \text{m} \quad (1)$$

其中  $c_0$  为粉末样品的晶格常数;  $c$  为薄膜样品的晶格常数. 由此可知磷掺杂 ZnO 薄膜的晶格发生了畸变, 沿 c 轴方向存在着张应力, 这与磷在 ZnO 薄膜中的取代位置以及薄膜中锌间隙和氧空位等缺陷

的存在有关<sup>[18]</sup>.

#### 3.2 电学性能

表 1 给出了锌源流量为 25sccm, 氧气流量为 40sccm 时, 不同生长温度下制备的磷掺杂 ZnO 薄膜的霍尔测试结果. 从表中可以看出, 生长温度在 400 ~ 450 °C 时得到的是 p 型 ZnO 薄膜; 在 420 °C 时, 所得 p 型 ZnO 薄膜的电学性能最好, 载流子浓度为  $1.61 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 电阻率为  $4.64 \Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $0.838 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 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; 同时, 我们每隔一段时间对样品进行测试, 发现样品在放置 6 个月后, 其电学性能没有发生明显变化; 这些都表明生长的 p 型 ZnO 薄膜具有良好的稳定性.

表 1 不同生长温度下制备的 ZnO 薄膜的电学性能

Table 1 Electrical properties of ZnO thin films deposited at different growth temperatures

样品	生长温度 / °C	磷含量 / at %	电阻率 / ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	迁移率 / ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	载流子浓度 / $\text{cm}^{-3}$	导电类型
未掺杂	420	0	85.4	3.54	$2.06 \times 10^{17}$	n
1 #	350	1.42	0.182	2.12	$4.97 \times 10^{19}$	n
2 #	400	0.81	63.6	0.488	$2.01 \times 10^{17}$	p
3 #	420	0.64	4.64	0.838	$1.61 \times 10^{18}$	p
4 #	450	0.66	10.8	0.189	$1.06 \times 10^{18}$	p
5 #	500	0.38	0.0681	1.52	$4.47 \times 10^{19}$	n

另外, 从表中可以看出, 当温度低于 400 °C 或者高于 450 °C 时, 制备的 ZnO 薄膜呈现 n 型, p 型 ZnO 薄膜的获得只能在一定温度区间内实现. 我们认为: 这是由于生长温度较低时, 磷因没有获得足够的能量到达晶格位置而使其掺杂效果不够理想; 而生长温度较高时, 磷从薄膜中的蒸发或脱附加剧, 这也会影响薄膜 p 型掺杂的效果. 所以, 只有在适中的生长温度下才能获得有效的 p 型掺杂. 在我们的实验参数下 (设定的锌源和氧气流量), 400 ~ 450 °C 是实现 ZnO 薄膜 p 型转变比较理想的温度区间.

ZnO 薄膜的 p 型导电性表明磷已经被成功地掺入薄膜中并作为受主态存在. 对于 III 族的掺杂元素 (如 P) 而言, 早期的研究一般认为在 ZnO 中是 P 占据 O 的晶格位置形成  $\text{P}_\text{O}$ , 从而表现出受主特性. 但是由于  $\text{P}_\text{O}$  的形成能很大<sup>[19]</sup>, 其数目是极其有限的. 而且即使形成了  $\text{P}_\text{O}$ , 其能级也太深 (理论计算在价带以上 930meV)<sup>[19]</sup>, 在室温下受主不易离化, 因而难以得到 p 型 ZnO 薄膜. 然而, 我们的研究和其他的一些报道<sup>[12-14]</sup> 却从实验上表明, 利用磷掺杂获得了较好的结果, 其空穴浓度可以达到  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  的数量级. 对此人们进行了进一步研究, Park<sup>[19]</sup> 等人认为由于磷与氧的尺寸相差较大, 为缓解氧位周围的局部失配应力, 比较容易形成  $\text{P}_{\text{Zn}}^{3+}$ , 而且在富氧条

件下会自发形成. 根据 Limpijumnong<sup>[20]</sup> 等人关于大尺寸不匹配原子掺杂的理论, 认为磷不仅可以取代 Zn 的位置, 而且在取代 Zn 的位置后, 还会有足够的能量来产生两个 Zn 的空位, 即形成  $P_{Zn} - 2V_{Zn}$  缺陷复合体. 他们通过理论计算得知这种缺陷复合体的形成能非常低, 而且其离子化能也比  $P_o$  的要小得多, 尤其在富氧和退火条件下更容易形成. 所以目前一般认为  $P_{Zn} - 2V_{Zn}$  缺陷复合体是磷掺杂 ZnO 薄膜表现出 p 型导电行为的主要原因.

### 3.3 光学性能

图 2 为 n 型 (1 #), p 型 (3 #) 和未掺杂 ZnO 薄膜的室温透射谱. 从图中可以看出, 无论是磷掺杂的还是未经掺杂的 ZnO 薄膜在可见光区域都具有优异的透射特性 (透射率约为 90 %), 并且具有较陡的吸收边. 另外由图 2 还可以计算出薄膜的光学禁带宽度  $E_g$ . ZnO 薄膜是一种直接带隙半导体材料, 其吸收系数 满足关系式<sup>[21]</sup>:

$$\alpha^2 = A(h - E_g) \quad (2)$$

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

其中  $A$  为常数;  $h$  为光子能量;  $T$  为 ZnO 薄膜的透射率;  $R$  为反射系数;  $d$  为样品的厚度. 由图 2 作出  $\alpha^2$  与  $h$  的函数曲线, 如图 3 所示, 将图中线性部分拟合, 延长至  $\alpha^2 = 0$ , 便可得到 ZnO 薄膜的光学禁带宽度. n 型 ZnO 薄膜的  $E_g$  约为 3.34eV, p 型 ZnO 薄膜的  $E_g$  约为 3.26eV, 未掺杂 ZnO 薄膜的  $E_g$  约为 3.28eV. n 型 ZnO 薄膜的光学禁带宽度发生了蓝移. 可能是由于发生了 Burstein 效应而使得光学禁带宽度变大. 对于 p 型 ZnO 薄膜, 其光学禁带宽度发生了红移. 该红移现象与磷原子在 ZnO 薄膜中的掺杂有很大的关系. 这是因为, 对 ZnO 薄膜进行掺杂以后, 一是会导致薄膜中存在应力而引起带隙收缩; 二是会形成磷的一些缺陷, 如受主  $P_{Zn} - 2V_{Zn}$  复合体和  $P_o$ , 深施主  $P_{Zn}$  以及两性的  $P_i$  等, 从而产生相关的缺陷能级和子能带, 使本征吸收的长波限红移.

为了进一步研究磷掺杂 p 型 ZnO 薄膜的光学性质和证实其 p 型导电行为, 我们测试了 3 # 样品在室温和低温 (77 K) 时的光致发光谱, 如图 4 所示. 从图中可以看出该 p 型 ZnO 薄膜具有优异的光学性能. 室温下的发光峰位于 3.28eV, 半峰宽为 124meV, 对应于紫外光范围, 主要来自于带边自由激子复合发光. 低温下发光峰的位置位于 3.354eV, 其半峰宽为 53meV, 主要来自于带边束缚激子复合发光. 结合 Hall 测试的结果, 我们认为 3.354eV 的发射能级与中性受主束缚激子有关, 这也和文献报道的结果相吻合<sup>[13]</sup>. 另外, 无论是在室温还是在低温下, 可见光区间几乎没有缺陷相关的发射峰. 这说

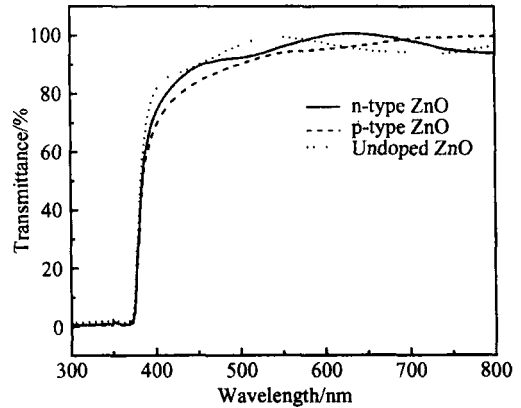


图 2 n 型、p 型和未掺杂 ZnO 薄膜的透射图谱  
Fig. 2 Transmittance spectra of n-type, p-type, and undoped ZnO thin films

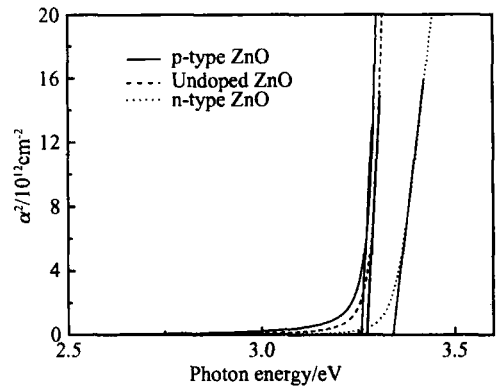


图 3 根据透射谱拟合所得的  $\alpha^2$  与  $h$  的关系曲线  
Fig. 3 Plot of  $\alpha^2$  versus  $h$  derived from transmittance spectra

明得到的 p 型 ZnO 薄膜中的非辐射复合较少或缺陷密度较低, 薄膜光学质量良好, 可应用于半导体发光器件的研究.

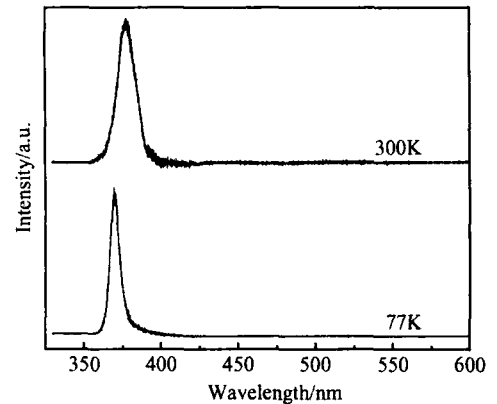


图 4 p 型 ZnO 薄膜的室温和低温 77 K 的光致发光谱  
Fig. 4 Photoluminescence (PL) spectra of p-type ZnO thin film measured at room temperature and 77 K

## 4 结论

利用 MOCVD 方法在玻璃衬底上制备出了掺磷的 p 型 ZnO 薄膜. 实验表明, 在生长温度为 420 时可获得电学性能较好且较为稳定的 p 型 ZnO 薄膜, 其空穴浓度为  $1.61 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 电阻率为  $4.64 \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $0.838 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 该薄膜具有 c 轴择优取向, 在可见光区域内透射率约为 90%. 从薄膜的低温 PL 谱上可观察到位于 3.354eV 的中性受主束缚激子相关的发射峰.

## 参考文献

- [ 1 ] Ye Z Z, Ma D W, He J H, 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(1) : 78
- [ 2 ] Wong E C, Searon P C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(20) : 2939
- [ 3 ] 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
- [ 4 ] Look D C, Hemsley J W, Sizelove J R. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(12) : 2552
- [ 5 ] 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
- [ 6 ] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, et al. p-type conduction in N-Al codoped ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(15) : 3134
- [ 7 ] Xu W Z, Ye Z Z, Zhou T, et al. MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the 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]
- [ 8 ] 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
- [ 9 ] 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
- [ 10 ] Singh A V, Mefra R M, Wakaha A, et al. p-type conduction in codoped ZnO thin films. *J Appl Phys*, 2003, 93(12) : 396
- [ 11 ] 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(11) : 112112
- [ 12 ] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(22) : 3257
- [ 13 ] Kim K K, Kim H S, Hwang D K, et al. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1) : 63
- [ 14 ] 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
- [ 15 ] 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
- [ 16 ] 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
- [ 17 ] Lim W T, Lee C H. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates. *Thin Solid Films*, 1999, 353(1) : 12
- [ 18 ] Lu J G, Ye Z Z, Huang J Y, et al. Influence of postdeposition annealing on the crystallinity of zinc oxide films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(7) : 729 (in Chinese) [吕建国, 叶志镇, 黄靖云, 等. 退火处理对 ZnO 薄膜结晶性能的影响. *半导体学报*, 2003, 24(7) : 729]
- [ 19 ] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Phys Rev B*, 2002, 66(7) : 073202
- [ 20 ] 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(15) : 155504
- [ 21 ] Carballada Galicia D M, Castando-Perz R, Jimenez-Sandoval O, et al. High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2000, 371(3) : 105

## Growth of Phosphorus-Doped p-Type ZnO Thin Films by MOCVD \*

Zhou Xincui, Ye Zhizhen<sup>†</sup>, Chen Fugang, Xu Weizhong, Miao Yan, Huang Jingyun, L ũJianguo,  
Zhu Liping, and Zhao Binghui

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

**Abstract:** Phosphorus-doped p-type ZnO thin films are prepared on glass substrates by metalorganic chemical vapor deposition. DEZn, O<sub>2</sub>, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder are used as reactant and dopant sources. The p-type ZnO films are grown at a temperature between 400 and 450 °C. The best p-type sample has a low resistivity of 4.64 Ω·cm, a hole concentration of 1.61 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, and a Hall mobility of 0.838 cm<sup>2</sup>/(V·s) at room temperature. A strong emission peak at 3.354 eV corresponding to neutral acceptor bound excitons is observed at 77 K in the photoluminescence spectra, further verifying the p-type characteristics of the films.

**Key words:** p-type ZnO; metalorganic chemical vapor deposition; phosphorus-doping

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

**Article ID:** 0253-4177(2006)01-0091-05

---

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

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

Received 30 May 2005, revised manuscript received 26 September 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics