

N 离子注入富氧 ZnO 薄膜的 p 型导电及拉曼特性研究*

杨天勇¹⁾ 孔春阳^{1)†} 阮海波²⁾ 秦国平¹⁾²⁾ 李万俊¹⁾²⁾ 梁薇薇¹⁾
孟祥丹¹⁾ 赵永红¹⁾ 方亮²⁾ 崔玉亭¹⁾

1) (重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 400047)

2) (重庆大学物理学院, 重庆 400030)

(2012 年 7 月 27 日收到; 2012 年 9 月 7 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法在富氧环境下制备 ZnO 薄膜, 继而结合 N 离子注入及热退火实现薄膜的 N 掺杂及 p 型转变, 借助霍尔测试和拉曼光谱研究了 N 离子注入富氧 ZnO 薄膜的 p 型导电及拉曼特性. 结果表明, 在 600 °C 温度下退火 120 min 可获得性能较优的 p-ZnO: N 薄膜, 其空穴浓度约为 $2.527 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. N 离子注入 ZnO 引入了三个附加拉曼振动模, 分别位于 274.2, 506.7 和 640.4 cm^{-1} . 结合电学及拉曼光谱的分析发现, 退火过程中施主缺陷与 N 受主之间的相互作用对 p-ZnO 的形成产生重要影响.

关键词: 富氧 ZnO, 离子注入, p 型导电, 拉曼光谱

PACS: 77.55.hf, 73.61.-r, 87.64.kp

DOI: 10.7498/aps.62.037703

1 引言

ZnO 属直接宽带隙化合物半导体, 呈六角纤锌矿结构, 室温下禁带宽度约为 3.37 eV, 激子结合能高达 60 meV, 能在室温 (26 meV) 及更高温度下实现激子发光, 可被广泛地用于蓝/紫发光器件 (LEDs)、激光器件 (LDs)、探测器等光电子领域^[1]. 然而, 高性能的、稳定的 p-ZnO 作为制备 p-n 结的基础一直难以获得, 制约了 ZnO 的有效应用. 在众多 ZnO 受主掺杂元素 (包括 I 族元素 Li, Na, K, Ag 和 V 族元素 N, P, As 等) 中, N 的离子半径及电子结构均与 O 相近且受主 (N_O) 能级较浅, 是 p-ZnO 较理想的掺杂元素^[2]. 近年来实验上不乏 p-ZnO: N 的报道, 但受 N 在 ZnO 中的固溶度较低以及诸如 Zn 填隙 (Zn_i), O 空位 (V_O), N_2 取代 O [$(\text{N}_2)_\text{O}$] 施主缺陷补偿效应较严重等因素的影响, p 型导电稳定性不十分理想^[3,4]. 通过 N 离子注入 ZnO 的方式进行

受主掺杂, 在一定程度上能够提高 N 的固溶度, 有利于 p-ZnO 的实现, 但是离子注入过程中引入大量的晶格缺陷产生较严重的施主补偿效应, 进而削弱 p 型导电性能^[5,6]. 为减少施主缺陷的补偿作用, 人们从薄膜的生长环境 (富氧、富锌、富氮等) 做了相应的研究. Lu 等^[7] 采用射频磁控溅射法以 Ar 和 NO 作为溅射气体研究富锌和富氧条件下薄膜的电学及发光特性时得出, 在富氧条件生长 ZnO 可抑制本征施主缺陷 ($\text{Zn}_\text{i}/\text{V}_\text{O}$) 的生成. Li 等^[8] 通过变温光电子能谱 (XPS) 研究 N 在 ZnO 中的化学态及热稳定性时发现, 相对于富氮环境而言, 浅受主 (N_O) 在富氧环境下更为稳定, 不易形成施主缺陷 ($\text{N}_2)_\text{O}$. 与此同时, 一些小组在薄膜制备过程中通过氧压的调控获得了本征的 p-ZnO^[9,10]. 鉴于此, 本文采用射频磁控溅射法在富氧条件下制备 ZnO 薄膜, 继而结合 N 离子注入及热退火获得了 p-ZnO 薄膜, 利用拉曼光谱、霍尔测试等方法对 p 型转变机理做了相应探究.

* 重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC.2011BA4031) 和国家自然科学基金 (批准号: 1075314) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kchy@163.com

2 实验

采用射频磁控溅射法在边长为 6 mm 的正方形石英玻璃衬底上制备 ZnO 薄膜, 以 ZnO 陶瓷靶 (99.99%) 作为溅射靶材, 真空室的本底真空为 1.0×10^{-3} Pa, 溅射气体为 Ar 和 O₂ 混合气体, 其中氧气比例约为 7% (Ar 流量定位 70.1 sccm, O₂ 流量为 7.0 sccm), 工作压强为 2.0 Pa, 溅射的功率和时间分别为 120 W, 30 min. 采用多功能离子注入机对薄膜进行 N 离子注入, 注入能量为 70 keV, 剂量为 5.0×10^{16} cm⁻². 最后在氮气氛围下进行热处理, 温度为 600 °C, 时间范围为 5—120 min. 通过飞利浦 MRD 型 X 衍射 (XRD) 仪分析薄膜的结晶情况, 其 X 射线发射源为 Cu K ($\lambda = 0.154178$ nm); 由 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪在室温下获得样品的电学性质, 测试时采用铟-镓合金做电极以确保各样品均有较好的欧姆接触; 采用 Horiba HR800 光谱仪及激发光源波长为 514.5 nm 的 Ar⁺ 激光器进行室温拉曼光谱测试.

3 结果与分析

3.1 富氧 ZnO 的结构及电学性质

图 1 给出了纯 Ar 和富 O 条件下生长的 ZnO 薄膜 (分别记为纯氩 ZnO、富氧 ZnO) 的 XRD 图谱. 从图谱中可以看到, 两种 ZnO 薄膜都有明显的 ZnO (002) 特征衍射峰, 表明它们都呈现 c 轴择优取向. 相对于纯 Ar 下生长的 ZnO 薄膜而言, 富氧 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰强度明显降低, 且峰位向小角度方向有较大程度的偏移 ($\delta_{2\theta} = 0.29^\circ$), 这表明该薄膜中存在较大应力, 进而导致其结晶程度较差. 对于非掺杂 ZnO 而言, 本征缺陷的种类及其数量决定着薄膜的电学性质. 霍尔测试发现, 纯 Ar 条件下生长的 ZnO 薄膜为 n 型导电, 其电子浓度为 6.662×10^{18} cm⁻³, 迁移率为 8.119 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 电阻率为 0.1154 Ω·cm, 而富 O 条件下生长的 ZnO 呈现高阻的电学特性, 其载流子浓度低至 4.402×10^{12} cm⁻³, 电阻率高达 4.073×10^4 Ω·cm. 纯 Ar 环境下生长 ZnO 薄膜的自由电子源于此条件下生成的较多施主缺陷 (Zn_i/V_O)^[11], 而这些施主缺陷在富氧环境中得到有效抑制^[7], 使得富氧 ZnO 中施主缺陷浓度极低. 为弛豫富氧 ZnO 中较大应力, 降低体系的总能量, 薄膜中势必生成了大量的受主缺陷 [Zn 空

位 (V_{Zn})/O_i]. 由于 O_i 的受主能级比 V_{Zn} 深得多, 更能起到既抑制 n 型导电又不提供自由空穴的作用^[10,12], 使得薄膜呈现高阻的电学行为, 所以我们认为本征缺陷 O_i 在富氧 ZnO 薄膜中占主体地位.

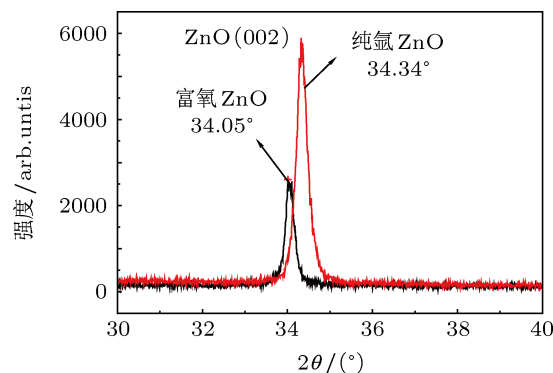


图 1 纯 Ar 和富 O 条件下生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

3.2 N 离子注入富氧 ZnO 薄膜电学特性

图 2 给出了 N 离子注入富氧 ZnO 薄膜在 600 °C 不同时间退火后的电学特性. 从中可看出退火时间在 5—60 min 区间, 薄膜均为 n 型导电, 且随着时间的加长, 电子浓度降低, 电阻率增加. 当退火时间达到 90 min 时, 薄膜呈现弱 p 型导电, 空穴浓度为 1.762×10^{16} cm⁻³, 迁移率为 1.389 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 电阻率是 255.0 Ω·cm. 时间升到 120 min 时, 薄膜实现了较好的 p 型转变, 其空穴浓度为 2.527×10^{17} cm⁻³, 电阻率是 91.64 Ω·cm. 这样的电学转变过程可能与薄膜中 N 的状态以及晶格缺陷的变化密不可分. 因为拉曼光谱测试具有检测灵敏度高、对样品无破坏等优点, 能够给出薄膜的结构、缺陷及相变等信息^[13], 有助于分析 N 的状态及晶格缺陷的变化, 进而找到电学性能变化的机制, 所以我们选用纯 Ar 和富 O 条件下生长的 ZnO 薄膜、退火前的 ZnO:N 薄膜 (离子注入 ZnO:N)、600 °C 退火 5 min 的 n 型样品 (n-ZnO:N) 以及 600 °C 退火 120 min 的 p 型样品 (p-ZnO:N) 进一步做了拉曼光谱分析.

3.3 拉曼特性与电学分析

在常温常压下, 理想的 ZnO 为纤锌矿结构, 属于 $C_{6v-4}(P6_3mc)$ 空间群, 在布里渊区中心 Γ 点的光学声子模为 $2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$, 其中 $2B_1$ 是拉曼戒模, E_2 和 B_1 又分为高频模 (high) 和低频模 (low), A_1 和 E_1 为极性模, 分别由横向 (TO) 和纵向 (LO) 光学模组成^[13]. 根据拉曼散射选择定则, 在背散射

几何配置下的非极化拉曼光谱中只能观察到纤锌矿结构 ZnO 的 $A_1(\text{LO})$ 和 E_2 模 [14].

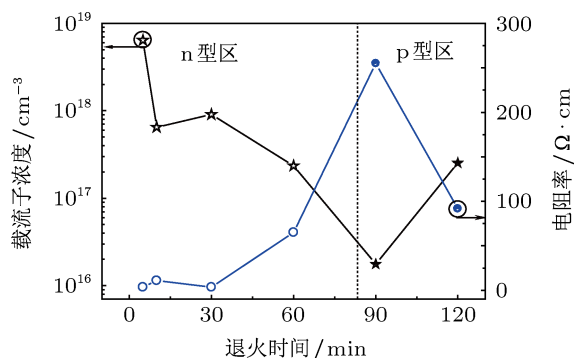


图2 600 °C 不同时间退火后样品的电学特性

图3给出了所选样品的室温拉曼光谱. 所有样品均有 ZnO 的特征峰 $E_2(\text{high})$ 声子模 (频率在 $435.7\text{--}437.2\text{ cm}^{-1}$), 表明样品均为纤锌矿结构, 此峰的强度反映了薄膜结晶质量, 频率的偏移往往与薄膜中的应力有关 [15]. 富氧环境下生长 ZnO 薄膜的 $E_2(\text{high})$ 强度比纯 Ar 下生长的薄膜低得多, 频率也由 437.2 cm^{-1} 偏移至 435.7 cm^{-1} , 表明此薄膜的结晶质量较低, 且存在较大应力, 结合前面 XRD 及电学性质的分析, 我们认为应力与薄膜中存在较多的 O_i 有关. 在 N 离子注入时离子轰击引起严重的晶格损伤, 且大量的 N 位于间隙位, 导致薄膜的结晶质量非常差, 所以薄膜的 $E_2(\text{high})$ 峰强度非常弱. 对于 600 °C 退火后的 p 型 (120 min) 和 n 型 (5 min) ZnO:N 薄膜, 热处理修复了离子注入引起的晶格损伤使得薄膜的结晶质量都得到了一定的恢复, 但前者的 $E_2(\text{high})$ 强度约高于后者, 且前者频率 (436.7 cm^{-1}) 较后者 (436.1 cm^{-1}) 更接近标准 ZnO 的 $E_2(\text{high})$ 频率 (437 cm^{-1}), 说明薄膜中的应力在 120 min 退火后得到了更有效的释放, 这是由于在长时间热退火的作用下, 间隙原子 (N 或 O) 溢出薄膜或融入晶格使得间隙原子数量减少而引起的.

处于频率约为 579.9 cm^{-1} 的拉曼峰对应了 ZnO 薄膜的 $A_1(\text{LO})$ 声子模, 它通常被认为源于薄膜中施主缺陷 ($\text{V}_\text{O}/\text{Zn}_i$) 以及与之相关复合体 [15,16]. 本实验中富氧环境有效抑制了本征施主缺陷 ($\text{V}_\text{O}/\text{Zn}_i$) 的生成, 所以富氧 ZnO 薄膜的 $A_1(\text{LO})$ 强度较纯 Ar 中生长的 ZnO 低很多, 几乎消失. 然而, N 离子注入过程中离子轰击再次引入了大量的施主缺陷, 使得退火前 ZnO:N 薄膜具有较高强度的 $A_1(\text{LO})$ 峰. 热退火过程中, 原本处于间隙位的 O

获得能量而不断进入晶格位, 有效降低了薄膜中的施主缺陷, 所以薄膜的 $A_1(\text{LO})$ 峰在退火 5 min 后明显下降, 时间加长至 120 min 时其强度进一步降低, 这表明本实验中 p-ZnO:N 中的本征施主缺陷浓度比 n-ZnO:N 低.

此外, N 离子注入后的 ZnO 出现了三个新的拉曼振动模 P_1, P_2, P_3 , 频率分别为 $274.2, 506.7, 640.4\text{ cm}^{-1}$. Kaschner 等 [17] 发现了与本实验类似的三个拉曼峰的强度随着薄膜中 N 浓度的升高而增强, 认为它们是 N 取代晶格位 O 引起的局域振动模. 但后来 Bundesmann 等 [18] 在分别只掺杂 Fe, Sb, Al 等的 ZnO 中也观察到这些拉曼峰, 并将它们归因于 ZnO 的本征晶格缺陷. 为此, 人们对于这三个附加振动模展开了相关的研究, 但结论仍存在一定争议. 特别地, 对于附加模 P_1 的来源人们认为它还可能与另外一些因素有关, 包括 $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ 复合体 [19], O 被 N 取代后引起近邻 Zn 原子的局域振动 [20], N 掺杂引起的本征晶格缺陷 [21] 等. 尽管争议犹存, 但如同本实验现象一样, N 的掺入会引起 274 cm^{-1} 附近的附加模是一个不争的事实, 此峰的出现表明 N 有效地进入 ZnO 晶格, 其强度一定程度上反映了受主 (N_O) 的浓度 [22,23]. 本实验中附加模 P_1 的强度在 N 离子注入及退火过程中表现出有趣的现象: 退火前强度较强, 退火 5 min 其强度明显减弱, 时间加长至 120 min 其强度进一步减弱, 这表明在退火过程中 N_O 的浓度是逐渐降低的, 即退火前 ZnO:N 薄膜中 N_O 浓度比 n-ZnO:N 高, 且二者均高于 p-ZnO:N 薄膜, 如此有趣的现象表明 N_O 浓度仅是影响 ZnO 导电类型及其性能的因素之一.

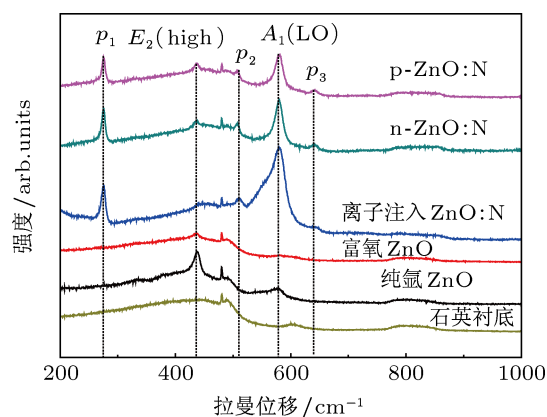


图3 样品的拉曼光谱

结合拉曼光谱关于结构及缺陷的分析结果, 我们对 N 离子注入富氧 ZnO 薄膜的电学特性做出如

下解释: N 离子注入过程中, 进入晶体后的 N 离子与电子或者原子核的相互作用会伴随着能量传递, 部分被撞击原子获得能量而离开晶格位, 这种情况下能量殆尽的 N 离子可能停留在晶格 O 位形成受主缺陷 N_O , 但此时薄膜损伤非常严重, 存在大量施主缺陷而形成空穴陷阱中心, 所以薄膜仍为高阻 (电阻率达 $1.715 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$); 在 600°C 退火 5 min 后, 原本处于间隙位的 O 可能更容易获得能量进入晶格位, 导致本征施主缺陷 (V_O/Zn_i) 有所降低, 但同时处于间隙位 N 也可能与晶格位 N 结合形成浅施主缺陷 $(N_2)_O$ ^[4], 它不仅为体系提供电子, 而且使得 N_O 浓度降低, 导致施主缺陷占主导地位, 所以薄膜为较好的 n 型导电; 随着时间的加长, $(N_2)_O$ 可能脱离晶格位并以 N_2 的形式溢出薄膜, 而这些空位被原本处于间隙位的 O 占据, 导致薄膜中的施主缺陷不断地减少, 退火 90 min 时, 薄膜中施主缺陷降低到一定程度, N_O 开始占据主导地位, 从而实现 p 型转变; 当退火时间达到 120 min 时, 施主缺陷降低进一步降低, N_O 主导作用增强, 进而导致薄膜的 p 型性能增强. 总之, ZnO:N 薄膜的导电行为不仅受 N_O 浓度的影响, 而且与施主缺陷浓度密切相关, 只有受主 (N_O) 起主导作用时才可能获得 p-ZnO.

为论证以上结论, 我们选择了在纯 Ar 下生长的 ZnO 薄膜进行了相同条件的 N 离子注入, 并在氮气中进行 600°C 120 min 退火处理后发现该薄膜并没有实现 p 型导电, 电阻率高达 $\sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. 我们对该薄膜 (记为 i-ZnO:N) 进行了拉曼光谱测试, 如图 4 所示. 从中发现, 相对于 p-ZnO:N 而言, 尽管 i-ZnO:N 薄膜的拉曼峰 P_1 强度相对较高, 即 N_O 浓度相对较多, 但与本征施主缺陷相关的 $A_1(\text{LO})$ 峰强度也相对高出许多. 由此说明, 薄膜的导电类型源于 N_O 及施主缺陷的共同作用, N 离子注入富氧

ZnO 薄膜可以有效减少薄膜中的施主缺陷浓度, 进而有利于 p-ZnO 薄膜的获得.

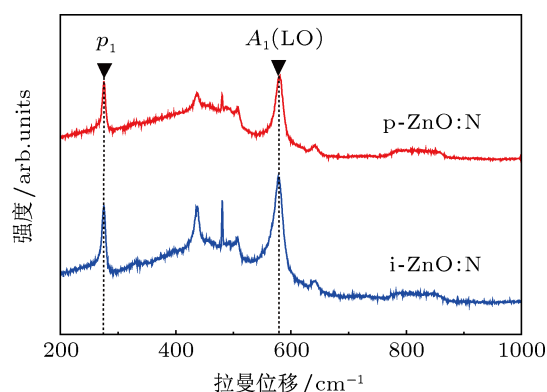


图 4 样品 i-ZnO:N 及 p-ZnO:N 的拉曼光谱

4 结论

采用射频磁控溅射法在富氧环境下制备出 ZnO 薄膜, 继而结合 N 离子注入及热退火实现薄膜的 N 掺杂及 p 型转变. 研究发现, 在氮气环境下, 薄膜在 600°C 进行较长时间的退火处理可实现 p 型转变, 其中退火 120 min 时, p 型导电性能较优, 空穴浓度达到 $2.527 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 拉曼光谱发现了与 N 相关的振动模 (位于 $274.2, 506.7$ 和 640.4cm^{-1}), 且 ZnO:N 薄膜为纤锌矿结构. 通过分析相关拉曼峰得出, 薄膜的导电类型及性能的变化源于 N_O 以及施主缺陷的共同作用. 采用 N 离子注入富氧 ZnO 并结合热处理的方法制备 ZnO:N 薄膜可以有效减少薄膜中施主缺陷浓度, 有利于 p-ZnO 的实现, 并通过制备参数的优化有望提高 p 型性能.

[1] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
 [2] Park C H, Zhang S B, Wei S H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202
 [3] Barnes T M, Olson K, Wolden C A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 112112
 [4] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, Chang K J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 058120
 [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] Ohta Y, Haga T, Abe Y 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1040
 [7] Lu J G, Liang Q N, Zhang Y Z, Ye Z Z, Fujita S Z 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3179
 [8] Li X H, Xu H Y, Zhang X T, Liu Y C, Sun J W, Lu Y M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 191903

[9] Esmaili-Sardari S, Berkovich A, Alliadis A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 053503
 [10] Du G T, Ma Y, Zhang Y T, Yang T P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 213103
 [11] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
 [12] Kumar A, Kumar M, Singh B P 2010 *Opt. Commun.* **283** 3996
 [13] Zang H, Wang Z G, Pang L L, Wei K F, Yao C F, Shen T L, Sun J R, Ma Y Z, Gou J, Sheng Y B, Zhu Y B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4832 (in Chinese) [臧航, 王志光, 庞立龙, 魏孔芳, 姚存峰, 申铁龙, 孙建荣, 马艺准, 缙洁, 盛彦斌, 朱亚滨 2010 物理学报 **59** 4832]
 [14] Samanta K, Bhattacharya P, Katiyar R S, Lwamoto W, Pagliuso P G, Rettori C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245213
 [15] Asmar A R, Atanas J P, Ajaka M, Zaatari Y, Ferblantier G, Sauvajol J

- L, Jabbour J, Juillaget S, Foucaran A 2005 *J. Cryst. Growth* **279** 399
- [16] Zeferino R S, Flores M B, Pal U 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 014308
- [17] Kaschner A, Haboek U, Martin S, Matthias S, Kaczmarczyk G, Hoffmann A, Thomsen C, Zeuner Z, Alves H R, Hofmann D M, Meyer B K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1909
- [18] Bundesmann C, Ashkenov N, Shubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974
- [19] Friedrich F, Gluba M A, Nickel N H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 141903
- [20] Wang J B, Zhong H M, Li Z F, Liu W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101913
- [21] Wang X Q, Yang S R, Wang J Z, Li M T, Jiang X Y, Du G T, Liu Y, Chang R P H 2001 *J. Cryst. Growth* **226** 27
- [22] Liu W W, Yao B, Zhang Z Z, Li Y F, Li B H, Shan C X, Zhang J Y, Shen D Z, Fan X W 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 093518
- [23] Chen X Y, Zhang Z Z, Yao B, Jiang M M, Wang S P, Li B H, Shan C X, Liu L, Zhao D X, Zhao H F, Shen D Z 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053305

Study on the p-type conductivities and Raman scattering properties of N⁺ ion-implanted O-rich ZnO thin films*

Yang Tian-Yong¹⁾ Kong Chun-Yang^{1)†} Ruan Hai-Bo²⁾ Qin Guo-Ping¹⁾²⁾
 Li Wan-Jun¹⁾²⁾ Liang Wei-Wei¹⁾ Meng Xiang-Dan¹⁾
 Zhao Yong-Hong¹⁾ Fang Liang²⁾ Cui Yu-Ting¹⁾

1) (Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials of Chongqing, Chongqing 400047, China)

2) (College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(Received 27 July 2012; revised manuscript received 7 September 2012)

Abstract

The p-type N doped ZnO thin films are fabricated using radio-frequency magnetron sputtering technique in O-rich growth condition together with the direct N⁺ ion-implantation and annealing. The conductivities and Raman scattering properties of the samples are studied by Hall measurements and Raman spectra respectively. Hall measurements indicate that the optimal p-type ZnO film can be obtained when the sample is annealed at 600 °C for 120 min in N₂ ambience, and its hole concentration is about $2.527 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. N⁺-implantation induces three additional vibrational modes in ZnO, which are located at 274.2, 506.7 and 640.4 cm⁻¹ respectively. In the process of the annealing, by comparing the electrical properties and Raman spectra of the samples, we find that the competition between intrinsic donor defects and the activation of N acceptors plays a crucial role in the p-type formation of ZnO:N films during annealing.

Keywords: O-rich ZnO, ion-implantation, p-type conductivity, Raman spectrum

PACS: 77.55.hf, 73.61.-r, 87.64.kp

DOI: 10.7498/aps.62.037703

* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC.2011BA4031) and the National Science Foundation of China (Grant No. 1075314).

† Corresponding author. E-mail: kchy@163.com