

离子束增强沉积制备 p 型氧化锌 薄膜及其机理研究

袁宁一 李金华 范利宁 王秀琴 谢建生

(江苏工业学院功能材料实验室, 常州 213016)

(2005 年 10 月 9 日收到 2006 年 1 月 2 日收到修改稿)

采用离子束增强沉积方法在 Si 和 SiO₂/Si 衬底上制备 In-N 共掺杂 ZnO 薄膜(INZO), 溅射靶是用 ZnO 和 2 atm% In₂O₃ 粉体均匀混合并压制而成. 在氩离子溅射 ZnO 靶的同时, 氮、氩混合离子束垂直注入沉积的薄膜. 实验结果显示 INZO 薄膜具有(002)的择优取向, 并且为 p 型导电, 电阻率最低为 0.9Ωcm. 薄膜在氮气、氧气气氛下退火, 对薄膜的结构和电学特性与成膜和退火条件的关系进行了分析.

关键词: 氧化锌薄膜, p 型掺杂, 离子束增强沉积

PACC: 6855, 8140R, 7280E, 6170

1. 引言

ZnO 薄膜作为一种多用途的半导体材料, 一直受到国内外学术界的广泛关注. 尤其是自 1997 年发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的本领以来, ZnO 成为继 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点.

ZnO 是一种具有六方结构的自激活宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.36eV. 因 ZnO 的激子激活能达 60meV, 比同是宽禁带材料的 ZnSe (20meV) 和 GaN (21meV) 都高出许多, 这使得 ZnO 能有效工作于室温 (26meV) 及更高温度. 此外 ZnO 薄膜较 GaN, SiC 和其他 II-VI 族半导体宽禁带材料的制备温度低很多. 这些特点使 ZnO 具备了作为室温短波光电子材料的必备特征. 因此 ZnO 材料具有诱人的应用前景. 要发展这种光电器件, 要解决的一个重要问题是如何制备低阻 p 型 ZnO.

ZnO 晶体是由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向嵌套而成, 晶格常数 $a = 0.325\text{nm}$, $c = 0.521\text{nm}$. 配位数为 4:4, 每一个锌原子都位于 4 个相邻的氧原子形成的四面体间隙中, 但只占其中半数的氧四面体间隙, 氧原子的排列情况与锌原子相同. 因而这种结构比较开放, 间隙原子的形成焓比较低, 半径小的组成原子容易变成间隙原子. ZnO 中锌间隙原子浓度比较高. 通常在制备 ZnO 薄膜的过程中容易产生氧空位和锌填隙原子, 这些缺陷使原生

的 ZnO 呈 n 型导电性.

要实现 ZnO 的 p 型掺杂, 一方面由于 p 型掺杂往往导致 ZnO 晶格的马德隆能升高, 使样品结构不稳定; 另一方面, 宽禁带半导体具有严重的自补偿现象. 这就导致生长 p 型 ZnO 非常困难. 如何实现 ZnO 薄膜导电类型的转变, 目前在国际上还是一个难题. 比较有望的是采用共掺杂方法, 即用高浓度的 III 族元素 (Ga, Al, In 等) 和低浓度的 V 族元素 (N, P 等) 进行掺杂. Nakahara 通过理论计算预测^[1], 利用施主 (B, Al, Ga, In 等) 受主 (N, P, As 等) 共掺杂技术可以较容易地实现 ZnO 的 p 型转变.

目前通常用于制备氧化锌薄膜的方法有化学气相沉积^[2,3]、磁控溅射^[4,5]、脉冲激光沉积^[6]、分子束外延^[7,8]、超声喷雾热分解法^[9]、溶胶-凝胶法、热氧化氮化锌等方法. 但到目前为止未有用离子束增强制备氧化锌薄膜的报道. 本实验采用改进了的离子束增强沉积方法 (IBED) 在 Si 衬底上制备 In-N 共掺杂 p 型氧化锌薄膜. 离子束增强沉积方法容易获得高取向、致密、均匀、与衬底黏附好的薄膜. 为了测量氧化锌薄膜的导电类型和电阻率, 我们同时在 SiO₂ 衬底上利用同样的成膜条件沉积了 INZO 薄膜.

2. 实 验

用纯度为 99.0% 的 ZnO 粉体与纯度为 99.0%、掺杂量为 2 atm% 的 In₂O₃ 粉体均匀混合、球磨. 球磨

采用玛瑙球和玛瑙罐,球磨转速控制在 40—60 r/min. 以 20MPa 的压强初压成型,再作 200MPa, 20min 的等静压,得到结实的溅射靶. 最后,在箱式炉中作空气气氛热处理,升温速率在 300℃—800℃ 时约 5℃/min,在 800℃ 保温 1h,自然降温冷却到室温后取出. 本实验采用改进了的 IBED,在 Si 和 SiO₂/Si 衬底上分别制备 In-N 共掺杂 ZnO 薄膜.

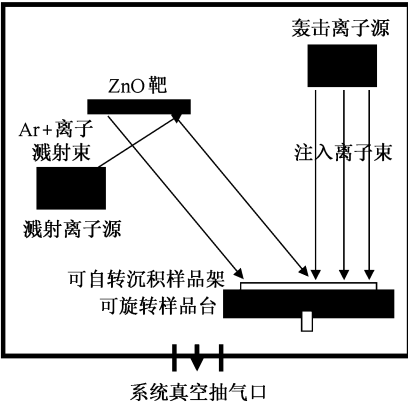


图 1 改进了的离子束增强沉积设备示意图

1.7keV 80mA 的氩离子束以 45°角入射溅射靶,对安装在样品台上的衬底片作薄膜沉积. 样品台以 3r/min 的角速度旋转,衬底片在样品台上以 24r/min 的角速度自转. 与此同时, N₂:Ar 比为 5:1 的高纯度氮、氩混合气体作考夫曼离子源的源气,以约 2mA 的束流强度、40keV 能量垂直注入到沉积有 ZnO 薄膜的样品上. 样品可用附加的红外灯加热. 直径为 350mm 的样品台可装载 8 片 7.62cm、独立旋转的样品作薄膜沉积. 经过 4h 的沉积,获得的氧化锌薄膜厚度约 0.3μm. 图 1 是改进了的离子束增强沉积设备示意图. 沉积后的薄膜在高纯氮气、氧气气氛中作退火处理. 利用 Cu Kα(λ = 0.1541nm)X 射线衍射和扫描电镜对共掺杂的氧化锌薄膜的结晶情况和表面形貌进行分析,用 D41-5/ZM 型号的四探针来分析薄膜的半导体类型和测量薄膜的方块电阻.

3. 结 果

3.1. 薄膜的结构

图 2 是 IBED 方法沉积的 INZO 薄膜的扫描电镜照片,电镜照片显示薄膜表面平整,与衬底的黏附很好.

沉积的氧化锌薄膜在高纯度氮气下退火,图 3

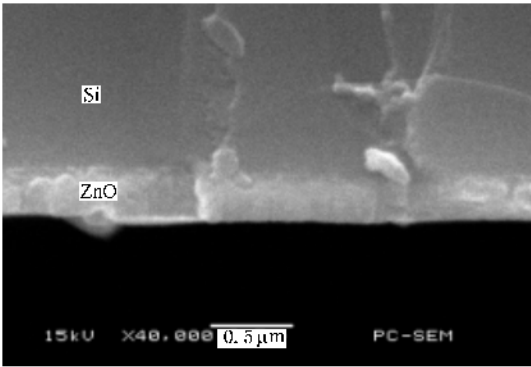


图 2 ZnO/Si 扫描电镜照片

是在 Si 衬底上的 INZO 薄膜在氮气下退火的 X 射线衍射图. 从图 2 可看出,In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜具有(002)择优取向. 由于 IBED 方法的特点,在薄膜沉积过程中的碰撞效应,未经退火的 In-N 共掺杂的 ZnO 薄膜已经结晶. 随着退火温度的增加,ZnO(002)峰位开始向右偏移,当退火温度在 400℃ 以下时,峰位的移动不明显,ZnO(002)峰在 33.96°左右,对应的(002)晶面的 d 值为 2.6376Å. 退火温度升高到 600℃,峰位明显右移,峰位移到了 34.040°,即晶格常数 d 降低到了 2.6316Å. 同时随着退火温度的升高,晶粒的大小略有增加.

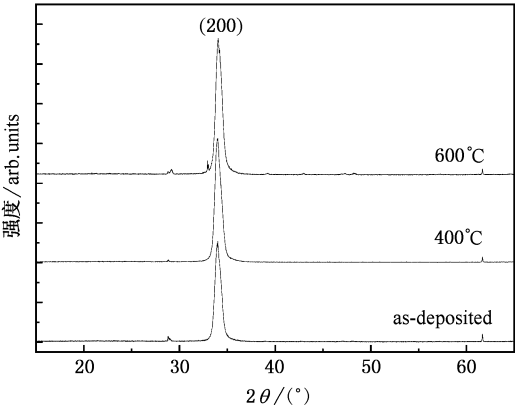


图 3 In-N 共掺杂的 ZnO/Si 在氮气下退火的 X 射线衍射图

3.2. 薄膜的电学性质

为了精确测量薄膜的电阻率,我们在 SiO₂ 衬底上沉积了 INZO 薄膜. 未经退火处理的 INZO 薄膜显示出 p 型,方块电阻 67.5kΩ,对应的电阻率是 2.0Ωcm. 分别在高纯氮气、氧气气氛下退火,表 1 和表 2 分别是经过不同气氛和不同温度退火的结果.

表 1 高纯 N₂ 气氛下退火 5min

退火温度/℃	未处理	300	400	500	600
方块电阻($k\Omega/\square$)	67.5	66	39.7	28	1500
半导体类型	p	p	p	p	p

表 2 O₂ 气氛下退火 5min

退火温度/℃	未处理	300	400	500	600
方块电阻($k\Omega/\square$)	67.5	70.5	1640	>200000	>200000
半导体类型	p	p	p	无法判断	无法判断

4. 讨 论

在制备 ZnO 薄膜过程中,通常会产生氧空位和锌间隙原子,这些本征缺陷使未掺杂 ZnO 薄膜通常呈 n 型导电.在进行 p 型掺杂时,由于掺杂会引起晶格的畸变,使晶格能量升高.为了释放能量,自然出现反型缺陷,使材料仍呈 n 型,这就是自补偿现象.

在可能的施主掺杂元素中,N 虽然是最有希望的候选元素,但 ZnO 生成焓为 -348.28kJ/mol , Zn₃N₂ 生成焓为 -20kJ/mol , Zn-O 键结合比 Zn-N 键强得多,N 很难取代 O 与 Zn 键合(可溶性低).当在 ZnO 中掺入受主杂质 N 后,氮原子孤立于 ZnO 四面体之外,于是在 N 周围产生 Zn 填隙,Zn_i 是施主型缺陷,它与受主杂质之间形成自补偿,因此很难通过直接掺 N 获得 p 型 ZnO 薄膜.

另外在 ZnO 中进行 p 型掺杂时,马德隆能为正,晶格与受主杂质之间存在排斥作用,使杂质原子的玻尔半径很小,造成受主杂质能态有很强的局域性,成为深能级,难以离化,起不到受主作用.

在用离子束增强沉积 ZnO 薄膜的过程中,Ar/N 离子的注入,会打断部分 Zn-O 键,增加 N 替代 O 的概率,用离子束增强沉积 ZnO 薄膜的过程中注入的 N,一部分会替代 O,成为替位原子,一部分会留在晶格的间隙位置,这可能抑制了间隙 Zn 的产生,降低了自补偿效应.但是以往的实验显示,单独用 N 掺杂,很难得到低阻的 p 型 ZnO 薄膜,因此我们采取了 In-N 共掺杂的方法来实现 p 型 ZnO 薄膜的低阻

化.In-N 键比 Zn-O 键结合得更紧,容易取代 O-进入晶胞中,即增加了受主杂质的溶解度.这样使得 IBED 制备的 In-N 共掺杂 p 型 ZnO 薄膜有比较低的电阻.

In-N 共掺杂 ZnO 薄膜在高纯氮下退火,退火温度升高至 400℃,电阻开始下降,由于退火,晶粒增大,晶粒间界减小,相应地载流子的迁移率提高,电阻有所降低.但到 600℃时,电阻急剧增大.这也许是当退火温度升高到 600℃时,间隙位置的氮外释,可能增加了间隙 Zn 的产生,自补偿效应增加,导致空穴浓度降低,电阻率急剧增大.留在晶格间隙位置的 N 随着退火温度的提高,会慢慢地外释,这可以从图 3 所显示的 In-N 共掺杂 ZnO 薄膜 X 射线衍射峰变化情况看出,当退火温度升高到 600℃时,ZnO (002)峰的位置明显右移,晶格常数 d 减小,说明 ZnO 晶格中间隙位置的 N 减少.

当 In-N 共掺杂 ZnO 薄膜在氧气气氛下退火,退火温度为 300℃时,电阻变化很小,而当退火温度升高到 400℃时,薄膜的方块电阻从 70.5kΩ 急剧上升到 1.64MΩ.随着退火温度的进一步升高,薄膜的电阻超过了万用表的量程 200MΩ.由于 Zn-O 键结合比 Zn-N 键强得多,实验结果显示在氧气气氛下,即使在 400℃,氮也很容易被氧所替代,导致空穴载流子浓度很低;另外由于在氧气气氛下退火,氧缺位得到补偿,间隙锌数量降低,电子载流子浓度也降低了,因此电阻急剧上升.

5. 结 论

采用改进的离子束增强沉积方法在 Si 和 SiO₂/Si 衬底上制备 In-N 共掺杂 ZnO 薄膜,制备的 INZO 薄膜具有(002)的择优取向,并且为 p 型导电,电阻率最小值为 0.9Ωcm. INZO 薄膜在氮气气氛下退火时,薄膜的晶格常数随着退火温度的升高减小,同时薄膜的电阻先降后升.这主要与 ZnO 晶格中的间隙 N 有关.当薄膜在氧气气氛下退火时,当退火温度高于 400℃时,薄膜的电阻变得很大,说明在氧气气氛下,In-N 共掺杂的 ZnO 晶格中氮很容易被氧替代.

[1] Nakahara K, Takasu H, Fons P *et al* 2002 *J. Cryst. Growth* **237**: 239-503

[2] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y *et al* 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L1453

- [3] Xu W Z , Ye Z Z , Zhou T , Zhao B H , Zhu L P , Huang J Y 2004 *J. Crys. Growth* **265** 133
- [4] Ye Z Z , Lu J G , Chen H H *et al* 2003 *J. Crys. Growth* **253** 258
- [5] Hwang D K , Bang K H , Jeong M C , Myoung J M 2003 *J. Crys. Growth* **254** 449
- [6] Rue Y R , Zhu S , Look D C *et al* 2000 *J. Crys. Growth* **216** 330
- [7] Chen Y F , Tuan N T , Segawa Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1469
- [8] Tang Z K , Wang G K L , Yu P *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [9] Bian J M , Li X M , Chen L D , Yao Q 2004 *Chemical Physics Lett.* **393** 256

Preparation and mechanism of p-type ZnO films formed by modified ion beam enhanced deposition method

Yuan Ning-Yi Li Jin-Hua Fan Li-Ning Wang Xiu-Qin Xie Jian-Sheng

(*Functional Materials Lab. , Jiangsu Polytechnic University , Changzhou 213016 , China*)

(Received 9 October 2005 ; revised manuscript received 2 January 2006)

Abstract

In-N codoped ZnO films were prepared on Si and SiO₂/Si substrates by modified ion beam enhanced deposition method. ZnO mixed with 2 atm % In₂O₃ powder was used as sputtering target and during the deposition N⁺/Ar⁺ mixed beam was implanted into the deposited films. The XRD results showed that all polycrystalline In-N codoped ZnO films deposited on Si and SiO₂ substrates have a preferred (002) orientation and showed p-type conduction. The as-deposited films were annealed in N₂ and O₂. After annealed in N₂ the lowest resistivity of p-type In-N codoped ZnO films was 0.9Ωcm. The dependence of film structure and electrical properties on deposition and annealing condition were discussed.

Keywords : ZnO film , p-type doping , ion beam enhanced deposition method

PACC : 6855 , 6140R , 7280E , 6170