

Ag 掺杂 p 型 ZnO 薄膜及其光电性能研究*

王经纬 边继明† 孙景昌 梁红伟 赵润泽 杜国同

(大连理工大学物理与光电工程学院, 三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2007 年 12 月 14 日收到 2008 年 2 月 27 日收到修改稿)

采用超声喷雾热分解法在石英衬底上以醋酸锌水溶液为前驱体, 以硝酸银水溶液为 Ag 掺杂源生长了 Ag 掺杂 ZnO (ZnO:Ag) 薄膜. 研究了衬底温度对所得 ZnO:Ag 薄膜的晶体结构、电学和光学性质的影响规律. 所得 ZnO:Ag 薄膜结构良好, 在室温光致发光谱中检测到很强的近带边紫外发光峰, 透射光谱中观测到非常陡峭的紫外吸收截止边和较高的可见光区透过率, 表明薄膜具有较高的晶体质量与较好的光学特性. 霍尔效应测试表明, 在 500 °C 下获得了 p 型导电的 ZnO:Ag 薄膜, 载流子浓度为 $5.30 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $6.61 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

关键词: ZnO:Ag 薄膜, p 型掺杂, 超声喷雾热分解, 霍尔效应

PACC: 7280E, 7360F, 7360J

1. 引言

氧化锌是一种 II-VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能高达 60 meV, 具有优异的光学和电学特性, 具备了发射蓝光或近紫外光的优越条件, 有望开发出紫外、蓝光、绿光、红光等多种发光器件. 这些器件将被广泛用于光通信网络、光电显示、光电储存、光电转化和光电探测等领域. 为开发实用的 ZnO 基发光器件, 首先必须生长出发光器件的核心结构——ZnO 基 p-n 结. 然而, 氧化锌为本征 n 型半导体, 存在诸多本征施主缺陷(如氧空位 V_{O} 和间隙 Zn 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或较深的受主能级^[1], 使得 ZnO 薄膜的 p 型掺杂非常困难, 导致无法制得氧化锌 p-n 结结构, 极大地限制了 ZnO 基光电器件的开发应用. 制备高质量的 p 型 ZnO 薄膜已成为限制 ZnO 基光电器件实用化的瓶颈问题. ZnO 的 p 型掺杂是一项重要的基础研究工作, 目前理论分析结果较多, 缺乏造成 p 型掺杂困难机理的实验结果和研究. 为实现 ZnO 薄膜的 p 型导电, 必须对其进行受主掺杂. 比较常用的掺杂剂是采用 N 元素, 因为 N 原子与 O 原子

半径相近, 容易取代 O 位而形成浅受主, 但是由于 N 在 ZnO 中的固溶度很低, 并且 N 受主掺杂的离化率较低, 目前国际上只有极少数的 N 掺杂 p 型 ZnO 及其同质 p-n 结注入发光的报道, 发光性能尚不理想, 在有效 N 源物质的选择问题上还存在许多争议^[2-5]. 最近, 尽管也有许多报道采用其他的 V 族元素(如 P, As, Sb 等)掺杂获得 p 型 ZnO 材料并且生产出发光二极管(LED), 但是发光多以深能级发光为主且电注入发光效率较低, 特别是对应的受主掺杂机理还无法形成共识^[6,7]. I A 族元素(如 Li, Na 等)取代 Zn 位形成受主杂质是另外一种实现 p 型掺杂 ZnO 的选择, 因为理论计算它们在取代 Zn 后形成的都是很浅的受主能级, 但是费米能级的下降会更加有利于 Li, Na 等间隙施主能级的形成. 对于 K 等掺杂源, 氧空位施主能级又将阻碍其掺杂的样品向 p 型转化, 因此 I A 族元素的掺杂也许只能得到高阻 ZnO, 而不能得到 p 型 ZnO^[1]. 最近 Yan 等^[8]通过第一性原理电子结构计算得出, 在富氧生长条件下 I B 族元素取代 Zn 位形成受主杂质的缺陷形成能非常低, 而进入间隙的缺陷形成能却非常高, 因而 I B 族元素在 ZnO 薄膜中更容易取代 Zn 位而不是形成间隙原子. 而且这种条件会有效抑制对空穴载流子形成补偿的诸多本征施主缺陷(如氧空位 V_{O}

* 国家自然科学基金(批准号 50532080, 60576054), 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20070141017)和辽宁省自然科学基金(批准号 20072178)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: jmbian@dlut.edu.cn

和间隙 Zn) 的形成. 理论计算和分析还表明 Ag 在 ZnO 中具有相对较浅的受主能级(0.4 eV), 与其他 I B 族元素(Cu, Au) 相比是一种更加理想的受主掺杂元素^[8]. 但是目前有关通过 Ag 掺杂获得 p 型 ZnO 的实验报道比较少. Kang 等^[9]采用脉冲激光沉积(PLD)法通过 Ag 掺杂在很窄的温度范围(200—250 °C)内获得了 p 型 ZnO 薄膜. 而且 PLD 方法设备昂贵, 材料生长工艺非常苛刻. 在前期的研究中, 我们在常压条件下采用超声喷雾热分解技术进行了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂, 通过氮掺杂及氮-铟(铝)共掺杂获得了 p 型 ZnO 基薄膜, 并在此基础上制备了 ZnO 基 p-n 结发光器件^[10-13]. 虽然也存在发光多以深能级发光为主且电注入发光效率较低的问题, 但仍然可以看出超声喷雾热分解法在 p 型掺杂 ZnO 薄膜的制备方面具有独特的优势. 首先, 由于是在溶液中进行掺杂, 易于达到分子水平的混合, 利于保证薄膜掺杂的均匀性. 其次, 喷雾热分解法可以在常压气氛下生长 ZnO 薄膜, 可以尽可能地降低氧空位等本征施主缺陷, 达到抑制自补偿作用的效果, 有利于 p 型掺杂的实现.

最近澳大利亚的 BluGlass 公司在石英衬底上研制出 GaN 基 LED, 与蓝宝石衬底相比大大降低了 LED 的制作成本, 证实了石英衬底在光电器件研究中的巨大潜力. 基于文献[8]的理论计算结果和澳大利亚 BluGlass 公司的新近研究成果以及我们的前期研究经验, 在本文研究中, 采用超声喷雾热分解法在石英衬底上生长了 ZnO:Ag 薄膜. 霍尔效应测试表明, 在适当的生长温度下成功获得了 p 型导电的 ZnO:Ag 薄膜.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

采用超声喷雾热解法生长 ZnO:Ag 薄膜, 前驱体溶液为 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (分析纯, 0.5 mol/L) 的水溶液, Ag 的掺杂源为 $AgNO_3$ (分析纯, 0.1 mol/L) 水溶液. 为了避免衬底材料对薄膜电学性能测试带来的影响以及为将来制作成本更低的光电器件, 本研究选用应用潜力很大的石英绝缘衬底. 衬底先后经丙酮、乙醇和去离子水超声清洗后放入玻璃成膜室. 按 Zn 与 Ag 的摩尔比为 1:0.05 配制好的前驱体溶液经超声雾化器雾化后, 由载气(高纯 O_2) 输送送入

薄膜生长室, 在加热的衬底表面发生热解反应生成 ZnO:Ag 薄膜. 衬底温度控制在 400—600 °C 之间, 喷嘴与衬底间距离控制在 4—6 cm.

2.2. 样品测试分析

为了表征 ZnO:Ag 薄膜的晶体结构、电学和光学性质, 采用 D/MAX-2550V 型 X 射线衍射(XRD)仪(Cu 靶, $K\alpha$ 线, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA)对样品的晶体结构进行了表征. 为了表征 ZnO:Ag 薄膜的电学性能, 采用范德堡法, 在 HL5500PC 型霍尔测试系统(磁感应强度为 0.5 T)上测试了薄膜的霍尔系数、电阻率、载流子浓度和迁移率. 为了消除光电导特性对 ZnO 薄膜电学参数的影响, 电性能测量都是在黑暗中进行的. 采用 Lambda-9 型分光光度计测试了样品在 300—900 nm 波长范围内的透射光谱. 采用 He-Cd 激光器(325 nm, 30 mW)作为激发光源, 在室温下测试了样品的光致发光(PL)谱.

3. 结果及讨论

ZnO:Ag 薄膜的 XRD 分析结果如图 1 所示. 从图 1 可见, 采用超声喷雾热解法在石英衬底上所生长的 ZnO:Ag 均为多晶薄膜, 没有检测到其他化合物晶相, 如 Ag_2O 等. 衬底温度较低时, ZnO:Ag 薄膜并未出现 002 晶向的择优取向生长特性. 在 500 °C 时出现了 c 轴择优取向生长, 温度继续升高薄膜的取向性消失, 表明衬底温度 500 °C 时所生长的 ZnO:Ag 薄膜具有较高的晶体质量, 这与我们前期对未掺杂 ZnO 薄膜的研究结果^[14]一致. c 轴择优取向生长消失的可能原因是因为温度过高导致衬底表面沉积原子迁移过大, 最终导致成膜质量变差.

为了表征 ZnO:Ag 薄膜的电学性能, 我们进行了霍尔效应测试, 结果如表 1 所列. 从表 1 可以看出, 在较低和较高的沉积温度下, 样品呈 n 型导电, 当温度在 500—550 °C 的范围内成功获得了 p 型导电的 ZnO:Ag 薄膜. 仅在一个较小的温度范围内出现 p 型的原因可能是因为温度较低时(低于 450 °C)成膜过程中的 Ag 原子获得的能量较低, 并不能大量代替 Zn 位进入到 ZnO 晶格中, 因此形成了高阻的 n 型 ZnO 薄膜. 当温度升高, Ag 原子获得的能量将会提高, Ag 取代 Zn 位的机会增大, 替位原子数量大大增加. 当温度接近 500 °C 时, Ag 代替 Zn 位的原子激发所形成的受主影响已经超过 ZnO 的本

征缺陷的影响而占主要地位,因此样品变为 p 型导电.此时样品具有较好的迁移率,但因为载流子浓度太低导致电阻率较大.当温度达到 550 °C 时,进入 ZnO 晶格的原子数大大增加,载流子浓度有了大幅度提高,但是由于生长过程中的各种原子本身的能量较大,导致 ZnO :Ag 薄膜本身的晶体质量大大降低,晶格振动散射显著增强,进而导致该温度下生长的 ZnO :Ag 薄膜空穴迁移率降低.载流子浓度和空穴迁移率综合作用的结果导致电阻率无明显变化.当温度进一步升高到 600 °C 时,晶体质量随之恶化,

本征施主缺陷浓度大大增加,导致样品变成 n 型导电.目前制备的 ZnO :Ag 薄膜电学性能还难以满足高效率发光器件的应用要求,我们认为主要是因为当 ZnO :Ag 的晶体质量达到最佳即本征缺陷最少时,Ag 在 ZnO 薄膜取代 Zn 位形成的替位原子数量不够所致.有关 Ag 杂质在 ZnO 薄膜中的化学状态及其对薄膜电学性能的详尽影响机制还有待于进一步研究.目前正通过探索合适的热处理工艺以进一步提高 p 型 ZnO :Ag 薄膜的电学性能,具体研究结果将另行报道.

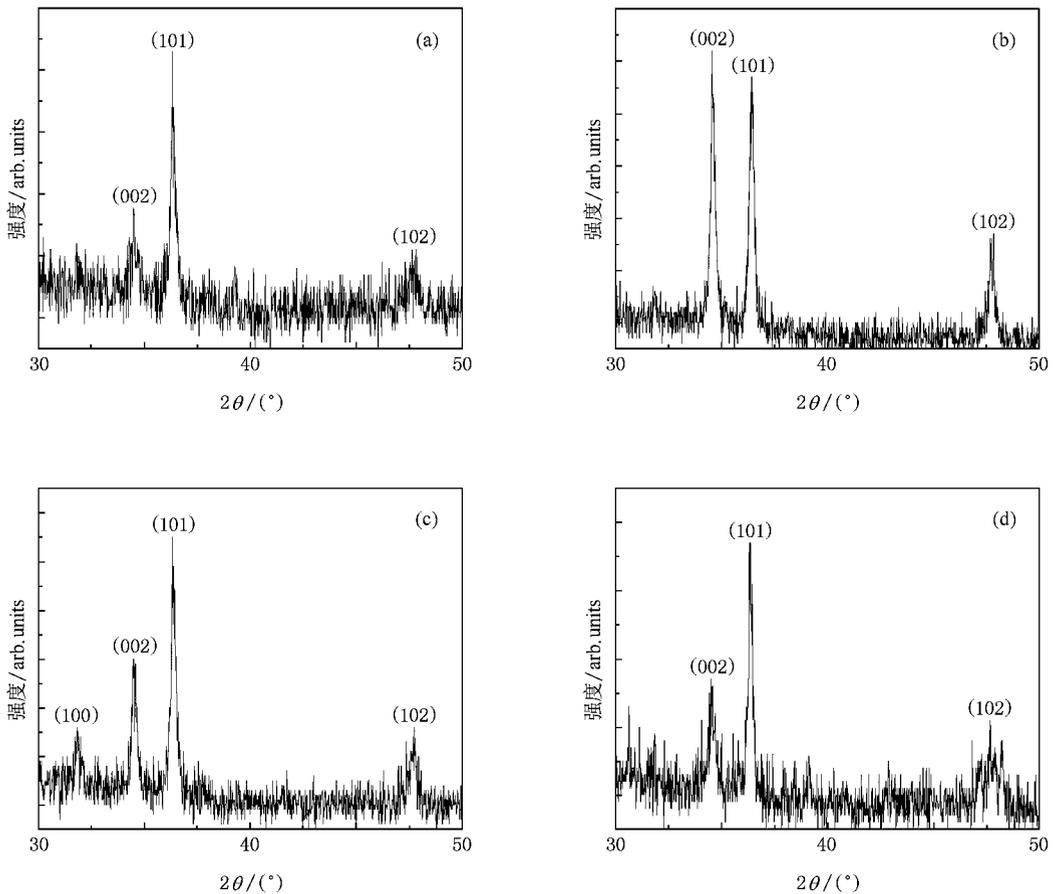


图 1 不同衬底温度下 ZnO :Ag 薄膜 XRD 谱 (a) 450 °C (b) 500 °C (c) 550 °C (d) 600 °C

表 1 不同衬底温度下 ZnO :Ag 薄膜的电学性能

沉积温度/ °C	导电类型	电阻率/ Ωcm	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	霍尔系数/ $\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度/ cm^{-3}
450	n	284.7	1.03	-584	2.138×10^{16}
500	p	178.1	6.61	+2360	5.295×10^{15}
550	p	129.5	0.24	+62.2	2.006×10^{17}
600	n	5.366	1.34	-14.3	8.702×10^{17}

ZnO :Ag 薄膜的透过光谱和吸收光谱如图 2 所示.从图 2 可以看出,我们用超声喷雾热解法制备的

ZnO 基薄膜的各个样品在可见光范围内都具有较高的透射率,在 375nm 附近都具有陡峭的光学吸收边,

这是 ZnO 薄膜本征吸收的结果. 从图 2 还可以看出, 在可见光范围内透射率随着衬底温度的升高而升高, 在 500 °C 时具有极大值, 而后随着温度升高而降低. 这表明衬底温度在 500 °C 的生长条件下, 石英衬底上生长的 ZnO:Ag 薄膜具有最佳的可见光透射率.

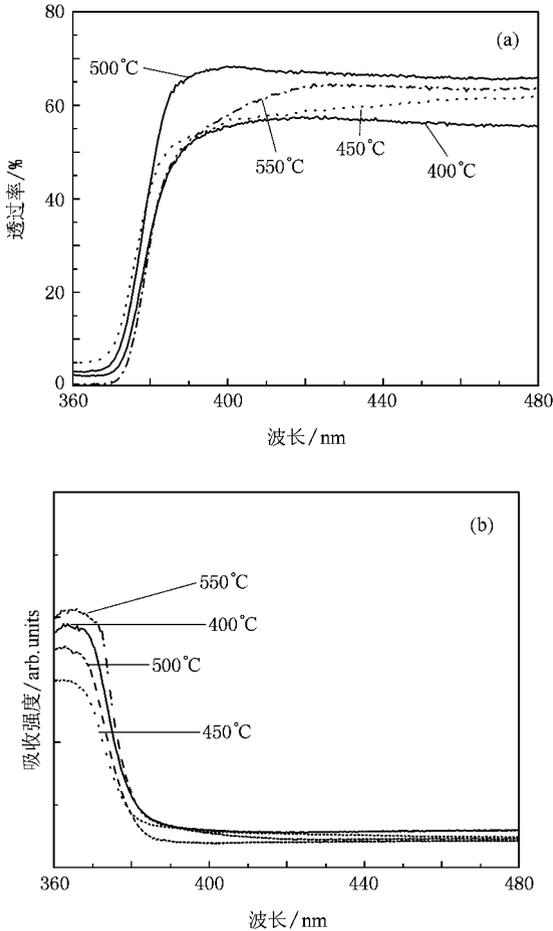


图 2 不同衬底温度下生长的 ZnO:Ag 薄膜光谱测试结果 (a) 透过光谱 (b) 吸收光谱

为了更加全面了解薄膜的光学特性, 我们进行了 PL 谱的测试. ZnO:Ag 薄膜在不同温度下(450, 500, 550 °C)的室温 PL 谱如图 3 所示, 可以看出近带

边发光强度与深层能级发光强度的比值呈规律变化, 其比值分别为 2.98, 6.18, 4.18. 通常 ZnO 的室温 PL 谱由位于 375 nm 附近的近带边发光峰和位于 450—500 nm 的深能级绿色发光峰组成, 其中近带边发光峰主要是由于带边的激子复合发光, 而深能级发光普遍认为是氧空位及间隙 Zn 等缺陷复合发光. 由此可以知道, 在 500 °C 时薄膜的深能级发光相对最弱, 晶体质量相对最好, 并且具有较高的光学质量. 这与 XRD 和透过光谱的分析结果非常符合.

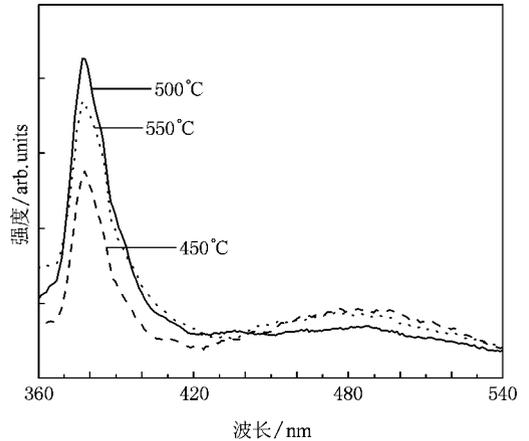


图 3 不同温度下 ZnO:Ag 薄膜的室温 PL 谱

4. 结 论

采用超声喷雾热解法在石英衬底上制备了 ZnO:Ag 薄膜, 所得到的薄膜具有较好的晶体结构, 薄膜质量在衬底温度为 400—600 °C 范围内变化, 在 500 °C 时晶体质量达到最佳. 通过霍尔效应测试, 我们在衬底温度为 500 °C 的条件下成功得到了 p 型导电的 ZnO:Ag 薄膜, 电学性能如下: 载流子浓度为 $5.30 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $6.61 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 在透射谱和激发光谱测试中, ZnO:Ag 薄膜同样在衬底温度为 500 °C 的条件下具有最佳的光学质量.

[1] Look D C, Claffin B, Alivov Ya I, Park S J 2004 *Phys. Stat. Sol.* **10** 2203
 [2] Iwata K, Fons P, Yamada A, Matsubara K, Niki S 2000 *J. Cryst. Growth* **209** 526
 [3] Sandip G, Nakamura A, Ichikawa Y, Yamamoto K, Ishihara J, Aoki T, Temmyo J 2007 *J. Cryst. Growth* **298** 486

[4] Xu W Z, Ye Z Z, Zhou T, Zhao B H, Zhu L P, Huang J Y 2005 *Chin. J. Semicond.* **26** 38 (in Chinese) [徐伟中、叶志镇、周婷、赵炳辉、朱丽萍、黄靖云 2005 半导体学报 **26** 38]
 [5] Wang N, Kong C Y, Zhu R J, Qin G P, Dai T L, Nan M, Ruan H B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5974 (in Chinese) [王楠、孔春阳、朱仁江、秦国平、戴特力、南貌、阮海波 2007 物理学报 **56** 5974]

- [6] Vaithianathan V ,Lee B T ,Chang C H ,Asokan K ,Kim S S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112103
- [7] Limpijumnong S ,Smith M F ,Zhang S B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 222113
- [8] Yan Y ,Al-Jassim M M ,Wei S H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181912
- [9] Kang H S ,Ahn B D ,Kim G H ,Lim S H ,Chang H W ,Lee S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 202108
- [10] Bian J M ,Li X M ,Gao X D ,Yu W D ,Chen L D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 541
- [11] Bian J M ,Li X M ,Zhang C Y ,Yu W D ,Gao X D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4070
- [12] Bian J M ,Liu W F ,Hu L Z ,Liang H W 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 173 (in Chinese)[边继明、刘维峰、胡礼中、梁红伟 2007 无机材料学报 **22** 173]
- [13] Bian J M ,Liu W F ,Liang H W ,Hu L Z ,Sun J C ,Luo Y M ,Du G T 2006 *Chem. Phys. Lett.* **430** 183
- [14] Bian J M ,Li X M ,Gao X D ,Yu W D 2004 *J. Inorg. Mater.* **19** 641 (in Chinese)[边继明、李效民、高相东、于伟东 2004 无机材料学报 **19** 641]

Ag doped p-type ZnO films and its optical and electrical properties ^{*}

Wang Jing-Wei Bian Ji-Ming[†] Sun Jing-Chang Liang Hong-Wei Zhao Jian-Ze Du Guo-Tong

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser ,Ion and Electron Beams ,

School of Physics and Optoelectronic Technology ,Dalian University of Technology ,Dalian 116024 ,China)

(Received 14 December 2007 ; revised manuscript received 27 February 2008)

Abstract

Ag doped ZnO films (ZnO :Ag) were deposited on quartz glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis technology. $Zr(CH_3COO)_2$ and $Ag(NO_3)_3$ aqueous solution were used as the sources of Zn and Ag , respectively. The effect of substrate temperature on structural , electrical and optical properties of ZnO :Ag films were studied using X-ray diffraction , Hall effect measurement , photoluminescence spectra , and transmittance spectra measurement. All the measurements were performed at room temperature. It is found that the electrical and optical properties of the obtained ZnO :Ag thin films change dramatically due to Ag doping. The Ag doped p-type ZnO films with hole carrier concentration of $5.295 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and Hall mobility of $6.61 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature have been successfully obtained at optimal conditions. In photoluminescence measurements , a strong ultraviolet emission centered at 379 nm and a relatively weak green emission band were observed , and in transmittance measurements , a high transmittance of $\sim 70\%$ in the visible region and a sharp absorption edge at 375 nm were observed for all samples.

Keywords : ZnO :Ag films , p-type doping , ultrasonic spray pyrolysis , Hall effect

PACC : 7280E , 7360F , 7360J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50532080 , 60576054) , the Doctoral Program Foundation of Institute of Higher Education of China (Grant No. 20070141017) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province , China (Grant No. 20072178) .

[†] Corresponding author. E-mail : jmbian@dlut.edu.cn