

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710086483.1

[51] Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/22 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

C23C 14/28 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 101058867A

[22] 申请日 2007.3.13

[21] 申请号 200710086483.1

[30] 优先权

[32] 2006.4.17 [33] US [31] 11/405,020

[71] 申请人 IMRA 美国公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 刘 冰 胡振东 车 勇 上原讓

[74] 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司

代理人 王维绮

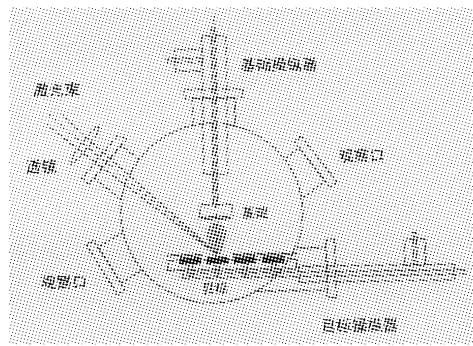
权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 9 页

[54] 发明名称

P 型半导体氧化锌薄膜,其制备方法,和使用透明基片的脉冲激光沉积方法

[57] 摘要

披露了 p 型半导体氧化锌 (ZnO) 薄膜和制备所述薄膜的方法。所述薄膜是用磷 (P) 和锂 (Li) 共掺杂的。披露了用于生成所述薄膜的脉冲激光沉积方法。还披露了使用透明基片的脉冲激光沉积方法,它包括脉冲激光源,在脉冲激光波长下透明的基片,以及多靶系统。脉冲激光的光程是这样设置的,使得脉冲激光从基片的背面入射,穿过基片,然后聚焦在靶上。通过向着靶平移基片,这种几何设置能够利用烧蚀羽流的根部沉积小结构,它在通过三维绝热膨胀加宽羽流的角宽度前,可以沿靶表面法线存在于一维过渡阶段。这可以提供小的沉积结构尺寸,该尺寸可以类似于激光焦斑的尺寸,并且提供一种用于直接沉积图案化材料的新方法。



1. 一种用于制造包含磷和碱金属元素的 p 型 ZnO 薄膜的装置，包括：
 真空室，包含由锌，氧，磷和所述碱金属元素构成的靶材料，和基片，
 用于蒸发或烧蚀靶材料的高能源，以生成高温蒸汽和/或等离子体，它沉积
在所述基片上以形成薄膜，和
 用于使薄膜退火的热源，以产生所述 p 型 ZnO 薄膜。
2. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述靶材料是固体。
3. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述靶材料包含 ZnO 和磷与锂的掺杂
剂。
4. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述靶材料包含 ZnO 和包含磷-锂化合
物的掺杂剂。
5. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述靶材料包含 ZnO 和磷酸锂。
6. 根据权利要求 2 所述的装置，其中所述掺杂剂含有的磷酸盐在 0.01-2 wt%
的范围内。
7. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述靶材料的重量密度大于其理论重
量密度的 80%。
8. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述基片是玻璃，单晶片，和沉积层
之一，选自如下组：硅（Si），蓝宝石（Al₂O₃），碳化硅（SiC），氧化镁（MgO），
氮化镓（GaN），和 ZnO。
9. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述高能源是激光，电子束，和离子/
等离子束之一。
10. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述高能源是脉冲激光束，它的脉冲
宽度为 10 飞秒-100 纳秒。
11. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述高能源是飞秒脉冲激光，它的脉

冲宽度为 10 fs-lps，脉冲能量为 2 μJ -100 mJ。

12. 根据权利要求 11 所述的装置，其中所述飞秒脉冲激光使激光能流能够高于 $1 \text{ J/cm}^2 - 5 \text{ J/cm}^2$ ，辐照在靶表面上。

13. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述退火在 500-1000°C 的高温下进行。

14. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述退火在原位或外部进行。

15. 根据权利要求 1 所述的装置，其中退火时间在 2-60 分钟的范围内。

16. 一种 p 型 ZnO 薄膜，包含磷 (P) 和碱金属元素作为共掺杂剂。

17. 根据权利要求 16 所述的 p 型 ZnO 薄膜，其中所述碱金属是锂。

18. 根据权利要求 16 所述的 p 型 ZnO 薄膜，其中所述磷的浓度可达 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

19. 根据权利要求 16 所述的 p 型 ZnO 薄膜，其中所述锂的浓度可达 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

20. 一种制造包含磷和碱金属元素作为共掺杂剂的 p 型 ZnO 薄膜的方法，包括：

提供由锌，氧，磷和所述碱金属元素组成的靶材料，和基片，使用来自脉冲激光器的高能脉冲蒸发或烧蚀所述靶材料，所述脉冲激光的脉冲宽度为 10 fs-lps，脉冲能量为 $2 \mu\text{J} - 100 \text{ mJ}$ ，最小能流高于 $1 \text{ J/cm}^2 - 5 \text{ J/cm}^2$ ，以生成高温蒸汽和/或等离子体，它沉积在所述基片上以形成共掺杂的 ZnO 薄膜，以及使所述薄膜退火，以产生所述 p 型 ZnO 薄膜。

21. 一种沉积透明薄膜和直接沉积图案化结构的方法，包括：

提供脉冲激光源，并且通过透明基片将所述激光聚焦在靶上，以便使用所述激光的能量烧蚀或蒸发部分所述靶；

相对所述靶平移所述基片，以便当所述基片位于距离所述靶第一距离时，所述烧蚀或蒸发的靶材料在所述基片上形成大面积的薄膜，并且当所述基片位于距

离所述靶第二距离时，其中所述第二距离小于所述第一距离，所述烧蚀或蒸发的材料在所述基片上形成图案化结构。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述图案化结构具有表面结构，其结构尺寸小到大约所述激光的光束直径。

23. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述大面积薄膜在横向平移所述基片时生成。

24. 根据权利要求 21 所述的方法，还包括通过交替使用不同的靶材料在所述基片上生成多层薄膜。

25. 根据权利要求 21 所述的方法，还包括通过将所述基片置于距离所述靶第二距离的位置并且横向平移所述基片在所述基片上形成二维图案化结构。

26. 根据权利要求 21 所述的方法，还包括通过在长和短靶-基片距离交替所述生成过程，并且使用不同的靶材料，形成多层结构。

27. 根据权利要求 21 所述的方法，还包括通过将所述基片置于距离所述靶第二距离的位置且横向平移所述基片来直写在所述基片上，形成二维图案化结构，所述结构包括点和/或线的阵列。

28. 根据权利要求 21 所述的方法，其中通过控制基片和靶之间的距离并横向平移所述基片，沉积三维图案化结构和薄膜层，其中所述三维图案化结构包括点和/或线的阵列的组合。

29. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述基片包括蓝宝石，SiC，石英，熔融石英，玻璃和透明聚合物中的至少一种。

30. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述靶包括氧化铝 (Al_2O_3)，氧化硅 (SiO_2)，金属氧化物 (MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5)，透明导电氧化物 (TCOs)，宽隙 III-V 和 II-VI 半导体及其合金 (GaN , AlN , ZnS , ZnSe , ZnTe)，和聚合物中的至少一种。

-
31. 一种用于沉积透明薄膜和直接沉积图案化结构在基片上的装置，包括：
脉冲激光源，
束流传递系统，用于引导所述激光通过所述基片并将它聚焦在靶上，
透明基片，其上沉积了从所述靶烧蚀或蒸发的材料，和
平移系统，用于相对所述靶移动所述基片。
32. 根据权利要求 31 所述的装置，还包括基片加热系统，包括 CW 红外加热激光器。
33. 根据权利要求 31 所述的装置，其中所述靶安装至靶托，而所述靶托是多靶装置，能够将多个靶接连移动到靶位置。
34. 根据权利要求 31 所述的装置，其中所述平移系统将所述基片置于距离所述靶可变距离的位置，所述可变距离在 $10\mu\text{m} - 30\text{ cm}$ 。
35. 一种用于制造包含磷和碱金属元素的 p 型 ZnO 薄膜的方法，包括：
提供由锌，氧，磷和所述碱金属元素组成的靶材料，和基片，
蒸发或烧蚀所述靶材料，以生成高温蒸汽和/或等离子体，它沉积在所述基片上以形成薄膜，和
使所述薄膜退火，以产生所述 p 型 ZnO 薄膜。
36. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述靶材料是固体。
37. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述靶材料包含 ZnO 和磷与锂的掺杂剂。
38. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述靶材料包含 ZnO 和含有磷-锂化合物的掺杂剂。
39. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述靶材料包含 ZnO 和磷酸锂。
40. 根据权利要求 37 所述的方法，其中所述掺杂剂包含的磷酸盐在 0.01-2 wt% 的范围内。

41. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述靶材料的重量密度大于其理论重量密度的 80%。

42. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述基片是玻璃，单晶片，和沉积层之一，选自下述组：硅 (Si)，蓝宝石 (Al_2O_3)，碳化硅 (SiC)，氧化镁 (MgO)，氮化镓 (GaN)，和 ZnO。

43. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述高能源是激光，电子束，和离子/等离子束之一。

44. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述高能源是脉冲激光束，它的脉冲宽度在 10 飞秒-100 纳秒的范围内。

45. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述高能源是飞秒脉冲激光，它的脉冲宽度为 10 fs-1ps，脉冲能量为 $2 \mu\text{J}$ - 100mJ 。

46. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述飞秒脉冲激光使得激光能流能够高于 1J/cm^2 - 5J/cm^2 ，辐照在靶表面上。

47. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述退火在 500 - 1000°C 的高温下进行。

48. 根据权利要求 35 所述的方法，其中退火时间在 2-60 分钟的范围内。

49. 根据权利要求 35 所述的方法，其中所述退火在原位或外部进行。

50. 根据权利要求 35 所述的方法，还包括提供真空室，它包含所述靶材料和所述基片。

51. 根据权利要求 1 所述的装置，其中所述高能源是脉冲激光，它的脉冲宽度为 10 fs-100 ps，脉冲能量为 $2 \mu\text{J}$ - 100mJ 。

52. 根据权利要求 18 所述的 p 型 ZnO 薄膜，其中所述锂的浓度可达 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

P 型半导体氧化锌薄膜，其制备方法，和使用透明基片的脉冲激光沉积方法

技术领域

[0001]本发明涉及应用于电学和光电仪器上的半导体 ZnO(氧化锌)的制造。具体地讲，本发明提供了一种简单和可再现的方法掺杂 ZnO，以使这种材料具有 p 型导电性。本发明还涉及透明薄膜的脉冲激光沉积方法，尤其是将大面积透明薄膜和多层周期性介电结构沉积在透明基片上。

背景技术

[0002]ZnO 是半导体材料，在室温下具有 3.37eV 的大的直接带隙。由于这种大的带隙和大的激子结合能 (60 meV)，ZnO 具有用于短波长光电子仪器，诸如发光二极管 (LEDs)，激光二极管 (LDs)，和紫外光探测器的巨大潜力。在过去几年中，该领域由诸如 GaN 和 SiC 等其他材料主导，其制造非常昂贵。相比而言，ZnO 的制造成本非常低。由于这个原因，也考虑将 ZnO 大规模应用在，例如固态发光，透明电子元件，平板显示器，和太阳能电池。不过，ZnO 本质上是 n 型，并且没有用于制造强 p 型 ZnO 的可靠方法是 ZnO 基仪器商业化的瓶颈。

[0003]以前，氮 (N) 掺杂一直是生产 p 型 ZnO 的最广泛使用的方法。不过，这种方法的使用涉及氮溶解度和薄膜结构质量间的折衷。这是因为高的结构质量需要高的生长温度，而氮溶解度随生长温度而降低。WIPO 公开号 WO 0022202 提供了 Ga 和 N 共掺杂方法，以实现 ZnO 的 p 型导电，其在占据氧的位置具有高 N 浓度 (并因此是高空穴浓度)。不过，使用这种共掺杂方法的几个其他试验结果 (K. Nakahara et al., Journal of Crystal Growth, Vol. 237-239, 503, 2002; M. Sumiya et al., Applied Surface Science, Vol. 223, 206, 2004) 是不一致和不可再现的。最近，在 WIPO 公开号 WO05076341 中披露了被称为 ‘温度调控生长’ 的方法。该方法通过周期性地快速升高生长温度，来处理氮溶解度和薄膜结构质量之间的相互排斥，这在实践中是非常复杂的工艺。

[0004]US 2005/0170971 披露了通过共掺杂 N 与碱金属元素制造 p 型 ZnO 薄膜的方法。据信，与碱金属原子的共掺杂导致 ZnO 薄膜中施主缺陷的补偿，并最终增强 p 型导电性。

[0005]在上述 N 掺杂方法中，可以采用气源，如 NO 和 NO₂ (US 6908782)，或者排放 N₂, N₂O, NO 或 NO₂ 气体的等离子源。不过，使用氮氧化物 (NOx) 气体会不可避免地对环境造成负面影响。另外，N 掺杂存在技术缺点，其陈述在例如，E. C. Lee et al., Phys. Rev. B Vol. 64, 085120, 2001; 和 H. Matsui, et al., J. Appl. Phys. Vol. 95, 5882, 2004。例如，由于电子撞击和气相反应之间的竞争，这经常出现在等离子源内和生长期间，在掺杂过程中可能生成与氮相关的施主缺陷。

[0006]除了氮之外，其他 V 族元素，如磷 (P) 和砷 (As) 也被用作替代的掺杂剂 (K. K. Kim, et al., Appl. Phys. Lett. 83, 63, 2003; Y. R. Ryu, et al., Appl. Phys. Lett. 83, 87, 2003; D.C. Look et al., Appl. Phys. Lett. 85, 5269, 2004; US 6610141)。不过，所报导的结果没有得到广泛的证实。

[0007]本发明利用脉冲激光沉积来生长 ZnO 薄膜和其他材料的薄膜。脉冲激光沉积 (PLD) 是生长复杂化合物薄膜的强有力工具。在传统纳秒 PLD 中，具有通常若干纳秒脉冲持续时间的脉冲激光光束聚焦在固体靶上。由于脉冲激光的高功率密度峰值，被辐照的材料迅速被加热到其熔点之上，并且蒸发的材料以等离子体的形式（又称作羽流）从靶表面喷射入真空。对于复合靶，羽流包含高能和受激离子以及阳离子和阴离子的中性自由基，具有与靶类似的化学计量比。这使得 PLD 具有优于传统薄膜生长技术，如化学气相沉积 (CVD) 和分子束外延 (MBE) 的最独特的一个优点。这种生长方法的特征已在若干最近的期刊文献中进行了回顾，并且总结在 Chrisey 和 Hubler 的著作中。参见例如，P. R. Willmott 和 J. R. Huber, Pulsed Laser Vaporization and Deposition, Review of Modern Physics, Vol. 72 (2000), pp 315-327; J. Shen, Zhen Gai, 和 J. Kirschner, Growth and Magnetism of Metallic Thin Films and Multilayers by Pulsed Laser Deposition, Surface Science Reports, Vol. 52 (2004), pp 163-218; 和 D. B. Chrisey 和 G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994。

[0008]随着商业化超快脉冲激光的出现（通常具有从几皮秒降至几十飞秒的脉冲持续时间），超快 PLD 已引起很大的关注。首先，由于极短的脉冲持续时间和得到的高功率密度峰值，自由载流子的多光子激发在透明材料中变得重要，并

且与传统纳秒激光烧蚀相比，烧蚀的临界能流可以降低 1-2 个量级。结果，在纳秒激光烧蚀中通常占优势的紫外波长在超快 PLD 中不再需要。实际上，业已将聚焦的超快脉冲红外线激光器成功地用于烧蚀宽带隙材料。其次，当激光脉冲持续时间短于载子-声子交互作用的时标（通常为几皮秒）时，可以忽略在靶中的热扩散。由此，超快 PLD 被认为是解决液滴生成问题的好方案，其中液滴生成长期来一直阻碍 PLD 的更广泛应用。有限热扩散的另一个有利结果是，靶材料的移去被限制在激光焦斑内的区域。这种机制使得使用超快激光器能够进行具有亚微米分辨率的精确激光加工。

[0009]由于 PLD 的优点，特别是与超快 PLD 相关的优点，在本发明中，我们还考虑将 PLD 应用于图案化结构的直接沉积领域。存在若干种类型的直写技术，涉及脉冲激光的应用（在这里，‘写’是指将材料添加到基片上，即沉积，或从基片上除去材料，即蚀刻）。对于通过沉积法写图案化材料，激光化学气相沉积（LCVD）使用金属 CVD 前驱体的激光增强分解，并可被用于沉积液面线和点。另一种技术是激光诱导前置转移（LIFT）。参见 J. Bohandy, B. F. Kim, 和 F. J. Adrian, Metal Deposition from a Supported Metal Film Using an Excimer Laser, Journal of Applied Physics, Vol. 60 (1986), pp 1538-1539。

[0010]在 LIFT 中，首先将金属薄膜涂敷在透明靶基片的一侧。脉冲激光束从靶基片的另一侧（即未涂敷侧）入射，并且聚焦在正面（即涂敷面）上。激光烧蚀金属薄膜，并将金属蒸汽送至接收基片的表面，它位于非常接近靶基片的位置（ $10 \mu m$ 或以下）。业已提出了各种形式的 LIFT，并且披露于被本申请引用或作参考的若干美国专利中。

[0011]上述两种技术的应用存在几个限制。LCVD 涉及复杂的 CVD 系统和有毒的金属有机气体。在 LIFT 中，金属薄膜限制了可以沉积的材料量。另外，由于金属薄膜通过靶基片支撑，可能涉及与薄膜直接接触的靶基片表面的烧蚀，这会污染被沉积的材料。最后，这两种技术都仅适于沉积金属。

[0012]为了传递其他类型的材料，已知存在变化的 LIFT，基质辅助脉冲激光蒸发（MAPLE）和直写，其中要传递的材料与基材混合，所述基材是挥发性的，并易被烧蚀和泵送。参见 P. K. Wu et al., Laser Transfer of Biomaterials: Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) and MAPLE Direct Write,

Journal of Applied Physics, Vol. 74 (2003), pp 2546-2557。混合物然后被涂敷在支撑靶基片上，如同在 LIFT 方法中。MAPLE 方法适于转移生物材料，而不破坏生物分子。对于电介质，沉积物通常保持它们的原始粉末形式，并且由于基材的非外延性质和污染，粘附和纯度可能成为问题。

[0013]其他激光辅助直接沉积技术包括激光喷墨打印和 Micropen[©]技术。两者都是湿性技术（即涉及液体黏合剂），并且不适于电子和光子应用。因此，对于图案化高纯度电介质材料的直接沉积，尤其是生长方式（例如，外延），仍然缺少合适的方法。

发明内容

[0014]本发明的一个目的是提供一种简单和可再现的方法来制造 p 型 ZnO 薄膜，它具有高载流子浓度和高导电性。该方法使用两种掺杂元素来实现这一目的。

[0015]根据理论预测，I 族和 V 族元素原则上是 ZnO 中 p 型掺杂剂的可行候选者。另一方面，ZnO 是天然的 n 型材料，这表示存在大量的本征施主缺陷需要克服，以便使它成为 p 型。实践中，用 Li 单一掺杂的 ZnO 只产生半绝缘的 ZnO，这是由于与 Li-相关的施主缺陷的自补偿；并且用 V 族元素单一掺杂的 ZnO 通常不稳定，主要是由于这些元素的低溶解度和掺杂剂诱导的施主缺陷。在本发明中，p 型 ZnO 通过用 Li 和 P 同时掺杂材料而产生。这种共掺杂方法成功的两个可能原因是，与 Li-相关的和其他天然施主缺陷可能通过 P 和 Li 的共掺杂而中和；其次，通过 Li 取代 Zn，P 原子倾向于占据更多的氧位置，这是形成受主所需要的。因此，Li 和 P 在起着受主的作用方面彼此受益。

[0016]本发明利用脉冲激光沉积 (PLD) 生长 p 型 ZnO 材料。在该方法中，将脉冲激光束聚焦在与包含 Li 和 P 的化合物混合的 ZnO 固体靶上。由于聚焦激光脉冲的高功率密度，靶表面上的材料被烧蚀，并形成等离子体，该等离子体又沉积在基片表面上。靶和基片均安装在高真空中，通过馈通控制它们的运动。

[0017]在 PLD 中最广泛使用的脉冲激光源是准分子激光器，它的脉冲宽度是几个纳秒 (ns)，波长在 UV 区间内。对于约 10mm^2 的通常焦斑，通常的能流（能量表面密度）为几个 J/cm^2 。纳秒激光 PLD 的一个缺点是产生大液滴，其大小在微米量级。这阻止了纳秒 PLD 在工业生产中的广泛应用。

[0018]本发明利用飞秒或类似的超短脉冲激光器作为烧蚀的能源。与纳秒激光脉冲相比，飞秒-皮秒激光脉冲具有更高的峰值功率，这是由于它们的超短脉冲持续时间，并且烧蚀机制也在本质上不同于纳秒激光烧蚀。一个基本的不同是在飞秒脉冲持续时间内，靶材料中的热传导是可以忽略的，因此，烧蚀基本上以非熔状况出现 (D. Linde, et al, Applied Surface Science, 109/110, 1, 1997; E.G. Gamaly, et al, Applied Surface Science, 197-8, 699, 2002; Z. Zhang, et al, Journal of Applied Physics, 92-5, 2867, 2002)。因此在飞秒 PLD 中，可以获得薄膜的无液滴生长。

[0019]为了将不同的掺杂剂元素结合入薄膜，本发明使用固体靶，它由 ZnO 粉与不同的杂质化合物混合制成。使用这种混合的固体靶大大简化了生长中的掺杂过程。例如，人们可以简单地选择包括所需掺杂剂元素的化合物。并且可以通过改变杂质化合物的重量百分比来控制掺杂浓度。具体地讲，本发明关于制备靶的一个创新方面是将 ZnO 粉与磷酸锂 (Li_3PO_4) 粉末混合，后者天然包含 Li 和 P 掺杂剂。与使用气源（例如 CVD 中的前驱体）和蒸发源的其他掺杂方法相比，该方法的实施简单且节省成本，并且产生的负面影响可以忽略。

[0020]本发明的另一个目的是提供一种透明薄膜的脉冲激光沉积，和将多层周期性结构直接沉积在透明基片上的方法。这里的装置包括脉冲激光光源，对于脉冲激光的波长透明的基片，连续波 (CW) 红外线激光器，用于通过辐照来加热基片，以及多靶系统。脉冲激光在基片的反面入射，并被引导通过基片，并聚焦在靶上。来自靶的烧蚀材料沉积在基片的正面，所述正面朝向靶。基片和靶之间的距离可以通过平移基片朝向或远离靶来改变。当基片远离靶时，可以生长大面积的薄膜。当基片非常接近靶时，由于基片-靶距离小以及在其根部的烧蚀羽流的角分布窄，可以在基片上生长小结构，其大小类似于激光焦斑。通过横向平移基片，可以生长图案化结构（例如，周期线，网格，和点）。通过分别用不同的靶材料在长或短基片-靶距离交替两种生长过程，可以生长多层周期性介电结构。

附图说明

[0021]图 1 是用于制造本发明中 ZnO 薄膜的脉冲激光沉积系统的示意图。

[0022]图 2 (a) 示出 P-Li 共掺杂的 ZnO 薄膜沉积在蓝宝石 (0001) 基片上

的 X 射线 θ - 2θ 衍射图案。

[0023]图 2 (b) 示出薄膜的极图测量。

[0024]图 3 是 P-Li 共掺杂的 ZnO 薄膜表面的 SEM 图像。

[0025]图 4 示出 P-Li 共掺杂的 ZnO 薄膜的透射光谱。

[0026]图 5 示出在蓝宝石 (0001) 上生长的 P-Li 共掺杂的 ZnO 薄膜中的 P, Li, 和 Al 的 SIMS 深度剖面。

[0027]图 6 示意性地示出薄膜的脉冲激光沉积的装置, 其中脉冲激光 1 被引导通过基片 3 的背面。基片 3 可以通过 x-y-z 移动系统 6 平移。基片的加热通过用 CW 红外线激光器 7 辐照基片来实现。

[0028]图 7 示出通过将基片靠近靶放置来沉积小尺寸结构的几何形状, 以使沉积结构 8 可具有类似于激光焦斑 9 的尺寸。小箭头表示羽流膨胀方向。

[0029]图 8 示意性地示出激光烧蚀羽形状随时间的演化, 其中, 部分 (a) 表示激光焦斑, 它还包含蒸发面积; 部分 (b) 示出一维 (1D) 过渡阶段 (克努曾层); 和部分 (c) 示出 3D 绝热膨胀阶段。图中的箭头表示羽流膨胀方向。

[0030]图 9 示意性地示出沉积方法, 其中, 基片置于靠近靶处, 用于沉积小尺寸结构, 然后移动离开靶, 以沉积中间层。可以重复该过程, 以沉积多层结构。

[0031]表 1 列出在不同的生长和生长后处理条件下获得的 P-Li 共掺杂的 ZnO 薄膜的电学特性。

[0032]表 2 比较了在与表 1 所列类似条件下生长的未掺杂和 P 掺杂的 ZnO 样品的电学特性。

具体实施方式

[0033]本发明首先提供了一种经济和可靠的方法, 用于制造 p 型半导体 ZnO 薄膜。该制造过程包括制备烧蚀靶, 靶的真空激光烧蚀和薄膜沉积, 以及生长后退火。飞秒脉冲激光沉积 (fs-PLD) 系统的装置在图 1 中示意性地示出。

[0034]激光烧蚀靶是由 ZnO 粉与占 2 wt% 的磷酸锂 (Li_3PO_4) 粉末的混合物制成的。使用磷酸锂是同时引入两种掺杂剂的有效途径。首先用液压机以 2-6 吨/ cm^2 的压力压制混合的粉末。固体靶盘然后在高达 1000°C 的温度下烧结 10 小时。在烧结期间, 靶埋在 ZnO 粉末中, 以避免分解。由此制成的靶具有的密度为 90%。优选高密度 (至少 80%) 靶来减少烧蚀羽中的颗粒, 所述颗粒造成

薄膜质量的恶化，薄膜质量即结晶度和表面形态，尤其是对于 fs-PLD。在引入生长室之前，还对靶表面进行抛光。靶操纵器在靶表面平面中提供横向和旋转运动。靶托圆盘传送带具有四个工位，以固定不同的靶，以便多层薄膜可以用不同的化学成分生长。

[0035]将飞秒脉冲激光用于 PLD 工艺，以制造 ZnO 薄膜。激光束的脉冲宽度为 10 fs-1ps，脉冲能量为 $2\mu\text{J}$ - 100 mJ 。光束首先通过望远镜扩大 10 倍，然后通过聚焦透镜聚焦在靶表面上。在密聚焦下，焦斑上的能流（能量密度）可以变化到 250 J/cm^2 ，具有的焦斑大小为 $400 \mu\text{m}^2$ 。由于超短脉冲的极高峰值功率 ($>5\times10^6 \text{ W}$)，使用飞秒激光烧蚀 ZnO 的阈值与使用纳秒脉冲激光相比相对更低。 1 J/cm^2 以上的能流足以烧蚀 ZnO 靶，并生成烧蚀等离子体。不过，优选高达 5 J/cm^2 的高能流，以减少等离子体羽流中的颗粒数量。

[0036]注意，还可以在 PLD (脉冲激光沉积) 过程中使用其他脉冲激光，诸如纳秒或皮秒激光，并且还可以为蒸发或溅射固体靶目的使用其他高能源，诸如电子束或离子/等离子体。因此，由于上述原因，优选的高能源是飞秒至低皮秒脉冲激光，尽管本发明并不局限于此。

[0037]基片安装在基片加热器上，所述加热器可以将基片加热到 900°C 。基片操纵器对在其表面平面上的基片提供横向和旋转运动。使用基片操纵器还可以调节基片和靶之间的距离。

[0038] 真空系统通过涡轮分子泵进行泵抽，并且在 1.5×10^{-8} 托(torr)的基压下工作。在生长期间还可以由不同的气体通过气体入口和出口（在图 1 中未示出）对腔室进行回填。在本发明的生长实验期间，腔室充满 0.1-20 毫托的氧气。

[0039]当激光束聚焦在靶表面上时出现激光烧蚀。在 PLD 生长期间，激光焦斑是固定的，而盘状靶绕其表面垂直轴旋转，并且沿其表面横向来回平移。这等同于使激光束扫过靶表面。转动的角速度为 1 转/秒(rev/sec.)。横向平移运动速度为 0.3 mm/s 。能流为 20 J/cm^2 。脉冲重复率保持在 1 kHz 。这些参数都是可以变化的，并且本发明并不局限于这些值，尽管发现给定值对于本文所披露的生长是标称值。

[0040]在薄膜沉积之前，首先通过在高达 600°C 的温度下加热除去基片的气体。然后用氧等离子处理基片约 5 分钟，以除去碳氢化合物杂质。在薄膜沉积之

前，通常对靶表面预烧蚀至少 20 分钟。预烧蚀的目的是净化靶表面，其中靶表面通常在制造期间受污染。在预烧蚀期间，在靶和基片之间插入光闸，以保护基片表面。

[0041] 通过首先在 300-400 °C 低温沉积未掺杂的 ZnO 约 20 分钟来开始生长。该低温层的厚度为约 30 nm。为了在蓝宝石上进行异质外延，该早期生长阶段提供了缓冲层，以吸收由于 ZnO 和蓝宝石之间的大晶格失配而造成的应力。在缓冲层生长之后，未掺杂的 ZnO 靶被移开，而 Li-P 共掺杂的 ZnO 靶被移入烧蚀位置，开始了掺杂层的生长。基片温度也升高到 450 -700°C 的更高范围。更高的生长温度增强了原子表面活性，提供了更好的薄膜结晶度。薄膜的总厚度大于 300 nm（可达 1 微米）。在生长之后，样品在几个托的氧气背景中慢慢冷却。

[0042] 生长后处理主要包括在环境条件下在管式炉中退火。退火温度范围在 500 -1000°C 之间，优选 600-800°C 之间。退火的总时间通常在 2-60 分钟范围内。退火还可以在生长室中在生长之后原位进行，只要生长室由氧气回填。不过，由于可用的高退火温度以及快速加热和冷却速率，优选管式炉的外退火。

[0043] 薄膜的晶体结构和电学和光学特性通过 X 射线衍射仪 (XRD)，Hall，和透射测定法来检查。掺杂深度剖面通过二次离子质谱仪 (SIMS) 来检查。

[0044] 图 2 (a) 示出在蓝宝石 (0001) 基片上 Li-P 共掺杂的 ZnO 薄膜在 400 °C 沉积的缓冲层和在 450 °C 沉积的掺杂层的通常 θ-2θ XRD 图案。两个峰值对应纤锌矿结构 ZnO 和蓝宝石基片的基面。在仪器的检测和分辨极限内，没有检测到来自 ZnO 的其他面或来自有关磷和锂的杂质相的衍射。 (0002) ZnO 摆摆曲线的半幅值全宽 (FWHM) 是 0.8°。ZnO 和基片之间的外延关系通过极图测量被定为 $[2-1-10]_{\text{ZnO}}/[10-10]_{\text{蓝宝石}}$ ，参见图 2 (b)。与没有 30° 旋转相比，这也是更少应力的外延关系。

[0045] 上述样品的表面形态在图 3 中示出。表面形态暗示薄膜由小晶粒组成。平均晶粒大小测得为约 70nm。图 4 是样品的光学透射光谱。在 370 nm 的清晰切割边表示带隙接近 3.35eV，而在可见至近红外区的高透射性表示良好的光学特性。

[0046] 图 5 示出在蓝宝石上生长的 ZnO 薄膜中 Li, P 和 Al 杂质的 SIMS (二次离子质谱仪) 深度剖面。该样品所使用的靶具有的标称 Li_3PO_4 浓度为 1%。

观察到薄膜中存在大量 Li (10^{20} cm^{-3}) 和 P (10^{21} cm^{-3})，远远高于诸如 Si 和 GaAs 的传统半导体中通常的掺杂浓度。一个原因是 ZnO 中的高受主激活能，它提供小于 0.1% 的非常低的激活效率。另一个原因是从基片进入薄膜的高 Al 互扩散，这在图 5 的 SIMS 剖面中是显然的。Al 是 ZnO 的有效施主。因此，需要大量的受主来补偿 Al 施主。将 Al 信号转为浓度，发现等同的 Al 浓度在薄膜中平均为 10^{18} cm^{-3} 。类似地，GaN 基片可能具有类似的互扩散问题，因为 Ga 也是 ZnO 的有效施主。因此，通过使用其他基片，如 MgO, SiC, Si, 和绝缘 ZnO，就不需要高浓度的 Li 和 P，并且在靶中的磷酸锂重量百分比可被相应降低到 0.01%。

[0047]表 1 列出了对在不同条件下生长的几个 Li-P 共掺杂的样品进行 Hall 测量的结果，其中全部进行了在管式炉中在环境条件下的生长后退火处理。靶是 ZnO 与 1 wt% Li₃PO₄ 的混合物。在 600°C 退火的 L-P 共掺杂样品和生长态样品(在表中未示出)都是弱 n 型材料。在 700°C 退火之后，样品被转变成 p 型。更高的退火温度 (>900 °C) 产生更大抗性但仍是 p 型的材料。

[0048]表 2 比较了在其他方面类似的条件下生长的未掺杂 ZnO 和 P 掺杂 ZnO 的 Hall 测量结果。P 掺杂形式的靶由 ZnO 与 1 wt% P₂O₅ 混合而制成。可以看到，在不同的生长后处理之后 P-ZnO 保持强 n 型材料 (生长态 P-ZnO 也是强 n 型)。

[0049]因此，可以看到，本发明的共掺杂技术得到了稳定的 p 型 ZnO，这是通过其他方式不能获得的。

[0050]本发明还提供了一种方法，特别适于在透明基片上生长透明薄膜。该装置在图 6 中示出。基片置于距离靶一距离的位置。脉冲激光以这样的方式引导，使得它从透明基片的背面入射，然后聚焦在靶上。基片的加热，如果需要，可通过例如 CW 红外线激光器，例如 CO₂ 激光器 (波长为 10.6 μm) 来提供，其中所述激光能被大部分电介质强烈吸收。基片可通过 x-y-z 平移系统横向和垂直平移。

[0051]因为在这个几何结构中，基片和沉积材料对于脉冲激光波长需要是透明的，该装置排除了不透明的基片和沉积材料。对于常用的近红外线脉冲激光波长，例如，800nm 的 Ti-蓝宝石和 1 μm 的 Nd:YAG，大部分电介质是透明的，并因此可用作靶材料。其中包括，但不限于氧化铝 (Al₂O₃)，氧化硅 (SiO₂)，金属氧化物 (MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅) 包括透明的导电氧化物 (TCOs)，如 In-Sn-O, F-Sn-O, Nb-Ti-O, Ga-Zn-O, Al-Zn-O, 和 p 型铜铁矿氧化物

CuM(III)O_2 , ($\text{M(III)}=\text{Al, Ga, In}$), 和宽隙 III-V 和 II-VI 半导体及其合金 ($\text{GaN, AlN, ZnS, ZnSe, ZnTe}$)。基片可以是透明绝缘体, 例如但不限于, 蓝宝石, 石英, 玻璃, 和透明聚合物基片。

[0052]因为基片可以在 x-y 面横向平移, 该装置还提供了扩大 PLD 用于大面积薄膜沉积的解决方案。通过简单地交替不同材料的靶, 还可以生长多层薄膜。

[0053]图 7 示出基片置于非常接近靶的情况。使基片接近靶的目的是为了获得小沉积结构。对于这一目的需要考虑几个问题。

[0054]第一个重要的方面是烧蚀羽流的形状。一般, 羽流的角分布被描述为 $f(\theta)=\cos^n(\theta)$, 其中 θ 是与靶表面法线形成的角度, 而 n 是取决于烧蚀参数的数值。羽流强度是其半最大值的角度因此表示为 $\theta_{1/2}=\cos^{-1}(2^{-n})$ 。对于纳秒烧蚀, 业已报道了大范围的 n 值, 从约 3 变化到 20 以上, 取决于脉冲持续时间, 脉冲能量, 波长, 和靶材料的类型 (即透明或不透明)。最近发现, 对于相同的靶材料和类似的能流, 超快激光烧蚀的羽流大大窄于纳秒激光烧蚀的羽流。例如, 对于金属靶, 通常纳秒激光烧蚀羽流的 $\theta_{1/2}$ 为大约 33° (对应 $n \sim 4$), 而对于皮秒和亚皮秒激光烧蚀, $\theta_{1/2}$ 值仅为 20° (对应 $n \sim 10$)。参见 R. Teghil et al., Picosecond and Femtosecond Pulsed Laser Ablation and Deposition of Quasiparticles, Applied Surface Science, Vol. 210 (2003), pp 307-317。

[0055]对于氧化物 (例如 ZnO), 飞秒和纳秒激光烧蚀羽流形状的比较还示出非常窄的角分布 ($\theta_{1/2}$ 小于 20° , 根据 CCD 图像判断), 即飞秒激光烧蚀羽的强正向峰值。参见 J. Perriere et al., Comparison Between ZnO Films Grown by Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation, Journal of Applied Physics, Vol. 91 (2002), pp 690-696。

[0056]除了上述考虑外, 仔细检查激光烧蚀羽演化的早期阶段发现在小基片-靶距离减小沉积结构尺寸的其他可能性。在激光烧蚀中, 由于由靶表面施加的边界条件, 蒸发气体经受垂直于靶表面的压力, 这导致了气体层 (所谓的克努曾层) 沿表面法线进行一维膨胀。在这层气体通过碰撞达到热平衡之后, 发生绝热的 3D 膨胀。这些阶段在图 8 中示意性地示出 (采纳 J. C. S. Kools, E. van de Riet, 和 J. Dieleman, A Simple Formalism for the Prediction of Angular Distributions

in Laser Ablation Deposition, Applied Surface Science, Vol. 69 (1993), pp 133-139)。根据在 D. Sibold 和 H. M. Urbassek, Kinetic Study of Pulsed Desorption Flows into Vacuum, Physical Review A, Vol. 43 (1991), pp 6722-6734 中报导的蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟, 在高烧蚀率(>1 单层/脉冲)时, 克努曾层的厚度是约 20λ , 其中 λ 是平均自由程。在通常的纳秒激光烧蚀条件下, 该厚度是微米量级。通过降低能流, 并因此将烧蚀率降至 0.1 单层/脉冲以下, 克努曾层可以更厚(由于减少的碰撞), 即可达 $100\mu\text{m}$ 。另外, 因为超快激光烧蚀可以比纳秒激光烧蚀在类似的能流下产生更快的原子和离子, 该厚度由于烧蚀原子和离子的增加速率在超快激光烧蚀中可以更大。另一方面, 在实验中观察到, 在通常纳秒激光烧蚀条件下, 3D 膨胀在 300 ns 的较长时标之后发生。参见: Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees, 和 P. P. Pronko, Multi-diagnostic Comparison of Femtosecond and Nanosecond Pulsed Laser Plasmas, Journal of Applied Physics, Vol. 92 (2002), pp 2867-2874; 和 R. Gilgenbach 和 P. L. G. Ventzek, Dynamics of Excimer Laser-Ablated Aluminum Neutral Atom Plume Measured by Dye Laser Resonance Absorption Photography, Applied Physics Letters, Vol. 58 (1991), pp 1597-1599。假设对于克努曾层, 通常的漂移速率为 500 m/s, 该时标建议厚度为 $150\mu\text{m}$ 。

[0057]因为 1D 膨胀层的上述估算厚度, $100\mu\text{m}$ 量级(优选在低能流下)是实际可获得的基片-靶距离, 我们可以使用超快激光烧蚀羽的窄角分布, 通过将基片置于非常接近靶处, 如图 7 所示, 来获得尺寸接近激光焦斑的小图案的沉积。注意, 通过使用扩束和大数值孔径的聚焦透镜, 激光焦斑的通常尺寸可以制的非常小(从几微米到亚微米的直径)。还要指出, 蒸发带实际上被包含在比超快激光烧蚀中的激光焦斑更小的直径内(由于有限的热扩散)。该沉积方法可用于将材料直写在基片上。另外, 通过使用高重复率(通常 MHz)超快激光, 还可以获得高沉积率。

[0058]通过上述介绍的微米量级结构的精确沉积能力, 二维图案化结构, 如点和线的阵列, 可以简单地通过将基片置于靠近靶处并横向平移基片来获得。该方法因此可用作直写材料的手段。

[0059]长和短靶-基片距离的两种生长过程的结合可以提供多种设计的生长

模式。例如，通过分别用不同的靶材料在长和短基片-靶距离交替两种生长过程，可以获得横向（平面内）周期性结构，然后该结构由不同材料的中间层覆盖，如图9所示。这种方法适于制造，例如，光子器件，如介质镜，例如，布拉格(Bragg)反射镜和在红外和微波状况中的2D和3D PBG材料。

[0060]尽管披露了若干示例或实施例，本发明并不局限于此，并且体现在每个新特征和所述特征的每种组合中，特别包括所要求特征的所有组合，尽管该特征或特征的该组合没有明确在权利要求书或说明书中提出。另外，本说明书结合入所附权利要求提出的所有组合。

表 1.由 ZnO:Li₃PO₄(1 wt%)的靶制成的 Li-P 共掺杂的 ZnO 薄膜的电学特性

样品	生长温度 (°C)	退火温度 (°C)	退火时间 (min)	电阻率 (ohm cm)	Hall 迁移率 (cm ² /V)	载子浓度 (cm ⁻³)	载子 类型
#5720	450	600	5	72	2	4×10^{16}	n
#5720	450	700	3	40	1	1.5×10^{17}	p
#5715	500	800	3	410	10	1.5×10^{15}	p
#5711	500	800	11	1240	11	4×10^{14}	p

表 2.对于未掺杂和 P 掺杂的 ZnO 薄膜的 Hall 测量结果

样品	生长温度 (°C)	退火温度 (°C)	退火时间 (min)	电阻率 (ohm cm)	Hall 迁移率 (cm ² /V)	载子浓度 (cm ⁻³)	载子 类型
未掺杂的 (#50623)	500	N/A	N/A	0.4	22	8×10^{17}	n
P-掺杂的 (#50726)	450	700	3	0.5	2	6×10^{18}	n
P-掺杂的 (#50726)	450	800	3	0.2	6	5×10^{18}	n
P-掺杂的 (#50726)	450	900	3	0.09	18	4×10^{18}	n

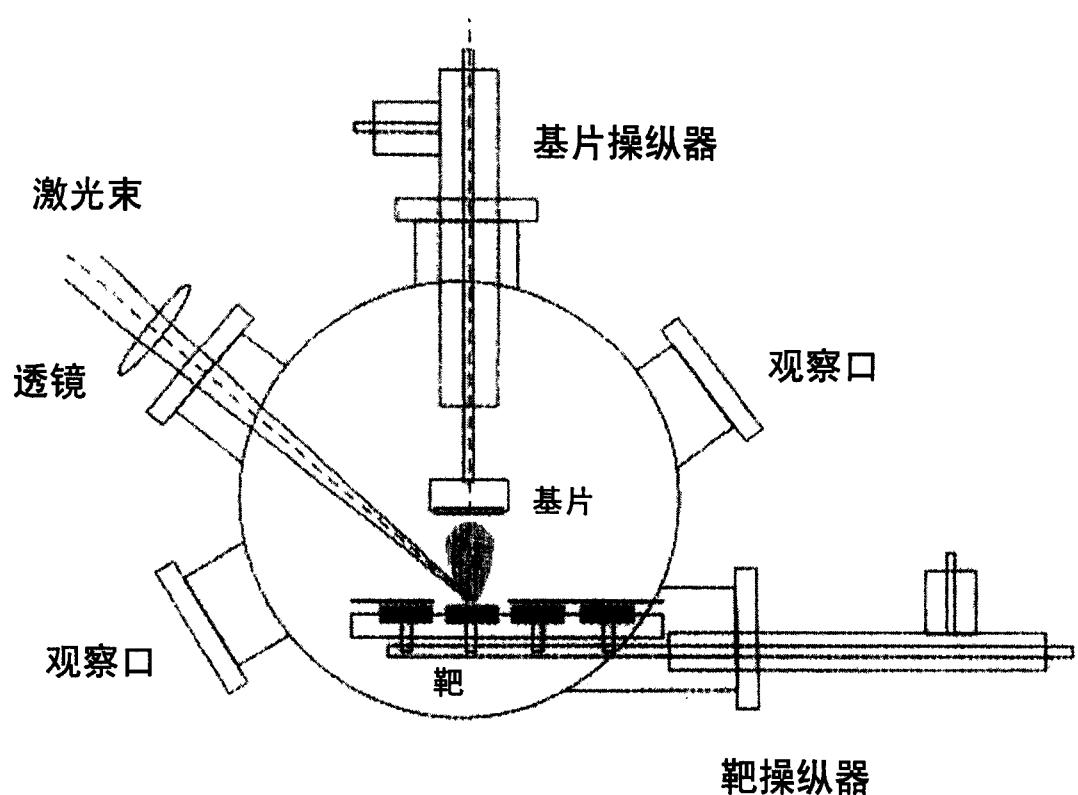


图 1

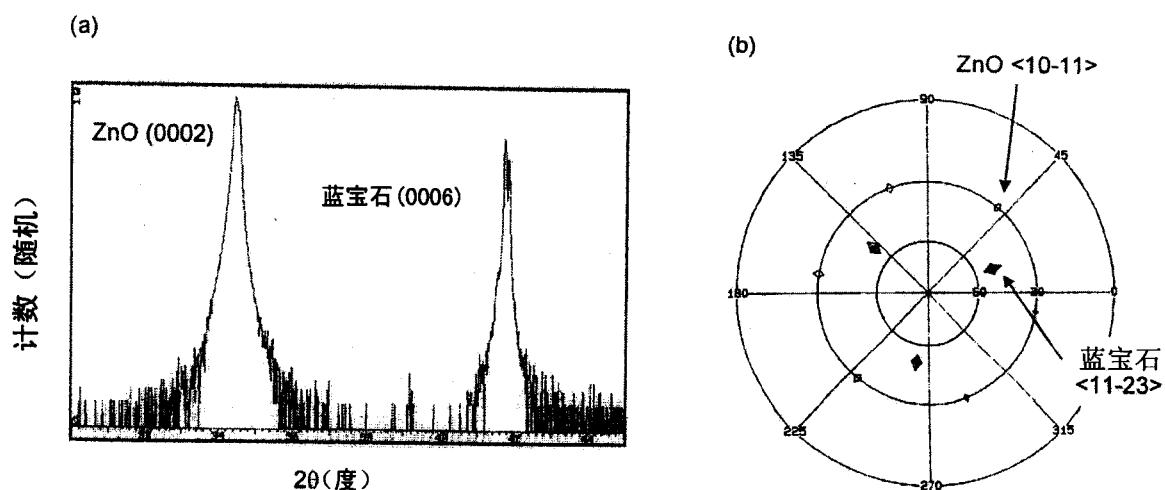


图2 (a) XRD θ - 2θ 图案 (b) 极图, 其中 ZnO<10-11>极以 6 个小点示出, 而蓝宝石<11-23>极是 3 个大点。

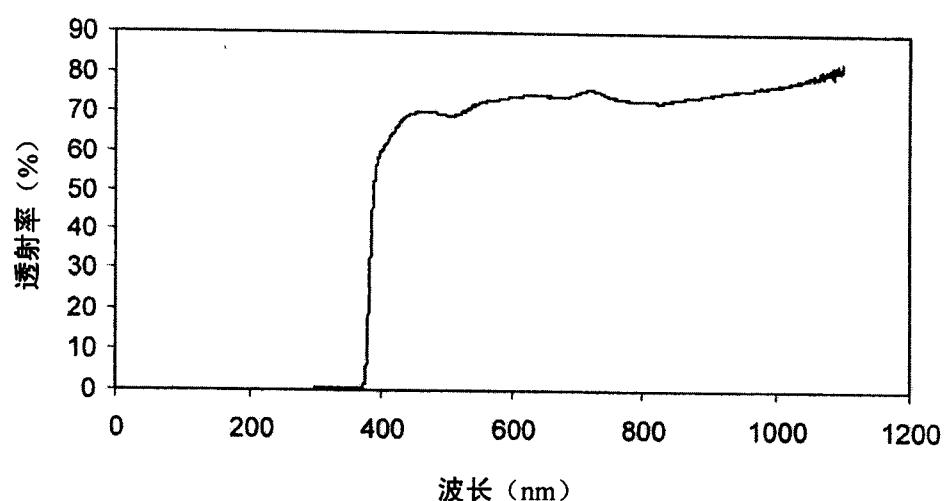


图 3 透射光谱

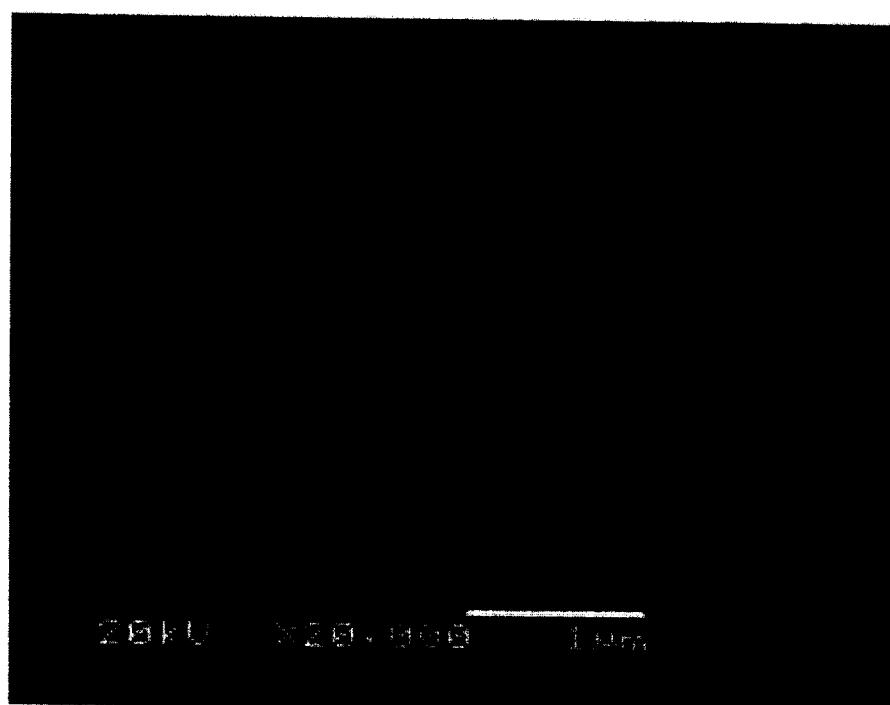


图 4 SEM 图像

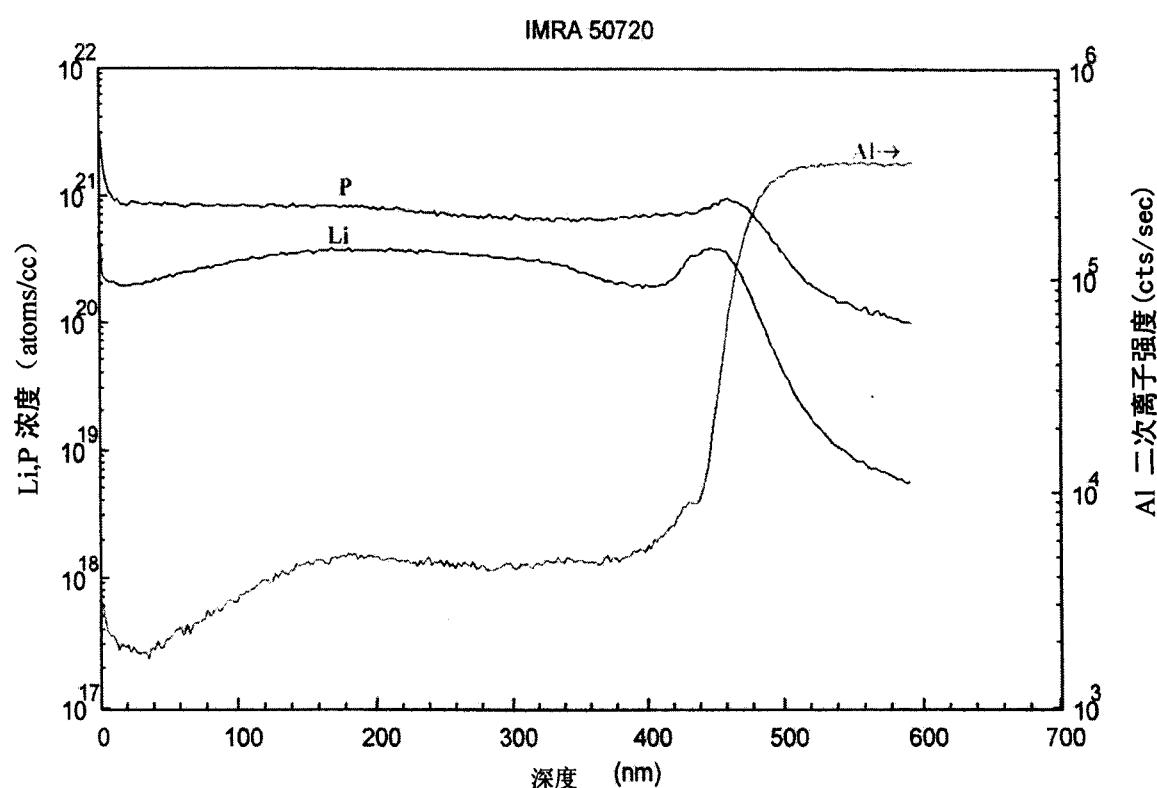


图 5 SIMS 剖面

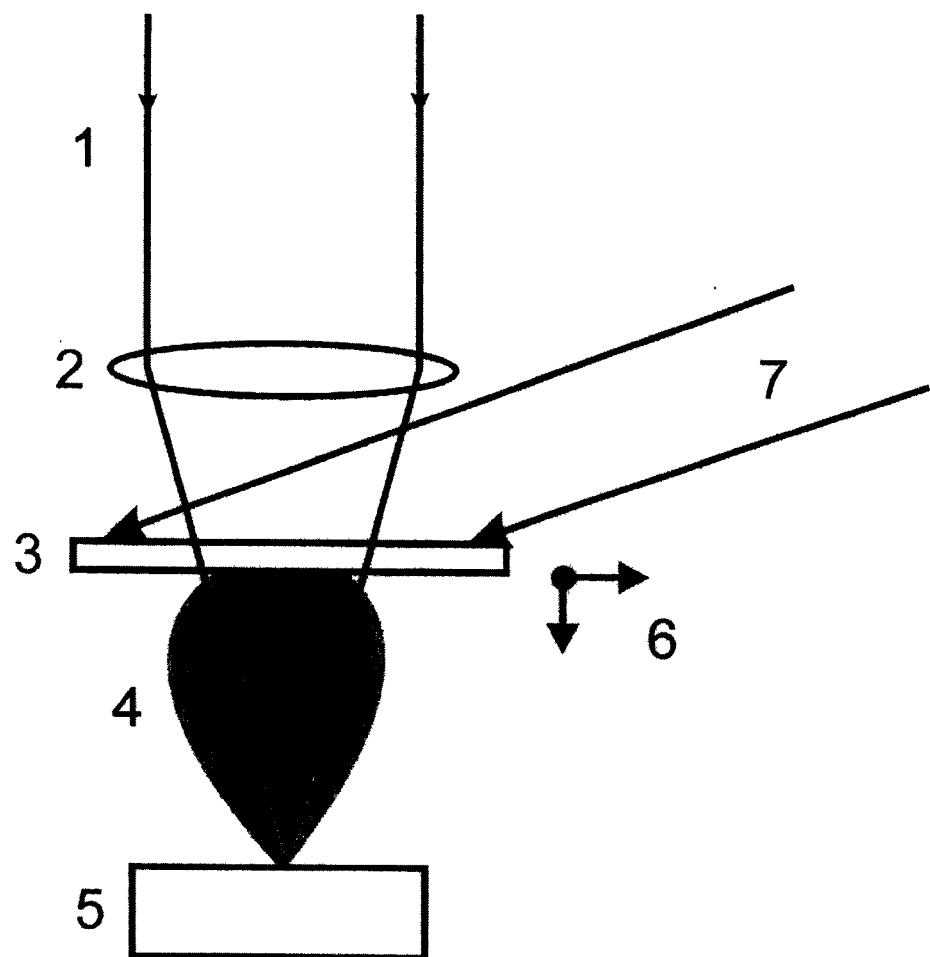


图 6

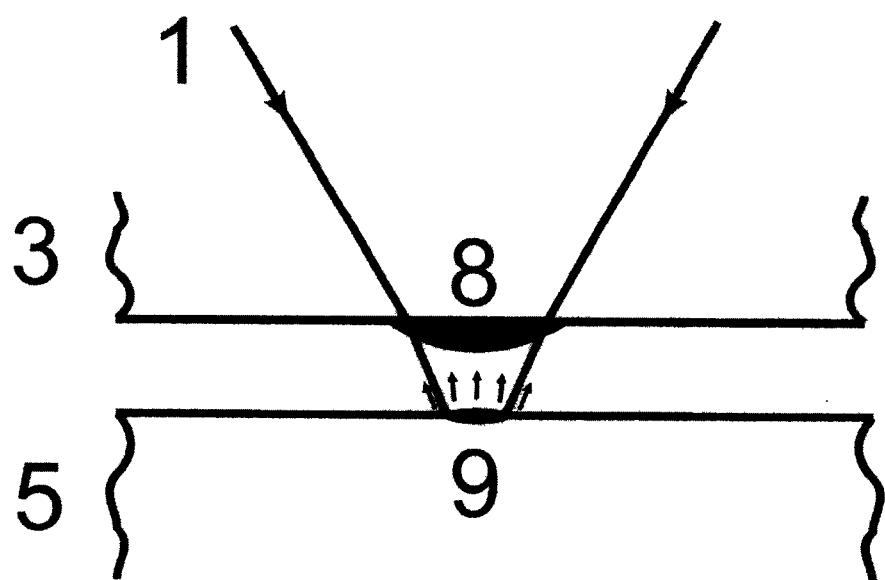


图 7

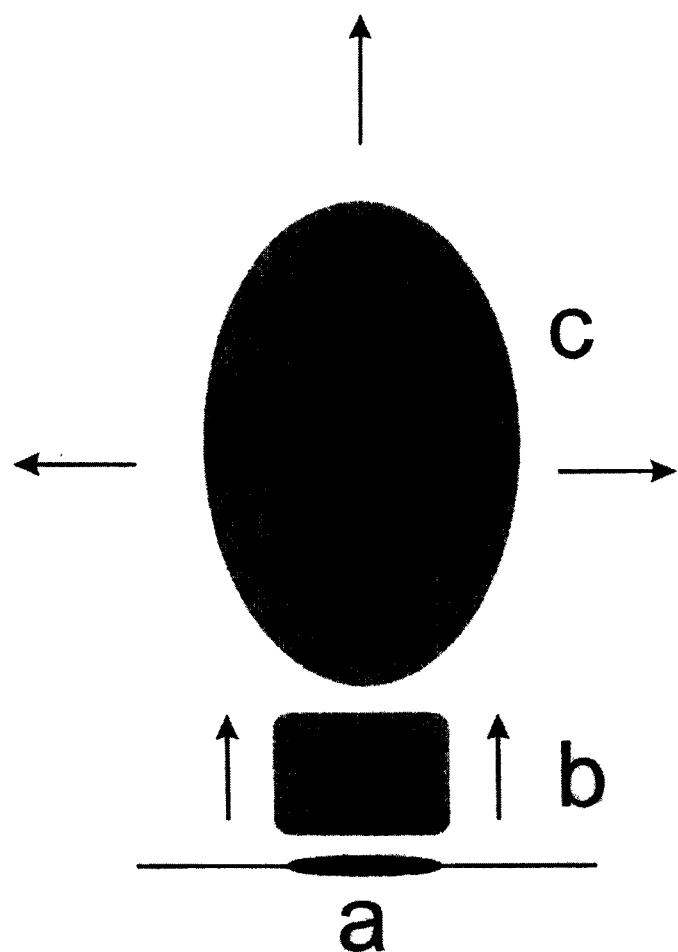


图 8

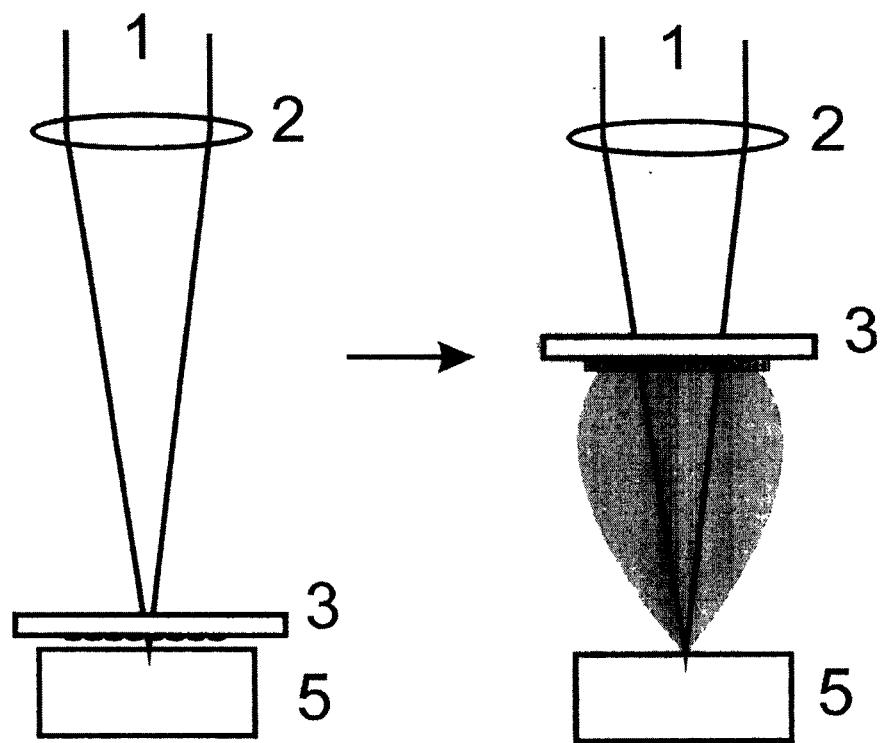


图 9