



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102496578 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201110403687. X

(22) 申请日 2011. 12. 07

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 卢英杰 申赫 孙锋 单崇新
张振中 李炳辉 申德振

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

H01L 21/365 (2006. 01)

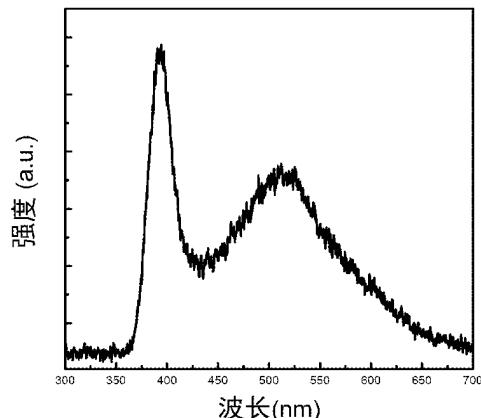
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法

(57) 摘要

一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，本发明属于半导体薄膜制备领域，为克服现有技术中 p 型 ZnO 基薄膜制备方法的可重复性低，制备出的 p 型 ZnO 基薄膜有效性差和掺杂元素掺入量不能够灵活调控等技术缺陷。该方法包括：以具有单晶结构的 ZnO 薄膜为平台，用离化的 N、O 等离子体作为 N 掺杂源和 O 源，高纯金属 Li 作为 Li 掺杂源，高纯金属 Zn 作为 Zn 源，高纯 II 族金属作为相应所需元素的生长源，制备锂氮双受主共掺的 p 型 ZnO 基薄膜。本发明与现有制备 p 型 ZnO 基薄膜的方法相比，具有如下优点：1、可重复性高。2、掺入量可调。3、得到的 p 型 ZnO 基薄膜可用于光电器件。



1. 一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，其特征在于，该方法包括：

以具有单晶结构的 ZnO 薄膜为平台，用离化的 N、O 等离子体作为 N 掺杂源和 O 源，高纯金属 Li 作为 Li 掺杂源，高纯金属 Zn 作为 Zn 源，高纯 II 族金属作为相应所需元素的生长源，制备锂氮双受主共掺的 p 型 ZnO 基薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，其特征在于，该方法使用的设备为分子束外延设备。

3. 根据权利要求 2 所述的一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，其特征在于，所述分子束外延设备的设置参数为锂源温度为 310–320℃，锌源温度为 230–250℃，NO 流量为 0.5–1.5sccm，射频源功率为 300–350W，生长室真空度为 10^{-5} mbar。

4. 根据权利要求 1 所述的一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，其特征在于，所述的高纯 II 族金属为 Be、Mg、Cd。

5. 根据权利要求 1 所述的一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，其特征在于，所述的 N、O 等离子体是由等离子体射频源激活高纯气体源得到的。

6. 根据权利要求 5 所述的一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法，其特征在于，所述的高纯气体源为高纯一氧化氮，高纯氮气和高纯氧气的混合气，高纯一氧化氮和高纯氮气的混合气，高纯一氧化氮和高纯氧气的混合气其中之一。

一种以锂氮双受主共掺方式制备 p 型氧化锌基薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体薄膜制备领域, 具体涉及一种 p 型氧化锌 (ZnO) 基薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] ZnO 有较大的禁带宽度 (3.37eV) 和较大的激子结合能 (60meV), 这些特征使得 ZnO 可以应用在紫外发光器件、探测器和低阈值激光器件等方面。但是, 要实现 ZnO 在光电器件中的应用需要得到其两种类型的导电, 即 n 型导电和 p 型导电。p 型导电是由 p 型掺杂实现的。然而 ZnO 大的禁带宽度和强的极性使得 p 型掺杂非常困难。目前 p 型掺杂已经成为 ZnO 基薄膜在光电器件应用中存在的最大的阻碍, 主要表现在:

[0003] 第一, 现有技术中 p 型 ZnO 基薄膜的制备方法的可重复性低, 这种低重复性主要是指利用同一种方法在同一条件下同时制备 p 型 ZnO 基薄膜时, 制备成功率很低。这是由于 ZnO 基薄膜受主杂质形成能过大, 受主杂质掺入困难, 使得掺杂受主浓度低; 存在的大量施主缺陷对掺入的受主具有很强的自补偿效应, 影响 p 型导电的实现; 受主能级深, 难以离化, 掺入样品的受主掺杂剂不能形成有效的受主, 使得掺杂的效率低, 致使制备 p 型 ZnO 基薄膜的方法可重复性低。这使得 p 型 ZnO 基薄膜重复性及稳定性远低于应用需要。

[0004] 第二, 利用现有技术制备出的 p 型 ZnO 基薄膜有效性差, 众所周知, 在本领域中, 用来检验制备出的 p 型 ZnO 基薄膜是否合格、有效的唯一方法就是用制备出的薄膜制成 ZnO 基器件并检测该器件的电致发光。能够应用于光电器件才证明该 p 型 ZnO 基薄膜的有效性。近年来, 为了制备 p 型 ZnO 基薄膜, 研究者们进行了多种掺杂方法的尝试。虽然很多研究组用不同的掺杂剂都获得了 p 型 ZnO, 但到目前为止可用于光电器件的 p 型 ZnO 仍不多见。特别需要指出的是, 虽然一些研究组利用锂氮 (Li-N) 双受主共掺杂方法制备出 p 型 ZnO, 但他们在所得 p 型 ZnO 上并没有获得电致发光, 即难以判断获得的 p 型 ZnO 能否应用于光电器件。而不能应用的 p 型 ZnO 是没有实际意义的。

[0005] 申请号为 200510061273.8、公开日为 2006 年 5 月 17 日的中国专利, 公开了一种采用脉冲激光沉淀法制备 p 型 ZnO 晶体薄膜的方法。该方法具有以下技术缺陷: 掺杂元素掺入量的可控性差, 掺杂量不能够灵活调控, 原因在于, 此方法是通过调节靶材中 Li 的含量来调整掺入 Li 的含量, 但是每改变一次 Li 掺入量就要重新做一次靶材, 在生长过程中不能改变 Li 的掺入量。这样需要耗费大量的时间和人力。且该专利并没有得到的 p 型 ZnO 应用于光电器件的实例。

发明内容

[0006] 为克服现有技术中 p 型 ZnO 基薄膜制备方法的可重复性低, 制备出的 p 型 ZnO 基薄膜有效性差和掺杂元素掺入量不能够灵活调控等技术缺陷, 本发明提供了一种以锂氮双受主共掺方式可重复制备可用于光电器件的 p 型氧化锌基薄膜的方法。该方法包括:

[0007] 以具有单晶结构的 ZnO 薄膜为平台, 用离化的 N、O 等离子体作为 N 掺杂源和 O 源,

高纯金属 Li 作为 Li 掺杂源, 高纯金属 Zn 作为 Zn 源, 高纯 II 族金属作为相应所需元素的生长源, 制备锂氮双受主共掺的 p 型 ZnO 基薄膜。

[0008] 该方法使用的设备为分子束外延设备。

[0009] 所述分子束外延设备的设置参数为锂源温度为 310–320 °C, 锌源温度为 230–250 °C, NO 流量为 0.5–1.5 sccm, 射频源功率为 300–350W, 生长室真空度为 10^{-5} mbar。

[0010] 所述的高纯 II 族金属为 Be、Mg、Cd。

[0011] 所述的 N、O 等离子体是由等离子体射频源激活高纯气体源得到的。

[0012] 所述的高纯气体源为高纯一氧化氮, 高纯氮气和高纯氧气的混合气, 高纯一氧化氮和高纯氮气的混合气, 高纯一氧化氮和高纯氧气的混合气其中之一。

[0013] 本发明的有益效果:

[0014] 本发明与现有制备 p 型 ZnO 基薄膜的方法相比, 具有如下优点:

[0015] 1、本发明所述 p 型 ZnO 基薄膜制备方法的可重复性高, 制备出的 p 型 ZnO 基薄膜有效性很好, 并且在此基础上实现了 ZnO p-i-n 同质结和 ZnO/MgZnO p-n 单异质结发光。

[0016] 2、本发明是通过改变 Li 源温度调节 Li 的掺入量, 这样就可灵活调节 Li 的掺入量, 本发明所述方法可控性强, 制备过程简单, 更适合器件的制备工艺流程。

[0017] 3、由于本发明实现了原型器件的电致发光, 相较于现有技术本发明具备了更强的实用性和使用性。

[0018] 4、本发明应用范围广, 可扩展到 MgZnO, ZnCdO, BeZnO, ZnMgCdO, BeMgZnO 等 ZnO 基材料。

附图说明

[0019] 图 1 为由本发明所述方法制备出的 p-ZnO: (Li, N) / i-ZnO/n-ZnO 同质结器件的发光实物图;

[0020] 图 2 为由本发明所述方法制备出的 p-ZnO: (Li, N) / i-ZnO/n-ZnO 同质结发光光谱图;

[0021] 图 3 为由本发明所述方法制备出的 p-MgZnO: (Li, N) / n-ZnO 单异质结发光光谱图。

具体实施方式

[0022] 具体实施方式一:

[0023] (1)、在 Al₂O₃ 衬底上, 生长具有单晶结构的 ZnO 薄膜, 高温生长的这层单晶薄膜是后续 p 型掺杂的缓冲层。X 射线衍射测试表明, 该 ZnO 薄膜具有很好的 c 轴择优取向, 具有单晶结构。Hall 测试表明, 该薄膜导电类型为 n 型, 电子浓度在 10^{16} cm^{-3} 量级。

[0024] (2)、以上述具有单晶结构的 ZnO 薄膜为平台, 利用分子束外延设备, 等离子体射频源激活的高纯 NO 气体(纯度为 99.9999%)作为 N 源和 O 源, 高纯的金属锌(纯度为 99.9999%)和高纯的金属锂(纯度为 99.999%)作为 Zn 源和 Li 源, 生长过程中, 衬底温度 700 °C, 锌源温度 230 °C, 锂源温度 310 °C, NO 流量 0.5 sccm, 射频源功率 300W, 生长室真空度 10^{-5} mbar, 生长时间 2 小时, 得到锂氮双受主共掺的 p 型 ZnO 基薄膜。

[0025] Hall 测试结果显示, 该 ZnO 薄膜的导电类型为 p 型, 空穴浓度和霍尔迁移率分别为 $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $8.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 此数据证明了由本发明所述方法制备的 ZnO: (Li, N) 薄膜

具有良好的 p 型导电性质。

[0026] 具体实施方式二：

[0027] (1)、在 Al_2O_3 衬底上, 生长具有单晶结构的 ZnO 薄膜。高温生长的这层单晶薄膜是后续 p 型掺杂的缓冲层。X 射线衍射测试表明, 该 ZnO 薄膜具有很好的 c 轴择优取向, 具有单晶结构。Hall 测试表明, 该薄膜导电类型为 n 型, 电子浓度在 10^{16}cm^{-3} 量级。

[0028] (2)、以具有单晶结构的 ZnO 薄膜为平台, 利用分子束外延设备, 等离子体射频源激活的高纯 NO 气体 (纯度为 99.9999%) 作为 N 源和 O 源, 高纯的金属锌 (纯度为 99.9999%) 和高纯的金属锂 (纯度为 99.999%) 作为 Zn 源和 Li 源, 生长过程中, 衬底温度 800℃, 锌源温度 250℃, 锂源温度 320℃, NO 流量 1.5sccm, 射频源功率 300W, 生长室真空度 10^{-5}mbar , 生长时间 2 小时, 得到锂氮双受主共掺的 p 型 ZnO 基薄膜。

[0029] Hall 测试结果显示, 该 ZnO 薄膜的导电类型为 p 型, 空穴浓度和霍尔迁移率分别为 $7.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 和 $5.6\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 此数据证明了由本发明所述方法制备的 $\text{ZnO}:(\text{Li}, \text{N})$ 薄膜具有良好的 p 型导电性质。

[0030] 具体实施方式三：

[0031] 在相同条件下, 重复具体实施方式一 5 次, 得到 5 个 Li-N 共掺杂 ZnO 基薄膜, 对其进行 Hall 测试, 结果表明 5 个 Li-N 共掺杂 ZnO 基薄膜均为 p 型导电, 空穴浓度均在 10^{16}cm^{-3} 量级, 表明由本发明所述方法制备的 p 型 ZnO 基薄膜的方法具有可重复性。

[0032] 具体实施方式四：

[0033] 结合图 1、图 2 说明本实施方式, 为验证上述制备的 p 型 ZnO 薄膜的有效性, 构建了 p-ZnO: (Li, N) / i-ZnO / n-ZnO 结构; 首先, 利用分子束外延设备在 Al_2O_3 衬底上生长 n 型 ZnO 层; 接着在 n 型 ZnO 上制备一层结晶质量高、背景载流子浓度低、非掺杂的 ZnO 单晶薄膜, 作为绝缘 ZnO 层 (i-ZnO); 然后, 采用本发明所述方法制备 p 型 ZnO 基薄膜; 最后, 采用真空热蒸发工艺分别在 p 型层和 n 型层上蒸镀金属镍金膜 (Ni/Au) 和金属铟膜 (In) 作为接触电极。由此, 制备出了 ZnO 基同质 p-i-n (p-ZnO: (Li, N) / i-ZnO / n-ZnO) 结型器件。

[0034] 对该结型器件进行电流 - 电压 (I-V) 测试, 结果表明器件具有明显的整流效应, 其开启电压为 8.5V。n-n、p-p 电极间 I-V 曲线均为直线, 表明 n 区电极接触和 p 区电极接触均为欧姆接触, 排除电极与半导体间肖特基结的影响, 整流效应来自于 ZnO 结区, 进一步证明所制备 ZnO 薄膜为 p 型。

[0035] 对该结型器件进行电致发光测试, 如图 1 所示, 观察到明显的来自于结区的紫色光, 结合如图 2 所示的该结型器件的发光谱线显示, 发光主峰位于 425nm, 来自深能级杂质的发光很弱。并且, 该器件 1 个月后测试仍有明显的发光, 且电流连续激发数十小时仍能观察到发光现象。证明该结型器件发光性能具有有效性和可信性。

[0036] 具体实施方式五：

[0037] 以本发明所述制备方法制备 p 型 MgZnO 薄膜。

[0038] (1)、在 Al_2O_3 衬底上, 生长具有单晶结构的 ZnO 薄膜。

[0039] (2)、以具有单晶结构的 ZnO 薄膜为平台, 利用分子束外延设备, 等离子体射频源激活的高纯 NO 气体作为 N 源和 O 源, 高纯金属锌、金属镁和金属锂分别作为 Zn 源、Mg 源和 Li 源。生长过程中, 衬底温度在 700℃, 锌源温度 240℃, Mg 源温度 295℃, 锂源温度 310℃, NO 流量 1.00sccm, 射频源功率 300W, 生长室真空度 10^{-5}mbar , 生长 3 小时, 得到锂氮双受主

共掺的 p 型 MgZnO 薄膜 (MgZnO: (Li, N))。

[0040] 具体实施方式六：

[0041] 结合图 3 说明本实施方式, 为验证上述制备的 p 型 MgZnO 薄膜的有效性, 构建了 n-ZnO/p-MgZnO: (Li, N) 单异质结型器件; 首先, 利用分子束外延设备在 Al₂O₃ 衬底上生长 n 型 ZnO 层; 然后, 采用本发明所述方法制备 p 型 MgZnO 薄膜; 最后, 采用真空热蒸发工艺分别在 p 型层和 n 型层上蒸镀金属镍金膜 (Ni/Au) 和金属铟膜 (In) 作为接触电极。由此, 制备出了 ZnO 基 p-n (p-MgZnO: (Li, N)/n-ZnO) 单异质结型器件。

[0042] 对该结型器件进行 I-V 测试, 结果表明器件具有明显的整流效应, 其开启电压为 7.0V。n-n、p-p 电极间 I-V 曲线均为直线, 表明 n 区电极接触和 p 区电极接触均为欧姆接触, 排除电极与半导体间肖特基结的影响, 整流效应来自于 ZnO/MgZnO 结区, 进一步证明所制备 MgZnO 薄膜为 p 型。

[0043] 对该结型器件进行电致发光测试, 如图 3 所示, 得到明显的来自 n 型 ZnO 的近带边发射峰, 证明该结型器件发光性能具有有效性和可信性。

[0044] 在相同条件下, 利用上述方法制备了十余个 p-MgZnO: (Li, N)/n-ZnO p-n 单异质结型发光器件, 几乎都观察到相似的整流效应和电致发光现象, 进一步证明了本发明所述 Li-N 共掺方式制备 p 型 ZnO 基薄膜方法的可重复性和利用该方法制备出的 p 型 MgZnO 薄膜的有效性。

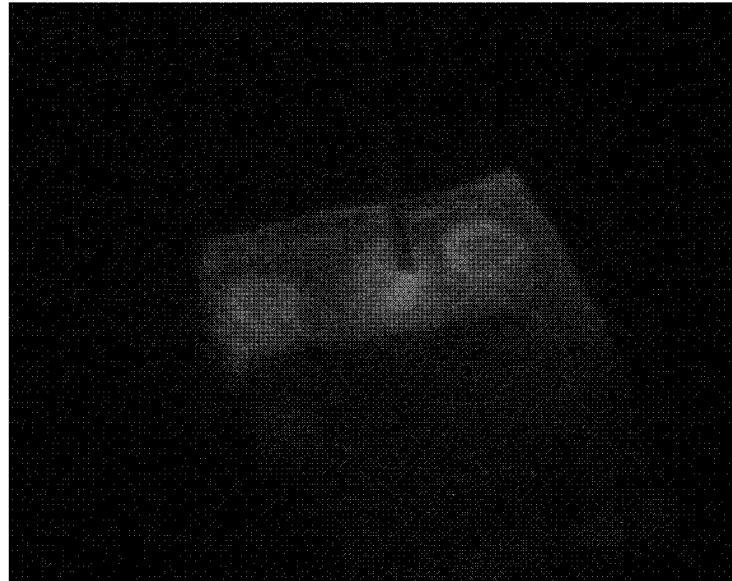


图 1

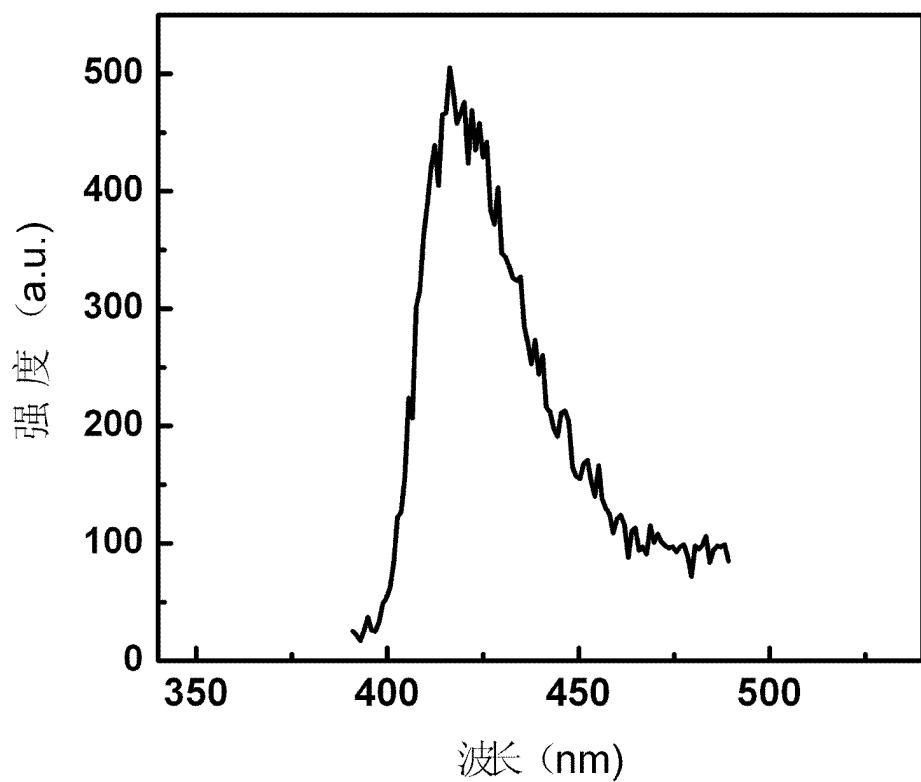


图 2

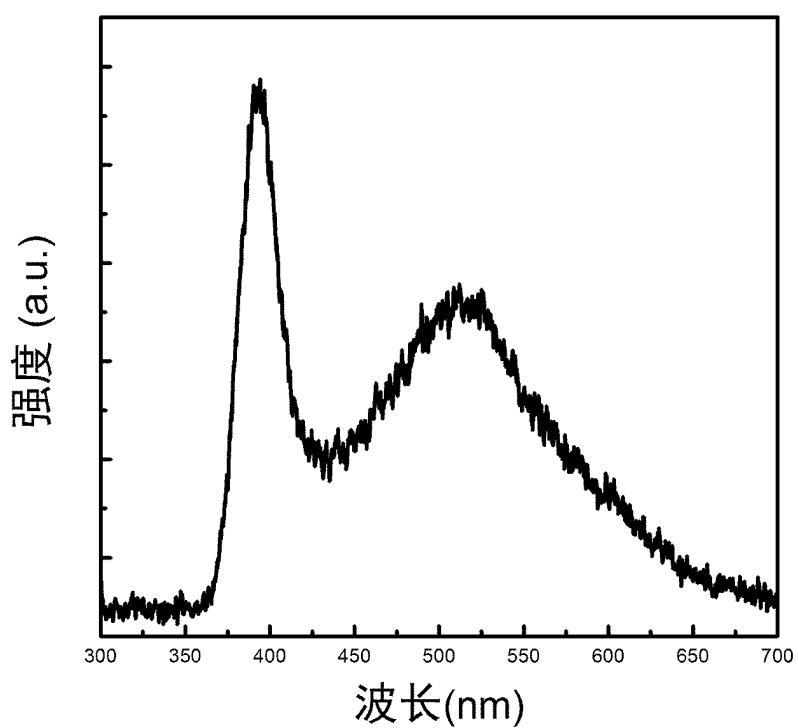


图 3