

## p 型 ZnO: Mn-N 薄膜的制备及特性研究\*

阮海波,孔春阳,秦国平,南 貌

(重庆师范大学 物理学与信息技术学院 光学工程重点实验室,重庆 400047)

**摘要** 用射频磁控溅射法在石英玻璃衬底上制备了较高结晶质量的 ZnO: Mn 薄膜,继而进行 N 离子注入和退火处理,成功实现了 ZnO 薄膜的 Mn-N 两步法共掺杂和 p 型转变。利用 X 射线衍射(XRD)、Hall 测试、分光光度计、X 射线光电子能谱(XPS)等测试手段对其性能进行了分析。结果表明:所测样品均具有单一的 c 轴择优取向,薄膜在退火后没有检测到其它杂质相的生成,薄膜在 650 °C 经 10 ~ 30 min 退火时均可实现 p 型转变,空穴浓度可达  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,表明 650 °C 可能为 ZnO: Mn-N 体系中 N 离子达到电激活成为有效受主的温度,XPS 能谱证明了  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{N}^{3-}$  离子的掺入,在热退火作用下,部分间隙位 N 离子达到电激活通过扩散进入 O 空位,形成 N-Zn 或 N-Mn 键,是样品转变为 p 型的依据;p 型 ZnO: Mn-N 薄膜室温下的禁带宽度为 3.16 eV,相对未掺杂 ZnO 的禁带宽度 3.29 eV 明显减小。

**关键词** 射频磁控溅射;离子注入;Mn-N 共掺;退火;电激活;p 型 ZnO

**中图分类号** TN304.055

**文献标识码** A

**文章编号** 1672-6693(2009)03-0082-04

ZnO 是目前国际上普遍关注的一种直接宽禁带半导体材料,室温下其禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV,在短波长发光器件、紫外探测器、气敏原件、透明导电膜等领域显示了巨大的应用潜力<sup>[1]</sup>。与此同时,由于 ZnO 通过适当掺杂过渡金属元素有望实现室温铁磁性,有关 ZnO 基稀磁半导体(DMS)的研究也逐渐成为热点。2000年,Diel 等人<sup>[2]</sup>在《Science》报道了 DMS 的重要理论研究成果,他们采用平均场 Zener 模型首先预测了 Mn 掺杂的 p 型 ZnO 体系可以实现高居里温度(大于 300 K)的铁磁性。随后,K. Sato 和 Yoshida 等人<sup>[3]</sup>在基于局域密度近似的第一原理计算也表明 p 型 ZnO: Mn 可能具有铁磁性,而 n 型 ZnO: Mn 将表现反铁磁性。但由于 ZnO 在制备过程中易形成氧空位和锌间隙等本征施主缺陷,非掺杂 ZnO 通常表现为 n 型导电,强自补偿效应导致高质量稳定的 p 型 ZnO 很难实现<sup>[4]</sup>,这就使得制备 ZnO: Mn 同时面临磁性  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂和实现 p 型导电的两个难题。目前,人们普遍认为 N 是实现 ZnO 薄膜 p 型掺杂较理想的受主元素<sup>[5-6]</sup>,其优点在于 N 原子半径与 O 相当,且在 ZnO 中能够形成浅的受主能级,距离价带约为 110 meV。但仍存在很多困难:1)N 的活性较差,与 Zn 难以成键,在 ZnO 中的固熔度不高<sup>[7]</sup>;2)以  $\text{N}_2$  为反应气体掺杂时, $\text{N} \equiv \text{N}$  键

能量高达 9 eV<sup>[8]</sup>,很难被离化,这些因素导致以受主形式掺杂的 N 仅在一定程度上补偿了体系中部分的施主缺陷,实验所获得的样品大多呈高阻或 n 型导电,真正的 p 型掺杂很难实现。

本文针对目前 ZnO 研究中的热点问题,在小组成功实现 ZnO: N<sup>[9]</sup>和 ZnO: N-In<sup>[10-11]</sup>薄膜 p 型转变的基础上,采用射频磁控溅射在石英玻璃上制备出较高结晶质量的 ZnO: Mn 薄膜,结合 N 离子注入和退火处理实现了 ZnO: Mn-N 薄膜的 p 型转变,并对其晶体结构、光电特性做了一定的分析讨论。

### 1 实验

采用直径为 5 mm 的高纯金属锰片均匀地放置在直径为 60 mm 的 ZnO 陶瓷(99.99%)靶上作为溅射靶,Mn 片占靶材环形区域面积的 8%。本底真空度为  $5 \times 10^{-4}$  Pa,溅射气体是纯度为 99.999% 的氩气,工作压强为 2.5 Pa,溅射功率和时间分别为 100 W、80 min。首先采用射频磁控溅射在石英玻璃衬底上制备 ZnO: Mn 薄膜,继而采用 N 离子注入完成 ZnO 薄膜的 Mn-N 两步法共掺杂,为了提高掺杂的浓度和均匀性,实验采用二重离子注入,首次注入能量为 200 keV,剂量为  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ;二次注入能量为 100 keV,剂量为  $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。样品的快速退火是

\* 收稿日期 2009-03-12 修回日期 2009-04-17

资助项目:重庆市自然科学基金(No. AC4034)

作者简介:阮海波,男,硕士研究生,研究方向为宽禁带半导体薄膜材料,通讯作者:孔春阳,E-mail: kchy@163.com

在高纯氮气(99.99%)的气氛下进行的。通过飞利浦 MRD 型 X 衍射仪,其 X 射线发射源为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),分析了薄膜的晶体结构和结晶质量。以铟-镓合金做电极(各样品均有较好的欧姆接触),用 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪在室温下测试了样品的电学特性。用美国 Thermo 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测量了薄膜中元素的组成和化合价态,激发源为单色化的  $\text{Al K}\alpha$  (1 486.6 eV),激发功率为 150 W (12 mA, 15 kV),分析室真空度为  $7.0 \times 10^{-8}\ \text{Pa}$ ,测试前,使用  $\text{Ar}^+$  对样品表面进行刻蚀,以除去表面吸附物,并用  $\text{Cl}1s$  (284.6 eV) 作为荷电校正。薄膜的吸收光谱是在日立 U-4100 双光束紫外可见分光光度计上进行的。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构特性

图 1 为  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜在不同温度退火 10 min 后的 XRD 图谱。可见,所测样品均只有  $\text{ZnO}$  (002) 面的衍射峰,薄膜具有良好的 c 轴择优取向。退火前  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜就具有较强的(002)面衍射峰,表明薄膜具有较好的结晶质量,经 600 °C 退火时衍射峰强度进一步增大,且 FWHM(半高全宽)变窄,表明 600 °C 退火进一步改善了薄膜的结晶质量;当薄膜在 650 °C 退火时衍射峰强度明显下降;而当退火温度升为 700 °C 时,衍射峰的强度又大幅度提高,且 FWHM 变得更窄,这可能由于薄膜在 650 °C 退火时,薄膜中的 N 离子和 Mn 离子通过扩散分别进入 O 空位和 Zn 空位致使晶格发生畸变;而当退火温度为 700 °C 时,高温可能引起薄膜发生重结晶,其结晶质量较 650 °C 退火时得以提高。

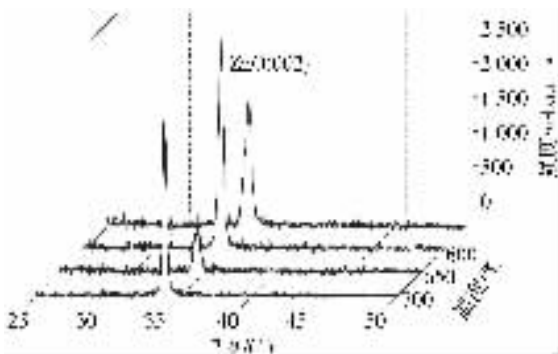


图 1  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜在不同温度退火后的 XRD 图

### 2.2 电学特性

表 1 是  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜在不同温度退火 10 min 后的电学特性。未退火时样品为 n 型,载流子浓度为  $2.172 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ ,电阻率为 11.33  $\Omega\text{cm}$ ,表明 N

离子注入并不能直接改变样品的导电类型,其原因是注入的 N 离子主要存在于样品中的间隙位,要实现样品的 p 型转变,必须通过退火使 N 离子达到电激活。从表中可以看出,当样品在 600 °C 退火时,与退火前相比,薄膜的 n 型导电性能变的更优,表明退火改善了薄膜的结晶质量,但由于温度较低无法激活处于间隙位的 N 离子;当退火温度为 650 °C 时,薄膜实现了良好的 p 型转变,载流子浓度和电阻率分别为  $2.132 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  和 134.9  $\Omega\text{cm}$ ;当退火温度为 700 °C,薄膜的导电类型又表现为 n 型。综合这些实验结果,表明 650 °C 附近是实现  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜 p 型转变的较佳温度。

表 1  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜在不同温度退火 10 min 后的电学特性

退火温度/ °C	导电类 n/p 型	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	电阻率/ $\Omega\text{cm}$	迁移率/ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
未退火	n	$2.172 \times 10^{17}$	11.33	2.172
600	n	$2.732 \times 10^{18}$	1.921	1.189
650	p	$2.132 \times 10^{16}$	134.9	2.170
700	n	$1.150 \times 10^{17}$	36.58	1.484

鉴于  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜在 650 °C 经 10 min 退火后,可以实现良好的 p 型转变,因此在保持退火温度不变的前提下,又研究了退火时间对共掺  $\text{ZnO}$  薄膜电学特性的影响,如表 2 所示。结果表明薄膜在 650 °C 经 10 ~ 30 min 退火均可实现 p 型转变,且在 650 °C 经 20 min 退火时可达最优电学性能,其载流子浓度和电阻率分别为  $1.471 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 、24.61  $\Omega\text{cm}$ ,但随着退火时间的加长,薄膜的 p 型导电性能变弱,当退火加长至 60 min 时,薄膜的导电类型完全转化为 n 型。根据表 1、表 2,对 Mn-N 共掺  $\text{ZnO}$  薄膜在退火情况下的 p 型转变机理,可给出如下分析:650 °C 可能为  $\text{ZnO: Mn-N}$  体系中 N 离子达到电激活称为有效受主的温度,在退火温度为 650 °C 时,部分 N 离子通过扩散进入 O 空位, Mn 离子进入 Zn 空位,由于活化作用,处于 O 空位的 N 很可能与 Mn 及 Zn 成键,形成  $\text{Zn}(\text{MnZn})\text{-NO}$  或  $\text{Zn}(\text{MnZn}) + 2\text{NO}$  等复合受主,薄膜向 p 型转变,但随着退火温度提高或退火时间延长可能导致这些受主发生分裂,进而引起  $\text{ZnO}$  薄膜导电类型又由 p 型向 n 型发生转变。

表 2  $\text{ZnO: Mn-N}$  薄膜在 650 °C 不同时间退火后的电学特性

退火时间/ min	导电类 n/p 型	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	电阻率/ $\Omega\text{cm}$	迁移率/ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
10	p	$2.132 \times 10^{16}$	134.9	2.170
20	p	$1.471 \times 10^{17}$	24.61	1.750
30	p	$2.370 \times 10^{16}$	128.0	2.058
60	n	$2.065 \times 10^{17}$	8.649	3.494

### 2.3 元素组成与价态

图 2 为 ZnO: Mn-N 薄膜在 650 °C 经 20 min 退火后的 X 射线光电子能谱 (XPS) 图。从全谱图 2(a) 中, 可以清楚地看到 Zn、O 的光电子谱峰, 而 N 和 Mn 的峰很弱, 说明薄膜中主要元素为 Zn 和 O, N 和 Mn 的含量较少, XPS 的量化分析结果表明 Mn 和 N 在薄膜中的质量分数分别约为 4 at. % 和 1 at. %。图 2(b)、2(c) 分别给出了 N、Mn 元素的高分辨图谱, 图中 N1s 的光电子发射峰经高斯拟合后可以分为两个, 分别位于 397.2 eV 和 399.5 eV 处。其中

397.2 eV 对应的峰来自 N-Zn 或 N-Mn 键, 该键的存在是薄膜具有良好 p 型表现的根本原因, 表明薄膜在热退火作用下, 体系中有更多的 N 取代了晶格 O 的位置, 作为活性受主存在于薄膜中; 而 399.5 eV 对应的峰为间隙位 N 离子 1s 的发射峰。Mn2p<sub>3/2</sub> 的特征峰出现在 641.0 eV, 位于 653.3 eV 附近的谱峰则对应 Mn2p<sub>1/2</sub> 电子发射峰。根据 X 射线光电子能谱手册可知 Mn 在薄膜中主要以 Mn<sup>2+</sup> 的形式存在, 与文献 [12-13] 的报道相符合。

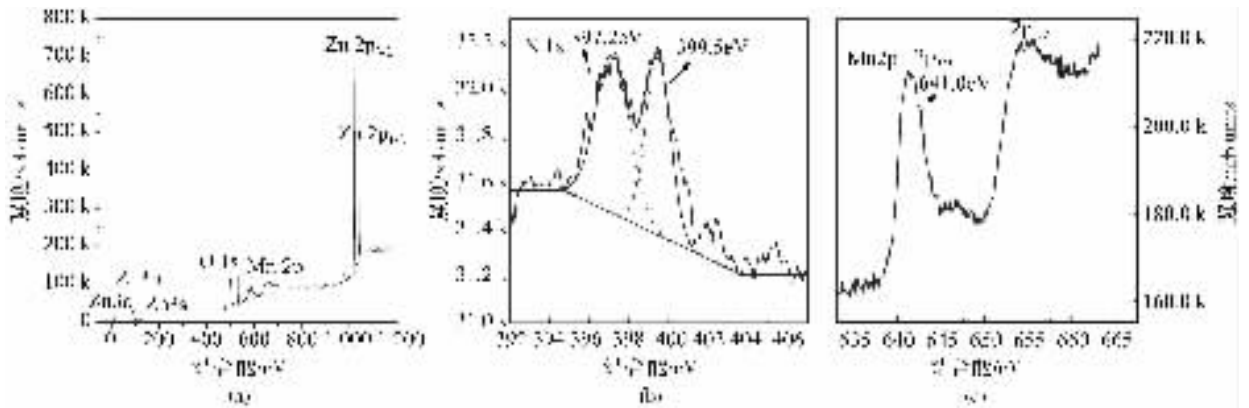


图 2 p 型 ZnO: Mn-N 薄膜的 X 射线光电子能谱图

### 2.4 光学特性

图 3 为经 650 °C 退火 20 min 后 p 型 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜的吸收光谱。可见: 非掺杂的 ZnO 和共掺 ZnO 均在 380 nm 附近出现了一个非常陡峭的吸收边, 而相对于非掺杂的 ZnO 薄膜, 共掺 ZnO 薄膜在带边吸收下方 405 nm 附近还出现明显的带隙内吸收, 吸收边表现出缓慢的下降, 并存在带尾态。这一吸收现象通常来源于 Mn<sup>2+</sup> 中晶体场分裂的 3d<sub>5</sub> 多重能级之间的 d-d 跃迁<sup>[14]</sup>。ZnO 的带边吸收是直接允许的跃迁, 光学吸收系数  $\alpha$  可以表示为  $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$ , 其中  $hv$  为光子能量,  $A$  为常数,  $E_g$  为带隙宽度。通过绘制  $(\alpha hv)^2$  与  $hv$  的关系曲线, 并将曲线的线性部分外推到  $\alpha hv = 0$ , 可以获得薄膜的光学带隙值, 如图 4 所示。发现 p 型 ZnO: Mn-N 薄膜禁带宽度约为 3.16 eV, 小于非掺杂的 ZnO (3.29 eV) 红移了 130 meV。除了掺杂引起的晶格畸变导致禁带宽度产生变化外, 还可能与受主 N 的掺杂, 导致价带的上移, 从而使得薄膜光学带隙减小有关, 内在原因尚需进一步深入研究。

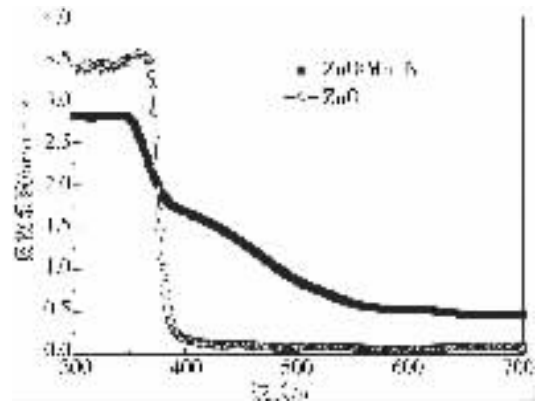


图 3 p 型 ZnO: Mn-N 薄膜与非掺杂 ZnO 薄膜的吸收光谱图

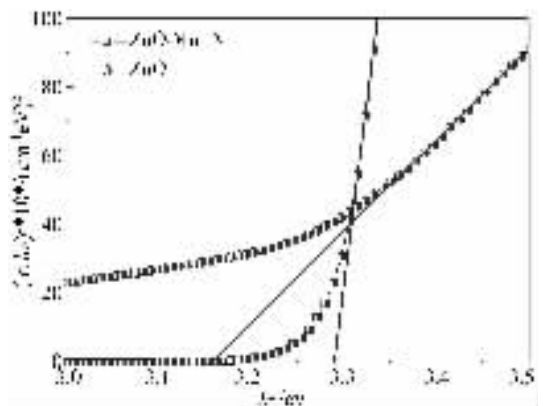


图 4 p 型 ZnO: Mn-N 薄膜与非掺杂 ZnO 薄膜的禁带宽度

### 3 结论

本文用射频磁控溅射在石英玻璃衬底上制备了高结晶质量的 ZnO: Mn 薄膜, 继而进行 N 离子注入

和退火处理,利用 Mn-N 两步共掺法成功实现了 ZnO 薄膜的 p 型转变。对薄膜的晶体结构和光电特性的研究表明:所得样品均具有单一的 c 轴择优取向,650 °C 可能为 ZnO: Mn-N 体系中 N 离子达到电激活成为有效受主的温度,退火前共掺 ZnO 薄膜均为 n 型导电,氮气中 650 °C,10 ~ 30 min 退火时均可实现 p 型转变,空穴浓度可达  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,但随着退火温度的提高或退火时间的延长,薄膜的导电类型又由 p 型转为 n 型;Mn 在薄膜中主要以  $\text{Mn}^{2+}$  存在;退火后,大量 N-Zn 或 N-Mn 键的形成表明注入的 N 离子在薄膜中成为了活性受主;共掺 ZnO 薄膜室温下的禁带宽度为 3.16 eV,明显小于未掺杂 ZnO 的禁带宽度 3.29 eV。

### 参考文献:

- [ 1 ] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices[ J ]. Mater Sci Eng B 2001 80 383-387.
- [ 2 ] Dietl T ,Ohno H ,Matsukura F ,et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors[ J ]. Science 2000 287 :1019-1022.
- [ 3 ] Sato K ,Katayama-Yoshida H. Electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide [ J ]. Physica B 2001 308-310 904-907.
- [ 4 ] Van D ,Walle C G. Hydrogen as a cause of doping in ZnO [ J ]. Phys Rev Lett 2000 85 :1012-1015.
- [ 5 ] Park C H ,Zhang S B ,Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective[ J ]. Phys Rev B , 2002 66 073202-073206.
- [ 6 ] Tu M L ,Su Y K ,Ma C Y. Nitrogen-doped p-type ZnO films

- prepared from nitrogen gas radio-frequency magnetron sputtering[ J ]. J Appl Phys 2006 100 053705-053708.
- [ 7 ] Yoshitaka N ,Takeshi M ,Takeshi O ,et al. Deep-level characterization of N-doped ZnO films prepared by reactive magnetron sputtering [ J ]. Appl Phys Lett ,2005 ,87 : 232104-232106.
- [ 8 ] Volintiru I ,Creatore M ,Vanhelvoort W H ,et al. Nitrogen incorporation during metal organic chemical vapor deposition of ZnO films using a remote Ar/ $\text{N}_2$  plasma[ J ]. Appl Phys Lett 2006 89 022110-022112.
- [ 9 ] 王楠,孔春阳,朱仁江,秦国平,等. p 型 ZnO 薄膜的制备及其特性研究[ J ]. 物理学报,2007 56( 10 ) 5974-5978.
- [ 10 ] Kong C Y ,Qin G P ,Ruan H B ,et al. Effect of post-annealing on the microstructure and electronic properties of  $\text{N}^+$  ion-implanted into ZnO: In films[ J ]. Chinese Physics Letters 2008 25( 3 ) :1128-1130.
- [ 11 ] 秦国平,孔春阳,阮海波,等. 退火对 N-In 共掺杂制备的 p 型 ZnO 薄膜结构和光电性质的影响[ J ]. 重庆师范大学学报( 自然科学版 ) 2008 25( 1 ) 69-72.
- [ 12 ] Gu Z B ,Lu M H ,Jing W ,et al. Structure ,optical and magnetic properties of sputtered manganese and nitrogen-codoped ZnO film[ J ]. Appl Phys Lett 2006 88 082111-082114.
- [ 13 ] Xu H Y ,Liu Y C ,Xu C S ,et al. Room-temperature ferromagnetism in ( Mn ,N )-codoped ZnO thin films prepared by reactive magnetron cosputtering[ J ]. Appl Phys Lett , 2006 88 242502-242505.
- [ 14 ] Lee Y R ,Ramdas A K ,Aggarwal R L. Energy gap ,excitonic and " internal "  $\text{Mn}^{2+}$  optical transition in Mn-based II - VI diluted magnetic semiconductors[ J ]. Phys Rev B , 1988 38 10600-10610.

## Fabrication and Characteristics Research into Mn-N Codoped p-Type ZnO Films

*RUAN Hai-bo , KONG Chun-yang , QIN Guo-ping , NAN Mao*

( Optical Engineering Key Lab , College of Physics and Information Technology , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China )

**Abstract :** p-Type conductive Mn-N codoped ZnO thin films have been fabricated on quartz glass substrates by radio-frequency magnetron sputtering technique together with the direct implantation of N ions and post-annealing at appropriate condition. The effects of thermal annealing on the structure and electrical properties of the codoped ZnO films are investigated by X-ray diffraction , Hall measurements system , transmission spectrum and X-ray photoelectron spectroscopy. The experimental results suggest that all the films have c-axis preferred orientation , even when annealing later , no manganese oxide or nitride phase are detected. The codoped ZnO films annealed at 650 °C from 10 to 30 minutes show good p-type conductivity with the hole concentration of  $10^{16}$ - $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  , indicating that more N acceptors can be activated at the temperature of 650 °C. X ray photoelectron spectroscopy and studies reveal the incorporation of both divalent  $\text{Mn}^{2+}$  and trivalent  $\text{N}^{3-}$  ions into the codoped ZnO films. Owing to electrical activation , a lot of N on substitutional sites can distribute into O site , come into being N-Mn or N-Zn bonds as the activated acceptor which would induce low resistivity p-type conduction. It is also found that the band gap of p-type codoped ZnO films is about 3.16 eV , and is slightly lower than that of undoped ZnO film( 3.29 eV ).

**Key words :** radio frequency magnetron sputtering ; Mn-N codoped ; ion-implant ; anneal ; electrical activation ; p-type ZnO films