

原位氧化 Zn_3N_2 制备 p 型 ZnO 薄膜的性能研究^{*}

张 军^{1,2)} 谢二庆¹⁾ 付玉军¹⁾ 李 晖¹⁾ 邵乐喜^{2)†}

1) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) 湛江师范学院物理科学与技术学院, 湛江 524048)

(2006 年 11 月 29 日收到, 2007 年 3 月 5 日收到修改稿)

采用射频反应溅射法在玻璃衬底上制备 Zn_3N_2 薄膜, 然后向真空室中通入纯氧气进行热氧化制备 ZnO 薄膜. 利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、霍尔效应测量、透射光谱和光致发光光谱等表征技术, 研究了氧化温度和氧化时间对 ZnO 薄膜的结晶质量、电学性质和光学性能的影响. 研究结果显示, 450 °C 下氧化 2 h 后的样品中除含有 ZnO 外, 还有 Zn_3N_2 成分. 500 °C 下氧化 2 h 可以制备出电阻率为 $0.7 \Omega\text{cm}$, 空穴载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} , 空穴迁移率为 $0.9 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的具有 c 轴择优取向的 p 型 ZnO 薄膜. 此时的 ZnO 薄膜具有良好的光学特性, 紫外可见光范围内透过率为 85%, 处于紫外区域的激子复合产生的发光峰很强, 且半高宽较窄, 而处于可见光部分来自于深能级发射的绿色发光峰很弱. 这种工艺制备的 ZnO 薄膜质量较好, 有利于实现在短波长光电器件方面的应用.

关键词: p 型 ZnO 薄膜, Zn_3N_2 薄膜, 射频溅射, 原位氧化

PACC: 7280E, 7855, 6855, 8140

1. 引言

ZnO 是一种六方纤锌矿结构的 II-VI 族宽禁带半导体. ZnO 具有优异的结构、光学和电学特性, 室温禁带宽度约为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 易于在室温下实现其激子发光, 是制备短波长光电器件的理想材料^[1-5]. 另外, ZnO 可以与 MgO 或者 CdO 形成合金, 使得其禁带宽度在 2.8—4.0 eV 范围内可调, 在光电器件方面显示出更广阔的应用前景^[6-8]. 实现 ZnO 基发光器件的首要条件是制备低阻 p 型 ZnO 薄膜. 然而本征 ZnO 薄膜为高阻材料, 电阻率高达 $10^{12} \Omega\text{cm}$, 且在材料制备中易形成氧空位和锌间隙等缺陷, 这些缺陷在 ZnO 带隙中引入施主能级, 使 ZnO 呈现 n 型导电. 实现 ZnO 的 p 型掺杂十分困难, 主要原因有: 掺杂元素在 ZnO 中的固溶度较低, 本征施主缺陷(如锌的间隙和氧的空位)产生高度自补偿效应和高的受主电离能^[9]. 因此, 选择合适的掺杂材料和适当的制备工艺成为克服这些困难的关键问题. Kobayashi 等^[10]预测氮元素是制备 p 型 ZnO 的理想掺杂材料, 很多研究小组开展了氮掺杂制备 p 型 ZnO 的研究工作^[11-15]. 他们分别利用

金属有机化学气相沉积(MOCVD)、脉冲激光沉积(PLD)、激光分子束外延(MBE)、直流反应磁控溅射等工艺, 采用 NH_3 , N_2 , NO, N_2O 等作为掺杂源来制备 p 型 ZnO 薄膜. 因为这些工艺无法提供足够的活性氮作为受主来补偿本征施主缺陷, 所以制备出来的 p 型 ZnO 薄膜的性能还不能达到制备发光器件的要求. 文献[16, 17]分别利用直流反应溅射法和化学气相沉积法制备的 Zn_3N_2 薄膜作为前驱体, 通过热氧化法制备出 p 型 ZnO 薄膜. 这些方法可以提供足够的活性氮掺杂源, 但是在 Zn_3N_2 薄膜制备和氧化过程中出现碳和氢的污染, 样品的电阻率还是较高, 结晶质量也不理想, 不能得到 c 轴择优取向的 p 型 ZnO 薄膜.

本文利用射频反应溅射技术制备 Zn_3N_2 薄膜, 然后对 Zn_3N_2 薄膜进行原位氧化, 成功制备出低阻 p 型 ZnO 薄膜. 这种制备方法是以 Zn_3N_2 薄膜作为前驱体, 通过调节氧化的工艺参数来控制样品中活性氮的含量. 该工艺采用了原位低压氧化技术, 降低了碳、氢等元素的污染, 同时还抑制了 Zn_3N_2 的水解反应, 优化了 ZnO 薄膜的电学和光学性质.

^{*} 广东省自然科学基金(批准号 31927)和广东省教育厅自然科学研究计划(批准号 2006112)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: shaolxmail@163.com

2. 实 验

本实验采用对 Zn_3N_2 前驱体进行原位氧化的方法制备 p 型 ZnO 薄膜. 首先, 采用超高真空多靶磁控溅射系统制备的 Zn_3N_2 薄膜作为前驱体. 靶材是直径为 60 mm 的高纯锗 (99.999%), 靶与衬底之间的距离为 60 mm. 衬底采用玻璃片, 衬底温度为 200 $^{\circ}\text{C}$. 射频源频率为 13.56 MHz, 输入功率为 50 W. 工作气体为氮气 (99.999%) 和氩气 (99.999%). 反应室本底真空度为 10^{-4} Pa, 反应溅射前, 先旋转挡板遮住基片, 利用氩等离子体清洗靶材上的污染物, 氩气的流量为 20 cm^3/min , 气压为 1.2 Pa. 30 min 后, 通入氮气 (20 cm^3/min), 反应室真空度控制在 2 Pa, 进行反应溅射, 反应溅射时间为 30 min. 在 Zn_3N_2 薄膜前驱体制备工作完成后, 将本底真空度抽到 10^{-4} Pa, 通入高纯氧气 (99.999%) 对前驱体进行氧化得到 ZnO 薄膜. 氧化温度分别控制在 450, 500, 550 $^{\circ}\text{C}$, 真空室的真空度保持在 200 Pa. 氧化时间根据实验要求改变.

利用 Rigaku D/Max-III C 型 X 射线衍射 (XRD) 仪和 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 测量表征了 Zn_3N_2 薄膜和 ZnO 薄膜的结构特征. ZnO 薄膜的电学性质和光学性质利用霍尔效应测试系统、UV-3000 型紫外-可见光分光光度计、HORIBA Jobin Yvon HR800 型拉曼系统的光致发光 (PL) 谱来分析表征.

3. 结果及讨论

图 1 是采用反应溅射方法制备的未氧化和 450 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 2 h 后样品的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 未氧化样品在 $2\theta = 36.8^{\circ}$, 44.8° 和 53.0° 处出现衍射峰, 它们分别对应于 Zn_3N_2 的 (400) (332) 和 (440) 特征峰. 此外, 在 XRD 谱没有其他明显的衍射峰, 说明在这样的溅射条件下等离子体中含有充分的活性氮, 可以生成单一相的 Zn_3N_2 薄膜. 样品在 450 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 2 h 后, XRD 谱中出现了 ZnO 的 (002) (101) 和 (102) 衍射峰, 而 Zn_3N_2 的衍射峰强度逐渐减弱, 说明通过 450 $^{\circ}\text{C}$ 氧化后样品中部分 Zn_3N_2 转化为 ZnO. 由于氧化温度较低或者氧化时间较短, 薄膜中的氮没有被氧完全替代, 从而生成了 Zn_3N_2 和 ZnO 的混合相.

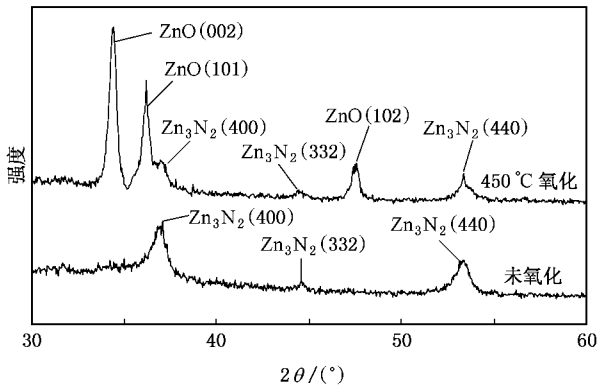


图 1 未氧化和 450 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 2 h 薄膜样品的 XRD 谱

为了得到高质量的 ZnO 薄膜, 进行了不同氧化温度及时间的研究. 图 2 给出了不同温度下氧化 2 h 后样品的 XRD 谱. 可以看出, 随着氧化温度的升高, Zn_3N_2 对应的 (400) (332) 和 (440) 衍射峰的强度逐渐减弱. 氧化温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, Zn_3N_2 对应的 (400) (332) 和 (440) 衍射峰从 XRD 谱中基本消失, 样品转化为 ZnO 相. ZnO 对应的 (002) 衍射峰强度比其他衍射峰要强很多, 说明薄膜具有一定的 c 轴择优取向. 利用谢乐公式计算出氧化温度在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时样品的平均晶粒尺度约为 100 nm. 氧化温度进一步升高到 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 谱图中出现了对应于 ZnO (101), (110) (103) (112) 的较强衍射峰, 薄膜的 c 轴择优取向性减弱. 因此, 选择合适的氧化温度是制备具有 c 轴择优取向 ZnO 薄膜的重要因素.

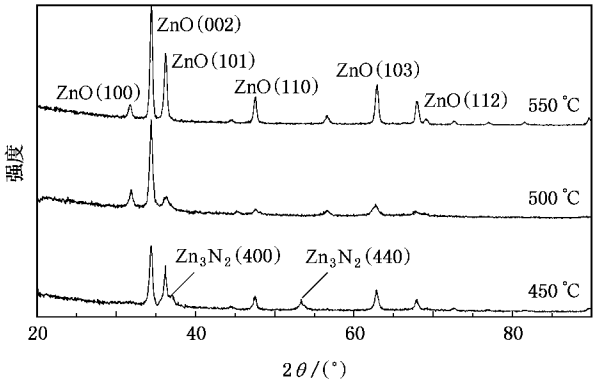


图 2 不同温度下氧化 2 h 后样品的 XRD 谱

图 3 给出了氧化温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时不同氧化时间样品的 XRD 谱. 从图 3 可以看出, 氧化时间为 1 h 的样品中依然含有 Zn_3N_2 的 (400) 和 (440) 衍射峰, 说明 Zn_3N_2 还没有完全转化为 ZnO. 当氧化时间为 2 h

后 Zn_3N_2 的衍射峰从 XRD 谱中消失, 转化为具有 c 轴择优取向的 ZnO 相. 当氧化时间为 3 h 时, 对应的 ZnO (100) 和 (101) 衍射峰几乎消失, 只存在 ZnO (002) 衍射峰和较弱的 (103) 衍射峰, 样品的 c 轴取向性增强, 结晶质量进一步提高. 当氧化时间大于 3 h 样品的结晶质量不再发生明显的改变. 这说明氧化时间对样品的结晶质量有很大的影响, Zn_3N_2 完全转化为 ZnO 需要一定的氧化时间, 选择足够的氧化时间, 样品中的 Zn_3N_2 才能完全转化为 ZnO . 另外, 我们推测前驱体的厚度对氧化时间和时间的选择也有很大的影响, 对此我们将在以后的工作中进行研究.

图 4 给出了未氧化和 500 °C 氧化 2 h 样品的 SEM 像. 从图 4 可以看出, 利用射频反应溅射法制备

的 Zn_3N_2 薄膜的表面结构致密平整. 经过 500 °C 氧化 2 h 后, 样品的表面形貌发生了显著的变化, 出现了大小均匀的 ZnO 晶粒.

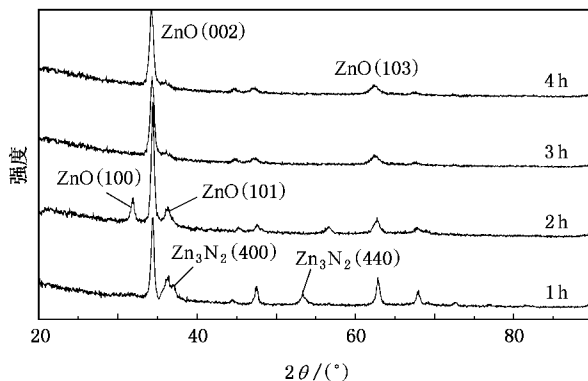


图 3 氧化温度为 500 °C 不同氧化时间样品的 XRD 谱

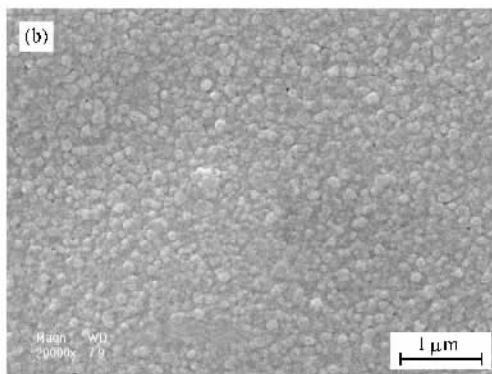
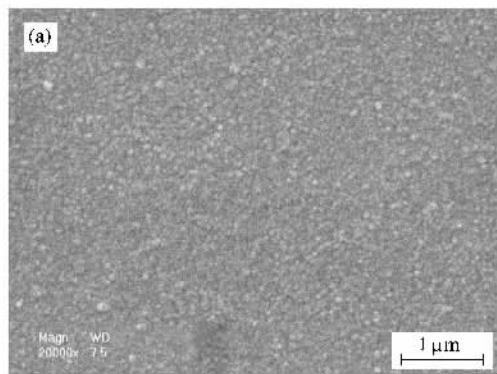


图 4 未氧化样品(a)和 500 °C 氧化 2 h 样品(b)的 SEM 像

表 1 给出了霍尔测试仪的测量结果. 从表 1 可以看出, 氧化温度和氧化时间对样品的电学性质有很大的影响. 选择合适的氧化温度和氧化时间可以得到电阻率约为 $0.7 \Omega\text{cm}$ 、空穴载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} 的 p 型 ZnO 薄膜. 当氧化温度为 450 °C, 氧化时间为 2 h 时, 样品表现为 n 型导电, 电子的浓度只有 $9.13 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. 结合 XRD 的结果, 我们认为没有完全被氧化的 Zn_3N_2 前驱体影响了样品的电学性质. 当氧化温度为 500 °C, 氧化时间为 1 h, 所得样品依然为 n 型. 氧化时间增加到 2 h, 样品转变为 p 型, 电阻率降低、空穴载流子浓度升高, 表明越来越多的氮被激活成为受主杂质. 当氧化时间超过 3 h, 样品的电学性质不再发生明显的变化, 说明已进行了完全的氧化反应. 当氧化温度为 550 °C 时, 氧化时间短的样品为 p 型. 如果氧化时间超过 2 h, 则样品又转化为 n 型. 这是因为氧化时间过长, 样品中的氮过多地

被氧替换, 并从薄膜中扩散出去. 样品中没有足够的活性氮作为受主来补偿薄膜中产生的本征施主缺陷. 以上测量结果和样品的晶体结构随氧化时间的变化规律是一致的, 表明采用热氧化射频反应溅射 Zn_3N_2 前驱体的方法制备 p 型 ZnO 薄膜, 氧化温度和氧化时间的选择是实验成功的关键因素. 只有选择合适的氧化温度和氧化时间, 才能既保证样品中 Zn_3N_2 完全转化为结晶质量较好 ZnO , 同时保证样品中有足够的活性氮作为 p 型转化的受主杂质. 在我们的实验中, 样品发生 p 型转化的氧化温度要高于 Wang 等^[16]利用直流反应溅射制备 Zn_3N_2 前驱体的 p 型转化温度. 这是由于射频反应溅射制备的 Zn_3N_2 前驱体结构致密, 结晶质量也比直流反应溅射的前驱体好, 被替换的氮不易从致密的样品中扩散出来, 因此氧化过程需要更高的温度, 这样才能提供更多的活性氮, 这也是该工艺的优点之一.

表 1 不同样品的电学测量结果

氧化温度/ $^{\circ}\text{C}$	氧化时间/h	电阻率/ Ωcm	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	载流子浓度/ cm^{-3}	导电类型
450	2	5.190	24.00	-9.13×10^{16}	n
500	1	8.970	14.50	-2.14×10^{16}	n
500	2	0.763	0.89	8.23×10^{17}	p
500	3	0.724	0.94	9.12×10^{17}	p
500	4	0.728	0.93	9.02×10^{17}	p
550	1	0.915	0.78	1.42×10^{17}	p
550	2	95.600	6.90	-4.81×10^{15}	n
550	3	94.900	6.40	-5.11×10^{15}	n

射频反应溅射制备的 Zn_3N_2 薄膜呈现黄褐色，经过氧化后变为无色透明. 我们利用分光光度计测量了不同氧化温度下样品的透过率, 利用 SEM 的侧面图估测出样品的厚度大约为 350 nm, 氧化前后样品厚度没有发生明显的变化, 表明氧化温度和氧化时间对样品的厚度没有显著影响. 图 5 给出了氧化温度分别为 450、500 和 550 $^{\circ}\text{C}$ ，氧化时间为 2 h 样品的透过谱. 在氧化温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品中还含有未被氧化的 Zn_3N_2 , 故吸收谱不同于 ZnO 的吸收谱. 氧化温度为 500 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品在紫外可见光范围内的透过率约为 85%, 具有比较陡峭的吸收边, 两个吸收边几乎完全重合, 吸收边在 380 nm 左右, 说明样品中 Zn_3N_2 完全转化为 ZnO .

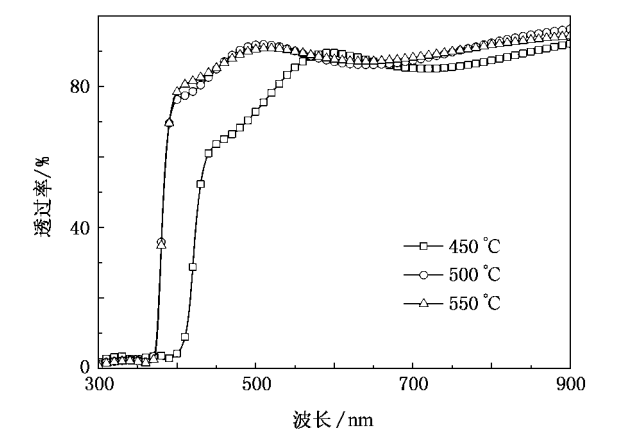


图 5 不同温度下氧化 2 h 样品的透过谱

PL 谱也是判断 ZnO 薄膜晶体质量的一种有效方法. ZnO 薄膜的发光谱一般存在 390 和 510 nm 的两个发光带, 一般把 390 nm 的紫外发射归结于 ZnO 带边附近的自由激子发光, 而位于 510 nm 附近的绿色发光来源于样品中的缺陷和杂质. 如果制备的 ZnO 结晶质量较差, 激子的寿命将由于杂质和缺陷

的散射作用而减小, 在室温 PL 谱中自由激子发光将减弱, 与缺陷相关的深能级发光占据主导地位. 为了研究氮的掺入对 ZnO 发光性质的影响, 我们对样品进行了室温 PL 谱的测试. 图 6 给出了不同氧化温度下样品的室温 PL 谱. 450 $^{\circ}\text{C}$ 的样品观察到强度弱且半峰宽很宽的紫外发光带和绿光发光带, 这说明 Zn_3N_2 的存在严重影响了样品的 PL 性能. 对于 500 $^{\circ}\text{C}$ 氧化的样品, 在 387 nm 处发现显著的紫外发光峰. 这些发光峰是来自于 ZnO 带边自由激子复合发光, 而位于 520 nm 附近的绿色发光很弱. 这说明在 500 $^{\circ}\text{C}$ 氧化温度下生成的 ZnO 薄膜晶体质量较高, 样品中的缺陷浓度很低. 随着氧化温度升高到 550 $^{\circ}\text{C}$, ZnO 的紫外发射强度进一步增强, 并且发光峰位红移. 但是位于 520 nm 附近的来源于与缺陷有关的发光峰也增强, 自由激子的发光与深能级发射的强度比明显下降. 这说明氧化温度的升高, 样品中的缺陷浓度也随之升高, 并且在价带顶或导带底形成缺陷能级从而使跃迁能量变小, 紫外发光峰位置产生红移.

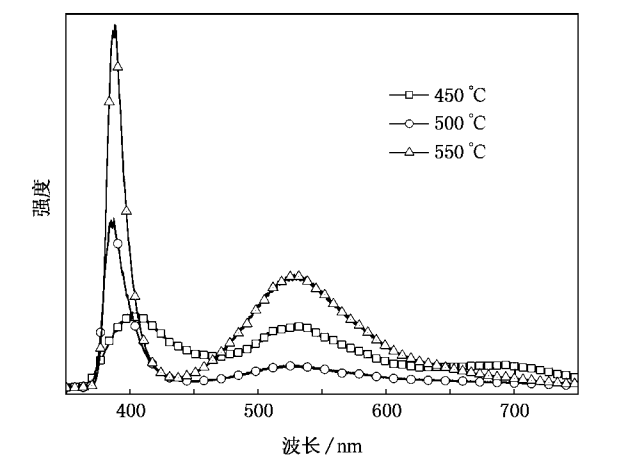


图 6 不同氧化温度下, 氧化 2 h 的样品室温 PL 谱

4. 结 论

采用原位热氧化法制备低阻 p 型 ZnO 薄膜 ,氧化温度和氧化时间对 ZnO 薄膜晶体质量、电学性质和光学性质具有很大的影响 .实验证明 ,氧化温度为

500 ℃时 ,氧化时间 2 h 可以得到电阻率为 0.7 Ωcm ,空穴载流子浓度为 10¹⁷ cm⁻³ 的 p 型 ZnO 薄膜 .其在紫外可见光范围内的透过率为 85% 左右 .在 387 nm 处存在显著的紫外发光峰 ,而位于 520 nm 附近的绿色发光很弱 .

[1] Service R F 1997 *Science* **276** 895

[2] Tang Z K , Wong G K L , Yu P , Kawasaki M , Ohtomo A , Koinuma H , Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270

[3] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z , Shen M Y , Goto T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1038

[4] Yao Z G , Zhang X Q , Shang H K , Teng X Y , Wang Y S , Huang S H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1205

[5] Fang Z B , Tan Y S , Liu X Q , Yang Y H , Wang Y Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 1330

[6] Park W I , Yi G C , Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022

[7] Jin X L , Lou S Y , Kong D G 2001 *Atca Phys. Sin.* **50** 4811 (in Chinese)[靳锡联、 娄世云、 孔德国 2001 物理学报 **50** 4811]

[8] Zhang X J , Ma H L , Li Y X , Wang Q P , Ma J , Zong F J , Xiao H D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2385

[9] Zhang S B , Wei S H , Zunger A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3192

[10] Kobayashi A , Sankey O F , Dow J D 1983 *Phys. Rev.* **28** 949

[11] Minegishi K , Koiwai Y , Kikuchi Y , Yano Y , Kasuga M , Shimizu A 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **236** 1453

[12] Ye Z Z , Lu J G , Chen H H , Zhang Y Z , Wang L , Zhao B H , Huang J Y 2003 *J. Cryst. Growth* **253** 258

[13] Guo X L , Tabata H , Kawai T 2001 *J. Cryst. Growth* **223** 135

[14] Ma Y , Du G T , Yang S R , Li Z T , Zhao B J , Yang X T , Yang T P , Zhang Y T , Liu D L 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6268

[15] Iwatee K , Fans P , Yamaida A , Matsubara K , Niki S 2000 *J. Cryst. Growth* **209** 526

[16] Wang C , Ji Z G , Liu K , Xiang Y , Ye Z Z 2003 *J. Cryst. Growth* **259** 279

[17] Li B S , Liu Y C , Zhi Z Z , Shen D Z , Lu Y M , Zhang J Y , Fan X W , Henderson D O 2003 *J. Mater. Res.* **18** 8

Preparation of p-type ZnO thin films by in situ oxidation of Zn_3N_2 *

Zhang Jun^{1,2)} Xie Er-Qing¹⁾ Fu Yu-Jun¹⁾ Li Hui¹⁾ Shao Le-Xi^{2)†}

¹⁾ *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

²⁾ *School of Physical Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China*

(Received 29 November 2006 ; revised manuscript received 5 March 2007)

Abstract

Low resistance p-type ZnO thin films were prepared by in situ oxidation of Zn_3N_2 films which were deposited by reactive radio-frequency magnetron sputtering of zinc in Ar- N_2 mixture atmosphere. The effects of oxidation temperature and time on structural, electronic and optical properties of the samples were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Hall-effect measurements, transmittance spectra and photoluminescence spectra. It was found that the sample oxidized at 450 °C contains Zn_2N_3 besides ZnO. The sample oxidized at 500 °C for 2 h had good properties of low resistance (0.7 Ωcm), good transmittance rate (above 85%), predominant excitonic ultraviolet emission with narrow full width at half maximum and weak deep level visible emission. The low resistance p-type ZnO films could be used in short wavelength industrial application.

Keywords : p-type ZnO film, Zn_3N_2 film, radio-frequency sputtering, in situ oxidation

PACC : 7280E, 7855, 6855, 8140

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 31927) and the Scientific Research Program of the Education Bureau of Guangdong Province, China (Grant No. 2006112).

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