

粉末溅射制备 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜*

南 貌, 阮海波, 秦国平, 孔春阳

(重庆师范大学 物理与信息技术学院, 重庆 400047)

摘要 在石英玻璃衬底上以 ZnO: In₂O₃ 粉末为靶材, 采用射频磁控溅射法制备出具有良好 c 轴择优取向的 ZnO: In 薄膜, 继而对样品进行二次 N 离子注入掺杂, 成功实现 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜。借助 XRD、Hall 测试、XPS 和透射谱测试手段研究分析了共掺 ZnO 薄膜的晶体结构、电学和光学性质。结果表明制备的薄膜具有较高的结晶质量和较好的电学性能, 其空穴浓度、迁移率和电阻率分别达到 $4.04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.15 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 。X 光电子能谱(XPS)分析显示在 p 型 ZnO 薄膜里存在 N-In 键和 N-Zn 键, 表明 In 掺杂可以促进 N 在 ZnO 薄膜的固溶, 有利于 N 元素在 ZnO 薄膜内形成受主能级。另外, 制备的 ZnO 薄膜在可见光范围内有很高的透射率, 最高可达 90%。其常温下的禁带宽度为 3.2 eV, 相对本征 ZnO 的禁带宽度略有减小。

关键词 N-In 共掺杂; 离子注入; p 型 ZnO; 透射谱

中图分类号 TN304.055; TN304.2*2

文献标识码 A

文章编号 1672-6693(2009)02-108-03

ZnO 属六方纤锌矿结构, 是一种典型的 II-VI 直接宽禁带 (3.37 eV) 半导体材料, 具有较高的激子束缚能 (60 meV) 和光增益系数 (320 cm^{-1}), 极好的抗辐照性能和化学稳定性等优点, 是人们非常关注的短波长光电材料^[1-2]。在光通信网络、光电显示、光电储存、光电转化和光电探测等领域有着广泛应用前景。然而 ZnO 为本征 n 型半导体^[3], 存在诸多本征施主缺陷(如氧空位 V_{O} 和间隙锌 Zn_i 等), 对受主掺杂产生高度自补偿作用, 加之受主杂质有限的固溶度和较深的受主能级, 使得 ZnO 薄膜的 p 型掺杂非常困难^[4-5], 极大地限制了 ZnO 基光电器件的开发应用, 这已成为 ZnO 基光电器件大规模实用化的瓶颈。目前, 人们普遍认为 N 是实现 ZnO 薄膜 p 型掺杂的理想受主元素, 为了解决 N 活性差和固溶度低的问题, 通常采用与施主元素(Ga、Al、In)共掺的方法, 为此, 人们对共掺技术进行了大量的研究^[6-9], 这已成为目前制备 p 型 ZnO 薄膜的主要途径。

本文采用射频磁控溅射与 N 离子注入相结合的方法, 以 ZnO: In₂O₃ 粉末为靶材在石英玻璃衬底上成功制备出 p 型 ZnO 薄膜, 并对其晶体结构、电学特性和光学性质做了一定的分析和讨论。

1 实验

在边长为 7.5 mm 的正方形石英玻璃衬底上,

用射频磁控溅射法制备 ZnO: In 薄膜。衬底先后经丙酮、乙醇和去离子水超声清洗后放入真空镀膜室, 先在衬底表面沉积厚度约为 100 nm 的 ZnO (纯度为 99.99%) 薄膜作为缓冲层。本研究采用掺 In₂O₃ (占总质量的 0.8%) 的 ZnO 粉末作为靶材, 真空室的本底真空为 10^{-4} Pa , 溅射气体是纯度为 99.999% 的氩气, 工作压强为 2.5 Pa, 基片与靶材之间距离为 90 mm, 溅射的功率和时间分别为 120 W、3 h, 制备出 In-ZnO 薄膜; 再利用多功能离子注入机, 对薄膜进行二次 N 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 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 随后在氮气的氛围下进行热处理。

X 射线衍射谱(XRD)由飞利浦 MRD 型 X 衍射仪, 其 X 射线发射源为 Cu K α 1 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 分析 ZnO 薄膜的 c 轴取向性和样品的结晶情况。为了表征薄膜的电学性能, 由 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪测试样品的载流子浓度、迁移率和电阻率。采用铟-镓合金做电极, 各样品均有较好的欧姆接触。利用 Thermo ESCALAB 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。ZnO 薄膜的透射光谱测量是在日立 U-4100 双光束紫外可见分光光度计上进行的。

* 收稿日期 2009-02-10 修回日期 2009-03-23

资助项目: 重庆市自然科学基金(No. AC4034)

作者简介: 南貌, 女, 硕士研究生, 研究方向为半导体薄膜材料; 通讯作者: 孔春阳, E-mail: kchy@163.com.

2 结果与讨论

图 1 给出了 ZnO: N-In 薄膜的 XRD 图谱。图中未观察到与 In、N 相关的衍射峰,表明共掺并没有改变薄膜的结晶结构,In、N 都是以杂质的形式存在于 ZnO 薄膜中。图 1(b)是未掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,可以看出掺杂前后的 ZnO 薄膜都具有较好的 c 轴择优取向,这是因为 ZnO(002)晶面的表面能密度最低^[10],在生长过程中(002)晶面不断长大,而其他晶面的生长却受到抑制。根据 Sherrer 公式 $D = 0.9\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ 和 XRD 数据计算晶粒大小约为 40 nm。

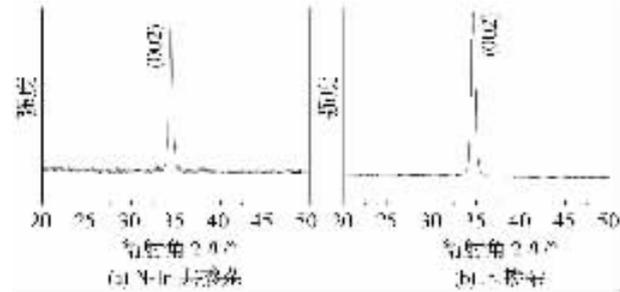


图 1 未掺杂与 N-In 共掺 ZnO 薄膜 X 射线衍射图谱

表 1 给出了粉末溅射 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜

表 1 掺杂与未掺杂 ZnO 薄膜的电学性能比较

样品	导电类型	载流子浓度/cm ⁻³	迁移率/(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	电阻率/Ωcm
未掺杂(粉末靶)	n	1.45 × 10 ¹⁸	4.08	1.05
In-N 共掺杂(0.8% In 粉末靶)	p	4.04 × 10 ¹⁸	1.35	1.15
In-N 共掺杂(1.5% In 陶瓷靶)	p	1.22 × 10 ¹⁸	2.19	2.33

图 2 利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 In-N 共掺 ZnO 薄膜中的 In、N 元素进行分析。从图 2(a)可以看出 In 3d_{5/2} 和 In 3d_{3/2} 的特征峰分别位于 445.1 eV 和 452.8 eV,对应 In-O 键或 In-N 键;图 2(b)所示 N 1s 的两个峰值为 396.6 eV 和 398.2 eV,分别对应 Zn-N 键(No)^[13]和 N-In 键。和文献[14]的结果相比,这些峰均向高能方向略有偏移。其中,396.6 eV 谱峰所对应的 Zn-N 键(No)致使 ZnO 薄膜呈 p 型导电,这与 Hall 测试的结果相吻合,为共掺 ZnO 薄膜的 p 型转变提供了强有力的理论依据。

为了进一步研究 p 型 ZnO 薄膜的稳定性,将表 1 中粉末溅射制备的 p 型样品在 3 个月后重新进行了 Hall 测试,结果如表 2 所示。尽管薄膜仍保持为 p 型,但载流子浓度下降 17%,迁移率下降 48%,电阻率增大 128%,p 型性能明显下降。同时对 p 型性能较差的另外一些样品也进行了测试,相当一部分已经变成 n 型,剩下的 p 型样品大部分性能变差,但

和未掺杂 ZnO 薄膜以及靶材溅射 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜的电学性能比较。由于未掺杂 ZnO 薄膜中大量氧空位和锌填隙等施主型缺陷的强烈自补偿效应^[11],未掺杂 ZnO 薄膜呈现明显的 n 型导电。表 1 表明,用粉末溅射制备的 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜具有良好的 p 型导电性能,载流子浓度、迁移率和电阻率分别为 $4.04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $1.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.15 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 。

从载流子浓度来看,和未掺杂的 n 型 ZnO 薄膜相比,粉末溅射 N-In 掺杂一方面改变了载流子的属性,另一方面明显提高了载流子浓度。和靶材溅射情况^[12]相比,粉末溅射的 In 掺杂为 0.8%,约为靶材溅射 In 掺杂的 1/2,但载流子浓度却是靶材溅射的 3 倍多。从迁移率和电阻率来看,和未掺杂相比,掺杂导致迁移率减小和电阻率增大,但对迁移率的影响似乎要大些。未掺杂时载流子的迁移率分别是粉末溅射和靶材溅射的 3 倍和 1.86 倍。比较粉末溅射和靶材溅射,通过降低 In 的含量和采用适当的退火工艺得到了更高的空穴浓度和更低的电阻率,但迁移率稍有下降。表明适当的 In 掺杂比例和薄膜制备工艺对 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜的载流子浓度、迁移率和电阻率有着重要的调制作用。

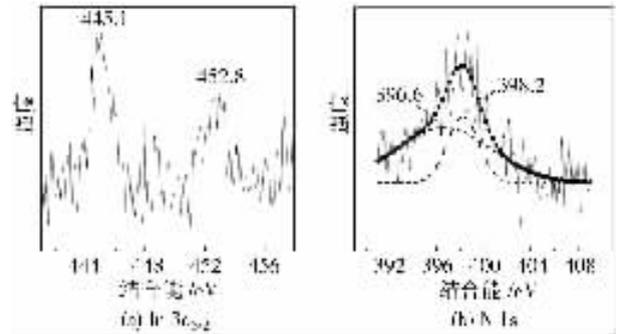


图 2 In-N(0.8% In)共掺 ZnO 薄膜的 XPS 图谱

也有个别样品的 p 型性能与表 2 相当,表明制备工艺对 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜的稳定性有一定影响。

图 3 给出了粉末溅射 N-In 共掺 p 型 ZnO 薄膜的透射光谱。可以看出,未掺杂 ZnO 薄膜和 N-In: ZnO 薄膜在可见光范围内样品都具有较高的透射率,且存在明显的干涉现象,但得到的光学吸收边却有明显差异,共掺薄膜的截止吸收限不及未掺杂的

表 2 In-N 共掺 p 型 ZnO 薄膜的稳定性

样品	导电类型	载流子浓度/cm ⁻³	迁移率/(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	电阻率/Ωcm
In-N 共掺杂 (0.8% In 粉末靶)	p	4.04 × 10 ¹⁸	1.35	1.15
In-N 共掺杂 (90 天后测)	p	3.37 × 10 ¹⁸	0.71	2.62

ZnO 陡峭。图 3(b) 是 ZnO 薄膜 $(\alpha hv)^2$ 和 hv 的关系曲线, 由直接带隙半导体光学吸收系数 (α) 和光子能量 (hv) 及能带间隙 (E_g) 的关系^[15] 为 $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$ (A 是常数), 可以得到所制备的 p 型 ZnO 薄膜禁带宽度相对有所减小, 约为 3.2 eV, 与文献 [16] 相一致。p-ZnO 禁带宽度减小可能是由于 Zn-N 键的存在使其离子性降低和激子吸收引起的。由于两种元素形成单键时, 这两种元素的电负性越大, 则形成单键的电离度越大, O 原子的电负性 (3.5) 大于 N (3.0), 因此 Zn-O 电离度大于 Zn-N, 从而导致 p-ZnO 的 E_g 减小。

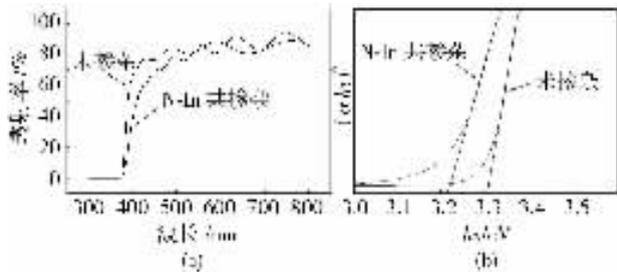


图 3 未掺杂与 N-In: ZnO 薄膜透射光谱比较

3 结论

本文以 ZnO: (In₂O₃) 粉末为靶材, 采用射频磁控溅射和二次离子注入的方法, 在石英玻璃衬底上成功制备出具有 c 轴择优取向的 p 型 ZnO 薄膜。结果表明, N-In 共掺杂对 ZnO 薄膜的电学性能有显著影响, 其空穴载流子浓度高达 4.04 × 10¹⁸ cm⁻³, 迁移率和电阻率分别为 1.35 cm²V⁻¹s⁻¹ 和 1.15 Ωcm。通过 XPS 分析可知, 正是 396.6 eV 谱峰对应的 Zn-N 键 (NO) 的产生促成了 ZnO 薄膜的 p 型转变, 从而肯定了 Hall 测试的结果。另外, 在可见光范围内 p-ZnO 薄膜具有较高的透光率, 常温下禁带宽度较本征 ZnO 稍有减小。

参考文献:

[1] Gupta A L, Verma N K, Bhatti H S. Fast photoluminescence decay processes of doped ZnO phosphors [J]. Applied Physics B 2007 87 311-315.
 [2] Yoshino K, Fukushima T, Yoneta M. Structural, optical and electrical characterization on ZnO film grown by a spray pyrolysis method [J]. Journal of Materials Science, 2005, 16 (7) :403-408.

[3] 张金奎, 邓胜华, 金慧, 等. ZnO 电子结构和 p 型传导特性的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2007, 56 :5371-5375.
 [4] Yamamoto T, Katayama-yoshida H. Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214 :552-555.
 [5] Kanai Y. Admittance spectroscopy of ZnO crystals [J]. Jpn J Appl Phys, 1990, 29 :1426-1430.
 [6] Yamamoto T, Yoshida H K. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method [J]. Physics B, 2001, 155 :302-303.
 [7] Carin R, Deville J P, Werckmann. An XPS study of GaN thin films on GaAs [J]. Surf Interface Anal, 1990, 16 :65-69.
 [8] Chen L L, Ye Z Z, Lu J G, et al. Control and improvement of p-type conductivity in indium and nitrogen codoped ZnO thin films [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(252113) :1-3.
 [9] Zhuge F, Zhu L P, Ye Z Z, et al. ZnO p-n homojunctions and ohmic contacts to Al-N-co-doped p-type ZnO [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(092103) :1-3.
 [10] Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, et al. Ultraviolet excitonic laser action at room temperature in ZnO nanocrystalline epitaxial films [J]. Mat Sci Forum, 1998, 1459 :264-268.
 [11] Look D C, Claflin B, Alivov Y I, et al. The future of ZnO light emitters [J]. Phys Stat Sol, 2004, 10 :2203-2212.
 [12] Kong C Y, Qin G P, Ruan H B, et al. Effect of post-annealing on the microstructure and electrical properties of N⁺ ion-implanted into ZnO:In films [J]. Chinese Phys Lett, 2008, 25 :1128-1130.
 [13] Futsuhara M, Yoshioka K, Takai O. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1998, 322 :274-281.
 [14] Chen L L, Ye Z Z, Lu J G, et al. Co-doping effects and electrical transport in In-N doped zinc oxide [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 432 :352-355.
 [15] 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.
 [16] 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.

N-In Co-doping P-type ZnO Films by Powder Sputtering

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

(College of Physics and Information Technology , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : The N-In codoped p-type ZnO films with preferential orientation along (002) plane have been fabricated on quartz glass substrates by using radio frequency magnetron sputtering technique of ZnO: In₂O₃ powder target and then by combining with N-implantation. In this article , the crystal structure , electrical and optical properties of the ZnO films are investigated by x-ray diffraction (XRD) , Hall measurements system , XPS and transmission spectrum. The experimental results suggest that N-In: ZnO films have good film quality and optimal p-type electrical properties with hole concentration of $4.04 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, hall mobility of $1.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and low resistivity of about $1.15 \text{ } \Omega \text{ cm}$. X-ray photoelectron spectroscopy analysis has confirmed the presence of nitrogen and indium in the form of N-Zn bond and N-In bond in the codoped films , and the incorporation of indium has caused the change in the chemical state of nitrogen , which promotes the formation of p-type conduction. In addition , it is also found that codoped ZnO films have high transmission rate , the highest thin film transmittance is discovered up to 90% , whose wavelength is at 387 nm , corresponding to energy of 3.2 eV , compared with undoped ZnO film of E_g it has slightly minished.

Key words : N-In codoped ; ion-implantation ; p-type ZnO films ; transmission spectrum

(责任编辑 欧红叶)