

# Al-N 共掺杂 p 型 ZnO 薄膜制备及电学性能的研究\*

梁薇薇<sup>1</sup>, 孔春阳<sup>1</sup>, 秦国平<sup>1,2</sup>, 阮海波<sup>2</sup>

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 400047; 2. 重庆大学 物理学院, 重庆 400030)

**摘要** 利用射频磁控溅射技术在石英玻璃上制备了 ZnO:Al 薄膜, 继而 N 离子注入实现薄膜的 Al-N 共掺杂, 随后进行了不同温度和时间的热处理。并借助 X 射线衍射(XRD)、霍尔测试(Hall)、X 射线光电子能谱仪(XPS)等手段对 ZnO 薄膜的性能进行了表征。实验结果表明, Al-N 共掺杂 ZnO 薄膜在 578 °C 退火 8 min 表现出较稳定的 p 型导电, 其载流子数高达  $1 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{18}$  个  $\cdot \text{cm}^{-3}$ , 对应的电阻率为  $19 \Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。与单掺 N 相比, 实现 p 型导电所需的退火温度有明显降低, 这很可能与 Al 的掺入有关。此外, XPS 测试结果证实大量的 N<sub>i</sub> 取代 O 空位是薄膜 p 型导电的根本原因。

**关键词** Al-N 共掺 p-ZnO; N 离子注入; XPS

中图分类号: O47

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2012)02-0068-04

ZnO 的室温禁带宽度为 3.37 eV, 而且自由激子结合能高达 60 meV, 作为半导体材料越来越受到人们的重视<sup>[1]</sup>。与其它宽禁带半导体材料相比, ZnO 薄膜生长温度低, 抗辐射性好, 受激辐射有较低的阈值功率和很高的能量转换效率, 这些优点使 ZnO 有望在短波长发光二极管、激光器、探测器和太阳能电池等众多领域获得广泛的应用<sup>[2]</sup>。ZnO 实用化的前提是制备出性能优良的 p 型和 n 型材料。其中, 人们很容易通过掺 Al、Ga、In 等元素实现 ZnO 的 n 型掺杂<sup>[3-6]</sup>。由于受主元素在 ZnO 中固溶度低、受主能级深以及本征施主缺陷高度的自补偿效应等缘故致使 ZnO 的 p 型掺杂十分困难, 极大地限制了 ZnO 的进一步应用。一些研究者通过 I 族和 V 族元素掺杂制备出了 p 型 ZnO 薄膜<sup>[7-9]</sup>, 但总的来说, 载流子偏低, 电阻率偏大, 或者性能不稳定。由于 N 在 ZnO 禁带中处于较浅的受主能级, 人们普遍认为 N 是 ZnO p 型掺杂的首选掺杂源。但是 Yamamoto<sup>[10]</sup>通过计算表明 N 的掺入会使 ZnO 薄膜晶体的马德隆势升高, 导致 N 在 ZnO 中掺杂浓度偏低和不稳定。理论计算表明受主和施主共掺不仅能降低马德隆势, 同时使受主能级进一步变浅, 还可以大幅提高 ZnO 中受主掺杂浓度<sup>[11]</sup>。根据这一思路, Joseph<sup>[12]</sup>等利用 Ga-N 共掺的方法制备出了性能较好的 p 型 ZnO 薄膜; 浙江大学的叶志镇<sup>[13]</sup>小组也制备出了 Al-N 共掺的 p 型 ZnO 薄膜, 其载流子数为

$10^{17}$  个  $\cdot \text{cm}^{-3}$ , 电阻率为  $57 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 本课题组成功地制备出了 In-N 共掺的 p 型 ZnO 薄膜<sup>[14]</sup>。但是制备稳定、可重复的 p 型 ZnO 薄膜仍然面临很大挑战。大量实践证实 Al 是很好的施主掺杂源<sup>[15]</sup>, 并且 Al 源丰富、价格低廉, 基于以上考虑, 课题组利用射频磁控溅射技术在石英玻璃上制备了 ZnO:Al 薄膜, 继而 N 离子注入实现薄膜的 Al-N 共掺杂, 随后进行了不同温度和时间的退火处理。并借助 XRD、Hall、XPS 等手段对 ZnO 薄膜的性能进行了表征, 在本实验条件下制备出 p 型导电性能优异的 ZnO 薄膜, 并对其内部机理做出了系统的分析和探讨。

## 1 实验方法

本实验在石英玻璃衬底上采用 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.16at.%) 粉末靶制备 Al-ZnO 薄膜, 首先将石英玻璃片用洗涤剂清洗 1015 min, 再放入乙醇、丙酮、去离子水中各用超声波振荡清洗 10 min, 并用氮气吹干, 腔体的本底真空为  $8.0 \times 10^{-4}$  Pa, 采用纯度为 99.999% 的氩气作为溅射气体, 工作压强为 2.0 Pa, 靶基距为 8.0 cm, 溅射的功率和时间分别为 120 W、35 min。采用多功能离子注入机, 对薄膜进行 N 离子注入, 注入能量和剂量分别为 70 keV 和  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。随后在氮气氛围下进行快速退火, 温

\* 收稿日期 2011-12-02 网络出版时间 2012-03-14 19:27:00

资助项目: 重庆市自然科学基金(No. CSTC2011BA4031), 重庆师范大学青年基金(No. 09XLS04)

作者简介: 梁薇薇, 硕士研究生, 研究方向为宽禁带半导体的 p 型掺杂; 通讯作者: 孔春阳, E-mail: kchy@163.com

网络出版地址: [http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120314.1927.201202.68\\_014.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120314.1927.201202.68_014.html)

度和时间分别控制在 450~650 °C 和 330 min 的范围。利用 AMBIOS XP-1 型台阶仪测量膜厚约为 450 nm;借助于飞利浦 MRD 型 XRD 对 ZnO 薄膜的结构进行了分析,其 X 射线发射源为 Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$ );用 Ecopia HMS-3000 型 Hall 测试样品的电学性质,以铟-镓合金为测试电极材料,确保各样品均有较好的欧姆接触;采用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征 N 在薄膜中的化学键状态,激发源为 Al 靶 K $\alpha$  (1 486.6 eV),激发功率为 12 kV  $\times$  15 mA。

## 2 结果和分析

### 2.1 Al-N 共掺 ZnO 薄膜的结构分析

图 1 显示了 N 离子注入前和注入后不同退火条件下的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,以石英玻璃为衬底。所有试样均只有 ZnO 的(002)面衍射峰,说明 Al 掺杂 ZnO 薄膜和 Al-N 共掺 ZnO 薄膜具有很好的 c 轴取向。而且没有观察到 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al-N 等衍射峰,说明 ZnO 薄膜中不存在其他相的分凝或析出现象。显然 ZnO:Al 薄膜的(002)峰强度最大,而 N 离子注入后该峰的强度有所减弱,此时 ZnO:Al 薄膜的结晶质量下降。因此,需要通过适当的热处理来优化结晶质量,同时使大量位于间隙位 N<sub>i</sub> 热扩散至氧空位,从而起到浅受主的作用。

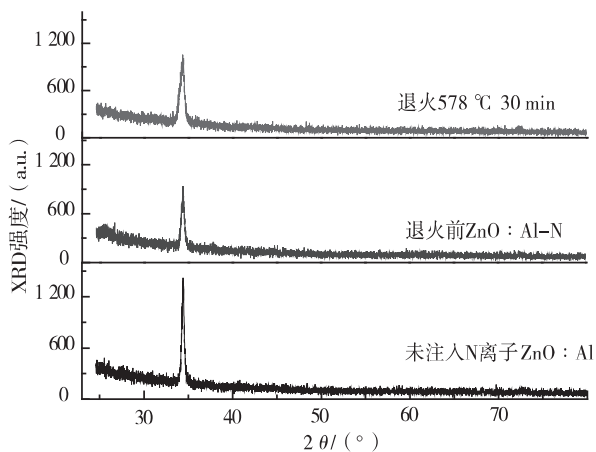


图 1 Al-N 共掺的 ZnO 薄膜 X 射线衍射谱

### 2.2 Al-N 共掺 ZnO 薄膜的电学特性

图 2 是在退火时间保持 8 min 不变的条件下,退火温度在 450~650 °C 之间所对应样品的电学性能变化情况。作者发现退火温度从 450 °C 升高至 500 °C 的过程,所有 Al-N 共掺 ZnO 薄膜都呈 n 型导电,可见低于 500 °C 的退火主要是改善薄膜的结晶质量,基本没有引起 N 的明显迁移。一旦温度超过 500 °C,薄膜开始向 p 型导电转变,显然此时有部分间隙

位 N<sub>i</sub> 热扩散至氧空位。一般而言,对于振动频率为  $\nu_0$  的填隙原子,若要跃迁到临近格点位置成为激活离子,必须克服相应势垒  $\varepsilon$ ,其越过势垒的统计率为

$$\nu = \nu_0 e^{-\varepsilon/k_B T}$$

其中  $k_B$  为波尔兹曼常数, $T$  为温度。因此可以认为填隙原子跃迁到临近的格点位置成为激活离子所需要克服势垒和 500 °C 相对应的热运动能量 ( $k_B T$ ) 相当,大小为  $6.67 \times 10^{-2}$  eV。显然与单掺 N 相比<sup>[16]</sup>,实现 p 型导电所需的退火温度有明显降低,这很可能与 Al 的掺入有关。随着温度的升高,会有更多的间隙位 N<sub>i</sub> 热扩散至氧空位,在 580 °C 附近表现出电学性能相对优异。随着温度的进一步升高,氧空位在薄膜里的数量有限,同时部分氮会从薄膜里逸出,导致 N 的相对含量降低,因此 p 型导电性能随之变弱,甚至在 600 °C 以后 Al-N 共掺 ZnO 薄膜的导电类型从 p 型再次转变成 n 型,这与 XPS 的测试结果保持一致。

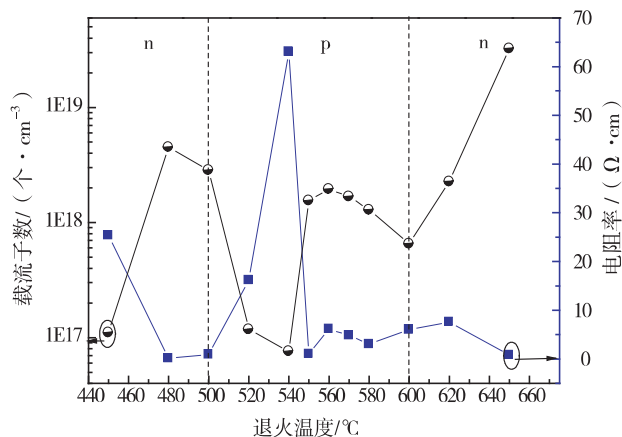


图 2 不同温度退火处理后各样品的导电类型分布图

表 1 给出了不同温度下 450~650 °C 退火 8 min 时 Al-N:ZnO 薄膜的电学参数。退火样品的对应 Hall 测试数据。笔者对得到的 p 型样品进行了跟踪测试,发现经过 580 °C 退火 8 min 的样品保持相对稳定的 p 型导电性能,而其他退火条件下大部分样品受外在因素影响较大,经过一段时间(1 周)以后,Hall 测试发现导电类型出现交替现象,说明这些样品的电学性质不稳定。

为了进一步优化退火工艺,在 580 °C 上下间隔 2 °C 对样品进行退火处理,Hall 测试结果表明分别退火 578、580、582 °C 这 3 个温度下样品的电学性能相当,载流子数均为  $10^{18}$  个  $\cdot$   $\text{cm}^{-3}$ ,电阻率为 2~4  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。跟踪测试结果表明 578 °C 退火时样品的稳定性最好。为了探究退火时间对样品的电学性能的影响,保持 578 °C 不变对样品分别退火 0、3、8、

15、30 min, 分别编号为 L1、L2、L3、L4、L5。薄膜的电学特性如表 2 和图 3 所示, 退火时间过短(3 min)或时间过长(30 min)薄膜都呈 n 型导电, 只在特定的退火时间区间才能实现 ZnO 的 p 导电。

特别要指出的是, 对 L1-L5 样品进行了长达 2 个多月的跟踪测试, 发现 578 °C 退火 8 min 的样品对于 3、15、30 min 的样品保持稳定的 p 型导电(图 3)。

表 1 不同温度下退火 8 min 时 Al-N ZnO 薄膜的电学特性

退火温度/°C	载流子数/(个·cm <sup>-3</sup> )	电阻率/(Ω·cm)	迁移率/(cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	载流子类型
450	1.101 × 10 <sup>17</sup>	25.33	2.239	n
480	4.506 × 10 <sup>18</sup>	0.135	10.23	n
500	2.849 × 10 <sup>18</sup>	0.948	2.077	p/n
520	1.175 × 10 <sup>17</sup>	16.18	2.466	p
540	7.596 × 10 <sup>16</sup>	63.05	1.303	p/n
550	1.547 × 10 <sup>18</sup>	1.027	1.027	p/n
560	1.950 × 10 <sup>18</sup>	6.142	4.229	p
570	1.685 × 10 <sup>18</sup>	4.869	2.528	p
580	1.290 × 10 <sup>18</sup>	3.028	1.598	p
600	6.556 × 10 <sup>17</sup>	6.043	0.846	p/n
620	2.272 × 10 <sup>18</sup>	7.569	0.224	n
650	3.247 × 10 <sup>19</sup>	0.827	0.233	n

表 2 不同时间下 578 °C 退火后样品的电学特性

样品编号	退火时间/min	载流子数/(个·cm <sup>-3</sup> )	电阻率/(Ω·cm)	迁移率/(cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	载流子类型
L1	0	5.798 × 10 <sup>18</sup>	0.079	13.62	n
L2	3	1.099 × 10 <sup>18</sup>	8.156	0.787	n
L3	8	5.662 × 10 <sup>18</sup>	2.075	0.531	p
L4	15	6.968 × 10 <sup>18</sup>	0.616	1.454	p/n
L5	30	1.824 × 10 <sup>19</sup>	0.827	1.868	n

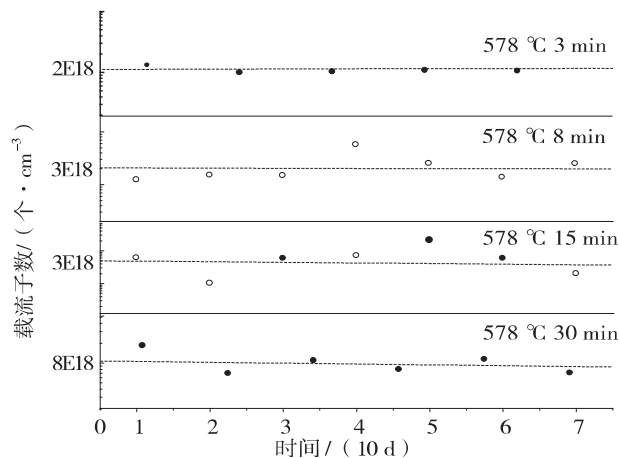


图 3 Al-N 共掺 ZnO 薄膜的载流子随时间的演变趋势

### 2.3 Al-N 共掺 ZnO 薄膜的 XPS 分析

为了探索 p 型 Al-N 共掺 ZnO 薄膜的形成机理,

采用 XPS 分析薄膜中各元素的化学态。图 4 分别给出了 L2、L3 样品 N 元素的 X 射线光电子能谱。图中 N1s 态光电子发射峰经高斯拟合后主要可分为 396、398 eV 附近的两个高斯峰。结合上述 n 型样品 L2 和 p 型样品 L3 的电学特征, 很容易推断 396 eV 附近 N1s 态特征峰对应为间隙位 N<sub>i</sub>, 而 398 eV N1s 态特征峰对应的是进入氧空位的 N<sub>o</sub>。若定义面积比

$$\lambda = \frac{s_2}{s_1 + s_2} \times 100\%$$

其中 s<sub>1</sub>、s<sub>2</sub> 分别为 396 eV 和 398 eV 对应的分峰面积, 则 λ 越大, 表明 N<sub>o</sub> 所占比例越大, 对 p 型导电越有利。经过数据拟合计算 L2 样品 λ<sub>L2</sub> = 52.7%, 而 L3 样品 λ<sub>L3</sub> = 73.3%, 显然特征峰 398 eV 所对应的 N1s 态是对 p 型导电有利的。总之, 当 λ >> 50% 时样品的导电类型为 p, 相反时样品导电类型为 n。

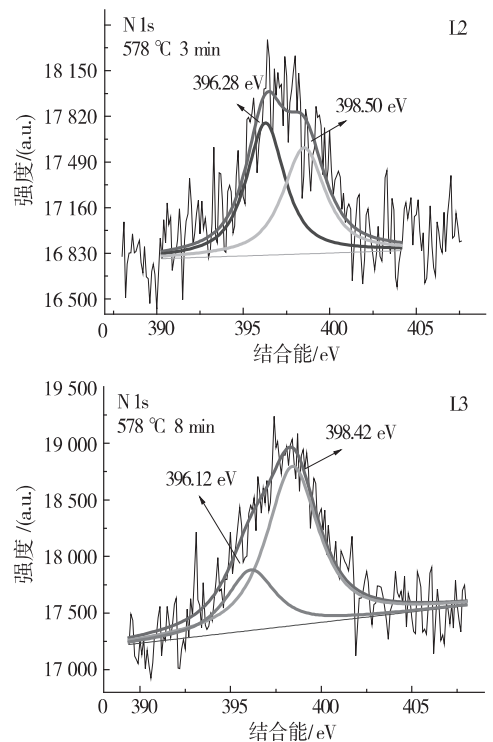


图 4 L2、L3 样品 N 元素的 X 射线光电子能谱

## 3 结论

本实验利用磁控溅射在石英玻璃上成功制备出高结晶质量的 ZnO: Al 薄膜, 通过 N 离子注入的方式掺入受主元素 N, 发现只有在特定的退火温度和时间才能实现 N-Al 共掺的 ZnO 薄膜的 p 型导电。其中 578 °C 退火 8 min 样品的载流子数为 1 × 10<sup>18</sup> 6

$\times 10^{18}$  个  $\cdot \text{cm}^{-3}$ , 电阻率为  $1 \sim 9 \Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的 p 型 ZnO 薄膜, 而且跟踪测试表明该样品保持较好的电学稳定性。此外, XPS 测试表明 578  $^{\circ}\text{C}$  退火 8 min 的样品存在大量的替代位  $\text{N}_0$ , 这可能与样品的 p 型导电密切相关。

### 参考文献:

- [ 1 ] Shaikh V A E , Maldar N N , Lonikar S V. Thermotropic liquid crystalline behavior of cholesterol-linked hydroxyethyl cellulose [ J ]. Journal of Applied Polymer Science , 1999 , 72( 6 ) : 763-770.
- [ 2 ] Huang M H , Mao S , Feick H. Room-temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [ J ]. Science 2001 292( 5523 ) : 1897-1899.
- [ 3 ] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [ J ]. Mater Sci Eng B 2001 80 : 383-387.
- [ 4 ] Naghvi N , Dupont L , Marcel C , et al. Systematic study and performance optimization of transparent conducting indium zinc oxides thin films [ J ]. Electrochimica Acta , 2001 46 : 2007-2013.
- [ 5 ] Kim H , Gilmore C M , Horwitz J S , et al. Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices [ J ]. Appl Phys Lett 2000 76 : 259-261.
- [ 6 ] Komaru T , Shimizu S , Kanbe M , et al. Optimization of transparent conductive oxide for improved resistance to reactive and/or high temperature optoelectronic device processing [ J ]. Jpn J Appl Phys , 1999 38 : 5796-5799.
- [ 7 ] Zeng Y J , Ye Z Z , Xu W Z , et al. Dopant source for forma-

tion of p-type ZnO : Li acceptor [ J ]. Appl Phys Lett 2006 88 ( 6 ) 062107-1-3.

- [ 8 ] Minegishi K , Kikuchi Y. Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition [ J ]. Jpn J Appl Phys , 1997 , 36 : 1453-1455.
- [ 9 ] Guo X L , Tabata H , Kawai T. p-type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance  $\text{N}_2 \text{O}$  plasma [ J ]. Optical Materials , 2002 19 : 229-233.
- [ 10 ] Yamamoto T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO [ J ]. Thin Solid Films 2002( 420/421 ) : 100-106.
- [ 11 ] Yamamoto T , Katayama-Yoshida H. Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-type ZnO [ J ]. Jpn. J Appl Phys 1999 38 : 166-169.
- [ 12 ] Joseph M , Tabata H , Kawai T. p-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping [ J ]. Jpn J Appl. Phys. 1999 38 : 1205-1207.
- [ 13 ] Yuan G D , Ye Z Z , Zhu L P , et al. Control of conduction type in Al-and-N-codoped ZnO thin films [ J ]. Appl Phys Lett 2005 86 : 202106-1-3.
- [ 14 ] 秦国平 , 孔春阳 , 阮海波 , 等. 退火对 N-In 共掺 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( 01 ) : 64-67.
- [ 15 ] Wang L G , Zunger A. Cluster-doping approach for wide-gap semiconductor : The case of p-type ZnO [ J ]. Phys Rev Lett 2003 90 : 246401-1-4.
- [ 16 ] 王楠 , 孔春阳 , 朱仁江 , 等. p 型 ZnO 薄膜的制备及特性 [ J ]. 物理学报 2007 56( 10 ) : 5974-5978.

## Preparation and Characteristics Research of Al-N Codoped p-type ZnO Films

LIANG Wei-wei<sup>1</sup> , KONG Chun-yang<sup>1</sup> , QIN Guo-ping<sup>1, 2</sup> , RUAN Hai-bo<sup>2</sup>

( 1. College of Physics and Electronic Engineering , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 ;

2. Dept. of Applied Physics , Chongqing University , Chongqing 400030 , China )

**Abstract :** Al-N codoped ZnO thin films on quartz glass substrates can be fabricated by using radio frequency magnetron sputtering technique and then by combining with N-implantation. The effects of thermal annealing on the structure and electrical properties of ZnO films are investigated by x-ray diffraction ( XRD ) , Hall measurements system and x-ray photoelectron spectroscopy ( XPS ). The experimental results suggest that the film annealed for 8 min at 578  $^{\circ}\text{C}$  exhibits the optimal p-type electrical properties with hole concentration of  $1 \times 10^{18} \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , low resistivity of about  $19 \Omega \cdot \text{cm}$ , and hall mobility of  $12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Compared with the monodoping N, the annealing temperature for realizing the p-type conductivity decreases significantly owing to the incorporation of Al. Additionally, the substitution of the O vacancy for N is the origin of p conductivity of N-Al codoped ZnO films by analysis of XPS.

**Key words :** Al-N codoping ; p-type ZnO films ; ion-implantation ; XPS