

# 利用一种简单方法制备的高质量的 p 型 ZnO 薄膜及其性质

毛飞燕, 邓宏\*, 戴丽萍, 陈金菊, 袁兆林, 李燕

电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054;

电子科技大学物理电子学院, 成都 610054

\* 联系人, E-mail: [hdeng@uestc.edu.cn](mailto:hdeng@uestc.edu.cn)

2007-10-22 收稿, 2008-03-04 接受

成都市科技攻关项目(编号: 07GGYB572GX)、预研项目(编号: ZJ0508)和电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放基金项目(批准号: L08010301JX0615)资助

**摘要** 利用化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD), 以  $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot 2H_2O$  为固相源、 $ZnNO_3$  为掺杂源制备出 p 型 ZnO:N 薄膜, 采用 XRD, 霍尔效应和 PL 谱对薄膜进行分析, 研究了衬底温度对膜结构、电学性质和光致发光特性的影响. 结果表明, 生长温度较低时, 薄膜呈 p 型导电特性且电阻率随衬底温度的升高而下降, 衬底温度为 400 时, 载流子浓度达到  $+5.127 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 电阻率为  $0.04706 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $259 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 并且一个月后的测试表明薄膜仍呈 p 型导电特性. 当衬底温度过高时薄膜从 p 型导电转为 n 型.

**关键词**  
化学气相沉积法  
ZnO:N 薄膜  
p 型  
迁移率  
载流子浓度

ZnO是第三代半导体的核心基础材料, 由于其非常优越的光电性能及在光电子器件中的巨大应用价值而受到越来越多的关注. 特别是2005年, 日本报道了在 $ScAlMgO_4$ (铝镁酸钪)衬底上, 成功研制出基于ZnO同质p-i-n结的电致发光LED, 标志着利用ZnO半导体材料制作实用化光电器件的时代即将到来<sup>[1]</sup>. 但不可忽视的是, 文献<sup>[1]</sup>虽然取得了突破性的成果, 但是该方法工艺复杂, 并且使用的衬底 $ScAlMgO_4$ 价格昂贵, 难以实用化. 理论研究表明, V族的N被认为是最好的受主掺杂元素<sup>[2]</sup>, 因为N与O的半径和电负性失配度相对较小, N掺入ZnO薄膜后能引入较浅的受主能级. 关于N的p型掺杂已有许多报道, 目前虽已取得了阶段性研究成果<sup>[3-7]</sup>, 但尚未得到稳定、实用的p型ZnO薄膜, 掺杂p型ZnO薄膜仍然面临如何提高载流子浓度及掺杂稳定性的问题. 而关于采用化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD), 以 $ZnNO_3$ 作为N源进行p型掺杂还未见报道.

本文报道了采用CVD法, 以 $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot$

$2H_2O$ 为固相源、 $ZnNO_3$ 为掺杂源, 制备出了p型ZnO:N薄膜. 霍尔测试表明, 薄膜的迁移率和载流子浓度都较高, 制备的薄膜一个月后测试仍呈p型导电特性, 具有较好的稳定性. 并且这种方法成本低、工艺简单, 可望实现ZnO光电器件的实用化.

## 1 实验

薄膜的制备采用卧式高温CVD管式炉, 尾气通过机械泵排除. ZnO:N薄膜的制备以 $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot 2H_2O$ 为固相源、 $ZnNO_3$ 为掺杂源, 采用n型Si衬底(电阻率为 $900 \sim 1300 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ )制备的条件参数如表1所示. 纯ZnO薄膜样品的制备采用 $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot 2H_2O$ 为固相源, 源温为200, 衬底温度为

表1 制备 ZnO:N 薄膜样品的条件参数

源加热温度/	衬底温度/	掺杂源温度/	沉积时间/h
200	400	180	2
200	450	180	2
200	500	180	2
200	550	180	2
200	600	180	2

400 °C, 沉积时间为 2 h.

利用 BEDED I 型高分辨 X 射线衍射仪(XRD, CuK $\alpha$ 射线源,  $\lambda = 1.5442 \text{ \AA}$ )分析薄膜的晶相结构, 采用 HL5500 霍尔测试系统(英国 Accent)测试薄膜的电学性质, 样品的光致发光光谱(PL)在 SHIMADZU RF-5301PC 型荧光分光光度计上测量(激发光源: 氙灯, 功率: 150 W, 激发波长: 345 nm).

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为不同衬底温度下沉积的掺杂 ZnO:N 薄膜的 XRD 图谱. 由图可见, 薄膜呈典型的六方纤锌矿结构(JCPDS36-1451), 当基片温度低于 500 °C 时, 薄膜为(002)择优取向, 在 500 °C 时出现了混合取向, 而高于 500 °C 又出现了(002)的择优取向, 且(002)衍射峰随衬底温度的增加逐渐增强, 说明薄膜结晶质量逐渐变好.

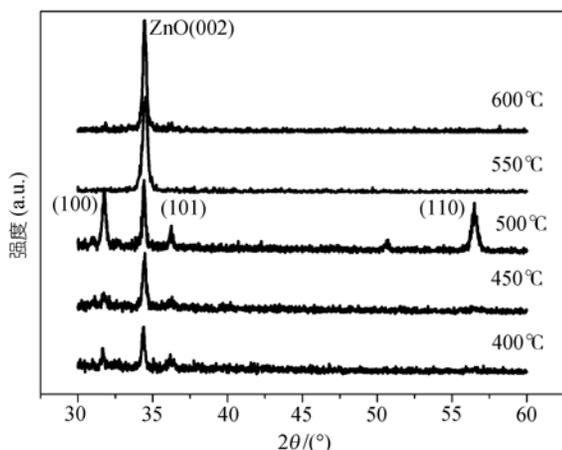


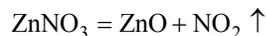
图 1 不同衬底温度下沉积的 ZnO:N 薄膜 X 射线衍射图

### 2.2 电学性质

沉积薄膜的霍尔测试结果如表 2 所示. 结果显示, 在衬底温度低于 600 °C 时, 薄膜呈现 p 型导电特性, 并且随着衬底温度的升高, 载流子浓度和迁移率都

下降, 电阻率上升; 而当生长温度达到 600 °C 时, 薄膜从 p 型导电特性转变为 n 型导电特性. 1 个月后对衬底温度 400 °C 沉积的薄膜重新测试, 结果表明薄膜仍呈 p 型导电特性, 但电阻率有所上升, 载流子浓度和迁移率下降.

XRD 和霍尔测试的结果表明, 衬底温度明显影响了薄膜的结构和电学性质, 特别是 p 型导电特性的变化. 由于采用的是 n 型 Si 基片, 电阻率为 900~1300  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 与测试的结果相比电阻率较大, 所以衬底对测量结果的影响不大. 为了说明薄膜呈现 p 型导电特性是 ZnNO<sub>3</sub> 对薄膜的掺杂作用, 在衬底温度 400 °C 的条件下, 不加入 ZnNO<sub>3</sub> 掺杂源, 沉积出纯 ZnO 薄膜, 霍尔测试表明薄膜呈 n 型导电特性, 载流子浓度达到  $-6.748 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 电阻率为 9.7746  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为 85.3  $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . 所以我们认为: ZnNO<sub>3</sub> 是 ZnO 薄膜发生 p 型转变的关键, 同时由于 ZnNO<sub>3</sub> 的作用, 薄膜的结构也受到了影响. 在沉积过程中, 一方面掺杂源 ZnNO<sub>3</sub> 发生分解反应:



由于掺杂源区的温度较低, ZnNO<sub>3</sub> 分解后产生的 ZnO 将会沉积到掺杂源区附近的管壁上, 而 NO<sub>2</sub> 气体则会存在于石英管炉中, 并到达衬底表面; 另一方面固相源受热变为气体, 气体分子流动到衬底表面, 从衬底表面获得能量, 发生分解反应, 形成类似固相源结构的多聚(Zn—O)<sub>n</sub>基团. 当生长温度较低时, NO<sub>2</sub> 会与附着在衬底表面的这种基团发生氧化反应, 破坏原来的多聚(Zn—O)<sub>n</sub>结构, 形成单个的 Zn—O, 这种生长方式与报道 [18,91] 的有关溅射法和脉冲激光沉积法制备的 ZnO 薄膜呈(002)择优取向生长的原理类似, 而与通常利用 CVD 法制备 ZnO 薄膜的生长原理不同. 通常的 CVD 法, 多聚基团是直接在衬底上分解得到 ZnO 薄膜的, 故通常呈(100), (101)和(110)取向 [10,11]; 随着衬底温度的升高, 固相源分解产生的气体分子, 还未流动到衬底表面, 就会在温度较高的衬

表 2 不同衬底温度下掺 N 的 ZnO 薄膜的电学性质

衬底温度/°C	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	霍尔系数/ $\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$	导电类型
400	0.04706	$+5.127 \times 10^{17}$	259	+12.2	p
450	0.0667	$+4.749 \times 10^{17}$	197	+13.1	p
500	127.1	$+1.575 \times 10^{16}$	3.12	+396	p
550	538.8	$+2.993 \times 10^{15}$	3.87	$+2.09 \times 10^3$	p
600	1.823	$-7.801 \times 10^{16}$	43.9	-80	n
400(1 个月后)	2.6504	$+3.1718 \times 10^{17}$	8.26	+19.7	p

底附近形成多聚(Zn—O)<sub>n</sub> 基团, 与 NO<sub>2</sub> 发生氧化反应, 结构被破坏的多聚基团在衬底表面没有获得足够的能量, 不能扩散到平衡位置, 所以在 500 时薄膜呈混合取向; 当衬底温度进一步提高时, 结构被破坏的多聚基团获得更多的能量, 可以扩散到平衡位置, 所以结晶质量逐渐变好, 但同时衬底温度太高也使得 N 元素易从薄膜中逸出, 故基片温度为 600 时, 虽然有较好的(002)择优取向, 却呈 n 型导电特性. 所以在较低衬底温度下生长的薄膜, N 元素容易进入薄膜中起受主掺杂的作用, 呈现良好的 p 型导电特性, 载流子浓度较高, 并且一个月后的测试表明, 薄膜仍是 p 型导电特性. 随着衬底温度的升高, 薄膜的结晶质量变好, 晶界数目减少, 晶界对载流子的散射作用减弱, 有利于迁移率的提高, 但是 N 掺入以后形成的缺陷以及本征缺陷(如间隙锌等), 可能都会对载流子散射产生很大的影响, 因而导致迁移率下降, 具体的原因正在进一步的研究中.

### 2.3 光致发光

不同衬底温度下沉积的薄膜室温下的光致发光(PL)谱如图 2 所示, 插图显示了不同衬底温度下, 位于 390 nm 附近的近边带紫外发射峰(Peak P)的强度. 由图 2 可以看出, 薄膜的 PL 谱由较强的近边带紫外发射和较弱的蓝光带组成, Lin 等人 [12,13] 认为这个紫外发射峰源于带边激子复合. 蓝光带与本征缺陷有关 [14]. 衬底温度为 500, 薄膜呈混合取向时 Peak P 的峰最强, 因为 ZnO 薄膜在(0001)生长方向上会由于压电效应和自发极化的综合作用产生很强的内建电场 [15,16], 强的内建电场会引发所谓的 QCSE (quantum-confined Stark effect), 发光时通过内电场注入活性层的电子与空穴分离, 且再度结合的概率减小, 从而导致发光效率的下降 [17]. 而混合取向时薄膜中存在平

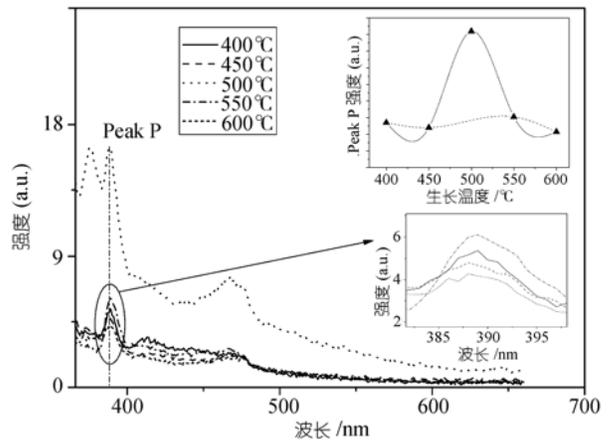


图 2 不同生长温度下制备的 ZnO 薄膜的室温 PL 谱  
插图显示为 Peak P 不同生长温度下的强度

行于 c 轴的生长方式, 故发光效率相对较高. 其他生长温度下薄膜以(002)择优取向为主, 600 时(002)衍射峰较强, 但 Peak P 的强度却相对较弱, 这可能与 600 时薄膜呈 n 型导电特性有关. 因为薄膜的 Peak P 强度, 还与 N 起受主掺杂作用时形成的浅受主能级到导电顶的跃迁有关 [18].

### 3 结论

利用 CVD 法制备出 p 型 ZnO:N 薄膜, 衬底温度 400 时, 载流子浓度达到  $5.127 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 电阻率为  $0.04706 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $259 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 且电学性质稳定. 薄膜的生长会受到 ZnNO<sub>3</sub> 分解产生的 NO<sub>2</sub> 气体的影响, 随衬底温度的升高, 多聚(Zn—O)<sub>n</sub> 基团与 NO<sub>2</sub> 气体反应的位置会不同, 并且当衬底温度过高时易使 N 元素从薄膜中逸出, 从而影响薄膜的导电特性. 在较低衬底温度下生长的薄膜呈现良好的 p 型导电特性, 迁移率和载流子浓度都较高, 电学性质也较稳定, 可望实现 ZnO 光电器件的实用化.

### 参考文献

- 1 Tsukazaki A, Ohtamo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Mater*, 2005, 4: 42—46 [doi]
- 2 Yan Y F, Zhang S B, Pantelides S T. Control of doping by impurity chemical potentials: Predictions for p-type ZnO. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(28): 5723—5726 [doi]
- 3 Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, et al. P-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(15): 3134—3135 [doi]
- 4 Li X N, Brian K, Sally A, et al. Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(12): 122107 [doi]
- 5 Liu W, Gu S L, Ye J D, et al. Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(9): 092101 [doi]
- 6 Lu Y F, Ye Z, Zeng Y J, et al. Effects of RF power variation on properties of N-doped p-type ZnO thin films grown by

- plasma-assisted MOCVD. *Opt Mater*, 2007, 29(12): 1612—1615[doi]
- 7 Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, et al. Roles of hydrogen and nitrogen in p-type doping of ZnO. *Chem Phys Lett*, 2007, 441(1/3): 68—71[doi]
- 8 朋兴平, 王志光, 宋银, 等. 射频反应溅射制备的 ZnO 薄膜的结构和发光特性. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37(2): 218—222
- 9 Zhao J, Hu L Z, Liu W F, et al. Properties of ZnO thin films grown on Si substrates in vacuum and oxygen ambient by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 6255—6258[doi]
- 10 Lu J G, Ye Z Z, Huang J Y, et al. Synthesis and properties of ZnO films with (100) orientation by CVD. *Appl Surf Sci*, 2003, 207(1/4): 295—299[doi]
- 11 Dai L P, Deng H, Chen G, et al. Growth of *a-b*-axis orientation ZnO films with zinc vacancies by SSCVD. *Vacuum*, 2007, 81(8): 969—973[doi]
- 12 Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(7): 943—945[doi]
- 13 Cho S, Ma J, Kim Y, et al. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(18): 2761—2763[doi]
- 14 Zhang D H, Xue Z Y, Wang Q P. The mechanisms of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by r.f. magnetron sputtering. *J Phys D: Appl Phys*, 2002, 35: 2837—2840[doi]
- 15 Zúñiga-Pérez J, Muñoz-Sanjosé V, Palacios-Lidón E, et al. Facets evolution and surface electrical properties of nonpolar *m*-plane ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(26): 261912[doi]
- 16 Morhain C, Bretagnon T. Internal electric field in wurtzite ZnO/Zn<sub>0.78</sub>Mg<sub>0.22</sub>O quantum wells. *Phys Rev B*, 2005, 72(24): 241305[doi]
- 17 Koida T, Chichibu S F, Uedono A, et al. Radiative and nonradiative excitonic transitions in nonpolar (1120) and polar (0001) and (0001) ZnO epilayers. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(7): 1079—1081[doi]
- 18 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. *Mater Lett*, 2007, 61: 41—44[doi]

· 书 讯 ·

## 《喷射成形快速凝固技术——原理与应用》

著者: 张济山 熊柏青 崔华  
出版: 科学出版社 2008年01月  
定价: 64元

喷射成形是近年来发展迅速的一项快速凝固材料制备新技术。该书作者结合近年来在该领域的研究成果和国内外相关主要研究进展, 系统阐述了喷射成形技术的基本原理及其应用。主要内容包括金属雾化过程、金属熔滴的热力学与动力学行为、金属熔滴的沉积与凝固、喷射成形过程的优化控制、喷射成形材料的组织与性能以及工业化应用现状与分析等。

该书内容翔实, 深入浅出, 适合从事金属材料研究的相关院校师生、研究人员以及工程技术人员参阅。



## 《过冷奥氏体扩散型相变》

著者: 刘宗昌 任慧平  
出版: 科学出版社 2007年12月  
定价: 50元

在阐述经典理论的基础上, 作者对多年的理论成果进行了总结, 并提出了一些新定义、新概念、新理论。全书共14章, 内容包括过冷奥氏体整合系统、固态相变中原子的位移、珠光体的组织结构、过冷奥氏体共析分解机理、珠光体转变动力学、珠光体的性能及应用、贝氏体相变的理论研究进展和评介、贝氏体相变的特征和定义、贝氏体的组织结构、贝氏体相变热力学、贝氏体相变机制以及贝氏体的机械性能等。

该书适合材料科学与工程专业研究人员阅读和参考, 也可供冶金、热处理、铸造、锻压、焊接、轧钢等行业工程技术人员参考阅读。

