

p 型 ZnO 薄膜的制备及特性*

王 楠 孔春阳† 朱仁江 秦国平 戴特力 南 貌 阮海波

(重庆师范大学物理学与信息技术学院 重庆 400047)

(2006 年 10 月 30 日收到 2007 年 3 月 19 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射在 Si 片上制备 ZnO 薄膜,通过离子注入对样品进行 N 掺杂,在不同温度下进行退火并实现了 p 型转变.用扫描电子显微镜、X 射线衍射和 Hall 测量对薄膜进行了表征.结果表明薄膜具有良好的表面形貌和高度 c 轴择优取向.退火后 p 型 ZnO 薄膜的最高载流子浓度和最低电阻率分别为 $1.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $41.5 \Omega \cdot \text{cm}$.讨论并分析了退火温度和时间对 ZnO 薄膜 p 型转变的影响.

关键词:离子注入, p 型 ZnO 薄膜, 退火, 射频磁控溅射

PACC: 6855, 6860

1. 引 言

ZnO 是一种新型的自激活宽带隙半导体材料,其禁带宽度为 3.37 eV,具有很高的激子束缚能,室温下为 60 meV,激子增益可达到 320 cm^{-1} ,是一种理想的短波长发光器件材料^[1],在白光发光二极管(LEDs)和激光二极管(LDs)等领域有着很大的应用潜力.通过 Al, Ge, Ga, In 等元素掺杂容易得到性能优异的 n 型 ZnO 薄膜^[2-4].但 ZnO 薄膜 p 型掺杂却很困难,其原因主要有 ZnO 薄膜的 p 型掺杂往往导致晶格马德隆势升高使晶格不稳定^[5],本征缺陷所致的施主能级对受主能级有很大自补偿作用等^[6].近年来,人们对 ZnO 薄膜的制备、p 型掺杂及物性进行了大量研究,在理论和实验上都取得了很大进展^[7-11],制备出了性能较好的 p-ZnO 薄膜.目前的研究表明, N 是 p-ZnO 很有效的受主掺杂元素,但仍存在很多困难,如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,主要是氧空位 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^[12,13].此外, ZnO 受主能级一般很深,空穴在热激发下难于进入价带.所以 ZnO 的 p 型掺杂仍受到人们的普遍关注.

本文采用射频磁控溅射法在 Si 片制备出高质量 ZnO 薄膜,通过离子注入对样品进行 N 离子掺

杂,退火后实现了 ZnO 薄膜的 p 型转变.

2. 实 验

在直径为 100 mm 的单晶 Si(110)衬底上用射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜,薄膜厚度为 $1.8 \mu\text{m}$.实验前反应室预真空度为 10^{-4} Pa ,采用纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶,溅射环境为氩气,压强为 2.0 Pa.基片与靶材之间距离为 70 mm,溅射时间为 80 min.采用多功能离子注入机,对 ZnO 薄膜进行 N 离子注入,注入能量为 70 keV,剂量为 10^{16} cm^{-2} .对样品进行快速退火处理,温度控制在 500, 650, 800 和 950°C,时间分别为 1, 3, 7 和 15 min.用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌和表面粗糙程度,通过 SHIMADU XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 ZnO 薄膜的 c 轴取向性和样品的结晶情况,由 HL5500 型 Hall 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.

3. 结果分析

3.1. 结构特性

图 1 是样品在离子注入前后以及在不同温度退火后的 SEM 图.其中图 1(a)是未进行离子注入掺杂

* 重庆市自然科学基金(批准号:AC4034)和重庆市教委项目(批准号:KJ050812)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: kchy58@sohu.com

时 ZnO 薄膜 SEM 图 图 1 (b) 是离子注入掺杂后未退火的情况 图 1 (c) 是离子注入后在 650℃ 温度下进行 3 min 退火后的情况 图 1 (d) 是离子注入后在 800℃ 温度下进行 3 min 退火后的情况. 比较图 1 (a) 和 (b), 离子注入前薄膜表面平整均匀度较好, 离子

注入使薄膜表面产生损伤和缺陷, 表面粗糙度明显增加. 和图 1 (b) 相比, 图 1 (c) 和 (d) 表明退火可以明显地改变薄膜的表面形貌. 这是因为随着退火温度的升高, 离子注入带来的辐射损伤被解理, 薄膜进行再结晶, 薄膜表面又恢复相对平整.

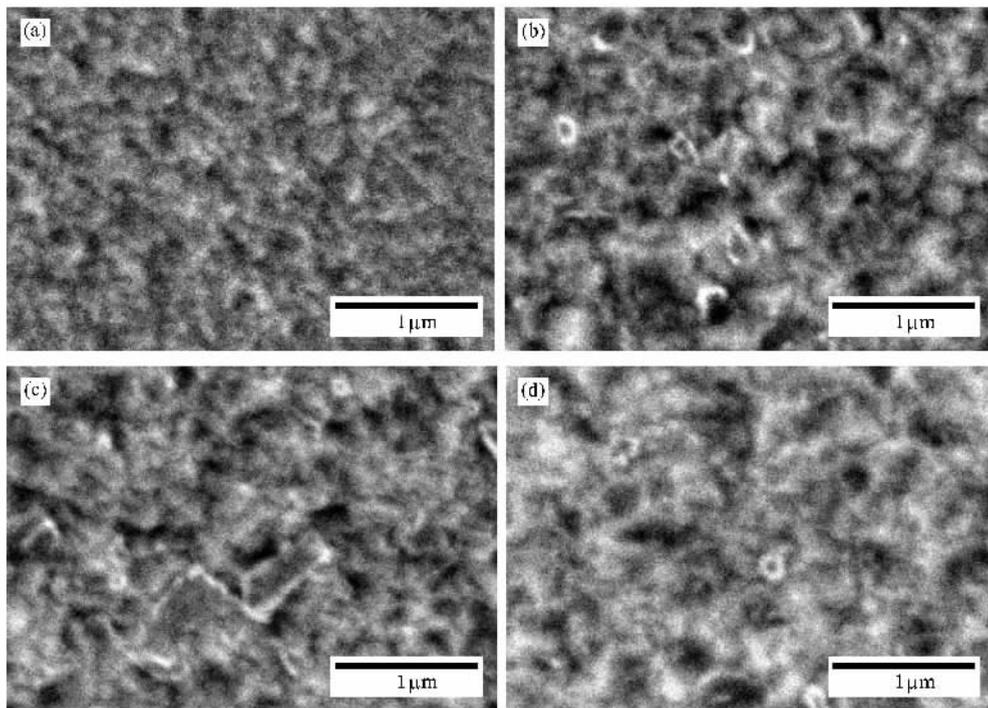


图 1 ZnO 薄膜的 SEM 图 (a) 未掺杂 (b) 掺杂未退火 (c) 掺杂后 650℃ 退火 3 min (d) 掺杂后 800℃ 退火 3 min

离子注入和退火对 X 射线衍射峰半高宽 β 有明显的影响. 离子注入前后 β 分别为 0.30° 和 0.35°, XRD 衍射峰的强度也略有减弱, 这主要是粒子注入会形成大量缺陷, 并导致晶格结构变化所致. 退火处理对 β 的影响如图 2 曲线 a 所示: 在 500—650℃ 退火时, β 随退火温度的上升而增大, 在 650℃ 时达到最大值 0.25°; 在 650—900℃ 退火时, β 随退火温度的上升而减小. 650℃ 以下温度退火时 β 的变化可能由掺杂离子的扩散影响所致. 650℃ 以上温度退火时 β 的变化可由谢乐 (Scherrer) 方程解释, 由 $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ 可知 (其中, D 为晶粒的直径, λ 为入射波长, θ 为布拉格角) 随着退火温度的升高, 样品晶粒逐渐增大, 因此 β 减小. 退火处理对 XRD 衍射峰强度的影响由图 2 曲线 b 所示: 当退火温度低于 800℃ 时, 随退火温度的升高, 衍射峰强度迅速增强, 在 800℃ 时达到最大值; 退火温度高于 800℃ 时, 随退火温度的升高, 衍射峰强度迅速减小, 退火温度为 950℃ 时的衍射峰强度大约只有 800℃ 时的 1/4. 这些结果表明退火处理可以提高 N 掺杂 ZnO 薄膜的结

晶度, 但退火温度过高会导致结晶度降低, 退火温度为 800℃ 时结晶度最好.

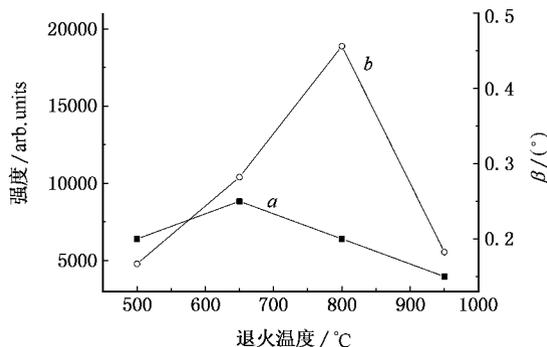


图 2 XRD 衍射峰强度和 β 随退火温度升高的变化 曲线 a 为 β 曲线, 曲线 b 为衍射峰的强度曲线

图 3 为样品在 800℃ 下不同退火时间的 XRD 图谱, 未退火时的衍射峰位于 34.75°. ZnO 粉末 (002) 面衍射峰位置一般为 34.4°, 该薄膜样品考虑到衬底应力和掺杂的影响, 可以认为该衍射峰为 ZnO 薄膜

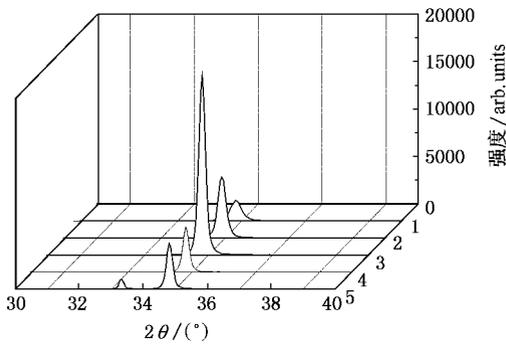


图3 800℃温度下不同时间退火后的 XRD 图谱 1 为未退火 2 为 1 min 3 为 3 min 4 为 7 min 5 为 15 min

的(002)面衍射峰,薄膜具有较好的 c 轴取向性.从图3中可以看出,当退火时间分别为 1, 3, 7 min 时,样品都仅显示了 ZnO 的(002)面衍射峰,该衍射峰随退火时间的加长稍向小角度方向移动,说明退火后样品仍具有较好的 c 轴取向性,且退火对 c 轴取向略有改善.在 3 min 退火时样品的衍射峰强度最大,说明 3 min 退火后样品的结晶度最好.在 15 min 退火时 33.3°处出现了一个强度较小的衍射峰,与片状 ZnO 薄膜的(100)面衍射峰接近^[14],该峰可能是由于 N 的深层扩散导致薄膜的结构发生了一定的变化所致.

3.2. p 型转变及特性

在对样品进行离子注入以及退火的过程中,样品的电学特性发生了较大的变化.样品在离子注入前电子浓度为 $-1.45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,电阻率为 $0.0289 \Omega \cdot \text{cm}$.离子注入后,样品的电子浓度降低到 $-4.64 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,电阻率增大到 $0.0377 \Omega \cdot \text{cm}$,但均呈 n 型,说明离子注入并不能直接实现样品的 p 型转变,其原因主要是由于通过离子注入掺入的 N 原子是以间隙缺陷存在于样品中,并不能改变样品中载流子种类,需进一步通过退火处理使样品中 N 原子活化.

表1为掺杂样品在 800℃温度下不同时间退火后的电学特性,从表中可以看出,随着退火时间的延长,1 min 退火时为 p 型,3 min 退火时为 n 型,退火时间继续增加时,样品变为 p 型.退火 15 min 时,样品实现了较好的 p 型转变,空穴浓度为 $6.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,电阻率为 $139 \Omega \cdot \text{cm}$,电阻率比退火前增大了四个量级.如果不考虑 3 min 退火,从 1, 7 和 15 min 退火情况来看,随着退火时间的增加,空穴浓度增加,电阻率降低.对这种情况,一般可解释为:由于退火使薄膜中的 N

原子被活化,并进入到晶体占据氧位形成受主能级,随着退火时间的增加,有更多的 N 原子进入晶体占据氧位,从而使空穴浓度增加和电阻率降低.

表1 800℃不同时间退火后样品的电学特性

退火时间 /min	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度 / cm^{-3}	极性
0	0.0377	-4.64×10^{18}	n
1	1104	1.59×10^{10}	p
3	3.25	-1.41×10^{17}	n
7	853	2.94×10^{14}	p
15	139	6.25×10^{14}	p

表2为掺杂样品在不同温度下退火 3 min 的电学特性.从表中可以看出,样品在 500 和 650℃退火时实现了 p 型转变,在 800 和 950℃退火时,样品为 n 型,这与磷掺杂的 ZnO 薄膜和 Mg 掺杂的 GaN 相似^[15].从表1和2可知,样品在 800℃及其以上温度下退火 3 min 为 n 型,这是令人费解的,对此我们给出如下可能的机理:在退火过程中, N 原子可能出现以下两种情形:进入氧空位形成受主,替换 Zn 位诱生两个 Zn 空位形成 $\text{N}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ 结构.在 500 和 650℃退火时,大量 N 原子在自身的间隙位做热振动,扩散结果主要表现为部分 N 原子通过扩散进入氧空位形成受主,薄膜为 p 型.样品在 800℃及其以上温度下退火时,一方面 N 原子通过扩散进入氧空位形成受主,另一方面由于 N 原子在薄膜中的扩散加强,部分 N 原子可能替换 Zn 位形成施主.当退火时间为 1 min 时, N 原子替换 Zn 位形成施主的数量不多,总体上薄膜表现为 p 型.当退火时间为 3 min 时, N 原子替换 Zn 位形成施主的数量增加,总体上薄膜表现为 n 型.但与此同时,由于部分 N 原子替换 Zn 位会诱生两个 Zn 空位,形成稳定的浅受主杂质 $\text{N}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$,因此,当退火时间较长,浅受主杂质 $\text{N}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ 足够多时,薄膜又表现为 p 型.

表2 不同温度下 3 min 退火后样品的电学特性

退火温度 / $^{\circ}\text{C}$	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度 / cm^{-3}	极性
500	786	1.04×10^{11}	p
650	707	1.96×10^{13}	p
800	3.25	-1.41×10^{17}	n
950	143	-5.85×10^{13}	n

表3为样品经过较长时间退火后的电学特性,从表中可以看出,较长时间退火的样品均实现了 p

型转变.

表 3 较长时间退火后样品的电学特性

退火温度 /°C	退火时间 /min	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度 / cm^{-3}	极性
650	7	511	1.16×10^{13}	p
800	7	853	2.94×10^{14}	p
800	15	139	6.25×10^{14}	p
850	7	114	1.04×10^{15}	p
900	7	49.1	1.82×10^{15}	p
950	7	41.5	1.68×10^{16}	p

一般而言,原子在薄膜内部的运动和温度密切相关,对于振动频率为 v_0 的填隙原子,其填隙原子要跃迁到邻近的格点位置成为激活离子,必须克服相应势垒 ϵ ,其越过势垒的统计概率为

$$v = v_0 e^{-\epsilon/kT}$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度. 在一定温度下退火时, N 原子跃迁到邻近格点成为激活离子的概率不变,载流子浓度随退火时间增加而增大,这已由表 1 清楚给出. 图 4 是载流子浓度和 $1/kT$ 关系的实验曲线. 当退火时间相同而温度不同时, N 原子跃迁到邻近格点成为激活离子的概率随温度的上升而增大,相应的载流子浓度也必将随之增大. 在 650 到 900°C 的范围内,载流子浓度随温度的上升而缓慢增加. 载流子浓度从 900 到 950°C 有很大上升,可以认为从 900°C 开始,有大量的 N 原子跃过了势垒. 因此,势垒高度应和 900°C 相对应的热运动能量 (kT) 相当,大小为 7.75×10^{-2} eV. 在 950°C 退火 7 min 时,样品的载流子浓度达到 $1.68 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,电阻率降到 $41.5 \Omega \cdot \text{cm}$. 显然,较高温度和较长时间的退火有

利于提高载流子浓度和降低电阻率,但较高温度和较长时间的退火对薄膜结构的影响较大. 因此,如何在较高温度下进行较长时间的退火,且保持薄膜结构变化不大的问题还需要进一步研究.

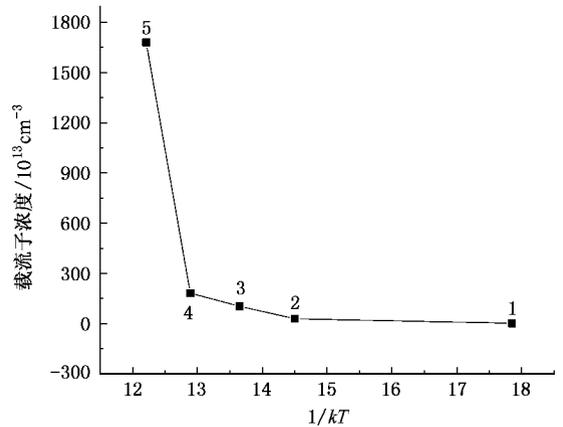


图 4 载流子浓度和 $1/kT$ 的实验关系 1 为 650°C, 2 为 800°C; 3 为 850°C, 4 为 900°C, 5 为 950°C

4. 结 论

采用射频磁控溅射法在 Si 片上制备出 c 轴取向很好的 ZnO 薄膜,并进行 N 离子注入和退火研究,成功实现了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂. 退火后 XRD 的强度明显增强,衍射峰向小角度方向略有偏移. 在 800°C 温度下 3 min 退火后样品的结晶度最好. N 离子注入后通过退火可实现 ZnO 薄膜的 p 型转变. 退火温度和退火时间对 ZnO 薄膜的 p 型转变以及载流子浓度和电阻率有重要影响,较高温度和较长时间的退火有利于提高载流子浓度和降低电阻率,但其最佳退火工艺还有待进一步研究.

- [1] Wang E C, Seaton P C 1999 *Phys. Lett.* **74** 2939
- [2] Ye J D, Gu S L, Zhu S M, Liu S M, Zheng Y D, Zhang R, Shi Y, Yu H Q, Ye Y D 2005 *J. Cryst. Growth* **283** 279
- [3] Fan D H, Ning Z Y, Jiang M F 2005 *Appl. Surf. Sci.* **245** 414
- [4] Naghavi N, Dupont L, Marcel C 2001 *Electrochimica Acta* **46** 2007
- [5] Tetsuya Y, Hiroshi K Y 2000 *J. Cryst. Growth* **214** 552
- [6] Kanai Y 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** 1426
- [7] Sun C W, Liu Z W, Qin F W, Zhang Q Y, Liu K, Wu S F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1390 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、秦福文、张庆瑜、刘 琨、吴世法 2006 物理学报 **55** 1390]
- [8] Joseph M, Tabata H, Kawai T 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 1205
- [9] Xuan K, Yan X H, Ding S L, Yang Y R, Xiao Y, Guo Z H 2006 *Chin. Phys.* **15** 460
- [10] Bian J, Li X 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 256
- [11] Lü J G, Ye Z Z, Zhu G F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P 2005 *J. Semiconductors* **26** 730 (in Chinese) [吕建国、叶志镇、诸葛飞、曾昱嘉、赵炳辉、朱丽萍 2005 半导体学报 **26** 730]
- [12] Zeng Y J, Ye Z Z, Yuan G D, Huang J Y, Zhao B H, Zhu L P 2004 *Materials Review* **18** 69 (in Chinese) [曾昱嘉、叶志镇、袁国栋、黄靖云、赵炳辉、朱丽萍 2004 材料导报 **18** 69]
- [13] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, Chang K J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085120
- [14] Liang J, Ma S F, Han P D, Sun C Y 2005 *Transactions of Materials and Heat Treatment* **26** 67 (in Chinese) [梁 建、马淑芳、韩培德、孙彩云 2005 材料热处理学报 **26** 67]
- [15] Kim K K, Kim H S, Hwang D K, Lim J H, Parka S J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 63

Preparation and characteristics research of p-type ZnO films^{*}

Wang Nan Kong Chun-Yang[†] Zhu Ren-Jiang Qin Guo-Ping Dai Te-Li Nan Mao Ruan Hai-Bo

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

(Received 30 October 2006 ; revised manuscript received 19 March 2007)

Abstract

The ZnO films were prepared on Si substrates by RF magnetron sputtering and doped with N by ion-implantation. The samples were then annealed at different temperatures , and showed p-type conduction. The properties were examined by scanning electron microscopy(SEM) , X-ray diffraction(XRD) , and Hall measurement. The results show that the ZnO films have good surface morphology and are highly *c*-axis oriented. Hall measurement showed that the resistivity and hole concentration were $41.5 \Omega \cdot \text{cm}$ and $1.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectively. This paper focuses on the discussion and analysis of the influence of the temperature and time of annealing on the p-type transition of the ZnO films.

Keywords : ion-implantation , p-type ZnO films , annealing , radio frequency magnetron sputtering

PACC : 6855 , 6860

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing , China(Grant No. AC4034) and Education Commission of Chongqing , China(Grant No. KJ050812).

[†] Corresponding author. E-mail : kchy58@sohu.com