

文章编号: 1000-7032(2015)03-0317-05

溅射气氛对 N 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响

高丽丽^{1,2*}, 刘军胜¹, 宋文福¹, 张跃林¹

(1. 北华大学 物理学院, 吉林 吉林 132013; 2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 利用磁控溅射系统, N_2 和 Ar 作为溅射气体, 生长 N 掺杂 ZnO 薄膜。溅射气氛中氮气流量分别为 0, 8, 20, 32 mL/min, 通过改变氮气的流量, 研究薄膜性能的变化。结果发现, 随着溅射气氛中氮气流量的增加, 薄膜的电阻率增加, 薄膜中 N_O 与 $(N_2)_O$ 的掺杂浓度同时在变大。当氮气流量为 8 mL/min 时, N 的有效掺杂效率最高。另外, 随着溅射气氛中氮气流量的增加, 薄膜的厚度在减小。

关键词: ZnO 薄膜; N 掺杂; 溅射气氛; 光电性能

中图分类号: O484.4; O472

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20153603.0317

Effect of Sputtering Ambient on The Properties of N Doped ZnO Thin Films

GAO Li-li^{1,2*}, LIU Jun-sheng¹, SONG Wen-fu¹, ZHANG Yue-lin¹

(1. College of Physics, Beihua University, Jilin 132013, China; 2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: gaolili000@sina.com

Abstract: Using radio frequency magnetron sputtering technique, N doped ZnO films were prepared on quartz substrate with mixture of nitrogen and argon as sputtering gas, and the nitrogen flux was 0, 8, 20, 32 mL/min, respectively. The effects of the nitrogen flux on the structure and properties of N doped ZnO thin films were investigated. It is found that the resistivity of the films increases with the increasing of the nitrogen flux, and the content of N_O and $(N_2)_O$ increases, too. When the nitrogen flux is 8 mL/min, the deposited film has the best effective doping efficiency of nitrogen. Furthermore, the thickness of ZnO:N films decreases with the nitrogen flux increasing.

Key words: thin ZnO films; N doped; sputtering ambient; photoelectric properties

1 引 言

ZnO 是继 GaN 之后的第三代宽禁带半导体材料, 有望被制成高质量的紫外发光器件, 近年来因其无毒无害、储量丰富等优于 GaN 的特点而被人们广泛关注^[1-5]。而要实现 ZnO 在光电领域的广泛应用, 一个主要的难题就是性能优异的 p 型 ZnO 的获得。目前, 多数研究小组通过向 ZnO 中掺杂 I 族元素和 V 族元素来实现 p 型导电。在所

有掺杂元素中, 人们认为 N 是最适宜的元素, 因为 N 与 O 有着相似的原子半径, 而且化学性质也非常相近。Park 等通过理论计算得到 N 替代 ZnO 晶格中的 O 位置后形成的受主能级约为 0.4 eV, 是所有 VA 族元素掺杂后形成的最浅受主能级^[6]。自 90 年代以来, 一些研究组利用各种 N 源、掺杂技术和生长方法获得了 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜^[7-9], 但普遍存在电阻率高、迁移率低、受主浓度低、稳定性差等问题, 其本质原因是 N 的有

效掺杂浓度过低。在 N 掺杂的 ZnO 薄膜中, N 代替 O 的位置后会形成 N_O 受主, 同时也会有 N_2 代替 O 的位置后形成 $(N_2)_O$ 施主, 发生自补偿^[6-7], 这样薄膜的电学性能下降, 晶体质量随之变差。因此, 在掺杂过程中减少 $(N_2)_O$ 的形成, 促进 N_O 的形成, 提高 N 的有效掺杂效率, 是提高 p 型 ZnO 的电学性能的关键所在。本文利用磁控溅射装置, 以 N_2 和 Ar 混合气体作为溅射气体, 通过改变 N_2 的流量, 在石英衬底上生长不同 N 含量的 ZnO: N 薄膜, 研究了薄膜中 N 的掺杂状态、掺杂浓度和薄膜的电学性质与氮流量的关系。

2 实 验

采用磁控溅射方法制备 N 掺杂 ZnO 薄膜, 溅射靶材为高纯的 ZnO 陶瓷靶, 衬底为石英玻璃。将真空室抽至 5.0×10^{-4} Pa 之后, 分别充入不同流量的高纯 N_2 和 Ar, 其中氮气的流量分别是 0, 8, 20, 32 mL/min。溅射过程中, 始终保持溅射气体压强为 1 Pa, 衬底温度为 500 °C, 功率为 100 W, 溅射时间为 1 h。各样品取出后, 在管式真空炉中退火 30 min, 退火温度为 600 °C, 压强保持在 10^{-4} Pa。分别将在氮气流量为 0, 8, 20, 32 mL/min 气氛中溅射的样品命名为样品 a、b、c、d。

采用 X 射线衍射仪(辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.15406$ nm) 测试薄膜的结构, 霍尔效应测试样品的导电性能, X 射线光电子能谱(XPS) 测试薄膜中 N 的状态和含量, 场发射扫描电子显微镜(SEM) 测量薄膜的厚度。

3 结果与讨论

3.1 N 掺杂 ZnO 薄膜的结构表征

图 1 是样品 a、b、c、d 的 X 射线衍射谱。由各样品的 XRD 图可见, 所有样品的最强峰都是 ZnO 的 (002) 衍射峰, 相对较弱的分别是 (100)、(101)、(110)、(103)、和 (004) 衍射峰, 这表明所有样品都保持着 ZnO 的纤锌矿结构, 是具有部分 (002) 择优取向的 N 掺杂 ZnO 薄膜。薄膜中并没有 Zn_3N_2 等其他杂相出现。图 2 是各样品的 (002) 面衍射角随氮气流量的变化关系。

图 2 显示, 同未掺杂的样品 a 相比, 样品 b、c、d 的 (002) 面的衍射角随氮流量的增加并没有单调地增大。这是因为 N 掺杂后, 如果 N 代替 O 的位置, 由于 Zn—N 键的键长比 Zn—O 键的键长

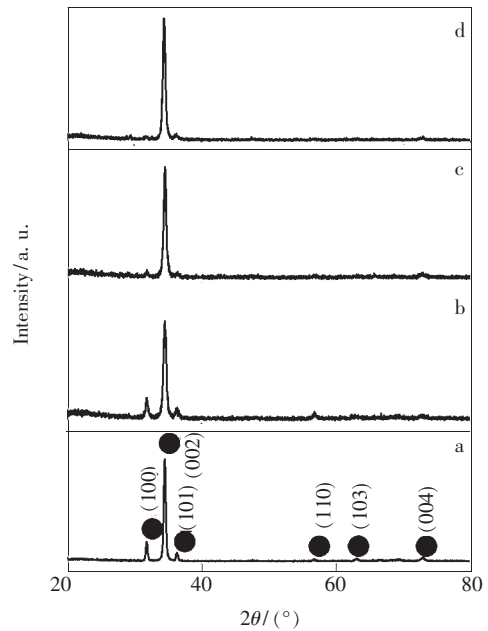


图 1 ZnO:N 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO:N films

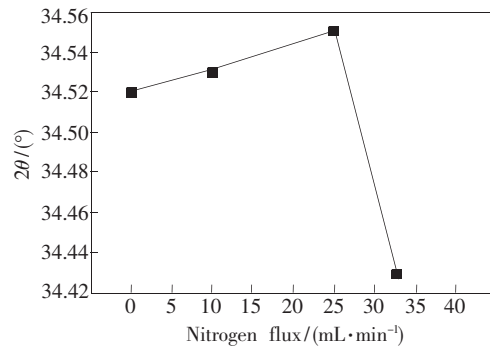


图 2 ZnO: N 薄膜的 (002) 面衍射角随氮流量的变化关系

Fig. 2 2θ of (002) plane as a function of N_2 fluxes

短^[6-7], 所以晶格常数随之变小, 这样 (002) 衍射峰移向高角; 如果 N_2 代替 O 位置, 由于 N_2 分子的半径较 O 原子大, 因此晶格常数变大, 使 (002) 衍射峰向低角方向移动; 另外, N—N 键与 c 轴的夹角可能有多种取向。这些因素共同造成 (002) 面衍射角大小的变化。

3.2 N 掺杂 ZnO 薄膜中 N 的含量及化学状态的变化

为了表征 N 掺杂 ZnO 薄膜中 N 元素的状态和含量, 分别测量了各样品的 X 射线光电子能谱。测量前, 首先选用 Ar^+ 离子对样品表面进行刻蚀, 以去除样品表面在空气中所吸附的 N、O 和 C 等原子的影响。各样品的 N1s 的 X 射线光电子能谱如图 3 所示。

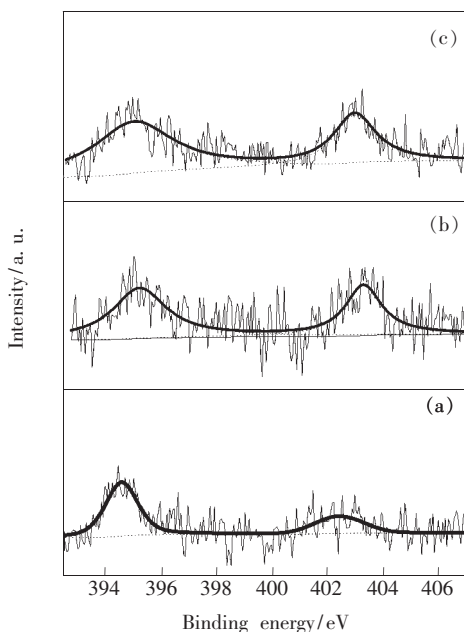


图 3 不同氮流量下溅射所得的 ZnO: N 薄膜的 N1s XPS 能谱。(a) 8 mL/min; (b) 20 mL/min; (c) 32 mL/min。

Fig. 3 XPS spectra of N1s of ZnO: N films deposited at various N₂ fluxes. (a) 8 mL/min. (b) 20 mL/min. (c) 32 mL/min.

由图 3 可见, 样品 b、c、d 的 XPS 谱中都存在两个 N1s 峰, 分别位于 395 eV 和 403 eV 左右。其中位于 395 eV 左右的峰位可归结为 Zn—N 键^[10], 说明 N 代替 O 位置形成了 N_o 受主; 位于 403 eV 左右的峰位是 N₂ 代替 O 位置形成的 N1s 峰, 说明各样品中同时存在 (N₂)_o 施主。从图 3 可以看出, 在氮流量为 8 mL/min 条件下制备的样品 b, 其 395 eV 峰的积分强度明显大于 403 eV 的峰, 这说明该样品中 N 元素主要以 N_o 受主形式存在, 只有少量的 N 元素以 (N₂)_o 形式存在。样品 c 中 395 eV 峰的积分面积也大于 403 eV, 且同样品 b 相比, 这两个峰的面积分别都有所增加。样品 d 的 395 eV 的峰面积比 403 eV 略大, 同时, 这两个峰的面积较样品 c 继续有所增加。N_o 及 (N₂)_o 的百分含量可由下式计算:

$$[x] = \frac{I_x/SF_x}{\sum_i I_i/SF_i}, \quad (1)$$

式中, I_x 和 I_i 代表 N、Zn、O 等各元素 XPS 能谱中峰面积的积分强度, SF_x 和 SF_i 代表各元素的标准 XPS 敏感因子。经粗略计算, 各样品中 N_o 和 (N₂)_o 的百分含量如表 1 所示。

表 1 不同氮流量气氛下溅射所得的 ZnO: N 薄膜中 N 元素的状态含量

Table 1 Composition and chemical states of N of ZnO: N films deposited at various N₂ fluxes

Sample	N _o	(N ₂) _o	N _o /(N ₂) _o
b	1.43%	0.46%	3.097
c	1.91%	1.27%	1.50
d	2.93%	1.51%	1.95

由表 1 可知, 随着溅射气氛中氮流量的增加, 样品中 N_o 和 (N₂)_o 含量都在增多。由于 (N₂)_o 是双施主缺陷, 我们可以由 N_o 和 (N₂)_o 的比值大小来判断 N 的有效掺杂效率。由表 1 中不同样品的 N_o/(N₂)_o 的比值变化可见, 在氮流量为 8 mL/min 条件下制备的薄膜 b 中虽然 N_o 的含量最低, 但 N_o/(N₂)_o 的比值最大, N 的 p 型有效掺杂效率最高, 最有利于 p 型 ZnO 薄膜的获得。

3.3 N 掺杂 ZnO 薄膜的电学性能

利用霍尔效应, 我们测试了样品 a、b、c、d 的电学性能, 其结果如表 2 所示。

表 2 不同氮流量气氛下溅射所得的 ZnO: N 薄膜的电学性能

Table 2 Electrical properties of ZnO: N films deposited at various N₂ fluxes

Sample	Type	Resistivity/ (Ω · cm)	Mobility/ (cm ² · V ⁻¹ · s ⁻¹)	Concentration/ cm ⁻³
a	n	3.979 6	1.016 2	1.594 0E + 18
b	p	20.541	5.692 5	5.488 6E + 16
c	p	134.49	1.214 6	4.074 9E + 16
d	p	198.56	3.283 6	9.998 3E + 15

从表 2 可见, 样品 a 是完全在 Ar 气氛中溅射获得的未掺杂 ZnO 薄膜, 由于薄膜中存在大量的 Zn_i 和 V_o 等施主缺陷, 所以样品 a 呈现 n 型电导。当氮流量为 8 mL/min 时, 样品 b 是 p 型导电, 电阻率为 20.54 Ω · cm, 空穴载流子浓度为 5.49 × 10¹⁶ cm⁻³, 迁移率为 5.69 cm² · V⁻¹ · s⁻¹, 其空穴载流子主要来源于 N_o 受主。当氮流量增加到 20 mL/min 时, 样品 c 仍然呈现 p 型导电, 但空穴载流子浓度较样品 b 有所下降, 表明样品 c 中受主浓度与施主浓度的差值在减小, 这与 XPS 测试的结果相一致。在 XPS 能谱中, 样品 c 的 N_o 与 (N₂)_o 的含量比值等于 1.5, 也是所有样品中的最小值。当氮流量增加到 32 mL/min 时, 样品

d 仍为 p 型导电,但电阻率升高到 $198.56 \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度降低到 $9.998 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

3.4 N 掺杂 ZnO 薄膜的厚度变化

利用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 测试了各薄膜的厚度,如图 4 所示。

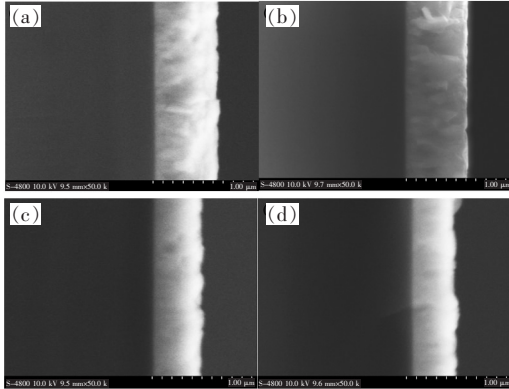


图 4 ZnO:N 薄膜样品 a (a)、b (b)、c (c)、d (d) 厚度的 SEM 图。

Fig. 4 SEM images of the thickness of ZnO:N sample a (a), b (b), c (c), d (d), respectively.

由图 4 可见,随着氮流量的增加,薄膜的厚度呈逐渐减小的趋势。这可能是随着氮流量的增加,生长室中的 N 原子与 N 离子的数目增加,有更多的 O 原子与 N 反应形成 NO_2 或 NO ,而生长室中的 O 原子是由 ZnO 靶材所提供,其数目有

限,随着形成的 NO_2 或 NO 被分子泵抽出生长室,与 Zn 反应的 O 原子数目会逐渐减少,未能与 O 成键的 Zn 原子数目越多,这些沉积到基片上的未反应的 Zn 原子会发生二次蒸发而离开基片。剩余的以间隙形式存在于薄膜中的 Zn 原子,也会在退火过程中逸出薄膜^[11]。因此,随着氮流量的增加,薄膜的厚度会有所减小,这与文献[12]的实验现象一致。

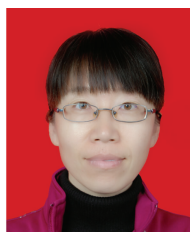
4 结 论

综上,利用磁控溅射装置,选用高纯氮气作为掺杂源,获得了 p 型 N 掺杂 ZnO 薄膜,研究了溅射气氛中氮气流量的变化对薄膜性能的影响。实验结果发现,随着氮流量从 0 增加到 32 mL/min ,薄膜仍然保持 ZnO 的六角纤锌矿结构,并没有其他杂相出现,同时薄膜的厚度在逐渐减小。薄膜中 N_0 受主与 $(\text{N}_2)_0$ 施主的含量随氮流量的增加而同时增加,在氮流量为 8 mL/min 时, N_0 受主与 $(\text{N}_2)_0$ 施主的浓度比值最大,N 的有效掺杂效率最高。Hall 测试结果表明,随着溅射气氛中氮流量的增加,薄膜的电阻率增加。在氮流量为 8 mL/min 时,p 型样品的电阻率最低,为 $20.54 \Omega \cdot \text{cm}$,迁移率为 $5.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,空穴载流子浓度为 $5.49 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] Fan X W. Research progress on growth and optical properties of wide band gap II-VI compound semiconductors and its low dimensional structure [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, 23(4):317-329 (in Chinese).
- [3] Shen D Z, Mei Z X, Liang H L, *et al.* ZnO-based material, heterojunction and photoelectric device [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(1):1-60 (in Chinese).
- [4] Wei Z P, Wu C X, Lu Y M, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy grown by p-MBE and optical properties of MgZnO/ZnO heterostructure [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, 27(5):831-833 (in Chinese).
- [5] 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.*, 2005, 4(1):42-46.
- [6] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(7):073202-1-3.
- [7] Barnes T M, Olsonandand K, Wolden C A. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(11):112112-1-3.
- [8] Reynolds J G, Reynolds C L, Mohanta A, *et al.* Shallow acceptor complexes in p-type ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(15):152114-1-3.

- [9] Liu L, Xu J L, Wang D D, *et al.* P-type conductivity in N-doped ZnO: The role of the $N_{Zn}-V_o$ complex [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108(21):215501-1-3.
- [10] Perkins C L, Lee S H, Li X N, *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.
- [11] Xing G Z, Yao B, Cong C X, *et al.* Effect of annealing on conductivity behavior of undoped zinc oxide prepared by RF magnetron sputtering [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 457(1-2):36-41.
- [12] Chong C X. Preparation, Structures and Properties of MgZnO Alloy Thin Films [D]. Changchun: Jilin University, 2007 (in Chinese).



高丽丽(1972-),女,吉林省吉林市人,博士,副教授,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事半导体光电材料的制备、性能表征和应用等方面的研究。
E-mail: gaolili000@sina.com

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被EI收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙瑗院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011年度影响因子为1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。