

# Si 衬底对 ZnO 薄膜性能影响的研究\*

周建青 周永宁 吴子景 卢茜 吴晓京<sup>†</sup>

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

**摘要** 使用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术,采用两种不同纯度(99.5%和99.99%)的ZnO靶材,在p型Si衬底上制备了两种ZnO/Si薄膜.原子力显微镜与X射线衍射分析表明,两种样品具有相似的显微形貌与相同的晶体结构.霍尔效应测试发现,两种ZnO/Si薄膜都展现出了低电阻率、高迁移率的电学性能,但是其导电类型完全相反.研究表明,衬底的性能对霍尔效应测试有巨大影响.利用二次离子质谱仪,发现了在低纯度的样品中存在着S杂质向Si衬底中扩散的现象,并直接导致了衬底的导电性能的反型.

**关键词** 材料科学 ZnO 薄膜,脉冲激光沉积, Si 衬底, 杂质元素 S

## The impact of Si substrates on the properties of ZnO film

ZHOU Jian-Qing ZHOU Yong-Ning WU Zi-Jing LU Qian WU Xiao-Jing<sup>†</sup>

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** Native ZnO films were fabricated by pulsed laser deposition with two different kinds of ZnO powder (99.5% and 99.99%). Atomic force microscopy was used to investigate the film morphology and toughness, and X-ray diffractometry for characterizing the crystal structures. The results indicated that the two samples had similar morphologies and the same crystal structure. By Hall effect measurements it was found that the two samples exhibited electrical properties of low resistivity and high Hall mobility but of opposite conduction type. Further analyses indicated that the Si substrates played a key role in the measurements of the electrical properties for both samples. A secondary ion mass spectrum measurement of the lower purity ZnO/Si sample showed that S diffused into the Si substrate near the interface, which led to the inversion of the substrate conduction type.

**Keywords** materials science, ZnO films, pulsed laser deposition, Si substrate, impurity element S

## 1 引言

具有六角纤锌矿结构的 ZnO 是一种宽禁带半导体,其禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV. 这些性能使得 ZnO 材料在光电领域有广泛的应用潜力,近年来受到人们的极大关注. 由于 ZnO 本身的自补偿效应,未掺杂的 ZnO 薄膜中本征缺陷为施主缺陷,例如 Zn 间位和 O 空位,其一般为 n 型半导体. 因此通过各种方法制备 p 型 ZnO 薄膜的制备一直是该领域的研究热点<sup>[1]</sup>.

目前已经报道了多种制备 ZnO 薄膜(包括 n 型和 p 型半导体)的方法,如超声喷雾热解(UPS)<sup>[1]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[2]</sup>、分子束外延(MBE)<sup>[3]</sup>、金

属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[4]</sup>、脉冲激光沉积(PLD)<sup>[5]</sup>、溶胶-凝胶(sol-gel)<sup>[6]</sup>等. 在这些方法中,使用了各种各样不同的衬底,包括 Si 单晶<sup>[7-9]</sup>、玻璃<sup>[10,11]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶<sup>[12-14]</sup>、GaAs 单晶<sup>[15]</sup>、石英<sup>[16]</sup>、熔融石英<sup>[17]</sup>以及 InP 单晶<sup>[18]</sup>等等,其中 Si 单晶和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶使用最为广泛. 由于相对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来说, Si 单晶价格更便宜,且易于实现与现有微电子器件集成,使得 Si 单晶成为最为常见的制备 ZnO 薄膜的衬底材料. 在最近几年的各种文献报道中,使用 Si 单晶作为衬底制备的 ZnO 薄膜,主要是 p 型 ZnO 薄膜,大多展现出非常大的霍尔迁移率

\* 上海市重点学科建设基金(批准号 B113)资助项目

2008-03-04 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: wuxj@fudan.edu.cn

和较低的电阻率<sup>[19,20]</sup>。但是这一现象的产生机理,仍然处在探索之中。

本工作利用 PLD 技术制备了不同纯度的(化学纯和分析纯)ZnO/Si 薄膜,比较了其显微形貌与晶体结构,并检测了这些样品的电学性能。在此基础上,系统地研究了衬底性质对于电学性能的影响,并详细分析了杂质扩散对样品电学性能的影响。

## 2 实验

利用 PLD 分别在单晶 Si 衬底上制备了 ZnO 薄膜。衬底 Si 片为(001)高阻硅,厚度为 0.5mm,电阻率为 30Ωcm。使用 Nd:YAG 激光器,所产生的 1064nm 基频经三倍频后成为波长为 355nm 的激光束,脉冲频率为 10 Hz,脉宽 5 ns,能量密度约为 2 J·cm<sup>-2</sup>。激光束与靶表面成 45°角入射。腔体先抽真空至 0.01 Pa,再通入氧气,沉积过程中用一个电子真空阀控制压强为 14 Pa。靶材分别是用化学纯(99.5%)和分析纯(99.99%)两种 ZnO 粉末压制而成的直径为 1.3cm 的小圆片,制成的薄膜分别标记为样品 A 与样品 B。将样品 A 用 10% 的 HF 酸浸泡腐蚀 3 个小时,将表面的 ZnO 薄膜完全腐蚀后,得到了样品 C。根据材料制造商所提供的数据,在 ZnO 纯度为 99.5% 粉末中含有多种杂质,其中含量最高的是硫酸盐,其重量百分比高达 0.1%。在沉积过程中,靶与衬底的距离为 3 cm,衬底温度为 280℃,沉积时间为 60min。

利用 X 射线衍射仪表征 ZnO 薄膜样品的晶体结构,使用原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面的显微像和粗糙度,利用霍尔效应仪测量样品的导电类型与载流子迁移率,利用四探针仪测量样品表面的方块电阻,利用二次离子质谱仪测量样品组分随深度的变化,使用的离子源是 O<sup>2+</sup>。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 微观表面形貌和晶体结构

图 1 是两个样品的 AFM 显微照片。图 1(a)和 1(b)分别是样品 A 的表面显微形貌像与其三维显微像;图 1(c)和 1(d)分别是样品 B 的表面显微形貌像与其三维显微像。比较这两个样品,可以发现,样品的表面都比较平整,均看不到有大颗粒物存在,表面的均方根粗糙度约为 3nm,两个样品的表面形貌高度相似,没有明显的差异。利用扫描电子显微镜

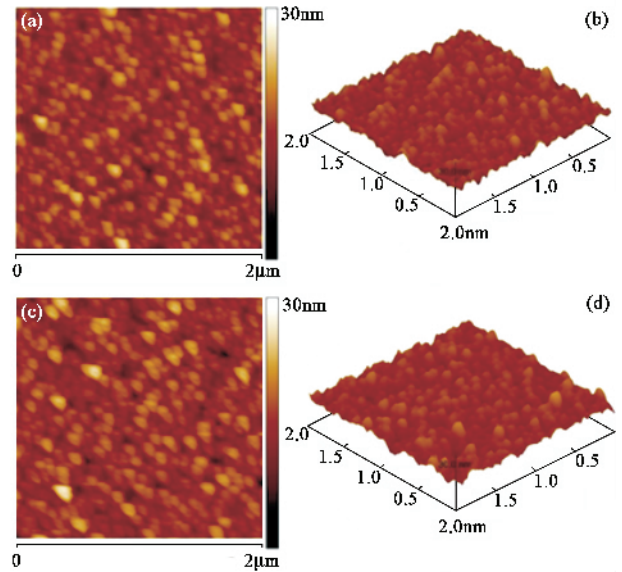


图 1 ZnO/Si 薄膜的 AFM 显微照片(其中(a)(b)为样品 A,(c)(d)为样品 B)

(SEM)对样品 A、B 的截面样品进行观察,可以测得两个样品的薄膜厚度都大约为 100nm。图 2 显示了两个样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。在 30—60°的范围内只能观察到明锐的 ZnO(002)衍射峰,表明薄膜的结晶化度相当好,两个薄膜样品都是沿 c 轴方向生长的。

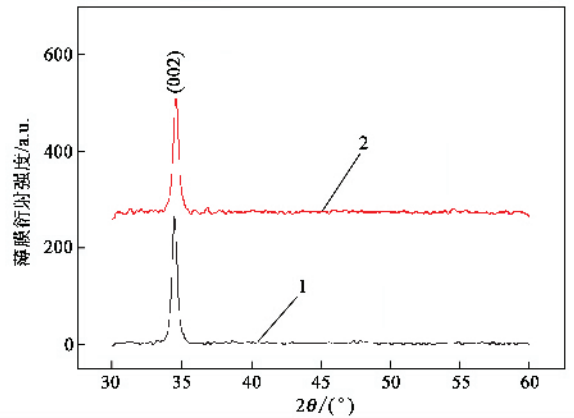


图 2 样品的 XRD 图谱(曲线 1 为样品 A,曲线 2 为样品 B)

### 3.2 电学性能

利用四探针测试仪和霍尔效应测试仪,在室温条件下对样品 A、B、C 和所用的 Si 衬底进行了测试,结果如表 1 所示。首先,从表 1 中可以看出,样品 A 和 B 都展现出了较低的电阻率和极大的霍尔迁移率,远远超出了已报道的各种本征 ZnO 薄膜的理论和实验数据。其次,对比样品 A 与 B,可以发现两者之间的电学性能有很大差异,不但两种薄膜的方块

电阻、电阻率和霍尔迁移率的数值显现出巨大的差异,更为重要的是,它们的导电类型也截然相反:样品 A 的薄膜是 n 型导体,与衬底 p 型导体相反,而样品 B 的薄膜是 p 型导体,与衬底的导电类型相同。从样品 A、B 的制造过程可以发现,这两个样品的制备工艺完全相同,所仅有的差异只是所使用的原材料纯度有一定差别。显然,样品 A 与 B 的电学性能差异与材料的纯度有重要的关系。最后,从样品 C 的结果可以看出,即使腐蚀掉样品 A 表面的 ZnO 薄膜,而留下的 Si 衬底,依然有着与样品 A 接近的电学参数,说明薄膜 A 的淀积过程中 Si 衬底性能受到了 ZnO 薄膜的影响。

表 1 不同样品之间的方块电阻、电阻率、霍尔迁移率与导电类型(其中样品 A 和 B 的标有 \* 的电阻率用 ZnO 薄膜厚度计算,标有 # 的电阻率用 Si 衬底厚度计算,样品 C 用 Si 衬底厚度计算)

样品	$R_{\text{sheet}}/\Omega/\square$	$\rho/\Omega\text{cm}$	$\mu_{\text{H}}(\text{cm}^2/\text{Vs})$	导电类型
样品 A	85	$8.5 \times 10^{-4*}$	1224	n
		4.25 <sup>#</sup>		
样品 B	1391	$1.4 \times 10^{-2*}$	372	p
		69.5 <sup>#</sup>		
样品 C	116	58.0	1362	n
Si 衬底	663	34.5	404	p

### 3.3 讨论

根据已有的各种研究报道,常温下本征 ZnO 薄膜材料,其最大的电子迁移率为  $440 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,载流子浓度为  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,该薄膜是用 PLD 技术在  $\text{ScAlMgO}_4$  衬底沉积 ZnO 薄膜时得到的。在其他文献中报道的本征 ZnO 材料,其电子迁移率一般在  $120\text{--}205 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  之间,载流子浓度在  $1 \times 10^{16}\text{--}1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  之间<sup>[22]</sup>。与此对应的理论研究表明本征 ZnO 材料的电子迁移率理论值为  $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[22]</sup>,与大部分实验结果符合得相当好。在表 1 中,我们得到结果远远大于目前其他实验所得到的本征 ZnO 材料的电子迁移率,与理论计算之间也有显著的差别。特别是样品 B,常规的本征 ZnO 材料由于自补偿效应的存在,总是显现出 n 型导电性,因此样品 B 的数据显然有些反常。所以,对于表 1 所显示的数据我们必须开展更深入的研究,探讨这组数据的来源。

首先,仔细观察样品 B 的迁移率可以发现,它与我们所使用的 Si 单晶衬底的空穴的迁移率相当接近。其次,我们所使用的 Si 衬底是 p 型的,与样品 B 完全相同。考虑到本征 ZnO 薄膜应该是 n 型半导体,而不可能是 p 型半导体,所以可以看出表 1 中有关样品 B 的数据,实际上并非仅仅来自于 ZnO 薄

膜,而是 ZnO 薄膜与 Si 衬底的共同作用的结果。由于 ZnO 薄膜中的 n 型载流子(电子)浓度低于 p 型 Si 衬底中的空穴浓度,电学测试显示出样品 B 整体表现为 p 型半导体,其霍尔迁移率的数值也要比 Si 衬底的要小些。

对于样品 A,除了我们使用的是不同纯度的 ZnO 靶材这一点不同于样品 B 以外,其他制备条件完全与样品 B 相同。此外,样品 A 与 B 具有极为相似的 AFM 表面形貌,以及相同的晶体结构。然而这两个样品却展现出截然不同的电学性能:A 为 n 型半导体,B 为 p 型半导体。因此,样品 A 与 B 的差异一定是与原材料的纯度有极大的关联。换言之,样品 A 中所含的大量杂质,可能是样品 A 所显示的奇异电学性能的主要因素。根据材料制造商提供的数据,我们得知在靶材 A 中含有相当数量的硫化物,而 S 离子的存在将是使 Si 成为 n 型半导体的一个重要因素。为确认这一点,对样品 A 进行了 SIMS 分析,其结果如图 3 所示。从图中可以明显观察到,在薄膜中确实存在微量的 S,而且 S 元素已经从 ZnO 薄膜扩散进入 Si 衬底,并随着深度的增加, Si 中 S 的浓度随之减小,其扩散深度约为 40nm 左右。根据图 1 的 AFM 粗糙度分析可知,ZnO/Si 薄膜的表面起伏在 3nm 以内,远小于这里的 40nm。因此我们可以排除由于 ZnO/Si 薄膜表面起伏所带来的深度误差影响,确认 S 扩散的存在。正是由于 S 扩散的存在,才导致在把 ZnO 薄膜腐蚀之后,样品 C 显现出了与原始 Si 衬底极为不同的电学性能,而有着与样品 A 极为相似的电学性能。显然,表 1 中样品 A 的性能也是来自于 ZnO 薄膜与 Si 衬底的共同作用,其中占支配地位的是衬底的作用。

由于 Si 的四配位晶体半径为  $0.40 \text{ \AA}$ ,S 的四配位晶体半径为  $0.26 \text{ \AA}$ ,所以杂质元素 S 在 Si 衬底中会形成替代,占据 Si 位置,形成施主缺陷  $S_{\text{Si}}$ 。由于 S 向 Si 衬底扩散,在 Si 衬底中引入了缺陷  $S_{\text{Si}}$ , $S_{\text{Si}}$  在 Si 衬底中为施主型缺陷,使得 Si 衬底中的电子浓度大大增加,最终补偿掉 Si 衬底中的空穴浓度,导致了 Si 衬底的反型。因此,样品 A 的迁移率同样受到 ZnO 薄膜和 Si 衬底的共同影响,表现为 n 型半导体。对于样品 B,由于 ZnO 靶材的纯度很高,为 4 个 9,因此样品 A 的情况在样品 B 中并未发生,样品 B 中 Si 衬底并没有引入新的缺陷(施主缺陷)来补偿 Si 衬底中的空穴,所以样品 B 仍然为 p 型半导体。

## 4 结论

(1)使用脉冲激光沉积在 p 型 Si 衬底上制备了

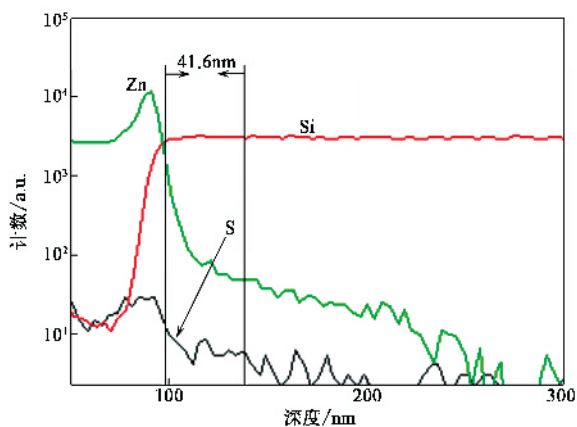


图3 样品 A 的 SIMS 图谱

高迁移率、低电阻率的 n 型和 p 型 ZnO 薄膜. 发现使用低纯度( 99.5% 样品 A )的 ZnO 靶材得到的是 n 型半导体 ; 而使用高纯度( 99.99% , 样品 B )的 ZnO 靶材得到的是 p 型半导体.

( 2 ) 样品 A 与 B 的电学性能取决于 Si 衬底与 ZnO 薄膜两者的共同作用 , 而 Si 衬底的作用更为重要.

( 3 ) 在低纯度的样品 A 中 , 存在着杂质元素 S 从 ZnO 薄膜向 Si 衬底扩散现象 , 并且以施主缺陷  $S_{Si}$  的形式出现在 Si 衬底中 , 使得 Si 衬底导电类型从 p 型转变为 n 型.

致谢 作者感谢复旦大学曹永明、方培源老师在 SIMS 实验中提供的帮助.

### 参考文献

[ 1 ] Zhao J L , Li X M , Krtischil A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2007 , 90( 6 ) : 062118  
 [ 2 ] Kobayashi K , Matsubara T , Matsushima S *et al.* Thin Solid Films , 1995 , 266 : 106

[ 3 ] Hong S K , Hanada T , Ko H J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2000 , 77( 22 ) : 3571  
 [ 4 ] Rommeluère J F , Svob L , Jomard F *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2003 , 83( 2 ) : 287  
 [ 5 ] Zou J , Zhou S M , Xia C T *et al.* Crystal Growth , 2005 , 280 : 185  
 [ 6 ] Ghosh R , Basak D. J. Appl. Phys. , 2004 , 96( 5 ) : 2689  
 [ 7 ] Ye Z Z , Lu G J , Zhang Y Z *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2007 , 91( 11 ) : 113503  
 [ 8 ] Wang P , Chen N F , Yin Z G. Appl. Phys. Lett. , 2006 , 88( 15 ) : 152102  
 [ 9 ] Lin C C , Chen S Y , Cheng S Y *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2004 , 84( 24 ) : 5040  
 [ 10 ] Joseph M , Tabata H , Kawai T. Jpn. J. Appl. Phys. , 1999 , 38 : L1205  
 [ 11 ] Joseph M , Tabata H , Saeki H *et al.* Physica B , 2001 , 302—303 : 140  
 [ 12 ] Kim K K , Kim H S , Hwang D K *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2003 , 83( 1 ) : 63  
 [ 13 ] Lu J , Zhang Y , Ye Z *et al.* Mater. Lett. , 2003 , 57 : 3311  
 [ 14 ] Wang J , Du B , Zhao B *et al.* J. Cryst. Growth , 2003 , 255 : 293  
 [ 15 ] Ryu Y R , Zhu S , Look D C *et al.* J. Cryst. Growth , 2000 , 216 : 330  
 [ 16 ] Wang C , Ji Z , Liu K *et al.* J. Cryst. Growth , 2003 , 259 : 279  
 [ 17 ] Li B S , Liu Y C , Zhi Z Z *et al.* J. Mater. Res , 2003 , 18( 1 ) : 8  
 [ 18 ] Bang K H , Hwang D K , Park M C *et al.* Appl. Surf. Sci. , 2003 , 210( 3—4 ) : 177  
 [ 19 ] Chen L L , Lu G L , Ye Z Z *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2005 , 87( 25 ) : 252106  
 [ 20 ] Bian M J , Li X M , Gao X D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2004 , 84( 4 ) : 541—543  
 [ 21 ] Ohmoto A , Tsukazaki A. Semicond. Sci. Technol. , 2005 , 20( 4 ) : S1  
 [ 22 ] Özgür Ü , Alivov Y I , Liu C *et al.* J. Appl. Phys. , 2005 , 98( 4 ) : 041301

### · 封面故事 ·

### 蜘蛛网上的水珠

液滴的形状是由其界面能和重力共同决定的. 当液滴尺度小于毛细长度时 , 自由状态下的液滴的形状接近完美的球形. 当一个小液体同固体表面有接触时 , 如果液滴同固体表面完全浸润 , 液滴将铺开 ; 而在部分浸润的情况下 , 液滴将维持一个由接触角所表征的泡泡状. 液体对一维纤维结构如头发、棉线、蜘蛛丝的浸润会表现出更富美感的图案. 由于此处液 - 固间的界面面积小于液 - 气间的界面面积 , 即使液体和纤维材料是完全浸润的 , 液体也不会均匀地分布 , 而是形成由肉眼看不见的微观薄膜相连接的液滴串. 如图所示为晨曦中的蜘蛛网 , 露水在蛛丝上聚集( 对许多小动物来说 , 这是它们获得饮用水的途经 ) 形成一串串晶莹剔透的水珠 , 煞是好看. 类似的通过不均匀分布减小系统总能的相变行为在许多物理学体系中都能观察到 , 具有普适的意义.

( 中国科学院物理研究所 曹则贤 )