

N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜的结构和电学特性研究*

赵永红^{1,2}, 孔春阳^{1,2}, 秦国平^{1,2,3}, 李万俊^{1,2,3}, 阮海波^{1,2,3},
孟祥丹^{1,2}, 卞萍^{1,2}, 徐庆^{1,2}, 张萍^{1,2}

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 光学工程重点实验室, 重庆 401331;
2. 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331;
3. 重庆大学 物理学院, 重庆 401331)

摘要:采用射频磁控溅射技术在石英衬底上制备 ZnO:In 薄膜,以 N 离子注入的方式进行 N 掺杂,通过优化退火条件成功实现了 ZnO:In-N 薄膜的 p 型转变。研究发现:在 590 °C 退火 20 min 获得性能良好的 p-ZnO:In-N 薄膜,其空穴浓度、迁移率和电阻率分别为 $(1.01 \times 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.81 \Omega \cdot \text{cm}$ 。结合 XPS 分析认为 ZnO:In-N 实现 p 型导电正是由于 In 的掺入与受主 N 形成了有利于 p 型导电的受主 $\text{In}_{\text{Zn}}\text{-}2\text{N}_{\text{O}}$ 复合体。Hall 跟踪测试发现 p 型导电会随时间变化而最终转变为 n 型导电,结合 XPS 和第一性原理计算认为薄膜中存在残余应力和 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 施主缺陷是 p 型不稳定的原因。

关键词: ZnO:In-N 薄膜; 离子注入; p 型掺杂; 稳定性; 第一性原理

中图分类号: O47

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2013)03-0115-06

ZnO 是 II-VI 族直接宽禁带化合物半导体材料,呈六方纤锌矿结构,具有禁带宽度大(室温下为 3.37 eV),激子束缚能高(60 meV)等特点,因此在蓝/紫外发光二极管(LEDs)、激光器(LDs)以及紫外探测器等短波长光电子器件领域有着巨大的应用潜力^[1-4]。n 型和 P 型 ZnO 材料的高质量和可重复性是实现它在电子领域广泛应用的先决条件。其中,通过掺杂 Al、Ga、In 等施主掺杂剂很容易获得高质量的 n 型 ZnO 材料^[5-7]。然而,通常情况下受主掺杂剂的固溶度偏低且难以活化^[8],同时 ZnO 存在大量的本征施主缺陷(如 Zn_i 、 V_{O}),导致高性能的 p 型 ZnO 薄膜难以实现。

在受主掺杂元素中,N 的原子半径和电子结构与 O 极其相似,且 N 易替代 O 位形成 N_{O} 的浅受主,因此被人们认为是较理想的受主掺杂剂。目前国内外许多研究者采用不同的制备工艺和 N 源已成功实现了 N 掺杂 ZnO 的 p 型转变^[9-11]。但是薄膜中若存在间隙位的 N_i ,其极易与晶格位的 N(N_{O})形成较浅的施主缺陷 $(\text{N}_2)_\text{O}$,会对 N 受主形成很强的补偿作用^[12-13],另外薄膜中的残余压应力^[14]也是 p 型难以稳定的因素

之一。正因为上述诸多因素,容易导致 ZnO 薄膜的 p 型导电随着时间等因素的影响最终向 n 型转变。为了提高 N 的固溶度和实现性能优异的 p 型 ZnO 薄膜,施主元素(Al、Ga、In)和受主元素(N)共掺技术是目前公认的一种有效方法^[15-17]。对于(In,N)共掺,Li 等人^[18]基于密度泛函理论认为(In,N)共掺时空穴的有效质量较小,相比(Al,N)和(Ga,N)共掺时更利于 P 型导电。

迄今为止,高质量的稳定的 p 型 ZnO 依然是亟需解决的国际难题。为此,本文基于共掺杂理论,采用射频磁控溅射制备了 ZnO:In 薄膜,通过 N 离子注入及退火获得 p-ZnO:In-N 薄膜。借助 XRD、霍尔测试、XPS 及透射谱等测试手段研究了不同的退火温度对薄膜结构及电学特性的影响,并分析讨论了 ZnO:In-N 薄膜 p 型转变机理及稳定性问题。

1 实验

采用射频磁控溅射技术在石英玻璃衬底上沉积 ZnO:In 薄膜。本底真空度为 $9.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,溅射气

* 收稿日期:2012-12-17 修回日期:2013-01-11 网络出版时间:2013-05-20 18:04

资助项目:国家自然科学基金(No. 11074314, 50942021);重庆市自然科学基金(No. CSTC. 2011BA4031, KJ120608);重庆师范大学青年基金(No. 09XLS04)

作者简介:赵永红,女,硕士研究生,研究方向为宽带隙薄膜材料,E-mail:zyhchao1987@126.com;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.20130520.1804.201303.115_023.html

体为氩气,以纯度为 99.99% 的 ZnO:In (In 占原子比 1%) 陶瓷靶材作为溅射靶材,溅射时间 50 min,利用 AMBIOS XP-1 型台阶仪测量膜厚约为 850 nm。然后采用多功能离子注入机对样品经行 N 离子注入,注入能量为 70 keV,剂量为 10^{17} cm^{-2} 。最后对 N 离子注入的样品在高纯氮气(99.999%) 氛围下退火 20 min,温度分别控制在 560、590、620、650 °C,退火完毕后用氮气冷却样品。XRD 分析是在飞利浦 MRD 型 X 射线衍射仪上进行的,X 射线发射源为 Cu 射线,波长 $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ 。采用利用 Thermo ESCAL-AB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜中元素的化学状态进行分析。用 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪和日立 U-4100 双光束紫外可见分光光度计分别测试样品的电学性质和透射光谱。

2 结果与讨论

2.1 电学特性分析

表 1 给出了在退火时间均为 20 min 时不同退火温度下 ZnO:In-N 薄膜的电学性质。发现薄膜在退火温度为 560 °C 时(样品 A)呈现弱 p 型导电;随温度升高至 590 °C 时,样品 B 的 p 型电学特性得到显著改善,载流子浓度达到 $(1.01 \times 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$,迁移率和电阻率分别为 $3.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.81 \Omega \cdot \text{cm}$,而且电学性能比较稳定;温度继续升高 p 型电学性能下降(样品 C),当退火温度升至 650 °C 时,发现样品转变成良好的 n 型导电。电学性质随退火温度发生变化说明薄膜中晶格缺陷和 N 的状态与退火温度密切相关。

表 1 不同退火温度下样品的电学性质(退火时间为 20 min)

样品编号	退火温度/°C	载流子浓度/ cm^{-3}	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	导电类型
A	560	6.68×10^{16}	7.14	13.10	p
B	590	1.01×10^{18}	1.81	3.40	p
C	620	3.04×10^{16}	7.82	26.30	p
D	650	6.61×10^{18}	1.76	0.54	n

2.2 结构分析

为了分析薄膜的结晶情况,同时 C 样品和 A 样品的电学性能相似,所以只对 A、B、D 样品做了 XRD 测试。作为比较还测试了未掺杂 N 的 ZnO:In 薄膜(标记为样品 S),从图 1 中可以看到,所有制备的薄膜样品都具有明显的 ZnO(002)特征衍射峰,表明样品属于六方纤锌矿结构,且具有良好的 c 轴择优取向。图 1 中没有出现与 N 或者 In 掺杂有关的衍射峰,说明薄膜中不存在与 N 或者 In 相关的其他相的分凝或者析

出。N 离子注入后退火处理对薄膜的结构影响比较明显:薄膜的(002)衍射峰强度先升高后降低,说明随着退火温度升高,薄膜质量逐渐上升,后又下降。由于 ZnO:In 薄膜是在纯氩气环境下生成,容易产生较多的施主缺陷(Zn_i/V_o)^[12]。而后实验采用 N 离子注入共掺技术,由于离子轰击薄膜,部分晶格位的原子可能被撞击离开晶格位,薄膜中会产生大量的晶格缺陷,与此同时薄膜中不可避免的存在大量的间隙位 N_i 。在 560 °C 退火(A 样品)在一定程度上修复了晶格损伤,有部分 N 离子进入 V_o ,薄膜呈现弱 p 型。退火温度升到 590 °C, B 样品的衍射峰强度最高,说明此温度下退火处理大大地改善了薄膜的质量,而且晶体内部大量处于间隙位的 N 获得足够的能量进入晶格 O 位,使薄膜呈现良好的 p 型。随着温度的进一步升高,处于晶格位的 N 易与间隙位 N 结合成浅施主(N_2)_o,部分 N_2 可能逃逸出薄膜,薄膜质量下降。

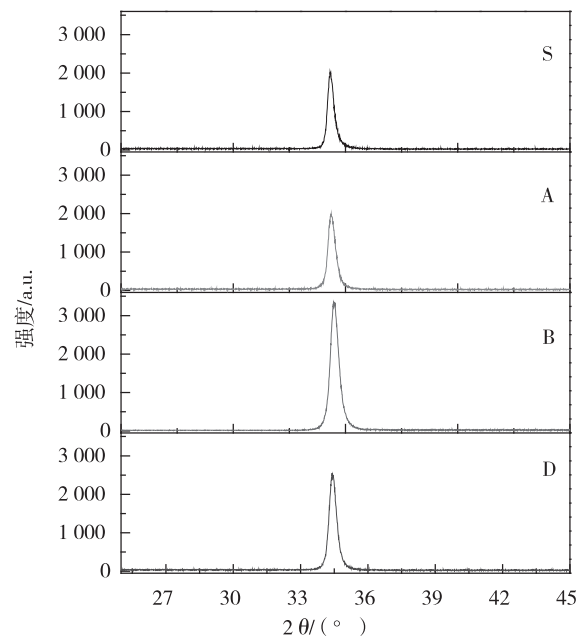


图 1 样品的 XRD 图谱,S 为未掺杂 N 的 ZnO:In 薄膜

2.3 化学状态分析

图 2 为 In3d 的 XPS 谱线,图中明显观察到 In3d_{5/2} 和 In3d_{3/2} 的特征峰,分别位于 444.7 和 452.3 eV,表明 In 有效地掺入 ZnO 薄膜中。为了研究受主 N 在薄膜中的化学状态,选择了 p 型和 n 型性能较好的样品进行了 XPS 测试。从图 3 中明显可以看出,p 型样品 B 和 n 型样品 D 通过高斯拟合后都出现了 4 个峰,分别位于 396、398、400、405 eV 附近。众所周知,位于 396 eV 附近对应受主型的 N-Zn 键(N_o)^[19],样品中 400 和 405 eV 附近分别对应施主型的 C-N 键^[20]、N-N 键^[21]。Katayama-Yoshida 等人理

论计算表明^[22],低阻 p 型 ZnO : In-N 薄膜中存在受主 In_{Zn} + 2N_O 复合体有密切的关系。根据电负性大小排序 N(3.04) > C(2.55) > In(1.78) > Zn(1.65), 所以 N 与薄膜中其它元素结合成键的结合能应满足下面关系: Eb(N-Zn) < Eb(N-In) < Eb(N-C) < Eb(N-N), 结合霍尔数据分析认为位于 398.5 eV 附近的峰为 N-In 键(受主 In_{Zn} + 2N_O 复合体), 定义面积比

$$\eta = \frac{S_2}{S_1 + S_2} \times 100\%$$

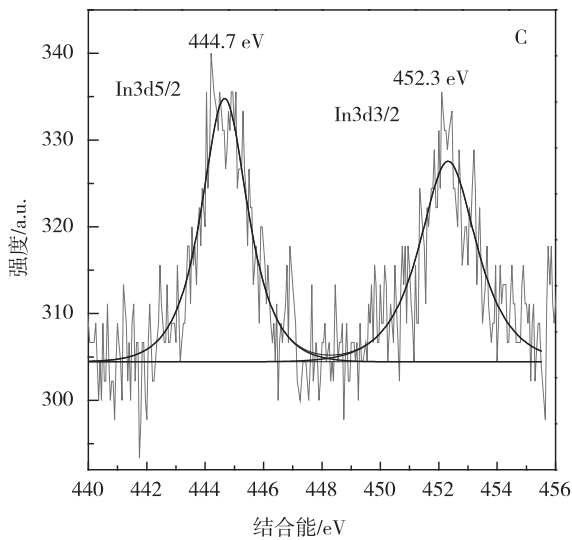


图 2 ZnO : In-N 薄膜 In3d 的 XPS 谱线

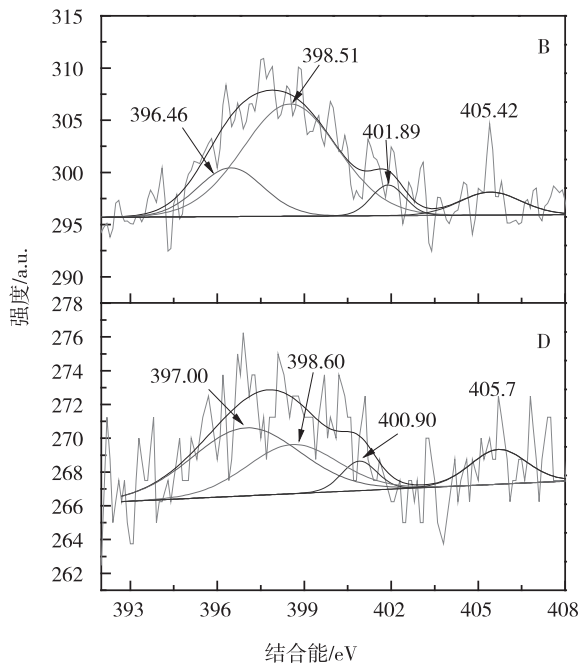


图 3 ZnO : In-N 薄膜 N1s 的 XPS 谱线

其中 S₁ 和 S₂ 分别为 396 eV 和 398 eV 对应的分峰面积。经数据拟合发现 B 样品(p 型)D 样品(n 型)对应的 η 分别为 71.4% 和 44.4%, 显然 η 的数值越大, 即

受主 In_{Zn} + 2N_O 复合体所占的比例就越大, 对 p 型越有利。一方面表明 In 的掺入促进了 N 在薄膜内的固溶度, 另一方面薄膜中受主 In_{Zn} + 2N_O 复合体大量存在对薄膜的 p 型起主导作用。而笔者发现 D 样品(n 型)片子 398 eV 峰值明显下降, 很可能是退火温度过高导致了薄膜中 In-N 键受主 In_{Zn} + 2N_O 复合体在高温退火时一部分解体; 另外, 图中所示 405 eV 所对应的(N₂)_O 的浅施主缺陷增多, 不仅降低了 N_O 的受主浓度, 而且薄膜中本就存在的本征施主缺陷(如 Zn_i/V_O)等众多原因, 最终导致薄膜向 n 型转变。

2.4 光学带隙分析

直接带隙半导体光学吸收系数 α 和光子能量 hν 及能带间隙 E_g 的关系^[23] 为

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

A 是常数, 可以求出间隙 E_g 的大小。图 4 给出了样品 A、B、C、D 的 hν 与 (αhν)² 的特性曲线及推得的禁带宽度 E_g 值。可以看出所制备的 B 样品的禁带宽度最小, 约为 3.213 eV, 这与文献^[24] 报道接近一致。p-ZnO 禁带宽度减小除了薄膜的晶粒尺寸较小引起量子限域效应, 使薄膜的吸收边红移, 从而导致光学带隙减小^[25]。还可能是由于大量处于间隙位的 N 进入晶格 O 位形成 Zn-N 键和 In-N 键, 薄膜中存在较多的受主 N 可能会形成杂质能带, 与价带合并, 从而降低了 ZnO 的禁带宽度, 类似于提高价带, 从而降低了受主能级, 使得更有利于实现 p 型导电。

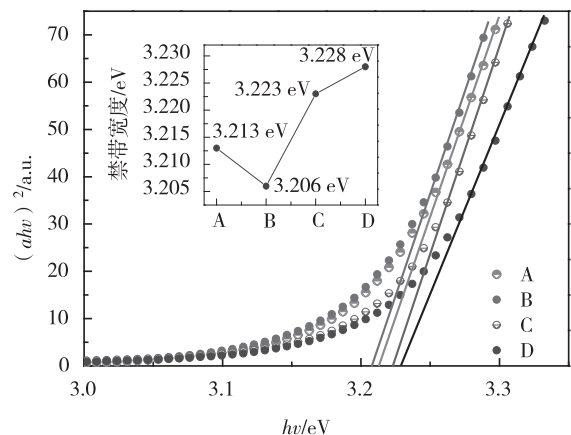


图 4 样品 A、B、C、D 的 hν 与 (αhν)² 的特性曲线及推得的禁带宽度 E_g 值

2.5 稳定性分析

采用 In-N 共掺杂的目的是获得稳定电学性能的 p 型 ZnO 薄膜, 对 p 型样品进行了 3 个多月的跟踪测试, 由图 5 所示, 弱 p 型(如 A、C)样品在不到 2 月就出现了 p/n 交替现象, 而导电性较好 p 型的样品 B 3 个月后又出现类似的情况, 所有样品随着时间的增加最

终几乎变为 n 型导电。由此可见所有的稳定性都不尽人意。

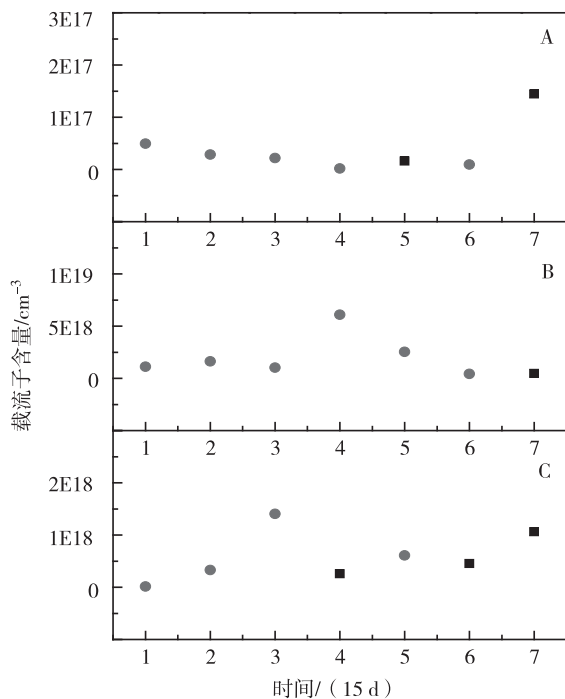


图 5 p 型 ZnO : In-N 薄膜的载流子随时间的演变趋势

陈琨^[26]等人应用第一原理计算研究发现加入激活施主 In 的 In-N 共掺杂 ZnO 形成了浅受主能级,同时,受主能带变宽、非局域化特征明显,提高了掺杂浓度和系统的稳定性。这与本实验中 B 样品空穴载流子浓度的提高、禁带宽度减小、室温下较好的稳定性结果相符合。大量的理论和实验研究表明 N_O 缺陷的受主能级为浅能级^[27-28],但是也有研究者^[29-31]认为 N 替代 O 位所形成的受主能级不是浅能级而是深受主能级。尽管众说纷纭,本实验中认为 ZnO : In-N 薄膜的 p 型不稳定不是源于其受主能级较深,而是源于薄膜中受主缺陷受周边环境的影响或者其本身不够稳定所致。Chen 等人^[14]研究发现残余压应力是 p 型 ZnO : N 薄膜不稳定的根源。结合 XRD 发现所有薄膜 2θ 衍射角均与 34.47(纯 ZnO)有偏差,由于本实验所用的衬底是石英玻璃,薄膜和衬底之间存在晶格失配以及不同的热膨胀系数等,因此在制备薄膜和退火过程中应力就不可避免地存在于薄膜中。另外, N^{3-} (146 Å)比 O^{2-} (138 Å)的原子半径大,N 进入 O 位容易使得薄膜中产生压应力,导致薄膜不稳定。本课题组的李万俊^[32]等人先前研究发现间隙 N 容易与晶格 N 结合为 $(N_2)_O$ 施主缺陷,导致薄膜向 n 型转变。结合图 3 的 D(n 型)样品的 XPS,发现高温退火后 N-N 键对应的面积增加,薄膜中存在大量的 $(N_2)_O$ 施主缺陷导致薄

膜最终转变成 n 型。为了更清楚理解 $(N_2)_O$ 施主缺陷对 p 型 ZnO : In-N 的影响,采用 Vasp 软件包第一性原理的超软赝势方法进行了模拟计算^[33-35]。在计算过程中平面波截断能 E_{cut} 设定为 400 eV,不考虑自旋-轨道耦合,交换-关联能采用 GGA-PBE。假设 N_i 靠近 $In_{Zn}-2N_O$ 受主复合体缺陷的最近邻间隙位置(结构如图 6 所示),不难看出,结构优化后(如图 7)间隙 N 倾向与晶格位 N 结合成 N_2 分子 $(N_2)_O$,在薄膜中起到施主作用,同时还导致 $In_{Zn}-2N_O$ 受主复合体解体,降低了受主的浓度,导致薄膜向 n 型导电转变。

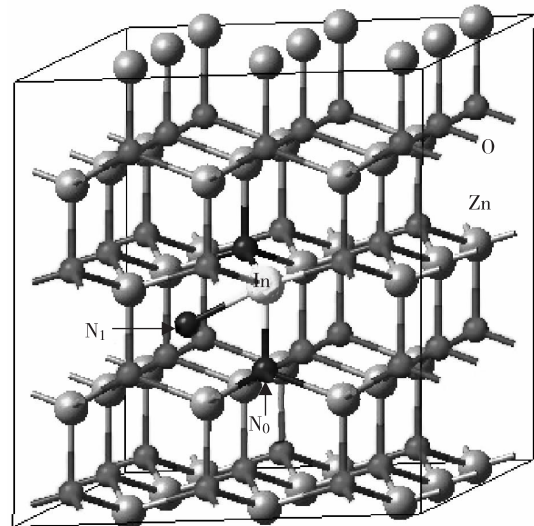


图 6 纤锌矿 ZnO : In : N $4 \times 3 \times 2$ 超晶胞, N_O 分别位于最近邻位置, N_i 位于最近邻空位

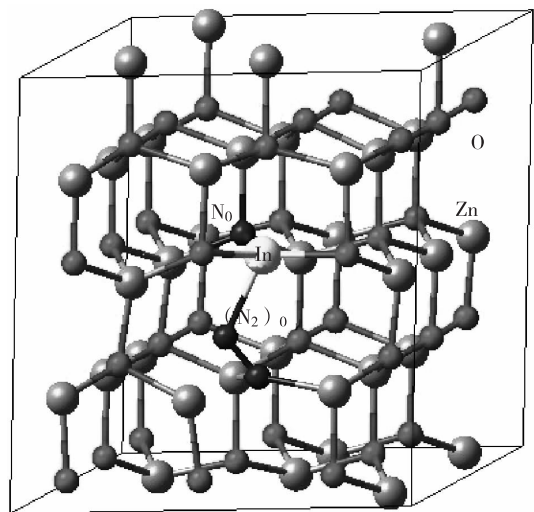


图 7 优化后的晶胞结构

可见,实现 ZnO 薄膜稳定的 p 型导电依然面临很大的挑战,在本实验条件下制备的 ZnO 薄膜 p 型的导电与退火温度密切相关。由此可见,在匹配率更高的衬底上制备 ZnO 薄膜,选取合适的离子注入的剂量和能量,通过改变退火温度进而找到最佳的退火工艺,有

望提高 ZnO 薄膜的 p 型性能。

3 结论

本文采用射频磁控溅射技术在石英衬底上制备 ZnO:In 薄膜,以 N 离子注入的方式进行 N 掺杂。通过优化退火条件成功实现了 ZnO:In-N 薄膜的 p 型转变,并在 590 °C 退火 20 min 获得性能良好的 p-ZnO:In-N 薄膜,其空穴浓度达到 $(1.01 \times 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$,迁移率和电阻率为 $3.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.81 \Omega \cdot \text{cm}$ 。结合 XPS 分析认为 ZnO:In-N 实现 p 型导电正是由于 In 的掺入与受主 N 形成了有利于 p 型导电的受主 $\text{In}_{\text{Zn}}-2\text{N}_{\text{O}}$ 复合体。Hall 跟踪测试发现 p 型导电会随时间变化而最终转变为 n 型导电,结合 XPS 和第一性原理计算认为薄膜中存在残余应力和 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 施主缺陷是 p 型不稳定的主要原因。

参考文献:

- [1] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, et al. Electrical properties of bulk ZnO[J]. *Solid State Commun*, 1998, 105(6):399-401.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25):3270-3272.
- [3] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO[J]. *Nat Mater*, 2004, 4:42-46.
- [4] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature Ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292(5523):1897-1899.
- [5] Ye J D, Gu S L, Zhu S M, et al. Gallium doping dependence of single crystal n-type ZnO grown by metal organic chemical vapor deposition[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 283(3/4):279-285.
- [6] Fan D H, Ning Z Y, Jiang M F. Characteristics and luminescence of Ge doped ZnO films prepared by alternate radio frequency magnetron sputtering[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 245(1/2/3/4):414-419.
- [7] Naghavi 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.
- [8] Yao S L, Hong J D, Lee C T, et al. Determination of activation behavior in annealed Al-N codoped Zn films[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(10):103504-103511.
- [9] Lin C C, Cheng S Y, Lee H Y. Properties of nitrogen-implanted p-type ZnO films grown on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ by radio-frequency magnetron sputtering[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(24):5040-5042.
- [10] Nakano Y, Ohwaki T, Taga Y. Electrical characterization of p-type N-doped ZnO films prepared by thermal oxidation of sputtered Zn_3N_2 films[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(17):172103-172105.
- [11] 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(5):053705-053708.
- [12] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, et al. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(7):075205-075211.
- [13] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, et al. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO[J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(8):085120-085124.
- [14] Chen X Y, Zhang Z Z, Yao B, et al. Effect of compressive stress on stability of N-doped p-type ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(9):091908-091910.
- [15] Bian J M, Li X M, Gao X D, et al. Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(4):541-543.
- [16] Zeng Y J, Ye Z Z, Lu J G, et al. Effects of Al content on properties of Al-N codoped ZnO films[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 249(1/2/3/4):203-207.
- [17] Kumar M, Kim T H, Kim S S, et al. Growth of epitaxial p-type ZnO thin films by codoping of Ga and N[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(11):112103-112105.
- [18] Li P, Deng S H, Zhang L, et al. Comparisons of ZnO codoped by group IIIA elements (Al, Ga, In) and N; a first-principle study[J]. *Chin Phys B*, 2010, 19(11):11702-11709.
- [19] Zou C W, Yan X D, Han J, et al. Study of a nitrogen-doped ZnO film with synchrotron radiation[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(17):171903-171905.
- [20] Perkins C L, Lee S, Li X, et al. Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(3):034907-034913.
- [21] Zhang B Y, Yao B, Li Y F, et al. Investigation on the formation mechanism of p-type Li-N dual-doped ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(22):222101-222103.
- [22] Katayama-Yoshida H, Sato K, Kizaki H. Ab initio materials design for transparent-conducting-oxide-based new-functional materials[J]. *Appl Phys A*, 2007, 89(1):19-27.
- [23] Carballeda-galicia D M, Castanedo-perez R. High transmittance CdO thin films obtained by the sol-Gel method

- [J]. Thin Solid Films, 2000, 371: 105-108.
- [24] 秦国平, 孔春阳, 阮海波, 等. 退火对 N-In 共掺杂 P 型 ZnO 薄膜结构和光电性质的影响[J]. 重庆师范大学: 自然科学版, 2008, 25(1): 64-66.
- Qin G P, Kong C Y, Ruan H B, et al. Effects of annealing on the microstructure, electrical and optical properties of N-In codoped p-type ZnO films[J]. Journal of Chongqing Normal University: Natural Science, 2008, 25(1): 64-66.
- [25] Marotti R E, Giorgi P, Machado G, et al. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90(15): 2356-2361.
- [26] 陈琨, 范广涵, 章勇等. In-N 共掺第一性原理计算[J]. 物理学报, 2008, 57(5): 3138-3148.
- Chen K, Fan G H, Zhang Y, et al. First principles study of In-N codoped ZnO[J]. Acta Phys Sin, 2008, 57(5): 3138-3148.
- [27] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, et al. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO[J]. Phys Rev B, 2001, 64(8): 085120-085124.
- [28] Wei Z P, Yao B, Zhang Z Z, et al. Formation of p-type Mg-ZnO by nitrogen doping[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(10): 102104-102106.
- [29] Huang R, Xu S G, Guo W H, et al. Nitrogen deep acceptors in ZnO nanowires induced by ammonia plasma[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(14): 143112-143114.
- [30] Lyons J L, Janotti A, Van de Walle C G. Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(25): 252105-252105-3.
- [31] Tarun M C, Zafar I M, McCluskey M D. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO[J]. AIP Adv, 2011, 1(2): 022105-022107.
- [32] 李万俊, 孔春阳, 秦国平等. p 型 ZnO:N 薄膜的拉曼及光电特性研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42(8): 819-826.
- Li W J, Kong C Y, Qin G P, et al. The investigation on raman, optical and electrical properties of p-type ZnO: N film[J]. Science China Physics: Mechanics & Astronomy, 2012, 42(8): 819-826.
- [33] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [34] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Comput Mater Sci, 1995, 6(1): 15-50.
- [35] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59(3): 1758-1775.

The Investigation on the Microstructure and Electrical Properties of p-type ZnO : In-N Films

ZHAO Yong-hong^{1,2}, KONG Chun-yang^{1,2}, QIN Guo-ping^{1,2,3}, LI Wan-jun^{1,2,3},
RUAN Hai-bo^{1,2,3}, MENG Xiang-dan^{1,2}, BIAN Ping^{1,2}, XU Qing^{1,2}, ZHANG Ping^{1,2}

(1. Key Laboratory of Optical engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. Key Laborat of Optoelectronic functional materials, Chongqing 401331;

3. College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract: The p-type of In-N codoped ZnO have been fabricated via radio frequency magnetron sputtering technology together with the N-implantation and annealing. The ZnO : In-N film annealed for 20 min at 590 °C exhibited good p-type conductive nature with hole concentration of $1.01 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, Hall mobility of $3.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and low resistivity of about $1.81 \Omega \cdot \text{cm}$. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that In and N were easily formed the shallower acceptor $\text{In}_{\text{Zn}} + 2\text{N}_{\text{O}}$ complex which was the main factor of the p-type conversation. Hall measurements found that the p-ZnO : In-N film degenerated into n-type after a preservation time. Combined XPS with the first-principles calculation, the instability in p-ZnO : In-N mainly originate from the evolution of $(\text{N}_2)\text{O}$ donor defect together with the residual stress.

Key words: ZnO : In-N film; ion-implantation; p-type doped; stability; first-principles calculation

(责任编辑 欧红叶)