

# K 掺杂 p 型 ZnO 薄膜的制备及其表征

武 军, 杨银堂

(西安电子科技大学 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710071)

**摘要:** 以 I A 族元素钾(K)作为掺杂剂, 利用射频磁控溅射沉积技术, 在单晶 Si(111)衬底上成功生长了 K:p-ZnO 薄膜. 采用 Hall 测试仪、X 射线衍射、原子力显微镜和 X 射线光电谱等测试分析技术, 对其结构和电学性能进行了研究. 结果显示, 该 p-ZnO 薄膜呈现良好的(002)单重择优生长特性, 当衬底温度为 500°C, 氧分压为 30% 时表面粗糙度仅为 89.05 nm, 其相应的空穴浓度为  $5.45 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ , 迁移率为  $1.96 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ , 电阻率为  $5.91 \Omega \cdot \text{cm}$ , 具有较好的结晶质量和电性能.

**关键词:** 氧化锌; 薄膜; 掺杂; 射频; 磁控溅射

**中图分类号:** TN304; O472      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-2400(2008)01-0092-04

## Preparation and characterization of K-doped p type ZnO films

WU Jun, YANG Yin-tang

(Ministry of Education Key Lab. of Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices, Xidian Univ., Xi'an 710071, China)

**Abstract:** Potassium(K), one of I-group elements, is used as a dopant to prepare K:p-ZnO films deposited on single crystal Si(100) substrates by use of the radio frequency magnetron sputtering technique. The structures and electrical properties of the as-grown ZnO films are characterized by Hall, XRD, AFM and XPS measurements. The results indicate that the p-ZnO films show a typical preferred orientation of crystallites along with (002). When the substrate temperature and oxygen partial pressure are kept at 500°C and 30%, respectively, the root mean square (rms) surface roughness of the p-ZnO thin films is 89.05 nm approximately, and the hole concentration, mobility and resistivity are up to  $5.45 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ,  $1.96 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ , and  $5.91 \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively.

**Key Words:** zinc oxide; thin films; doping; radio frequency; magnetron sputtering

氧化锌(ZnO)由于具有较宽的直接带隙( $\sim 3.37 \text{ eV}$ )和较高的激子束缚能( $\sim 60 \text{ meV}$ ),使其在开发短波长(紫外/紫/蓝)光电器件方面具有潜在的应用前景. 另外,由于 ZnO 材料成本低,适于湿法化学腐蚀,也为实现大规模生产提供了可能<sup>[1]</sup>. 但由于 ZnO 体内存在大量的诸如锌间隙( $\text{Zn}_i$ )和氧空位( $\text{V}_o$ )等施主本征缺陷,对 p 型材料具有较严重的自补偿效应<sup>[2,3]</sup>,致使形成 p 型 ZnO 很困难,这在一定程度上限制了其在工业方面的进一步发展. 近年来, p 型 ZnO 的制备技术受到了国内外研究人员的广泛关注. 作为一种 II-VI 族化合物半导体, p-ZnO 除了可以通过单独掺入 VA 族元素,如氮(N)<sup>[4,5]</sup>、磷(P)<sup>[6]</sup>、砷(As)<sup>[7]</sup>等,或与第 III A 族<sup>[8,9]</sup>结合共掺获得以外,还可以选用 I A 族的锂(Li)或钠(Na)等来替位锌形成受主而得到,文献[10]报道其制得的 Li:ZnO 空穴浓度可达到  $10^{17} / \text{cm}^3$  量级,显示出可行的研究前景. 而 E. C. Lee 等<sup>[11,12]</sup>基于第一性原理的计算从理论上也为 I A 族元素制备 p 型 ZnO 给予了肯定. 但直到目前为止, I A 族的 K 元素作为受主杂质掺入 ZnO 还鲜有报道. 为了进一步探索 p-ZnO 的制备方法,笔者尝试利用射频磁控溅射技术,选用 K 作为掺杂剂在单晶 Si 上淀积 p-ZnO 薄膜. 在制备工艺研究的基础上,利用晶体和电学性能的表征技术,研究了所制备的 p 型 K:ZnO 薄膜的晶体结构和电学性能.

收稿日期:2007-04-10

基金项目:国家部委预研究基金资助(513230401)

作者简介:武 军(1973-),男,西安电子科技大学博士研究生, E-mail: wujun1203@163.com.

# 1 实 验

利用射频磁控溅射技术在单晶 Si(111) 面上生长 ZnO 薄膜,靶材采用掺入 1%  $K_2O$  (纯度 99.99%) 的 ZnO (纯度 99.99%) 陶瓷靶. 真空室抽真空至  $6 \times 10^{-4}$  Pa, 通入高纯气体氩气 (Ar) (99.99%) 和氧气 ( $O_2$ ) (99.995%), 工作压力为 3~5 Pa. 衬底温度和氧分压分别保持在 25~500 °C 和 10%~40%. 溅射时间 60 min, 溅射功率为 150 W 左右.

薄膜结晶情况用 X 射线衍射 (XRD) 分析, 其中激发光源为 Cu Ka, 波长  $\lambda = 0.1542$  nm; 表面形貌用原子力显微镜 (AFM) 进行观察. X 射线光电谱 (XPS, PHI-5400) 被用来分析薄膜的组分. 薄膜的电性能参数利用 Hall 测试仪 (BIO-RAD HL5500PC) 在室温下测得.

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 测试

ZnO 薄膜具有优良的压电性能, 是由于其晶粒只在一个晶体方向上即单重择优取向生长, 并且在一维取向中各微晶的极轴也相同造成的. 图 1 显示的是在不同衬底温度 ( $T_s$ ) 下所制备的 ZnO 薄膜 XRD 谱. 从图中可以明显观察到对应于 ZnO(002) 面的布拉格反射峰, 说明了 ZnO 晶体呈现良好的 (002) 单重择优取向性. 随着衬底温度的升高, 衍射峰强度逐渐增强, 500 °C 时强度达到最高. 这是由于温度升高有助于表面吸附原子具有更高的能量, 以完成进一步的表面扩散, 从而促使薄膜的结晶程度更好、更致密. 另外在图中有时还可观察到其二级衍射 (004) 面的反射峰, 这可能是由其不同的衍射条件引起的. 由于 X 射线穿过薄膜使衬底 Si(111) 对应的反射峰在图上也被反映出来.

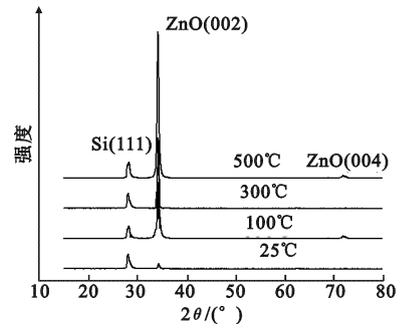


图 1 氧分压  $P_{O_2}$  为 20% 时, 不同衬底温度下薄膜 XRD 图

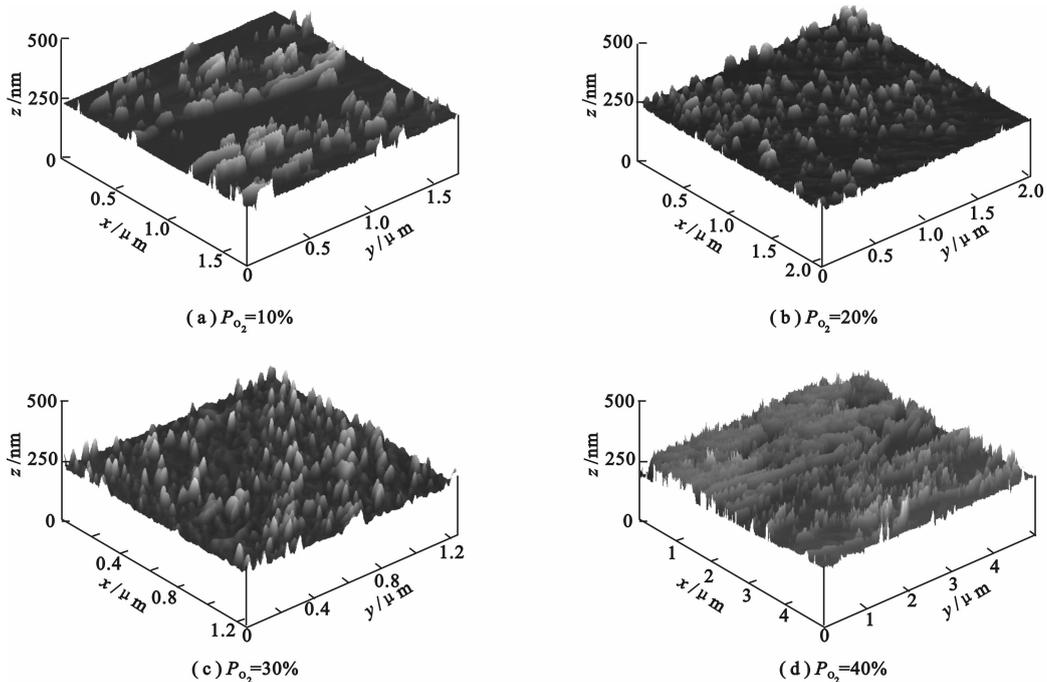


图 2 衬底温度  $T_s = 500$  °C 时, 不同氧分压 ( $P_{O_2}$ ) 条件下的薄膜 AFM 图

## 2.2 AFM 测试

根据氧化物薄膜结构理论<sup>[13]</sup>知,衬底温度( $T_s$ )与薄膜熔点( $T_m$ )之比决定了薄膜晶体的结构类型.在笔者所做的实验中, $T_s$  (25 ~ 500 °C)/ $T_m$  (1975 °C)  $\approx$  0.01 ~ 0.25 < 0.26,薄膜应该具有带孔隙的柱状结构.图 2 的 AFM 表面形貌图证明了薄膜由大量垂直于衬底方向的柱状体组成,并且中间带有孔隙.实验表明,薄膜均匀性和致密性强烈依赖于氧分压( $P_{O_2}$ )这一生长条件,且随  $P_{O_2}$  的增加晶体均匀性和致密性有显著提高.比较而言,图 2(c)中制备的薄膜最为均匀,这可能是由于在温度不变也即表面扩散动能一致的情况下,氧气比例增大,氧原子与 Zn, H 结合为更多的  $K_{Zn}-O-H_i$  基团(关于成核机理的探讨将另文论述),有利于表面原子的吸附,降低薄膜表面积,减小粗糙度.当  $P_{O_2}$  增加到 40% 时,氧气供给过多,氩气分压相对减小,降低了电离  $Ar^+$  的浓度,影响溅射效率,最后导致薄膜虽致密性有所改善,但均匀性却降低,这从表 1 中样品(d)的粗糙度有所增加可以得到证实.

表 1 衬底温度  $T_s = 500^\circ\text{C}$  时,不同氧分压条件下的薄膜表面粗糙度及晶粒尺寸

序号	氧分压/%	粗糙度/nm	晶粒尺寸/nm
(a)	10	183.18	35.435
(b)	20	135.22	26.007
(c)	30	89.05	10.647
(d)	40	105.45	17.202

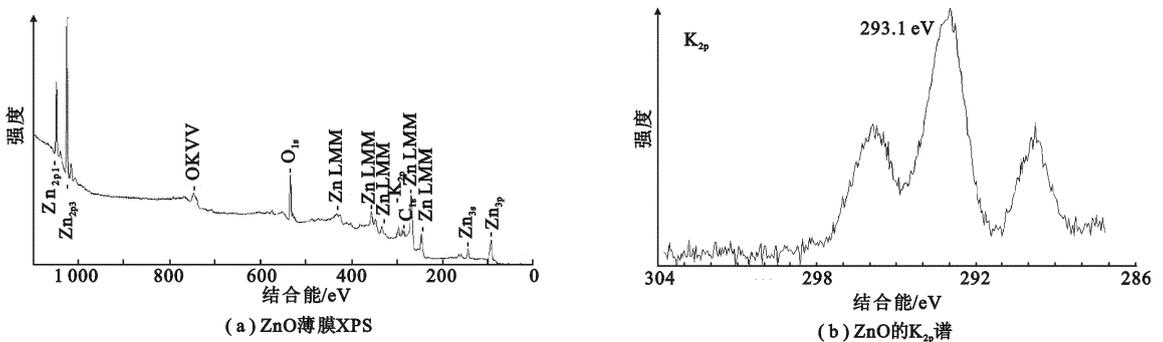


图 3  $T_s = 500^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2}$  为 30% 时测试图

## 2.3 XPS 测试

尽管靶材中含有 K 元素,但通过溅射工艺制备的薄膜中是否含有 K 仍有必要得到证实.图 3(a)显示的 XPS 典型波谱可以分析薄膜的组分,图 3(b)为  $K_{2p}$  的 XPS 谱.  $K_{2p}$  中心峰对应的结合能为 293.1 eV,标志着 K 元素成功被掺入薄膜中.从图中各峰面积和其对应的敏感因子(根据原子敏感因子法),可以大致估算出各元素在薄膜中的相对强度( $C_i$ ),计算公式为

$$C_i = (I_i/S_i) / \left( \sum_j (I_j/S_j) \right),$$

其中  $I_i$  和  $S_i$  分别为各元素所对应的峰面积和敏感因子.实验中,  $Zn_{2p3}$ ,  $C_{1s}$ ,  $K_{2p}$  和  $O_{1s}$  的敏感因子分别为 3.73, 0.30, 0.98 和 0.71. 计算结果为 Zn : K : O = 47.5% : 1.2% : 51.3% (不包括 C), 这样形成的薄膜组成可以表示为  $Zn_{0.926}K_{0.023}O$ , 偏离化学配比, 其中 O 含量偏高, 这可能是在富氧气氛中生长薄膜造成的. 由于氢(H)的光电效应截面太小, 光电子掩埋在噪音里, 很难检测到, 所以在 XPS 图谱中观察不到 H 元素. 另外, 图谱中出现 C 元素是由于空气中  $CO_2$  与靶材中活性  $K_2O$  反应从而被带入薄膜中所致.

## 2.4 Hall 测试

室温下 Hall 测量结果如表 2 所示, 在 Si(100) 上实验制备的掺 K : ZnO 薄膜均呈 p 型导电, 空穴浓度最高达  $5.45 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , 迁移率为  $1.96 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 电阻率为  $5.91 \Omega \cdot \text{cm}$ . 从表中可看出, 在衬底温度不变的情况下, 氧分压( $P_{O_2}$ )对薄膜电性能也造成一定的影响. 随着  $P_{O_2}$  的增加, 空穴浓度呈增加趋势, 电阻率下降. 当  $P_{O_2}$  增加到 30% 时空穴浓度达到最高, 电阻率最小, 再增加  $P_{O_2}$  电性能又略变差. 这可能是由于过量的  $O_2$

在薄膜中减少氧空位的形成,降低了 ZnO 体内自补偿点缺陷的浓度,有利于提高 p 型载流子的浓度,降低电阻.当 O<sub>2</sub> 增加到一定程度,使溅射气体 Ar 气的相对含量严重偏低,单位时间内电离出的 Ar<sup>+</sup> 离子减少,从而降低溅射效率,影响了结晶质量并进而致使薄膜电阻率偏高.

表 2 衬底温度  $T_s = 500^\circ\text{C}$  时,不同氧分压条件下的薄膜电学性能

序号	氧分压/%	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	导电类型
(a)	10	282.0	$1.75 \times 10^{16}$	1.25	p
(b)	20	42.7	$2.77 \times 10^{17}$	0.53	p
(c)	30	5.9	$5.45 \times 10^{17}$	1.96	p
(d)	40	9.6	$4.88 \times 10^{17}$	1.34	p

### 3 结 束 语

利用射频磁控溅射技术,笔者在富氧气氛中在 Si(111)上制备了掺 K 的 p-ZnO 薄膜,借助于 Hall 测试、X 射线衍射、原子力显微镜和 XPS 等分析手段,证明了 ZnO 薄膜中 K 元素的存在,并且当衬底温度在  $500^\circ\text{C}$ 、氧分压为 30% 时,生长的薄膜呈现出相对较好的结晶质量和电性能.笔者的研究作为今后进一步研究 p 型 K 掺杂 ZnO 薄膜的制备与性能创造了必要条件.

#### 参考文献:

- [1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices [J]. J Appl Phys, 2005, 98(4): 041301.
- [2] Erhart P, Albe K, Klein A. First-principles Study of Intrinsic Point Defects in ZnO: Role of Band Structure, Volume Relaxation, and Finite-size Effects [J]. Phys Rev B, 2006, 73(20): 205203.
- [3] Lee W J, Kang J, Chang K J. Defect Properties and p-type Doping Efficiency in Phosphorus-doped ZnO [J]. Phys Rev B, 2006, 73(20): 024117.
- [4] Tu M L, Su Y K, Ma C Y. Nitrogen-doped p-type ZnO Films Prepared from Nitrogen Gas Radiofrequency Magnetron Sputtering [J]. J Appl Phys, 2006, 100(5): 053705.
- [5] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Study on the Hall-effect and Photoluminescence of N-doped p-type ZnO Thin Films [J]. Mater Lett, 2007, 61(1): 41-44.
- [6] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, et al. p-type ZnO Films with Solid-source Phosphorus Doping by Molecular-beam Epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(5): 052106.
- [7] Look D C, Renlund G M, Burgener II R H, et al. As-doped p-type ZnO Produced by an Evaporation/sputtering Process [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(22): 5269-5271.
- [8] Yuan G D, Ye Z Z, Zhu L P, et al. Control of Conduction Type in Al-and N-codoped ZnO Thin Films [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(20): 202106.
- [9] Wang Q P, Sun Z, Du J, et al. Structural and Optical Properties of P-Ga Codoping ZnO Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering [J]. Opt Mater, 2007, 29(11): 1358-1361.
- [10] Chen L L, He H P, Ye Z Z, et al. Influence of Post-annealing Temperature on Properties of ZnO: Li Thin Films [J]. Chem Phys Lett, 2006, 420(4-6): 358-361.
- [11] Lee E C, Chang K J. P-type Doping with Group- I Elements and Hydrogenation Effect in ZnO [DB/OL]. [2006-04-01]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.177>.
- [12] Lee E C, Chang K J. Possible p-type Doping with Group- I Elements in ZnO [J]. Phys Rev B, 2004, 70(11): 115210.
- [13] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994.

(编辑: 郭 华)