

退火温度对掺氮 ZnO 薄膜结构和光电特性的影响*

钟 声 徐小秋 孙利杰 林碧霞 傅竹西[†]

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用 Zn_3N_2 热氧化法在直流磁控溅射设备上制备了掺氮 ZnO 薄膜 ($ZnO:N$), 研究了不同退火温度对样品结构和光电特性的影响. X 射线衍射谱 (XRD) 结果表明, Zn_3N_2 在 600°C 以上退火即可转变为 $ZnO:N$ 薄膜. X 射线光电子能谱 (XPS) 发现, 在热氧化法制备的 $ZnO:N$ 薄膜中, 存在两种与 N 相关的结构, 分别是 N 原子替代 O (受主) 和 N_2 分子替代 O (施主), 这两种结构分别于不同的退火温度下存在, 并且 700°C 下退火的样品在理论上具有最高的空穴浓度, 这一点也由霍尔测量结果得到证实. 同时, 从低温 PL 光谱中观察到了与 N_o 受主有关的导带到受主 (FA) 和施主-受主对 (DAP) 的跃迁, 并由此计算出热氧化法制备的 $ZnO:N$ 薄膜中的 N_o 受主能级位置.

关键词: 热氧化; ZnO; XPS; 受主能级

PACC: 8115G; 3365F; 7840

中图分类号: TN304.2⁺5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)07-1330-04

1 引言

近年来, 宽禁带半导体材料 ZnO 受到人们的广泛关注. 因其具有室温下 3.37eV 的禁带宽度和 60meV 的激子结合能, 因而在紫外发光器件方面具有巨大的应用前景^[1]. 但如同很多其他的宽禁带半导体材料一样, ZnO 通常呈现 n 型电导. 目前, 高质量的、稳定的 p 型掺杂对于 ZnO 仍然较为困难, 这极大地制约了 ZnO 基短波长器件的发展. 为此, 国内外研究人员尝试了多种制备工艺和掺杂手段, 在众多的掺杂元素中, N 以其具有和 O 相似的原子半径以及理论计算较浅的受主能级, 成为最有可能获得高质量 p 型 ZnO 的元素. 然而, 在生长过程中, 进行原位掺杂往往难以得到很高的 N 受主浓度, Zn_3N_2 热氧化法则有效地克服了这一缺点, 并且可以通过控制后期退火条件改变 N 在 ZnO 中的浓度. 虽然国内外已有研究人员做了这方面的工作^[2,3], 但是, 并没有涉及这种方法制备的 $ZnO:N$ 薄膜中的 N 的化学状态、形成机制以及它们对薄膜的光电特性的影响, 本文将在这些方面进行较为深入的研究.

2 实验

本实验采用直流磁控溅射设备在 Al_2O_3 (0001) 基片上制备了 $ZnO:N$ 薄膜. 在生长之前, 基片经过四氯化碳、甲苯、丙酮和无水乙醇等有机溶液清洗, 以去除基片上的有机杂质, 然后经过浓硫酸和过氧化氢混合溶液处理, 以去除金属氧化物等无机杂质, 最后经去离子水冲洗并经氮气吹干, 放置于真空室内. 实验采用纯 Zn (99.99%) 金属靶, Ar 和 N_2 混合气体共同溅射. 生长前

真空室内背底真空抽至 $6 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 经过 20min 的预溅射之后在 Al_2O_3 衬底上生长 Zn_3N_2 薄膜. 生长时衬底温度控制在 350°C , 溅射功率为 30W, 经过 1h 生长后得到的薄膜厚度约为 300nm.

本文中 X 射线衍射谱 (XRD) 由日本 MAC SCIENCE 公司 M18X 型 X 射线衍射仪测量得到, X 射线光电子能谱 (XPS) 由英国 VG 公司生产的 ESCALAB-MKII 电子能谱仪获得, 通过霍尔效应测量得到了样品的载流子浓度, 低温下发光光谱采用波长为 325nm 的 He-Cd 激光器激发.

3 结果与讨论

图 1 给出了制备的 Zn_3N_2 以及退火后薄膜的 XRD 谱. 从图中可以看出, 退火前 XRD 出现了 Zn_3N_2 (321), (640) 等衍射峰, 并没有观察到与 ZnO 相关的衍射峰, 说明直接溅射生长的是多晶 Zn_3N_2 薄膜. 经 600°C 退火后, 样品中与 Zn_3N_2 相关的衍射峰全部消失, 取而代之的是 ZnO (101), (002), (100) 等衍射峰, 说明此时 Zn_3N_2 薄膜已转变成多晶 $ZnO:N$ 薄膜. 当退火温度升至 700 和 800°C 时, XRD 只观察到 ZnO (002) 和 (004) 衍射峰, 说明此时薄膜呈现明显的 C 轴择优取向和良好的晶体质量. 图 2 给出了 $ZnO:N$ 薄膜的 (002) 衍射峰半高宽和晶格常数 c 随温度的变化曲线, 从中可以看出, 随着退火温度从 600°C 升至 800°C , ZnO (002) 衍射峰的半高宽逐渐减小, 这说明 $ZnO:N$ 薄膜的结晶质量逐渐提高. 根据 (002) 峰位计算出的晶格常数 c 均大于单晶中的数值, 这是因为晶格中部分 O 格位被 N 原子所占据, 导致晶格中存在着应力, 使得晶格常数相应地变大^[4].

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50532070)

[†] 通信作者. Email: fuzx@ustc.edu.cn

2007-12-01 收到, 2008-01-09 定稿

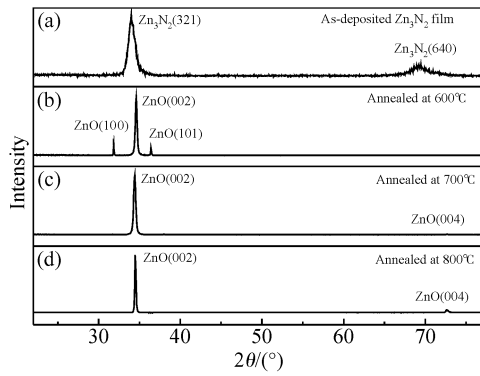


图 1 直接生长的 Zn_3N_2 和不同温度下退火后 $ZnO:N$ 薄膜的 XRD 谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns of the as-sputtered Zn_3N_2 and $ZnO:N$ films after annealing at different temperatures

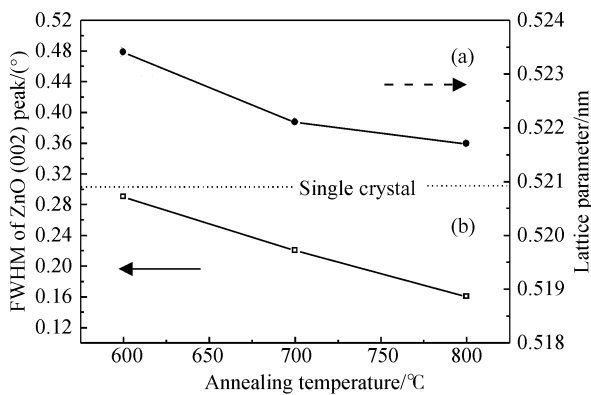


图 2 不同温度下退火后 $ZnO:N$ 薄膜的 (002) 峰半高宽 (a) 及晶格常数 c (b)
Fig.2 FWHM of ZnO (002) diffraction peak (a) and lattice constant c (b) of $ZnO:N$ films after annealing at different temperatures

图 3 为 $ZnO:N$ 薄膜的 $N1s$ 的 XPS 谱峰,为了去除表面的影响,在 XPS 谱采集之前先用 Ar 离子枪对样品表面进行 2min 的轰击.从中可以看出,600°C 退火时, $N1s$ 出现了两个峰,分别位于 396.4 和 403.2eV;700°C 时 403.2eV 峰消失,而 396.4eV 的强度基本没有变化;800°C 退火后,两峰均消失.对于 396.4eV 峰,通常将其

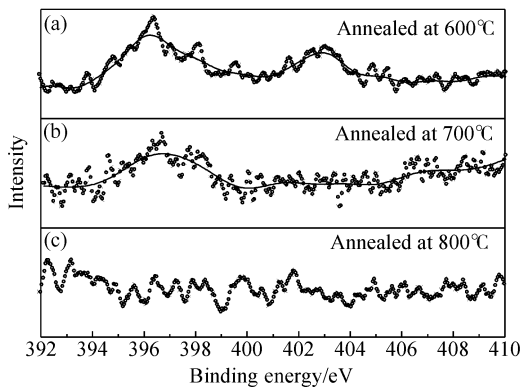


图 3 不同温度下退火后 $ZnO:N$ 薄膜的 XPS 图谱
Fig.3 XPS spectra of $ZnO:N$ films after annealing at different temperatures

归于 $N-Zn$ 键^[5],即 N 替位 O (用 N_o 表示);而 403.2eV 的来源,由 XPS 的原理可知,应当对应着更高价态的 N 原子.在 N 掺杂 ZnO 薄膜中的 $N-O$ 键(包括 NO_2^- 和 NO_3^-)通常对应着 406~408eV 范围内的结合能^[6],因此,我们认为,此处观察到的 403.2eV 不是来自于 $N-O$ 键,而是来自于 N_2 分子取代 O (用 $(N_2)_o$ 表示),它被认为是一种较浅的双施主结构^[7].实验中,未离化的 N_2 分子进入薄膜与 Zn 结合,即会形成这种缺陷.并且,从图 3 中可知, $(N_2)_o$ 在 700°C 下就会分解,此时 N_o 仍然存在,直至温度升至 800°C 时, N 峰全部消失,说明此时 N 已不能稳定存在于薄膜中.根据图 3 (b),我们可以用下面的公式计算出 700°C 退火时 N_o 贡献的空穴浓度(假设受主完全离化):

$$\rho = \frac{I_{396.6eV}/SF_N}{\sum I_i/SF_i}$$

其中 $I_{396.6eV}$ 是 N_o 对应的 XPS 峰的积分强度; SF_N 是 N 的灵敏度因子; I_i 和 SF_i 分别代表了 Zn, O 和 N 的积分强度和灵敏度因子.代入相关数据我们得到 700°C 退火时 N_o 理论上可以贡献的空穴浓度约为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

为了更深入地研究这两种缺陷对 $ZnO:N$ 薄膜电学特性的影响,我们进行了霍尔测量.尽管发现 N 已经有效掺入晶格中形成受主,但是我们并没有观察到稳定的 p 型电导,在 600 和 800°C 条件下,薄膜呈现出明显的 n 型电导,其载流子浓度约为 $1 \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,在 700°C 退火时,载流子浓度下降了一个数量级,约为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.对此我们可以解释如下:在 600°C 退火时, $ZnO:N$ 薄膜中既存在着 N_o 受主,也存在着大量施主,例如氧空位 (V_o), 锌填隙 (Zn_i) 以及 $(N_2)_o$. 等,由于 N_o 的浓度远不足以补偿这些施主,因此薄膜中电子导电占据主导地位;同样,对 800°C 退火样品,由于 $(N_2)_o$ 施主和 N_o 受主的影响均不存在,在内在固有缺陷如 V_o, Zn_i 的作用下,样品仍然呈现明显的 n 型电导.而在 700°C 下退火的样品,由于仅仅存在着 N_o 受主,在这种情况下, V_o 和 Zn_i 等施主得以充分补偿,从而样品呈现较弱的 n 型导电.由此可知,采用这种方法制备的 $ZnO:N$ 薄膜中存在一种补偿机制,在不同的退火温度下, $(N_2)_o$ 施主和 N_o 受主两种缺陷共同影响着薄膜的载流子浓度;同时由上文可知在 700°C 退火时, N_o 贡献的空穴浓度约为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,如果此时样品的背景载流子浓度能够进一步降低,将非常有望获得高质量的 p 型 ZnO .

为了进一步研究 N 受主对 $ZnO:N$ 薄膜发光特性的影响,我们还进行了低温光致发光谱 (LT-PL) 的测量(如图 4 所示)作为比较,同时给出了未掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱.对于不掺杂样品(如图 4(a)所示),在 10K 时其 PL 谱由 3.363eV 的发光峰主导,普遍认为这应当归于中性施主束缚激子辐射复合发光 (D^0X)^[8],在其高能侧 3.377eV 处出现了一肩峰,可以归于自由激子辐射复合发光 (FX).在 D^0X 低能一侧出现了 3 个发光峰,其中 3.320 和 3.333eV 的谱线可分别归于施主-受主对 (DAP)^[9] 和双电子发射 (TES)^[10] 的辐射复合发光,而

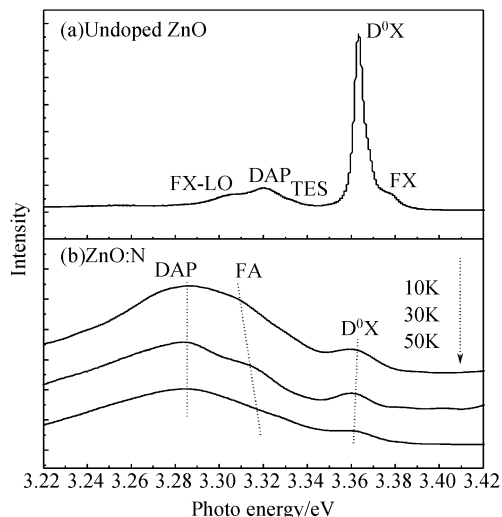


图 4 未掺杂 ZnO(a) 和 ZnO:N(b) 薄膜的低温 PL 光谱

Fig.4 Low temperature PL spectra of undoped ZnO (a) and ZnO:N (b) films

3.305eV 的谱线与自由激子 FX 发光峰的能量间隔约为 72meV, 故可归于自由激子复合发光的一级声子伴线(FX-LO). TES 作为中性施主束缚激子复合发光的特征伴峰, 可以通过它和 D_0X 的能量差计算出施主的离化能级约为

$$E_D = \frac{4}{3}(E_{D_0X} - E_{TES}) \approx 40\text{meV}$$

又由 Haynes 公式^[11]可知, 施主能级 E_D 和束缚激子的束缚能之间成线性关系, 根据 D_0X 和 FX 的能量差 16meV, 可以得到 Haynes 系数约为

$$\alpha = \frac{(E_{FX} - E_{D_0X})}{E_D} \approx 0.35$$

这一数值与文献报道的 0.37 非常相近^[10], 也进一步印证了前面对于发光谱线指认的正确性.

图 4(b) 显示的是 700°C 下退火 ZnO:N 薄膜的低温 PL 谱(10~50K), 与未掺杂样品相比, 中性施主束缚激子发光(D_0X : 3.363eV) 仍然存在, 但相对强度明显减弱. 同时, 在 3.285 和 3.311eV 处出现两个较宽的发光峰. 随着测量温度从 10K 升高至 50K, 3.311eV 的谱线峰位产生了 3~5meV 的蓝移, 这符合导带电子到受主能级(FA)跃迁的温度特性^[12]. 并且其相对于 3.285eV 的强度随着测量温度逐渐升高, 也符合由于施主的离化而导致 DAP 向 FA 转化的特性, 因此, 我们把这两个发光谱线分别归于 FA 和 DAP 的复合发光. FA 复合发光的能量可由下式决定:

$$E_{FA} = E_g - E_A + \frac{k_B T}{2}$$

其中 E_g 和 E_A 分别代表禁带宽度和受主能级; k_B 为波尔兹曼常数. 代入 10K 下 E_g 的数值 3.437eV^[13], 可以得到 N 在 ZnO:N 中的受主能级 E_A 约为 130meV. E_A 同样可以根据 DAP 复合发光峰的能量得到:

$$E_A = E_g - E_{DAP} - E_D + \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right\rangle$$

上式最后一项表示施主-受主对的库仑作用, 通常, 它的

数值在 0.02~0.06eV^[14,15] 之间, 利用上文计算出的施主能级 $E_D = 40\text{meV}$, 可以得到 E_A 约为 $140 \pm 20\text{meV}$, 这同上面通过 FA 发光峰位计算的结果较为符合. 我们知道, 高浓度 N 掺杂通常会带来晶体缺陷的增加, 如何更好地解决这一矛盾, 并获得高质量 p 型 ZnO, 将是我们下一步工作的目标.

4 结论

采用 Zn_3N_2 热氧化法制备了掺氮 ZnO 薄膜, XRD 表明制备的 Zn_3N_2 在 600°C 以上退火即可转变为 ZnO:N 薄膜. 同时 XPS 结果发现, 在这种方法制备的 ZnO:N 薄膜中, 存在两种与 N 相关的结构, 分别是 N 原子替代 O 和 N_2 分子替代 O, 这两种结构在薄膜内分别起着受主和施主的作用, 二者共同影响着 ZnO:N 薄膜的载流子浓度; 在 700°C 退火后, 样品具有最高的空穴浓度, 这一点也从霍尔测量得到了证实. 我们利用低温 PL 光谱, 研究了掺杂对薄膜光学特性的影响, 并观察到了与 N 掺杂有关的导带到受主(FA)和施主-受主对(DAP)的跃迁, 由此计算出 N 在 ZnO 中的受主能级位置约为 130meV. 如果生长工艺和退火条件能够得到进一步改进, 将十分有望通过这种方法制备出高空穴浓度的 p 型 ZnO 薄膜.

参考文献

- [1] Tang Z K, Wong G K, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72:3270
- [2] Wang Chao, Ji Zhenguo, Liu Kun, et al. p-type ZnO thin films prepared by oxidation of Zn_3N_2 thin films deposited by DC magnetron sputtering. *J Cryst Growth*, 2003, 259:279
- [3] Kaminska E, Piotrowska A, Kossut J, et al. Transparent p-type ZnO films obtained by oxidation of sputter-deposited Zn_3N_2 . *Solid State Commun*, 2005, 135:11
- [4] Yao B, Shen D Z, Zhang Z Z, et al. Effects of nitrogen doping and illumination on lattice constants and conductivity behavior of zinc oxide grown by magnetron sputtering. *J Appl Phys*, 2006, 99:123510
- [5] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992:42
- [6] Bian J M, Li X M, Gao X D, et al. Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:541
- [7] Yan Y F, Zhang S B, Pantelides T. Control of doping by impurity chemical potentials: predictions for p-type ZnO. *Phys Rev Lett*, 2001, 86:5723
- [8] Meyer B K, Sann J, Hofmann D M, et al. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20:S62
- [9] Kang H S, Ahn B D, Kim J H, et al. Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant. *Appl Phys Lett*, 2006, 88:202108
- [10] Schildknecht A, Sauer R, Thonke K. Donor-related defect states in ZnO substrate material. *Physica B*, 2003, 340~342:205
- [11] Haynes J R. Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon. *Phys Rev Lett*, 1960, 4:361
- [12] Tamura K, Makino T, Tsukazaki A, et al. Donor-acceptor pair lu-

- minescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO_4 (0001) substrates. *Solid State Commun.* 2003, 127:265
- [13] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater Sci Eng.* 2001, 80(1~3):383
- [14] Look D C. Electrical and optical properties of p-type ZnO. *Semicond Sci Technol.* 2005, 20:S55
- [15] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett.* 2002, 81:1830

Influence of the Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of N-Doped ZnO Films*

Zhong Sheng, Xu Xiaoqiu, Sun Lijie, Lin Bixia, and Fu Zhuxi[†]

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: Nitrogen-doped ZnO (ZnO:N) films are prepared by thermal oxidation of sputtered Zn_3N_2 layers on Al_2O_3 substrate. The dependence of the structural and optical properties of the ZnO:N films on annealing temperature is investigated. X-ray Diffraction (XRD) results illustrate that the as-sputtered Zn_3N_2 films can be transformed into ZnO:N films after annealing at 600°C and above. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) reveals that nitrogen has two chemical states in the ZnO:N films: $(\text{N}_2)_\text{o}$ and N_o , which denote substitution of molecular N for O and atomic N for O, respectively. Hall effect measurements illustrate that the hole concentration in ZnO:N films annealed at 700°C is the highest. The FA and DAP transition peaks are observed in low temperature photoluminescence spectra, from which the nitrogen acceptor binding energy can be obtained.

Key words: thermal oxidation; ZnO; XPS; acceptor binding energy

PACC: 8115G; 3365F; 7840

Article ID: 0253-4177(2008)07-1330-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50532070)

[†] Corresponding author. Email: fuzx@ustc.edu.cn

Received 1 December 2007, revised manuscript received 9 January 2008