

溶胶-凝胶法制备 Li-N 双掺 p 型 ZnO 薄膜的结构、光学和电学性能*

王德义^{1)†} 高书霞²⁾ 李刚¹⁾ 赵鸣¹⁾

1) (烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005)

2) (烟台大学光电信息技术学院, 烟台 264005)

(2009 年 6 月 12 日收到; 2009 年 9 月 22 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在 n 型 Si(100) 衬底上沉积 Li-N 双掺杂 ZnO 薄膜, 经 X 射线衍射和扫描电镜图片分析, 所制备薄膜具有多晶纤锌矿结构和高的 c 轴择优取向. 室温下霍尔效应测试结果显示 Li-N 双掺杂 ZnO 薄膜具有 p 型导电特性. 在 Li 掺杂量为 15.0 at%, Li/N(摩尔比)为 1:1, 700°C 退火等优化条件下得到的最佳电学性能结果是: 电阻率为 $0.34 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $16.43 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 载流子浓度为 $2.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 另外, 室温下光致发光谱显示, 所制备样品具有较强的近紫外和紫光发射, 而可见光区范围内与缺陷相关的深能级发射则较微弱. 本文还就掺杂浓度和退火温度对薄膜的结构、光学性能以及电学性能的影响进行了讨论.

关键词: Li-N 双掺, p 型 ZnO 薄膜, 溶胶-凝胶, 性能

PACC: 7360L, 7855E, 6110F

1. 引言

氧化锌(ZnO)是一种六角纤锌矿结构的宽禁带直接带隙 II-VI 族化合物半导体材料, 室温下禁带宽度约为 3.37 eV ^[1,2]. ZnO 作为一种新型功能材料, 具有优异的光学、电学、机械性能和化学稳定性、热稳定性以及无毒害等特性. 由于 ZnO 具有 60 meV 激子束缚能(室温的热离化能为 26 meV)以及很强的紫外受激辐射特性, 因此, 不同条件下制备的氧化锌薄膜具有多种用途, 比如紫外光发射器、变频器、气体探测器、短波长表面声波器件、透明电极以及激光和电致发光材料等等^[3-5]. ZnO 已经成为继 GaN 之后宽禁带半导体领域的又一研究热点.

制备 ZnO 薄膜的方法比较多, 主要包括脉冲激光沉积(PLD)^[6,7], 直流磁控溅射^[8,9], 射频磁控溅射^[10,11], 金属有机化学气相沉积^[12,13], 分子束外延^[14,15], 电化学沉积^[16], 喷雾热解^[17]和溶胶-凝胶^[18-20]等方法. 其中溶胶-凝胶法因具有设备成本低、可实现大面积涂敷、能达到分子(或离子)水平的均匀掺杂以及容易实现规模化工业生产等优点

而受到研究者的关注.

获得高性能半导体器件的关键是要得到高质量的晶体材料. 但是, 通常 ZnO 存在各种缺陷, 它们严重影响了半导体材料的电学和光学性能. 无掺杂 ZnO 晶体是一种半绝缘材料, 但表现为偏 n 型导电特性, 通常认为是由于晶体中氧空位和间隙锌等本征点缺陷的存在而导致的. 像其他宽禁带半导体材料一样, ZnO 也存在所谓的掺杂不对称性, 即较容易得到 n 型掺杂 ZnO 薄膜, 但 p 型掺杂 ZnO 薄膜的制备却比较困难. 导致这种掺杂困难的主要原因是由于存在本征缺陷的自补偿效应.

近几年, 关注 ZnO 同质 p-n 结研究的学者越来越多, 研究过程中遇到的一个共同难题就是如何解决 p 型 ZnO 薄膜电学性能稳定的问题. 为了解决 p 型 ZnO 薄膜电学性能的稳定性的问题, 主要围绕两个方面开展工作, 一是采用先进的薄膜沉积技术尽可能提高薄膜的结晶质量; 二是探寻更合适的掺杂元素或共掺杂元素的种类以及掺杂方法. 目前在这两个方面已经取得了一些令人可喜的成果.

本课题组近几年重点围绕溶胶-凝胶法中掺杂元素的选择和薄膜制备工艺条件的优化两个方面开展工作, 本文重点介绍了采用溶胶-凝胶法进行

* 国家自然科学基金(批准号:50602037)资助的课题.

† E-mail: wangdy107@163.com

Li-N 双掺杂过程中掺杂元素浓度以及薄膜制备工艺条件对改善薄膜的结晶质量、提高薄膜的光学和电学性能所产生的影响。

2. 实 验

实验中使用二水醋酸锌(分析纯)作锌源,乙二醇甲醚(分析纯)作溶剂,单乙醇胺(分析纯)作稳定剂,以硝酸锂和硝酸铵作锂氮双掺的掺杂源。将一定量的二水醋酸锌和对应量的硝酸锂、硝酸铵在室温下溶于乙二醇甲醚和单乙醇胺的混合溶液,二水醋酸锌在溶液中的浓度为 0.8 mol/L,醋酸锌与单乙醇胺的摩尔比保持 1:1。该混合液置于水浴中控温 70—75℃,磁力搅拌 2 h,得到澄清透明、均匀的溶胶,将制得的溶胶静置陈化 48 h,用于薄膜的涂敷。

选用天津半导体研究所生产的 n 型硅片(100)作衬底,该衬底切割后,分别经丙酮、1% 的 HF 溶液、自制的 2[#] 及 3[#] 试液、二次蒸馏水在超声波清洗器中清洗一定时间,取出烘干备用。

首先制备过渡层,过渡层的制作过程是将经过陈化的无掺杂剂溶胶滴到洗净烘干的 n 型硅衬底表面,控制旋涂设备以 3000 r/min 的转速旋转 30 s,直到衬底表面的颜色不再变化,得到颜色均匀的薄膜涂层。将试样转移至管式炉中 360℃ 恒温 10 min,该步骤的目的是除去薄膜中的水分和有机成分。上述的旋涂及干燥过程重复 2 次达到要求的过渡层薄膜厚度。然后,将所得到的试样置于管式炉中,在 800℃ 恒温退火 90 min,炉内自然冷却至室温,即可得到无掺杂的 ZnO 过渡层样品。然后用经陈化的含 Li-N 双掺杂剂的溶胶在带有 ZnO 过渡层的衬底上继续重复上述的旋涂和干燥过程 8—10 次,达到要求的薄膜厚度为止。同样将所得到的试样置于管式炉中,于一定温度下退火至所需要的时间,然后在炉内自然冷却至室温。试验中采用 X 射线衍射仪测试分析样品的结晶特性,使用扫描电镜观察样品的表面和断面形貌,使用椭偏仪测定薄膜的厚度,通过光致发光谱分析样品的光学性能,利用霍尔效应测试仪测定样品的电学性能。

3. 结果与讨论

3.1. 双掺杂薄膜的结构

3.1.1. 掺杂剂浓度对薄膜结构的影响

图 1 给出了不同掺杂浓度样品的 XRD 谱图,从

图中可以看出,四个不同掺杂浓度样品衍射峰的中心位置均对应于标准 ZnO 粉末(002)衍射峰的中心位置,且低浓度掺杂样品(002)衍射峰优势显著,几乎看不到其他衍射峰的存在,只有在较高掺杂浓度下(如 17.5at%)才有其他衍射峰出现,但(002)衍射峰仍然优势显著。由此说明所得掺杂样品的基本结构应该是高度 c 轴择优取向的六角形纤锌矿结构。

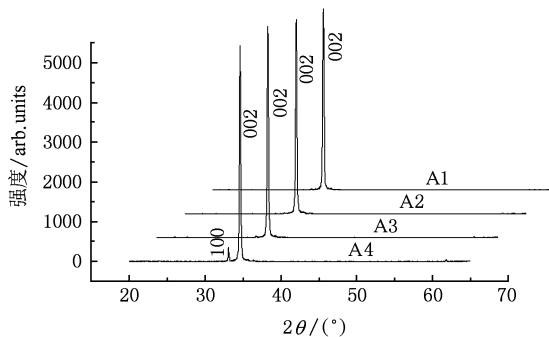


图 1 不同掺杂浓度薄膜的 XRD 谱图 (A1: 10.0at%; A2: 12.5at%; A3: 15.0at%; A4: 17.5at%)

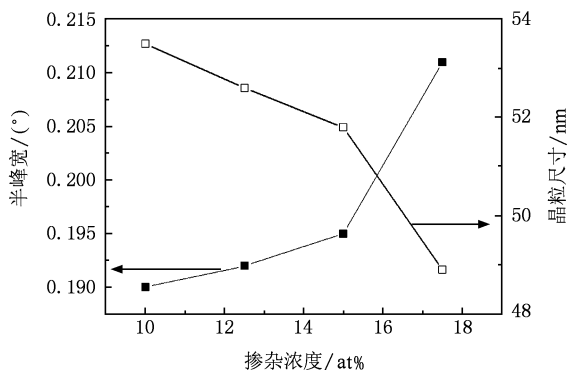


图 2 样品的半峰宽和晶粒尺寸与掺杂浓度的关系

图 2 给出了样品(002)峰半峰宽和平均晶粒尺寸与掺杂浓度之间的关系。从图中可以看出,样品的半峰宽随着掺杂浓度的增加略有增加,但当掺杂浓度高于 15.0at% 之后,(002)峰的半峰宽显著增加。样品平均晶粒尺寸随着掺杂浓度的增加而略有减小,但当掺杂浓度高于 15.0at% 之后,样品平均晶粒尺寸的减小速度明显加快。由图 1 和图 2 综合分析表明随着掺杂剂浓度的增加样品的结晶质量逐步变差,尤其是掺杂剂浓度超过 15.0at% 时,样品的结晶质量产生明显退化。

图 3 给出了不同掺杂浓度样品表面形貌的扫描电镜图片,由该组图片可以看出,在较低的掺杂浓

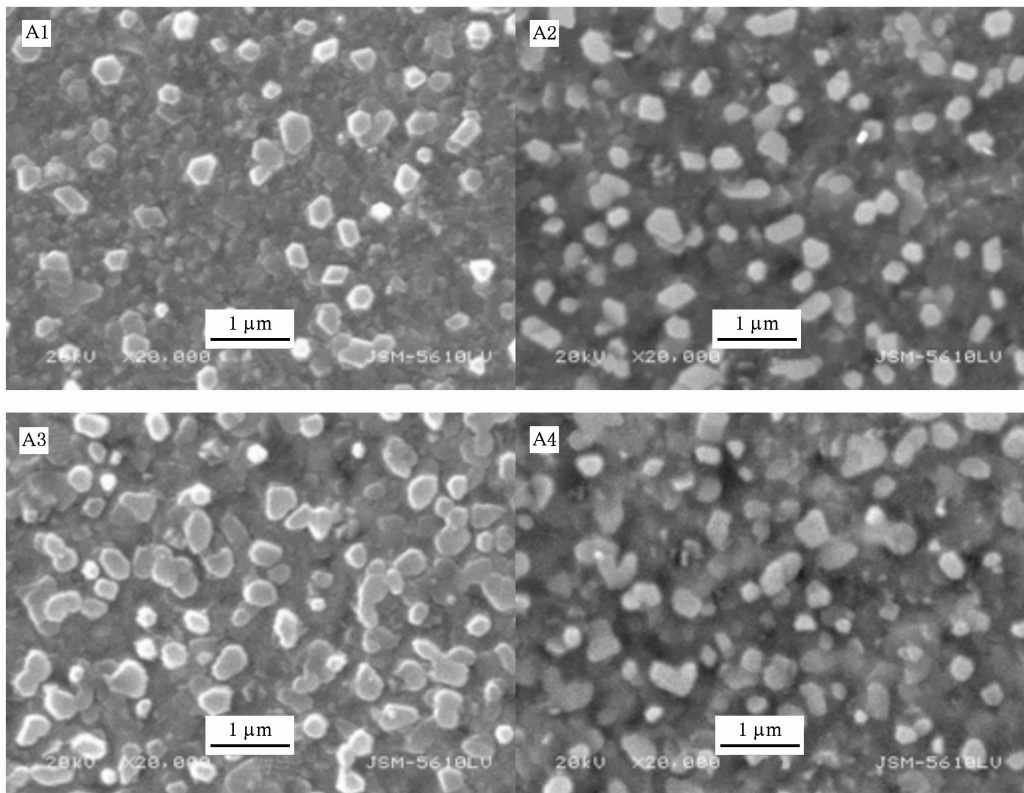


图3 不同掺杂浓度样品表面形貌的扫描电镜图片 (A1:10.0at%; A2:12.5at%; A3:15.0at%; A4:17.5at%)
(a)–(d)分别对应样品 A1–A4

度下 (A1–A3:10.0at%–15.0at%) 样品表面可以明显看到大量六角形柱状结构的存在,晶粒尺寸也比较大,说明在较低掺杂浓度下,薄膜生长过程中掺杂剂的加入对 ZnO 晶体结构未产生显著影响.而随着掺杂剂浓度的进一步提高 (A4:17.5at%),样品表面已几乎看不到规则的六角形结构晶体的存在,而且晶粒尺寸明显变小,这一现象与 X 射线衍射所得到的结果是一致的.

不同掺杂浓度样品薄膜的厚度用椭偏仪测得,分别为 A1:298 nm; A2:297 nm; A3:297 nm 和 A4:295 nm.

由薄膜晶体结构随掺杂剂浓度的变化情况,可以初步断定:在较低的掺杂浓度下 (A1–A3:10.0at%–15.0at%),掺杂剂的引入对 ZnO 薄膜的晶体结构没有产生明显的影响,即掺杂元素 Li 和 N 主要以分别取代 Zn 和 O 位的状态存在于 ZnO 薄膜的晶格结构之中,所以才不致损害 ZnO 薄膜的六角形柱状晶体结构.但是,随着掺杂剂浓度的增加,过多的掺杂元素 Li 和 N 无法均匀地分布到薄膜内部各个相应的晶体格点上,甚至有可能聚集到晶界

上,在局部区域出现化学计量比严重失衡的情况,影响 ZnO 晶体薄膜的正常生长,即出现 ZnO 薄膜的六角形柱状晶体结构的退化现象(或晶粒外形发生变化或晶粒大小变小).

3.1.2. 退火温度对薄膜结构的影响

图4给出了当 Li 掺杂浓度为 15.0at% 时,在不同退火温度下样品的 XRD 谱图,由图可以看出,不同退火温度下所制备样品的主衍射峰均与标准 ZnO 粉末的(002)衍射峰相对应,即各样品均为高 *c* 轴择优取向的六角形纤锌矿结构.在 800°C 以下的中

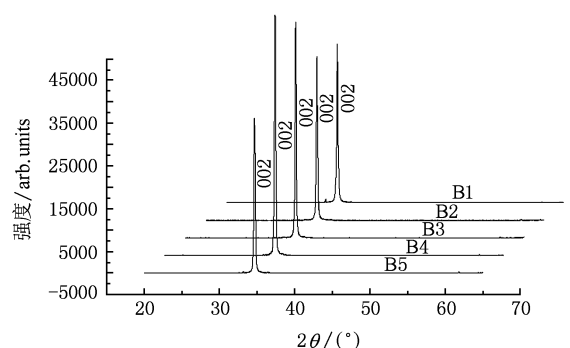


图4 掺 Li15.0at% 不同退火温度样品的 XRD 谱图

低温区域,随着退火温度的升高,样品(002)衍射峰的强度明显增加,即在中低温区域退火温度的升高更有利于 c 轴择优取向六角纤锌矿结构ZnO薄膜的晶粒生长.

图5给出了上述样品不同退火温度下(002)衍射峰半峰宽和平均晶粒尺寸与退火温度之间的关系.从图中可以看出,当退火温度低于 800°C 时,样品的半峰宽随着退火温度的增加而减小,样品的晶粒尺寸则随着退火温度的增加而增加.当退火温度高于 800°C 时,上述变化趋势正相反.这进一步证明了在中低温区域(800°C 以下)退火温度的升高更有利于ZnO薄膜的晶粒生长.图6给出了Li掺杂浓度为15.0at%时不同退火温度下所制备样品的表面和

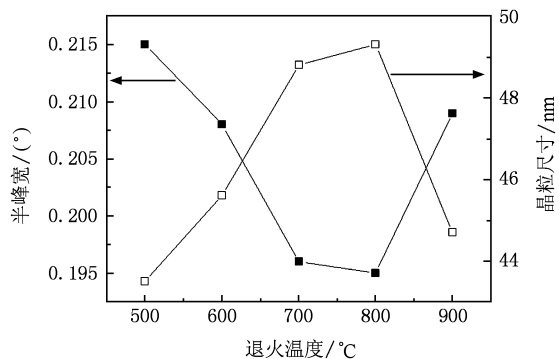
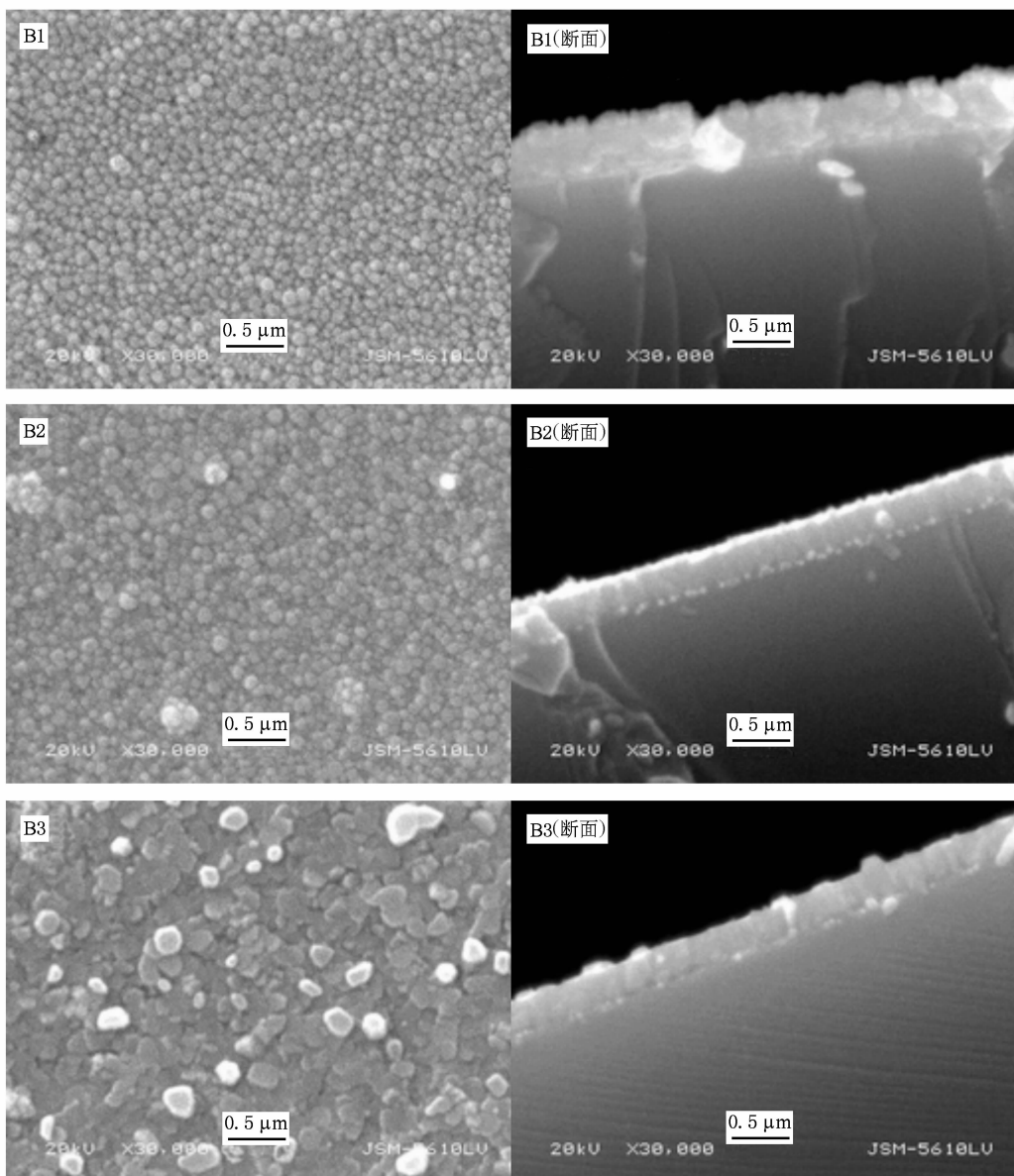


图5 掺Li15.0at%样品的半峰宽和晶粒尺寸随退火温度的变化

断面形貌的扫描电镜图片(图中B6为放大5万倍



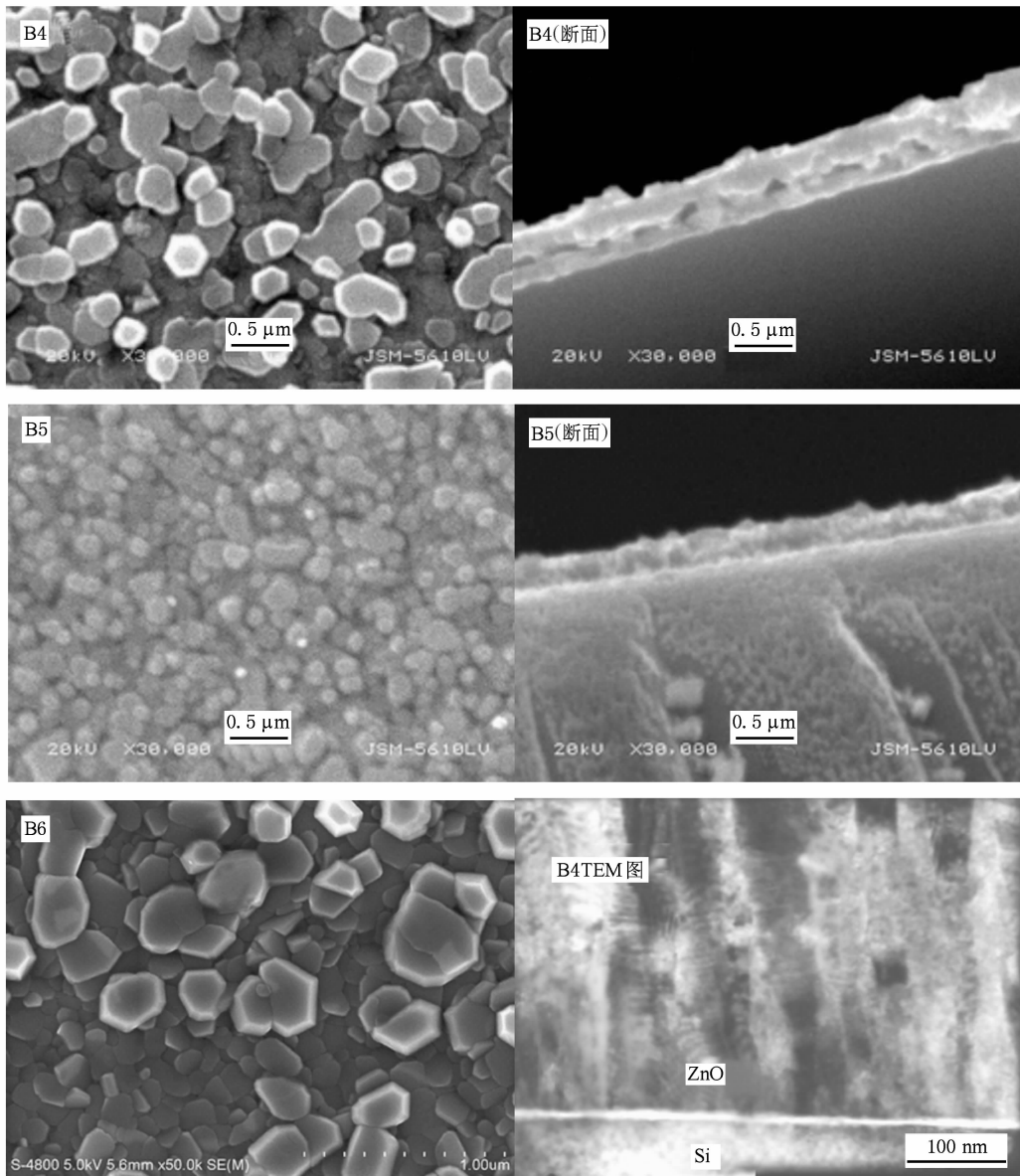


图6 掺 Li15.0at% 不同退火温度样品表面和断面形貌的扫描电镜图片 (B1:500℃, B2:600℃, B3:700℃, B4:800℃, B5:900℃)

的 B4 样品的场发射扫描电镜图片, B4TEM 图(为 B4 样品的透射电镜图片), 分析该组图片可以得出与 X 射线衍射相同的结论, 即随着退火温度的增加晶粒尺寸明显增加, 晶粒的外观形状也明显转变成了六角形柱状结构。但是, 若退火温度进一步增加到 900℃, 则不仅薄膜的厚度会减小, 而且结晶质量明显恶化。样品薄膜厚度由椭偏仪测得, 分别为 B1: 347 nm; B2: 338 nm; B3: 342 nm; B4: 339 nm; B5: 212 nm。综合以上结果可以看出, 在 800℃ 退火可以得到结晶质量比较理想、高 *c* 轴择优取向、六角纤锌矿结构的 ZnO 晶体薄膜。

3.2. 双掺杂薄膜的光学特性

图 7 给出了 700℃ 退火不同掺杂浓度样品的光致发光谱。图中 361—362 nm 处的发光峰为带隙直接跃迁所产生; 376—379 nm 处发光峰我们认为是锌位锂 (Li_{Zn}) 受主束缚激子受激跃迁至导带所产生的发光峰, 因为该波长所对应的能量值为 3.286 eV, 与 ZnO 带隙 3.37 eV 之差为 0.084 eV, 即说明该能级应当位于价带之上 0.084 eV 处, 这与理论计算所得到 Li_{Zn} 的 0.09 eV 的能级基本符合。因此该发光峰的出现, 进一步印证了掺杂剂中的 Li 元素部分取

代了晶格中的 Zn 位而形成有效受主锌位锂 (Li_{Zn})。图中 390—440 nm (3.18—2.83 eV) 处出现一较宽较强的发光峰,在单掺杂 Li 的样品中未发现此峰(别处发表),该发光峰的波长与氧位氮 (N_{O}) 受主束缚激子 (0.2—0.4 eV) 受激跃迁至导带所产生的发光峰的波长范围恰好吻合 (2.97—3.17 eV)。由此也可以说明掺杂剂中的 N 元素部分取代了晶格中的 O 位而形成有效受主氧位氮 (N_{O})。根据以上分析可以初步断定在利用溶胶-凝胶法制备掺杂 ZnO 薄膜的过程中实现了 Li-N 双掺的目的。另外,从图中还可以看出,当掺杂剂浓度为 15.0at% 时,上述的锌位锂 (Li_{Zn}) 和氧位氮 (N_{O}) 受主束缚激子产生的发光峰强度最强,说明在该掺杂浓度下, Li_{Zn} 和 N_{O} 的有效浓度达到了比较高的水平。

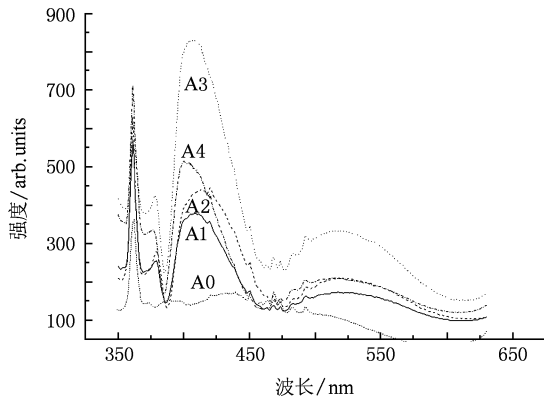


图 7 700℃退火不同掺杂浓度样品的光致发光谱 (PL) (A1: 10.0at%; A2: 12.5at%; A3: 15.0at%; A4: 17.5at%)

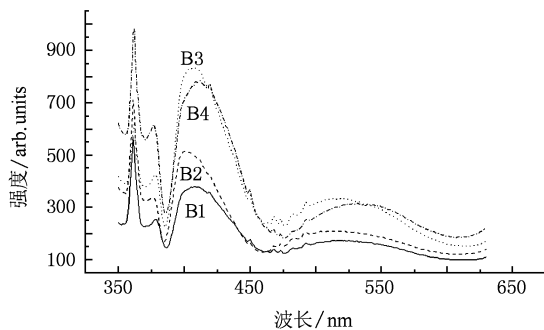


图 8 掺 Li 15.0at% 不同退火温度下样品的光致发光谱 (PL) (B1: 500℃, B2: 600℃, B3: 700℃, B4: 800℃)

图 8 给出了 Li 掺杂浓度为 15.0at% 时不同退火温度下样品的光致发光谱,可以看到,随着退火温度的升高,样品的紫外发射强度明显增加,说明样品的结晶质量随着退火温度的升高而得到明显

的改善。376—379 nm 处与锌位锂 (Li_{Zn}) 受主束缚激子相关的发光峰强度也随着退火温度的升高而明显增加,说明退火温度的升高有利于 Li 取代 Zn 位形成 Li_{Zn} 受主。390—440 nm 处与氧位氮 (N_{O}) 受主束缚激子相关的发光峰强度随着退火温度的升高先增强后减弱,说明在中低温范围内温度升高有利于 N 取代 O 位形成 N_{O} 受主,但是,温度达到 800℃ 以后,则不利于 N 原子在晶格中的稳定存在,反而会降低薄膜中氧位氮 (N_{O}) 受主的浓度。

3.3. 双掺杂薄膜的电学特性

样品电学性能测试结果分别列于表 1 和表 2 中,由表 1 可以看出,当掺杂剂的浓度为 15.0at% 时,得到了稳定且性能良好的 p 型薄膜,在相对较低的掺杂浓度下(如 10.0at%) 由于所形成的受主不足以补偿薄膜中的本征 n 型缺陷,因而表现出不稳定的载流子类型,而当掺杂剂的浓度较高时(如 17.5at%) 由于部分掺杂剂在晶界上产生聚集,从而使薄膜的电阻率升高,测得的载流子浓度就会降低。

表 1 不同掺杂浓度样品的电学性能

掺杂浓度 /at%	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	霍尔迁移率 /($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	载流子浓度 / cm^{-3}	载流子类型
10.0	3.26	1.02	1.88×10^{17}	n-p
12.5	8.86	4.09	1.72×10^{17}	p
15.0	0.34	16.43	2.79×10^{19}	p
17.5	9.60	3.48	6.11×10^{16}	p

由表 2 可以看出,随着退火温度的升高,薄膜的载流子类型由 n 型转变为 p 型,700℃ 退火条件下得到了电阻率最低的 p 型导电薄膜,而当退火温度达到 800℃ 时,薄膜的电阻率有所升高,载流子浓度也有所下降,此点与光学性能分析中提到的高温下不利于 N 原子在晶体中的稳定存在是一致的,即在高温下薄膜中的氧位氮 (N_{O}) 受主的浓度会降低,从而影响薄膜的电学性能。

表 2 不同退火温度样品的电学性能

退火温度 /℃	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	霍尔迁移率 /($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	载流子浓度 / cm^{-3}	载流子类型
500	0.74	22.81	3.68×10^{19}	n
600	7.34	5.39	4.43×10^{17}	p
700	0.34	16.43	2.79×10^{19}	p
800	1.02	15.42	3.96×10^{18}	p

4. 结 论

本文利用溶胶-凝胶 Li-N 双掺杂法得到了性能稳定的 p 型导电薄膜, 在掺杂剂的浓度为 15.0at%、

退火温度为 700℃、退火时间为 240 min、退火气氛为空气时得到的稳定 p 型导电薄膜的最佳性能参数如下: 电阻率 $0.34 \Omega \cdot \text{cm}$; 霍尔迁移率 $16.43 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$; 载流子浓度 $2.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

-
- [1] Guo X L, Choi J H, Tabata H, Kawai T 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L177
- [2] Sahay P P, Nath R K 2008 *Sensors and Actuators B* **134** 654
- [3] Li S T, Yang Y, Zhang L, Cheng P F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2543 (in Chinese) [李盛涛、杨雁、张乐、成鹏飞 2009 物理学报 **58** 2543]
- [4] Chung J H, Lee J Y, Kim H S, Jang N W, Kim J H 2008 *Thin Solid Films* **516** 5597
- [5] Peng X D, Zhu T, Wang F W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3274 (in Chinese) [彭先德、朱涛、王芳卫 2009 物理学报 **58** 3274]
- [6] Yang Y F, Long H, Yang G, Zheng Q G, Li Y H, Lu P X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2785 (in Chinese) [杨义发、龙华、杨光、郑启光、李玉华、陆培祥 2009 物理学报 **58** 2785]
- [7] Van L H, Hong M H, Ding J 2008 *J. Alloys Compd.* **449** 207
- [8] Saw K G, Ibrahim K, Lim Y T, Chai M K 2007 *Thin Solid Films*. **515** 2879
- [9] Singh P, Chawla A K, Kaur D, Chandra R 2007 *Materials Letters* **61** 2050
- [10] Houg B, Hsi C S, Hou B Y, Fu S L 2008 *J. Alloys Compd.* **456** 64
- [11] Devy F C, Barreau N, Kessler J 2008 *Thin Solid Films* **516** 7094
- [12] Wang Y Z, Chu B L, He Q Y 2008 *Vacuum* **82** 1229
- [13] Chen Z Q, Liu M H, Liu Y P, Chen W, Luo Z Q, Hu X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4260 (in Chinese) [陈兆权、刘明海、刘玉萍、陈伟、罗志清、胡希伟 2009 物理学报 **58** 4260]
- [14] Chui X Z, Zhang T C, Mei Z X, Liu Z L, Liu Y P, Guo Y, Su X Y, Xue Q K, Du X L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 309 (in Chinese) [崔秀芝、张天冲、梅增霞、刘章龙、刘尧平、郭阳、苏希玉、薛其坤、杜小龙 2009 物理学报 **58** 309]
- [15] Jiang Z W, Wang W X, Gao H C, Li H, He T, Yang C L, Chen H, Zhou J M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 471 (in Chinese) [蒋中伟、王文新、高汉超、李辉、何涛、杨成良、陈弘、周均铭 2009 物理学报 **58** 471]
- [16] Xu F, Lu Y, Xie Y, Liu Y F 2009 *Vacuum* **83** 360
- [17] Chakraborty A, Mondal T, Bera S K, Sen S K, Ghosh R, Paul G K 2008 *Materials Chemistry and Physics* **112** 162
- [18] Xue S W, Zu X T, Zhou W L, Deng H X, Xiang X, Zhang L, Deng H 2008 *J. Alloys Compd.* **448** 21
- [19] Tsay C Y, Cheng H C, Tung Y T, Tuan W H, Lin C K 2008 *Thin Solid Films*. **517** 1032
- [20] Hwangbo S, Lee Y J, Hwang K S 2008 *Ceramics International* **34** 1237

The structure, optical and electrical properties of Li-N dual-acceptor doped p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method*

Wang De-Yi^{1)†} Gao Shu-Xia²⁾ Li Gang¹⁾ Zhao Ming¹⁾

1) (*Department of Environment and Material Engineering, University of Yantai, Yantai 264005, China*)

2) (*Department of Opt-electric Information Technology, University of Yantai, Yantai 264005, China*)

(Received 12 June 2009; revised manuscript received 22 September 2009)

Abstract

Li-N dual-doped ZnO thin films were deposited on n-type Si (100) substrates with Sol-gel method. Then the deposited films were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the films have polycrystalline wurtzite-structure and high *c*-axis preferred orientation. The analysis of the results of the deposited thin films tested in the Hall measurement at room temperature shows that these thin films have p-type electrical conductivity. The optimized results obtained at 15.0at% Li-N dual-doped concentration are $0.34 \Omega \cdot \text{cm}$ for the electrical resistivity, $16.43 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ for the Hall mobility and $2.79 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for the hole concentration, respectively. The photoluminescence (PL) spectra show that the thin films have strong emission of near-ultraviolet (UV) and violet light. However, the defect-related deep level emission is weak in visible regions. The effects of Li-N dual-doping concentration and annealing temperature on the structural, optical and electrical properties are also discussed in this paper.

Keywords: Li-N dual-doped, p-ZnO thin film, sol-gel, property

PACC: 7360L, 7855E, 6110F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50602037).

† E-mail: wangdy107@163.com