

带隙可调的 Al, Mg 掺杂 ZnO 薄膜的制备^{*}

高 立 张建民[†]

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2008 年 11 月 20 日收到, 2009 年 1 月 18 日收到修改稿)

利用射频磁控溅射(RF-MS)方法, 固定 Al₂O₃ 掺杂量 2 wt%, Mg 掺杂量分别为 1 wt%, 3 wt% 和 5 wt%, 在玻璃基底上制备了 Al 掺杂和 Al, Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜, 在 500 °C 空气中退火 2 h 后, 测量并比较了它们的光学和电学性质. 结果表明, Al, Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜结晶质量好, 具有 ZnO 纤锌矿结构, 具有较强的(002)面衍射峰, 表明薄膜晶体沿 *c* 轴优先生长; 与 Al 掺杂 ZnO 薄膜相比蓝端光透射率增加, 1 wt% 和 3 wt% Mg 掺杂薄膜在可见光区域的平均透射率大于 85%. 随着 Mg 掺杂量的增加, 薄膜禁带宽度增大并在 3.44—3.51 eV 范围内可调; Mg 掺杂量为 1 wt%, 3 wt% 和 5 wt% 时, 电阻率分别为 1.2×10^{-3} , 3.7×10^{-3} 和 8.5×10^{-3} Ω·cm; 实验中观察到的 Al, Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的 Stokes 位移分别为 20, 14 和 50 meV; 另外发现当 Mg 掺杂量达到 5 wt% 时, Al, Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜晶体逐步产生畸变, 透光率下降, 电阻增大.

关键词: 射频磁控溅射, ZnO 薄膜, Al, Mg 共掺杂

PACC: 7280E, 8115G, 6855, 7855

1. 引 言

ZnO 透明半导体薄膜因其较宽的禁带宽度(3.3 eV)和较高的激子束缚能(60 meV)^[1-4]引起了国内外学者的广泛关注. 它具有经济、安全、无毒性和自然储量大的优势, 广泛应用于平面显示器和太阳能电池等领域^[5]. ZnO 薄膜的导电性是由它的本征缺陷氧空位和间隙锌原子决定的^[6], 为了进一步提高其导电性, 常采用掺杂的方法, 如 Al 掺杂 ZnO 薄膜(ZAO)不仅显著提高了导电性, 而且使透光率和禁带宽度也稍有增加^[7, 8]. 由于 MgO 的禁带宽度高达 7.2 eV^[9], 在 ZnO 薄膜中掺杂 MgO 或 Mg 可以增加材料的带隙和蓝端光的透过率. Kavitha 等^[10]研究了 Mg 含量对 ZnO 薄膜禁带宽度的影响规律^[10]; Kaushal 等^[11]对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构、光学和电学性质进行了研究; 我国学者周军等^[12]研究了 Mg 含量和热处理工艺对 ZnO 薄膜结构的影响; 刘大力等^[13]发现制备过程中的氧分压是影响 Mg 掺杂 ZnO 薄膜表面形貌和光学特性的重要参数. 考虑到 Al 掺杂可以显著提高 ZnO 薄膜的导电性能和 Mg 掺杂可以增加 ZnO 薄膜的禁带宽度, 本文采用 Al, Mg

共掺杂方法, 用射频磁控溅射(RF-MS)方法在玻璃基底上制备了带隙可调且光学和电学性能良好的 ZnO 薄膜.

2. 实验方法

在纯度为 99.99% ZnO 粉末中固定掺入 2 wt% 纯度为 99.99% 的 Al₂O₃ 粉末以后, 分别掺入 1 wt%, 3 wt% 和 5 wt% 纯度为 99.99% 的 MgO 充分混合研磨 6 h 后压片. 利用传统固相反应, 在 1100 °C 煅烧 12 h 后制成 ZAO 和 3 个不同 Mg 含量的 ZAO 靶材. 使用 FJL520 型高真空磁控溅射镀膜机, 在真空室本底抽至 3×10^{-5} Pa 后以 20 sccm 的流量充入 Ar 气使沉积压力保持在 0.3 Pa, 在溅射功率为 100 W 的条件下在经过标准的 RCA 处理工艺清洗的载玻片上沉积薄膜 4 h, 然后在 500 °C 空气中退火 2 h. 利用 X 射线衍射仪(XRD, 型号 D/Max2550VB + / PC CuKα 线, 波长为 0.154 nm)分析薄膜的晶体结构; 用紫外可见分光光度计(型号 WCGZ-8)测试薄膜的透射率; 用爱丁堡分析仪器 F900 型光谱测量仪测量薄膜光致发光光谱; 用四探针装置测量薄膜的电阻率.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号 2004CB619302)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jianm_zhang@yahoo.com

3. 结果和讨论

3.1. 晶体结构

图 1 是 Al 掺杂 ZnO (ZAO) 薄膜和不同 Mg 含量 ZAO 薄膜在 500 °C 退火 2 h 后的 XRD 图谱. 所有的薄膜都体现了 ZnO 纤锌矿结构, 并且沿 (002) 取向优先生长. 其中内插图是 ZAO 薄膜, 1 wt%、3 wt% 和 5 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜在 (002) 峰附近的放大像, 它们对应的 (002) 峰位分别为 34.50°、34.48°、34.47° 和 34.46°, 均大于纯 ZnO (002) 峰的位置 (34.45°). 这是由于 Al³⁺ 和 Mg²⁺ 离子的半径 0.054 和 0.065 nm 小于 Zn²⁺ 离子的半径 0.072 nm, 用 Al³⁺ 或 Al³⁺ 和 Mg²⁺ 替代 Zn²⁺ 将导致晶格常数减小因而使峰位 2θ 角增大. 由于 Al³⁺ 的半径最小, 所以单一 Al 掺杂以后 ZnO 薄膜的 (002) 的 2θ 角增大最为明显. 而 Mg²⁺ 的离子半径大于 Al³⁺, 所以再掺杂 Mg 并随掺杂量的增加使 2θ 角从 34.50° 依次减小. 不同浓度 Mg 掺杂的 ZAO 薄膜均未出现其他峰, 表明 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 是以替位离子形式存在于薄膜之中. 此外, 所有薄膜的 (002) 峰的半高宽度 (FWHM) 都小于 0.38°, 说明薄膜的结晶状况良好. 根据谢乐公式 $d = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$ [14], 其中 λ 是 X 射线的波长, B 是以弧度为单位的衍射峰的半高宽度 (FWHM), 计算薄膜的晶粒尺寸 d, 发现随着 Mg 掺杂量的增加, 薄膜晶体的晶粒尺寸有增大的趋势.

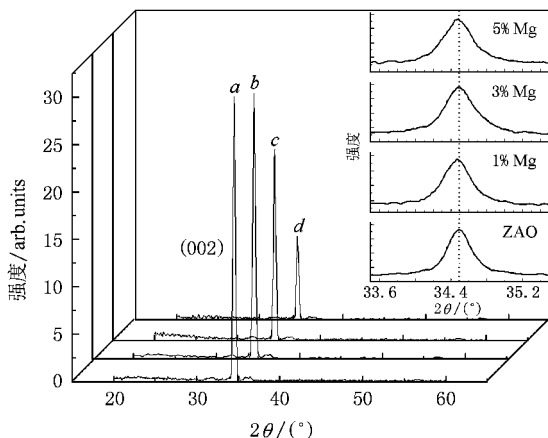


图 1 Al 掺杂 ZnO (ZAO) 薄膜和不同 Mg 掺杂量 ZAO 薄膜的 XRD 图谱. 内插图是它们在 (002) 峰附近的放大像. 曲线 a 为 ZAO, 曲线 b 为 1 wt% Mg, 曲线 c 为 3 wt% Mg, 曲线 d 为 5 wt% Mg

3.2. 透射率

利用紫外可见分光光度计测量的 Al 掺杂 ZnO (ZAO) 薄膜和不同 Mg 掺杂量 ZAO 薄膜的透射率随波长的变化曲线如图 2 所示. 在可见光区域, 除 5 wt% Mg 掺杂薄膜的透射率稍低外, 其他薄膜的平均透射率均超过了 85%. 3 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜达到了 90%, 具有最佳的光学性能. 另外从透光率曲线还可以看出, 随着 Mg 掺杂量的增加, 吸收边逐步蓝移, 或者说增加了蓝端光的透过率. 为了估算禁带宽度 E_g , 利用公式 $(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)^2$ [15], 其中 α 是吸收系数, 图 3 作出了 α^2 与光子能量的关系曲线, 利用外推法确定的 ZAO 薄膜, 1 wt%、3 wt% 和 5 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜的禁带宽度分别为 3.34、3.44、3.47 和 3.51 eV. 可见, 在实际应用中可以通过控制 Mg 掺杂量来调节 ZAO 薄膜的禁带宽度.

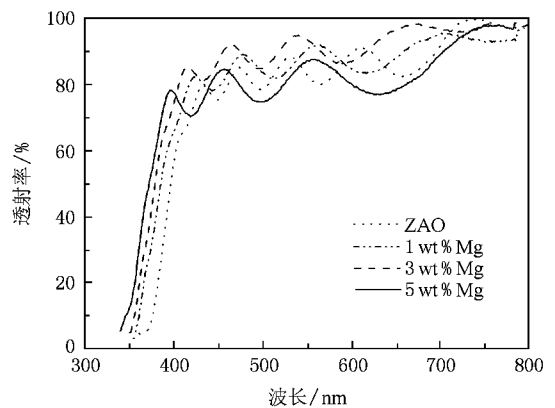


图 2 Al 掺杂 ZnO (ZAO) 薄膜和不同 Mg 掺杂量 ZAO 薄膜的透射率随波长的变化曲线

3.3. 电学性能

利用霍尔效应和四探针装置分别测量了 Al 和 Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的半导体类型和电阻率. 结果表明, 所有的薄膜均为 n 型半导体, 各个薄膜电阻率的值见表 1. Mg 掺杂量为 1 wt%、3 wt% 和 5 wt% 时, 电阻率分别为 1.2×10^{-3} 、 3.7×10^{-3} 和 $8.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 这些薄膜体现的较低电阻率是由于薄膜中较高的载流子浓度和较高的迁移率造成的. 尽管随着 Mg 掺杂量的缓慢增加使薄膜晶体质量下降, 缺陷增多, 可以使载流子的迁移率下降, 造成了薄膜电阻轻微地增加, 但总体而言, Al 和 Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜成为了具有较宽和可调制禁带宽度的、具有良好透明导电性的半导体材料.

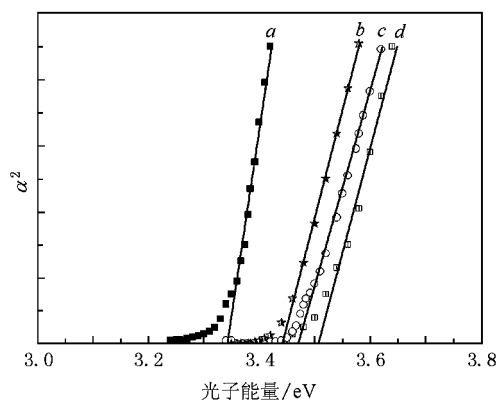


图3 Al 掺杂 ZnO(ZAO)薄膜和不同 Mg 掺杂量 ZAO 薄膜的吸收系数 α^2 与光子能量的关系曲线 曲线 a 为 ZAO,曲线 b 为 1 wt% Mg,曲线 c 为 3 wt% Mg,曲线 d 为 5 wt% Mg

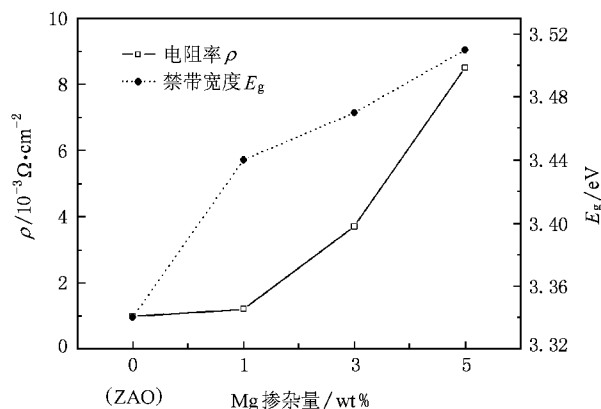


图4 ZAO 和 Al,Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的电阻率和禁带宽度曲线

表1 ZAO 和 Al 和 Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的电学和光学实验参数

Mg 掺杂量 /wt%	半导体类型	$\rho/10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	E_g/eV	Stokes 位移 /meV
1	n	1.2	3.44	20
3	n	3.7	3.47	14
5	n	8.5	3.51	50

3.4. 光致发光特性

利用爱丁堡 F900 光学仪器对 ZAO 以及 Al,Mg 共掺杂 ZnO 薄膜的室温光致发光特性进行了测试分析,如图 5 所示,与 ZAO 薄膜的光致发光光谱相比,Al,Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的近带边发射峰(NBE)随 Mg 掺杂量的增加出现蓝移,这种蓝移现象被认为是由于 Burstein-Moss 效应造成的^[16].Mg 掺杂进入到 ZnO 中,由于 Mg 的金属性强于 Zn 导致 Mg 离子外围电子密度更大,削弱了 Zn 和 O 的结合

能^[17],自由电子浓度增加并占据了导带底部所有位置,泡利不相容原理阻止了在同一种状态中出现自旋方向一致的两个电子存在,那么光学跃迁必然是垂直的,所以原来 ZnO 的那种低能级的跃迁就被阻止^[18],出现 Burstein-Moss 效应,即载流子浓度的增加导致了费米能级进入导带使 NBE 蓝移.显然,Mg 掺杂的结果使 ZAO 薄膜的禁带宽度增加.另外,从光致发光图谱中可以清晰地观察到 Stokes 位移: $\Delta E = E_{\text{abs}} - E_{\text{PL}}$ ^[19],其中 E_{abs} 为吸收光子的能量, E_{PL} 为近带边发射光子的能量.1 wt%、3 wt% 和 5 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜的 Stokes 位移分别为 20、14 和 50 meV,其中 5 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜的 Stokes 位移明显大于较低 Mg 掺杂浓度的.由此推断,在 5 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜中,吸收和发射过程中薄膜晶体吸收了更多由于散射产生的能量.此外,在 5 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜光致发光光谱中发现了由于薄膜缺陷-氧空位(V_{O})产生的^[20]绿光发射峰.结合 Mg 的掺杂量达到 5 wt% 时薄膜光学和电学性质发生变化的事实推断,当 Mg 的掺杂量增加到一定浓度时,MgO 明显影响了 ZnO 纤锌矿结构的结晶质量和物理性质,比如更多的杂质缺陷使薄膜在可见光区域的透光率下降,晶体畸变降低了薄膜中载流子的迁移率使电阻增加.所以,Mg 掺杂 ZAO 薄膜在随着 Mg 浓度的增加禁带宽度增大的同时,也会产生明显的畸变和缺陷,薄膜的导电性能和在可见光区域的透射率有下降的趋势.

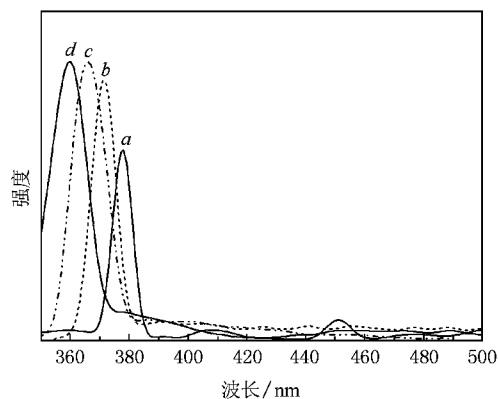


图5 ZAO 和 Al,Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的室温光致发光(PL)光谱 曲线 a 为 ZAO,曲线 b 为 1 wt% Mg,曲线 c 为 3 wt% Mg,曲线 d 为 5 wt% Mg

4. 结 论

通过改变 Mg 掺杂量,在希望使 Al,Mg 共掺杂

的 ZnO 薄膜具有良好导电性的同时提高其禁带宽度的研究中,可以得出以下结论:Al、Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜结晶质量良好,具有 ZnO 纤锌矿结构并沿(002)方向优先生长;随着 Mg 掺杂量从 1 wt%, 3 wt% 到 5 wt% 变化,ZAO 薄膜在蓝端光的透射率逐步增加;1 wt% 和 3 wt% Mg 掺杂 ZAO 薄膜在可见光区域的平均透射率大于 85%,禁带宽度在 3.44—3.51 eV 范围内变化可调;Al、Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜

均为 n 型半导体并具有良好的导电性,Mg 掺杂量为 1 wt%、3 wt% 和 5 wt% 时,电阻率为 1.2×10^{-3} 、 3.7×10^{-3} 和 $8.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;实验中观察到的 Al、Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜的 Stokes 位移分别为 20、14 和 50 meV。随着 Mg 掺杂量增加到 5 wt%,薄膜的结晶质量受到影响并出现畸变,导致薄膜在可见光区域平均透光率下降以及载流子的迁移率下降,造成薄膜电阻率增加。

- [1] Liu H X , Zhou S M , Li S Z , Hang Y , Xu J , Gu S L , Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智、杭 寅、徐 军、顾书林、张 荣 2006 物理学报 **55** 1398]
- [2] Zhang X T , Xiao Z Y , Zhang W L , Gao H , Wang Y X , Liu Y C , Zhang J Y , Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力、高 红、王玉玺、刘益春、张吉英、许武 2003 物理学报 **52** 740]
- [3] Yuan Y H , Hou X , Gao H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 446 (in Chinese) [袁艳红、侯 洵、高 恒 2006 物理学报 **55** 446]
- [4] Sun C W , Liu Z W , Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430]
- [5] Zeng L Y , Dai S Y , Wang K J , Shi C W , Kong F T , Hu L H , Pan X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 53 (in Chinese) [曾隆月、戴松元、王孔嘉、史成武、孔凡太、胡林华、潘 旭 2006 物理学报 **54** 53]
- [6] Kuo S Y , Chen W C , Lai F I , Cheng C P , Kuo H C , Wang S C , Hsieh W F 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 78
- [7] Gómez H , Maldonado A , Castanedo-Pérez R , Torres-Delgado G , Olvera M L 2007 *Mater. Charact.* **58** 708
- [8] Karpina V A , Khranovskyy V D , Lazorenko V I , Lashka G V 2004 *Zinc Oxide-A Material for Micro-and Optoelectronic Applications* (Amsterdam : IOS Press) p59
- [9] Das S , Chaudhuri S 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8661
- [10] Kavitha R , Jayaram V 2007 *J. Electron. Mater.* **36** 1326
- [11] Kaushal A , Kaur D 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 193
- [12] Zhou J , Fang Q Q , Wang B M , Liu Y M , Li M , Yan F L , Wang S N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6614 (in Chinese) [周 军、方庆清、王保明、刘艳美、李 貌、闫方亮、王胜男 2008 物理学报 **57** 6614]
- [13] Shi Z L , Liu D L , Yan X L , Gao Z M , Bai S Y 2008 *Microelectron. J.* **39** 1583
- [14] Hong R J , Huang J B , He H B , Fan Z X , Shao J D 2005 *Appl. Surf. Sci.* **242** 346
- [15] Lin S S , Huang J L 2004 *Surf. Coat. Technol.* **185** 222
- [16] Lee C M , Yim K B , Cho Y J , Lee J G A 2006 *Rare Metals* **25** 105
- [17] Jin X L , Lou S Y , Kong D G , Li Y C , Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联、楼世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [18] Shan F K , Liu G X , Lee W J , Shin B C 2006 *J. Cryst. Growth* **291** 328
- [19] Fang R C 2001 *Solid State Spectroscopy* (Hefei : Press of Chinese Science & Technology University) p127 (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学(合肥:中国科学技术大学出版社) p127]
- [20] Posada E , Tobin G , McGlynn E , Lunney J G 2003 *Appl. Surf. Sci.* **208-209** 589

Preparation of Mg and Al co-doped ZnO thin films with tunable band gap ^{*}

Gao Li Zhang Jian-Min[†]

(College of Physics and Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi'an 710062 , China)

(Received 20 November 2008 ; revised manuscript received 18 January 2009)

Abstract

Al (Al₂O₃ 2wt%) doped ZnO thin films (ZAO) with tunable band gap , alloyed with different Mg contents (1wt% , 3wt% and 5wt%) , were prepared by radio frequency magnetron sputtering on glass substrates and annealed at 500°C in air . The optical and electrical properties of the films were measured by X-ray diffractometer , four-point probe method , Hall-effect configuration , and UV-VIS spectrophotometer . The results show that the Mg co-doped ZAO thin films have a wurtzite structure with (002) preferred orientation . Compared with ZAO film , the optical transmission of Mg co-doped ZAO thin films in the ultraviolet region increases and the average optical transmissions in the visible region is greater than 85% , except the 5wt% Mg doped films . The band gaps of ZAO and Mg co-doped ZAO thin films can be modulated from 3.44 eV to 3.51 eV by increasing the Mg content from 1wt% to 5wt% . For 1wt% , 3wt% and 5wt% Mg doping , the Mg co-doped ZAO thin films have the resistivity of 1.2×10^{-3} , 3.7×10^{-3} and $8.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively . Stokes shifts of 20 , 14 and 50 meV were observed for doping of 1wt% , 3wt% , and 5wt% Mg contents . We find that a large Mg doping content will degrade the crystal quality of Mg co-doped ZAO thin films , decrease the optical transmissions in the visible region and decrease the carrier mobility in the films . Therefore , the resistivity of Mg co-doped ZAO thin films increases with the Mg doping content .

Keywords : radio frequency magnetron sputtering , ZnO thin film , Mg and Al co-doping

PACC : 7280E , 8115G , 6855 , 7855

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2004CB619302).

[†] Corresponding author. E-mail : jianm_zhang@yahoo.com