

退火对 N-In 共掺杂 p 型 ZnO 薄膜结构和光电性质的影响*

秦国平, 孔春阳, 阮海波, 南 貌, 朱仁江

(重庆师范大学 物理与信息技术学院, 重庆 400047)

摘 要 利用射频磁控溅射结合离子注入的方法在石英玻璃衬底上成功地实现了 ZnO 薄膜的 N-In 共掺杂,借助于 XRD、霍尔测试、透射谱测试等手段分析了不同退火条件下对 ZnO 薄膜的结构及光电性质的影响。实验结果表明,在氮气环境下,退火温度介于 550~600℃,退火时间控制在 5~10 min 内,可以获得较稳定的 p 型 ZnO 薄膜。其中,经过 580℃退火 20 min 的 ZnO 薄膜具有最佳的电学特性,即空穴浓度达到 $1.22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,迁移率为 $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,电阻率是 $2.33 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 。另外,制备的 ZnO 薄膜在可见光范围内都有很好的透射率,其常温下的禁带宽度为 3.25 eV,相对块材本征 ZnO 的禁带宽度略有减小。

关键词 N-In 共掺杂 p 型 ZnO 退火 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(2008)01-0064-03

ZnO 是一种具有六方结构的自激活宽禁带半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.36 eV,激子束缚能为 60 meV,而且激子增益可达到 300 cm^{-1} ,具备了发射蓝光或近紫外光的优越条件^[1],有望在紫外探测器、发光二极管(LEDs)和半导体激光器(LDs)等领域获得巨大应用。ZnO 作为透明导电氧化物薄膜时,其可见光透过率比铟锡氧化物(ITO)等材料要高出很多^[2]。通过掺杂 Al、Ga、In 等元素可以得到性能优异的 n 型 ZnO 薄膜^[3,4]。但 ZnO 薄膜的 p 型掺杂却很困难,其原因主要是 ZnO 薄膜的 p 型掺杂往往会导致晶格的马德隆势升高而使晶格不稳定^[5],再加上在制备过程中,由于化学计量比失配引入的本征施主缺陷对受主能级有很大自补偿作用^[6],此外 ZnO 的受主能级一般很深,空穴在热激发下难于进入价带,这样极大地限制了 ZnO 基光电器件的开发应用。

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,其作为受主能级距价带顶约为 110 meV^[7],但仍存在很多困难:1) N 的活性较差,与 Zn 难以成键, N 与 N 之间的排斥作用较强;2) 起补偿作用的施主会因 N 掺杂浓度的不同而改变,低掺杂浓度时,主要是空位 V_{O} 起补偿受主的作用,高掺杂浓度时,则是 Zn 的反结构缺陷及其复合体缺陷

补偿了受主^[8,9]。而理论和实验都表明,通过对 ZnO 薄膜进行施主元素(Ga、Al、In)和受主元素(N)联合掺杂,既能提高 N 的固溶度,又能实现更浅的受主能级^[5,10-14]。本文采用射频磁控溅射的方法,在石英玻璃衬底上成功制备了具有 c 轴择优取向的 ZnO:In 薄膜,随后对薄膜进行 N 离子注入和退火处理,实现了 ZnO 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和讨论。

1 实验方法

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。先将石英玻璃片放入丙酮、乙醇、去离子水中各超声液振荡清洗 6 min,后用氮气吹干,再在上面沉积厚度约为 100 nm 的 ZnO(纯度为 99.99%)薄膜作为缓冲层。实验中采用掺 In_2O_3 (占总质量的 1.5%)的 ZnO 陶瓷靶,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 2.0 Pa,基片与靶材之间距离为 70 mm,溅射的功率和时间分别为 100 W、80 min,利用 AMBIOS XP-1 型台阶仪测量膜厚约为 1 μm 。采用多功能离子注入机,对薄膜进行 N 离子注入,注入能量为 70 keV,剂量为 10^{17} cm^{-2} 。随后在氮气的氛围下进行快速退火处理,温度控制

* 收稿日期 2007-10-16

资助项目:重庆市自然科学基金(No. AC4034),重庆市教委项目(No. KJ050812)

作者简介:秦国平(1978-)男,江苏连云港人,硕士研究生,研究方向为宽禁带 ZnO 半导体的 p 型掺杂。

在 550、580、600、620、650℃,时间分别为 5、8、10、15、20 min。通过飞利浦 MRD 型 X 衍射仪,其 X 射线发射源为 Cu K α 1 ($\lambda = 0.154178$ nm),分析 ZnO 薄膜的 c 轴取向性和样品的结晶情况,由 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪测试样品的电学性质。采用铟-镓合金做电极,各样品均有较好的欧姆接触。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。

2 结果和分析

2.1 ZnO 薄膜的 XRD 分析

图 1 是在 550、580、600℃下退火 10 min 后 N-In 共掺杂的 ZnO 薄膜 XRD 图谱,里面的插图为未掺杂的 ZnO 薄膜图谱。从图中可以看到,所有制备的 ZnO 薄膜都具有 c 轴择优取向,在退火温度为 580℃时,N-In 共掺杂 ZnO 薄膜的 X 射线衍射峰(002)对应的 2θ 为 34.37°,与未掺杂对应的情况(34.36°)最接近,表明了这种情况下的退火处理使晶体质量得到很大程度的改善,这很可能是晶体内大量处于间隙位的 N 扩散到 O 空位上,由于 N 原子半径和 O 原子半径相差不多,故 ZnO 薄膜没有明显的应力和晶格畸变。此外,根据 Sherrer 公式($D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$),及 XRD 提供的数据计算了对应的晶粒大小约为 20 nm。随着温度的进一步升高,会引起 N 的脱离和 In 在薄膜里的扩散,导致 X 射线衍射峰(002)位置略微有向大角度偏移的趋势。

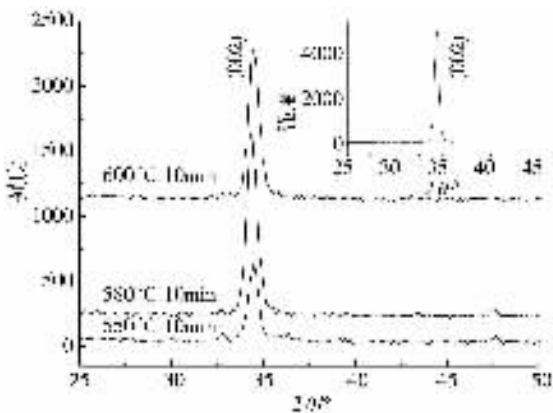


图 1 未掺杂及不同温度退火后的 ZnO 薄膜 XRD 图谱

2.2 退火温度对 ZnO 薄膜电学特性的影响

表 1 给出在不同的退火温度下,对 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜退火处理相同的时间(10 min),其电学特性(载流子浓度、迁移率和电阻率)的变化情况。可见,温度在 550~580℃内,空穴的浓度在增大,在 580℃时,空穴的浓度可高达 $2.53 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,而且

对应较小的电阻为 6.32Ω ,随着温度进一步升高到 600℃,空穴浓度开始减小;退火的温度超出 600℃后,N-In 共掺杂的 ZnO 薄膜的导电类型转变为 n 型。这与只采取 N 离子注入的情况下,较高温度和较长时间退火后均能实现较好 p 型转变的实验结论不同。下面对退火温度升高引起 In-N 共掺杂 ZnO 薄膜导电类型的转变机理给出如下初步分析。在退火温度为 580℃时,在 ZnO 薄膜里有部分 Zn-O 键被打开,同时由于活化作用,正如上面 XRD 分析所证实的,大量处于 O 空位的 N 很可能与 In 及 Zn 成键。根据有关理论计算可知^[11],能得到低阻的 p 型 ZnO 与薄膜里存在 $\text{In}_{\text{Zn}} + 2\text{N}_{\text{O}}$ 复合体有密切关系。随着温度的升高,会出现 $\text{In}_{\text{Zn}} + 2\text{N}_{\text{O}}$ 复合体的分裂,导致一部分 N 很可能脱离晶体,这样就引起了大量的受主和施主间的互相补偿。而且薄膜里的 In 的含量仍然很高,甚至会出现 In 从薄膜底部向离子注入的区域扩散,从而导致了 ZnO 薄膜的导电类型的改变。由此可见,退火温度对其电学特性有很大的影响。

表 1 不同温度下 10 min 退火后样品的电学特性

退火温度 /℃	退火时间 /min	电阻率 /($\Omega \cdot \text{cm}$)	迁移率 /($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	载流子浓度 / cm^{-3}	载流子类型
550	10	23.89	1.86	1.4×10^{17}	p
580	10	6.32	0.39	2.53×10^{18}	p
600	10	8.90	5.23	1.34×10^{17}	p
620	10	6.23	6.84	-1.47×10^{17}	n
650	10	0.46	3.05	-4.47×10^{18}	n

2.3 退火时间对 ZnO 薄膜电学特性的影响

鉴于在 580℃退火 10 min 后,In-N 共掺杂 ZnO 薄膜的空穴浓度达到了 $2.53 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,有必要在退火温度保持不变的情况下,找到退火时间对 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜电学性质的影响。表 2 给出了 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜电学参数随退火时间的变化关系。从表中可以看到,经过较长时间的退火也会引起导电类型的变化,而且 n 型 ZnO 薄膜的迁移

表 2 580℃不同时间退火后样品的电学特性

退火温度 /℃	退火时间 /min	电阻率 /($\Omega \cdot \text{cm}$)	迁移率 /($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	载流子浓度 / cm^{-3}	载流子类型
580	5	4.84	0.71	1.83×10^{18}	p
580	8	4.06	0.68	2.26×10^{18}	p
580	10	6.32	0.39	2.53×10^{18}	p
580	15	5.26	0.87	1.36×10^{18}	p
580	20	2.33	2.19	1.22×10^{18}	p
580	80	0.03	10.2	-2.39×10^{19}	n

率较高,这是由于电子和空穴的有效质量不一样所引起的。需要指出的是在 580℃ 下,对薄膜退火 20 min 时,In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜具有较理想的电学性质,其空穴浓度为 $1.22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率为 $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、电阻率是 $2.33 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 。

2.4 p 型 ZnO 薄膜透射谱的分析

图 2 给出了经过不同温度退火后的 N-In 共掺 P 型 ZnO 薄膜的光学透射谱。显然,每个样品在可见光范围内平均透过率都在 82% 以上,并且都有明显的干涉现象和陡峭的截止吸收限,得到的光学吸收边也基本相同,位于 378 nm 左右。插图是 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 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 $(h\nu)$ 及能带间隙 (E_g) 的关系^[15]: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (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 3.25 eV。其原因除了掺杂引起的晶格畸变导致禁带宽度产生变化外,可能还有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^[16]。

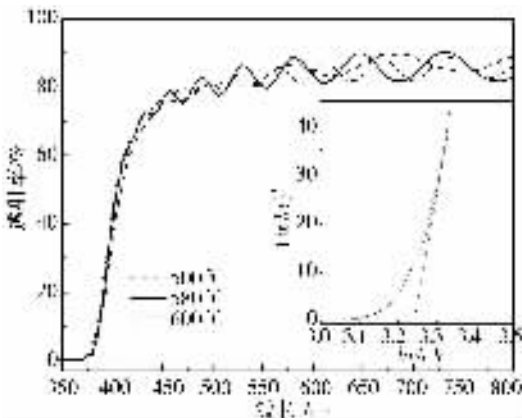


图 2 p 型 ZnO 薄膜的光学透射谱及 $h\nu$ 与 $(\alpha h\nu)^2$ 的关系曲线

3 结论

本文利用射频磁控溅射技术在石英玻璃上制备出 c 轴取向很好的掺 In 的 ZnO 薄膜,继而进行氮离子注入和退火处理,成功实现了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂。实验结果表明,用 In-N 共掺杂的方法可制备性能较好的 p 型 ZnO 薄膜,在可见光范围内有很好的透光率,在常温下的禁带宽度稍有变小。退火温度和退火时间对 ZnO 薄膜的晶体结构、电学特性,尤其是 p 型转变有重要影响,在 580℃ 温度下对 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜退火 20 min,其薄膜的结晶度较好,而且 p 型导电性能最佳,退火温度太高和退火时间过长都会使薄膜的导电类型由 p 型转变为 n 型。

参考文献:

- [1] WONG E C, SEARON P C. ZnO Quantum Particle Thin Films Fabricated By Electrophoretic Deposition [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(20) 2939-2942.
- [2] RAMAMOORTHY K, SANJEEVIRAJA C, JAYACHANDRAN M, et al. Development of a Novel High Optical Quality ZnO Thin Films by PLD for III-V Opto-electronic Devices [J]. Cur Appl Phys 2006 6 :103-108.
- [3] 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 283 279-285.
- [4] NAGHAVI N, DUPONT L, MARCEL C. Systematic Study and Performance Optimization of Transparent Conducting Indium-Zinc Oxides Thin Films [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(13) 2007-2013.
- [5] YAMAMOTO T, KATAYAMA Y H. Unipolarity of ZnO with a Wide-Band Gap and Its Solution Using Codoping Method [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214 :552-555.
- [6] KANAI Y. Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals [J]. Jpn J Appl Phys, 1990, 29 :1426-1430.
- [7] HAUSSON I S, SIMPSON J, WANG SY, et al. Compensation Processes in Nitrogen Doped ZnSe [J]. Appl Phys Lett, 1992, 61(18) 2208-2210.
- [8] 曾昱嘉,叶志镇,袁国栋,等. ZnO 薄膜 p 型转变的难点及解决新方法 [J]. 材料导报, 2004, 18(1) :69-71.
- [9] 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.
- [10] YAMAMOTO T, YOSHIDA H K. Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO [J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38 :166-169.
- [11] KATAYAMA H Y, SATO K, KIZAKI H, et al. Ab Initio Materials Design for Transparent Conducting Oxide Based New Functional Materials [J]. Appl Phys A, 2007, 89 :19-27.
- [12] JOSEPH M, TABATA H, KAWAI T, et al. P-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping [J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38 :1205-1207.
- [13] BIAN J M, LI X M, GAO X D, et al. Deposition and Electrical Properties of N-In Codoped p-Type by Ultrasonic Spray Pyrolysis [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(4) :541-543.
- [14] CHEN L L, LU J G, YE Z Z, et al. p-Type Behavior in In-N Codoped ZnO Thin Films [J]. Appl Phys Lett, 2005 87 252106-252109.

[15] CARBALLEDA D M G , CASTANEDO P R. High Transmittance CdO Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method [J]. *Thin Solid Films* , 2000 , 371 :105-108.

[16] MAROTTI R E , GIORGI P , MACHADO G , et al. Crys-

tallite Size Dependence of Band Gap Energy for Electrodeposited ZnO Grown at Different Temperatures [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 2006 , 90 (15) :2356-2361.

Effects of Annealing on the Microstructure , Electrical and Optical Properties of N-In Codoped p-Type ZnO Films

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

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

Abstract N-In codoped ZnO thin films on quartz glass substrates can be fabricated by using radio frequency magnetron sputtering technique together with the direct implantation of acceptor dopants (nitrogen). The effects of thermal annealing on the structure and electrical properties of the ZnO films are investigated by x-ray diffraction (XRD) , Hall measurements system and transmission spectrum. The experimental results suggest that an appropriate annealing temperature and time play an important role in the microstructure , electronic and optical properties , especially the types of conduction of ZnO films. When the annealing temperature is in the range of 550-580°C and annealing time changes from 5 to 10 min , N-In codoped p-type ZnO films can be obtained. It is noticeable that the film annealed for 20 min at 580°C exhibits the optimal p-type electrical properties with hole concentration of $1.22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, hall mobility of $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and low resistivity of about $2.33 \text{ } \Omega \text{ cm}$, as well as good film quality among all the samples. It is also found that all ZnO films annealed have no significant variance over absorption edge , whose wavelength is at 378nm , corresponding to energy of 3.25eV.

Key words N-In codoped ; p-type ZnO films ; anneal ; transmission spectrum

(责任编辑 欧红叶)