

射频反应磁控溅射法退火生长 Na-N 共掺杂 p-ZnO 薄膜

林 兰, 叶志镇*, 龚 丽, 别 勋, 吕建国, 赵炳辉

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用射频反应磁控溅射法退火生长得到了 Na-N 共掺杂 p-ZnO 薄膜。XRD 测试结果表明, 退火前后均得到 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜。Hall 测试结果表明: 退火后薄膜的电学性能明显改善, 得到了 p-ZnO 薄膜, 退火温度为 450 °C 时取得最佳电学性能: 室温电阻率为 $139.2 \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率为 $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 空穴浓度为 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。XPS 分析表明: Na 掺入 ZnO 中作为受主 Na_{Zn} 而存在, N 主要以 N-H 键的形式存在, 其受主 N_0 的作用不明显, 但是否存在 $\text{Na}_{\text{Zn}}-\text{N}_0$ 受主复合体, 还需进一步的研究。

关键词: 射频反应磁控溅射; Na-N 共掺; p 型 ZnO 薄膜; 退火

中图分类号: O484.1; O472.4 **PACS:** 81.15.Cd; 72.20.Jv **PACC:** 8115C; 7220J **文献标识码:** A

1 引 言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 使得 ZnO 在紫外探测器、LDs、LEDs 等光电器件上的应用前景十分光明^[1]。制备可控的 n 型和 p 型 ZnO 晶体薄膜是实现 ZnO 基光电器件应用的关键。目前, 人们对于 n-ZnO 晶体薄膜的研究已经比较充分, 通过掺杂 Al、Ga、In 等施主元素^[2-4], 已经能够获得具有优异性能的 n-ZnO 晶体薄膜。然而, ZnO 的 p 型掺杂却遇到诸多困难, 这主要是由于受主掺杂元素在 ZnO 中的固溶度很低, 受主能级一般很深, 而且 ZnO 本身存在着诸多本征施主缺陷(如间隙锌 Zn_i 和空位氧 V_O), 对受主会产生高度的自补偿效应。如何实现具有优异性能的 p-ZnO 薄膜的实时掺杂已成为目前制约 ZnO 基光电器件发展的一个瓶颈。

目前, 国际上所报道 p-ZnO 的掺杂元素主要集中在单受主掺杂, 例如 Li^[5]、N^[6-8]、P^[9-12]、As^[13-15]、Sb^[16] 等, 或者将 III-V 族元素进行施主-受主掺杂, 例如 Al-N^[17]、Ga-N^[18]、In-N^[19-21] 共掺杂等。本课题组还报道了 I-V 元素进行双受主掺杂: Li-N 共掺杂^[22,23]。在 Li-N 共掺杂时, 由于 Li 原子半径比较小, 容易占据间隙位置而成为施

主。相对于 Li 而言, Na 原子半径较大, 不易形成 Na_i 、 $\text{Na}_{\text{Zn}}-\text{Na}_i$ 、 $\text{Na}_{\text{Zn}}-\text{H}$ 复合体^[24]。本课题组已经报道了采用 Na 元素掺杂制备 p-ZnO 薄膜^[25,26], 为 Na-N 共掺制备 ZnO 薄膜提供了一定的理论依据, 而且目前还没有关于 Na-N 共掺杂的报道, 更需要对这一课题进行研究。

本文采用射频反应磁控溅射法, 在 N_2O 气氛保护下, 通过改变退火温度, 从而得到 Na-N 共掺杂的 p-ZnO 薄膜, 进而研究 Na-N 共掺杂 p-ZnO 薄膜的机理。

2 实 验

采用射频反应磁控溅射法, 以 Na 含量为 0.5% 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$ (99.99%) 陶瓷靶为靶材, 以玻璃为衬底。将衬底清洗后放入射频反应磁控溅射装置的反应室中, 反应室真空度抽至 $2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 以高纯 N_2O (99.99%) 和高纯 Ar (99.99%) 为溅射气氛, 其中 N_2O 作为 N 源和 O 源, N_2O 分压为 2.1 Pa, 生长温度为 500 °C, 溅射功率为 300 W, 生长时间为 30 min。生长结束后, 将样品在 N_2O 气氛下进行退火, 其中退火温度分别为 400, 450, 500 °C, 退火压强为 10 Pa, 退火时间为 30 min。

利用 Van der Pauw (HL5500PC) 霍尔测试仪对 ZnO 薄膜的电学性能在室温下进行测试; 利用

收稿日期: 2009-11-25; 修订日期: 2010-01-10

基金项目: 国家自然科学基金重点(50532060); 高等学校博士学科点专项科研基金(20060335087)资助项目

作者简介: 林兰(1984-), 女, 湖北襄樊人, 主要从事 ZnO 薄膜的研究。

E-mail: lanlin9@sina.com, Tel: (0571) 87952484

*: 通讯联系人; E-mail: yezz@zju.edu.cn, Tel: (0571) 87952625

X'Pert PRO (PANalytical) 型 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$) 对所得样品进行 XRD 测试; 利用 HITACHI S-4800 扫描电镜对薄膜的表面形貌进行表征; 利用 Thermo ESCALAB 250 (America) 型 XPS (单色 Al $K\alpha$, $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, 功率 150 W , 束斑 $500 \mu\text{m}$, 能量分析器固定透过能为 20 eV) 进行元素化学位分析。

3 结果与讨论

表 1 给出了在不同退火温度下的 ZnO: (Na, N) 薄膜的电学性能。原位生长的 ZnO: (Na, N) 薄膜显示出很高的电阻率, 其晶体质量较差, 电学性能很难测出, 导电类型不明确。退火温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜显示出很高的电阻率, 低载流子浓度和不明确的导电类型。当退火温度升高至 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜为 p 型, 推测是因为薄膜内存在 Na_{Zn} 、 N_{O} 受主或 $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ 受主复合体。两周后再次对样品进行 Hall 测试, 其电学性能得到改善, 退火温度为 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时取得最佳电学性能, 室温电阻率为 $139.2 \Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率为 $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 空穴浓度为 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。但当退火温度再升高至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜转变为 n 型, 这可能是因为温度过高, 杂质原子获得了过多的能量, 容易离开原来的晶格位置, 可能会聚集到薄膜表面, 甚至从薄膜表面逃逸, 不能再作为受主对 p 型导电有贡献。

表 1 ZnO: (Na, N) 薄膜的电学性能随退火温度的变化
Table 1 Electrical properties of ZnO: (Na, N) films with various annealing temperatures

退火温度	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	载流子浓度 (cm^{-3})	导电 类型
As-grown	9.8×10^4	-	-	?
$400 \text{ }^\circ\text{C}$	9.8×10^4	-	-	?
$450 \text{ }^\circ\text{C}$	268.5	0.5	4.9×10^{16}	p
$500 \text{ }^\circ\text{C}$	5.3×10^{-2}	6.7	-1.8×10^{19}	n
$450 \text{ }^\circ\text{C}$ (两周后)	139.2	0.2	2.5×10^{17}	p

图 1 显示了原位生长的 ZnO: (Na, N) 薄膜与不同退火温度下 ZnO: (Na, N) 薄膜的 XRD 谱图。由图中可以看出, 仅有 ZnO(002) 衍射峰, 而没有与 Na, N 相关相的衍射峰出现, 说明薄膜具有良好的 c 轴择优取向性。随退火温度的升高, ZnO: (Na, N) 薄膜的 2θ 值随退火温度的升高而增加, 衍射峰

强度增强; 但退火温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的衍射峰强度低于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的衍射峰强度, 这可能是因为温度过高, 杂质原子获得了过多的能量, 容易离开原来的晶格位置, 从而导致薄膜晶体质量变差。

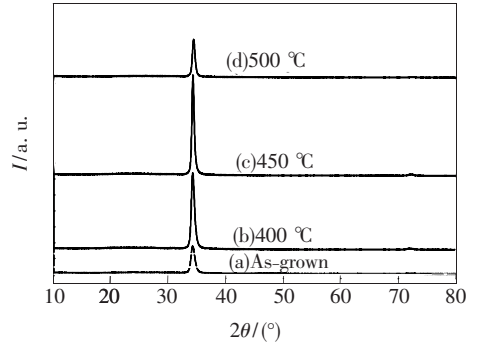


图 1 不同退火温度下生长的 ZnO: (Na, N) 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnO: (Na, N) films with various annealing temperatures

图 2 显示了原位生长的 ZnO: (Na, N) 薄膜与不同退火温度下 ZnO: (Na, N) 薄膜的晶粒尺寸和 XRD 峰的半峰全宽随退火温度的变化。对于原位生长的 ZnO: (Na, N) 薄膜, 其 2θ 值为 34.23° , 这个值比退火后的薄膜和粉末 ZnO 样品的衍射峰位都要小。根据 Scherrer 公式^[27,28]:

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

其中 D 是晶粒尺寸, λ 是 X 射线波长, B 是衍射峰的半峰全宽, θ 为 Bragg 衍射角。随退火温度的升高, (002) 衍射峰 2θ 值增大, 半峰全宽先变小后增大, 当退火温度为 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 半峰全宽有最小值, 晶粒尺寸最大, 薄膜的晶体质量最好。

图 3 显示了原位生长的 ZnO: (Na, N) 薄膜与不同退火温度下 ZnO: (Na, N) 薄膜的 SEM 图。

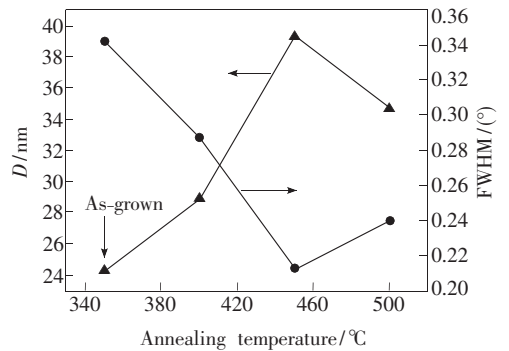


图 2 ZnO: (Na, N) 薄膜的晶粒尺寸和半峰全宽随退火温度的变化

Fig. 2 Grain size (D) and FWHM of ZnO: (Na, N) films with various annealing temperatures

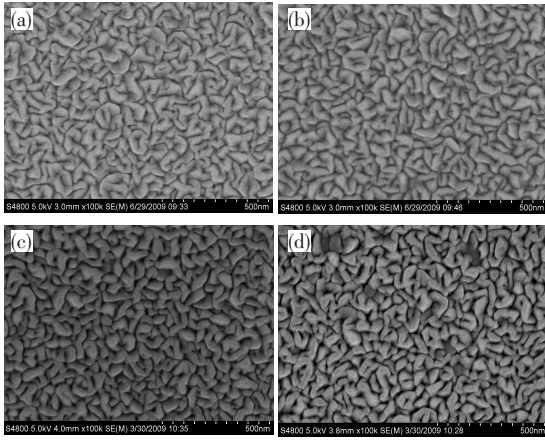


图3 不同退火温度下生长的 ZnO:(Na, N) 薄膜的 SEM 图:(a) as-grown;(b) 400 °C;(c) 450 °C;(d) 500 °C。

Fig. 3 SEM images of ZnO:(Na, N) films with various annealing temperatures;(a) as-grown;(b) annealed at 400 °C;(c) 450 °C and (d) 500 °C.

图3(a)、(b)中,晶粒的形状和大小不均匀,而且(a)比(b)要严重得多,说明未退火或退火温度较低时,吸附在衬底上的原子获得的能量比较低,其扩散长度比较短,不易扩散到合适的成核位置,很容易就近成核,导致此时获得的晶粒形状和尺寸不均匀。图3(c)中薄膜的表面比较平滑,晶粒尺寸也比较均匀,晶体质量最好。图3(d)中,薄膜的晶界有粗化现象,薄膜晶体质量变差,可能是由于退火温度较高引起的,与图1的XRD图相符。但是,由表1中得知,退火温度为500 °C时的载流子迁移率比450 °C时的迁移率要大得多,这可能是因为在该温度范围内,杂质散射起主要作用,载流子迁移率随温度的升高而增大。

图4显示了退火温度为450 °C时 ZnO:(Na, N) 薄膜的 XPS 谱图。如图4(a)所示,Na 1s 的峰位出现在 1 071.7 eV 处,对应于 Na—O 键^[29],这说明 Na 掺入 ZnO 中时替代了晶格位置的 Zn 而作为受主 Na_{Zn}。图4(b)中,N 1s 峰分别出现了 395.0, 399.9, 402.4 eV 三个峰值。位于 399.9 eV 的峰在 N 1s 的三个峰位中占据主要地位,其峰值近似于 N—H 键的结合能^[30],推测该峰应该是 N—H 键;位于 395.0 eV 的峰与 Zn—N 键(N)_O^[31]的结合能相近,N 取代了晶格 O 的位置,作为受主存在,该键的存在与薄膜显示出来的 p 型有关系。位于 402.4 eV 的峰可能与(N₂)_O有关^[29], (N₂)_O 表示 N₂ 分子替代了 O 的位置而作

为施主存在。由图4(b)可以看出,受主(N)_O的面积大于施主(N₂)_O的面积,受主(N)_O产生的空穴大部分会被施主(N₂)_O产生的电子所补偿,所以推测 p-ZnO:(Na, N) 薄膜并不是由(N)_O而引起的。考虑到 Na_{Zn}、(N)_O 同时作为受主,我们可以推测是因为存在 Na—N 受主复合体,从而实现了 p-ZnO:(Na, N) 薄膜。

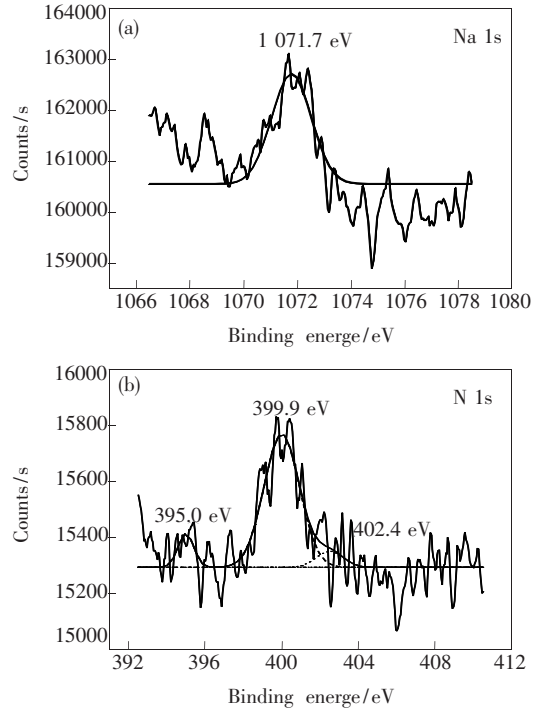


图4 退火温度为450 °C时 p 型 ZnO:(Na, N) 薄膜的 XPS 谱图:(a) Na 1s;(b) N 1s。

Fig. 4 XPS spectra of Na 1s (a) and N 1s (b) of the p-type ZnO:(Na, N) annealed at 450 °C

4 结 论

采用射频反应磁控溅射法,在 N₂O 气氛保护下退火生长了 Na-N 共掺杂 p-ZnO 薄膜。XRD 测试结果表明:退火前后均得到 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜,退火后(002) 峰的峰强增大,2θ 值增大,半峰全宽变小。退火温度为450 °C时取得最佳电学性能,室温电阻率为 139.2 Ω·cm,迁移率为 0.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹,空穴浓度为 2.5 × 10¹⁷ cm⁻³。XPS 分析表明,Na 掺入 ZnO 中时作为受主 Na_{Zn} 而存在,这是获得 p-ZnO 的主要因素;N 主要以 N—H 键的形式存在,其受主 N_O 的作用不明显,但是也有可能存在 Na_{Zn}-N_O 受主复合体,还需要进一步的研究。

参 考 文 献:

- [1] Krtschil A, Dadgar A, Oleynik N, *et al.* Local p-type conductivity in zinc oxide dual-doped with nitrogen and arsenic [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(26):262105-1-3.
- [2] 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**(3):259-261.
- [3] Ramakrishna Reddy K T, Gopalaswamy H, Reddy P J, *et al.* Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **210**(4):516-520.
- [4] Nunes P, Fortunato E, Martins R. Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **383**(1-2):277-280.
- [5] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, *et al.* Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(6):062107-1-3.
- [6] Look D C, Reynolds D C, Litton D C, *et al.* Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(10):1830-1832.
- [7] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, *et al.* p-type ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering at different ammonia concentrations [J]. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(22-23):3311-3314.
- [8] Barnes T M, Olson K, Wolden C A. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(11):112112-1-3.
- [9] Hwang D K, Kim H S, Lim J H, *et al.* Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(15):151917-1-3.
- [10] Kim K K, Kim H S, Hwang D K, *et al.* Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(1):63-65.
- [11] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, *et al.* Production and recovery of defects in phosphorus-implanted ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(1):013528-1-6.
- [12] Wang P, Chen N F, Yin Z G. P-doped p-type ZnO films deposited on Si substrate by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(15):152102-1-3.
- [13] Ryu Y R, Lee T S, White H W. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(1):87-89.
- [14] Look D C, Renlund G M, Burgener R H II, *et al.* As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(22):5269-5271.
- [15] Vaithianathan V, Lee B T, Kim S S. Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn_3As_2/ZnO target with pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(6):062101-1-3.
- [16] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, *et al.* High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(15):152101-1-3.
- [17] Ye Z Z, Zhu Ge F, Lu J G, *et al.* Preparation of p-type ZnO films by Al-N codoping method [J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **265**(1-2):127-132.
- [18] 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**(9):L1205-L1207.
- [19] 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**(25):252113-1-3.
- [20] Sun Jianwu, Lu Yoming, Liu Yichun, *et al.* Hole scattering mechanisms in nitrogen-doped p-type ZnO films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):437-430 (in Chinese).
- [21] Liu Xuedong, Gu Shulin, Li Feng, *et al.* The effect of carrier gas H_2 used during MOCVD-growth on the properties of N-doped ZnO [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):441-446 (in Chinese).
- [22] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, *et al.* Low-resistivity, stable p-type ZnO thin films realized using a Li-N dual-acceptor doping method [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(22):222114-1-3.
- [23] Wang X H, Yao B, Wei Z P, *et al.* Acceptor formation mechanisms determination from electrical and optical properties of

- p-type ZnO doped with lithium and nitrogen [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**(21):4568-4571.
- [24] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(15):155205-1-10.
- [25] Lin S S, Lu J G, Ye Z Z, *et al.* p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes [J]. *Solid State Communications*, 2008, **148**(1-2):25-28.
- [26] Lin S S, Ye Z Z, Lu J G, *et al.* Na doping concentration tuned conductivity of ZnO films via pulsed laser deposition and electroluminescence from ZnO homojunction on silicon substrate [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(15):155114-1-6.
- [27] Szyszka B. Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **351**(1-2):164-169.
- [28] Gomez H, Maldonado A, Olvera M L, *et al.* Gallium doped ZnO thin films deposited by chemical spray [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **87**(1-4):107-116.
- [29] Hwang C C, An K S, Park R J, *et al.* Bonding nature between oxygen and sodium on Si(113) surface [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**(3):1073-1077.
- [30] Shatma J, Gora T, Rimstidt J D, *et al.* X-ray photoelectron spectra of the alkali azides [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **15**(2):232-235.
- [31] Perkins C L, Lee S H, 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):034907-1-7.

Fabrication of Na-N Codoped p-type ZnO Films by RF Reactive Magnetron Sputtering and Post-annealing

LIN Lan, YE Zhi-zhen, GONG Li, BIE Xun, LU Jian-guo, ZHAO Bing-hui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Na-N co-doped p-type ZnO [ZnO: (Na, N)] thin films were prepared on glass substrates by RF reactive magnetron sputtering and post-annealing techniques in the N₂O ambient. X-ray diffraction (XRD) measurements showed that all films possessed a good crystallinity with *c*-axis preferential orientation. After annealing, the intensity of the (002) diffraction peak and the value of 2 θ increase and the FWHM decreases. Hall measurements showed that the electrical properties of ZnO: (Na, N) films were improved after annealing and the p-type behavior was realized. The film annealed at 450 °C showed the lowest resistivity of 139.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ with a Hall mobility of 0.2 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and a carrier concentration of $2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. XPS measurements showed that Na_{Zn} acceptor in ZnO: (Na, N) is responsible for the p-type conductivity of the ZnO: (Na, N). In addition, Na-N complex may exist in the films, which acts as acceptor. Detailed investigation is now in progress.

Key words: RF reactive magnetron sputtering; Na-N co-doping; p-type ZnO films; post-annealing

CLC number: O484.1; O472.4

PACS: 81.15.Cd; 72.20.Jv

PACC: 8115C; 7220J

Document code: A