

N-Al 共掺 ZnO 薄膜的 p 型传导特性*

吕建国 叶志镇 诸葛飞 曾昱嘉 赵炳辉 朱丽萍

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用直流反应磁控溅射技术制得 N-Al 共掺的 p 型 ZnO 薄膜, N₂O 为生长气氛. 利用 X 射线衍射(XRD), Hall 实验, X 射线光电子能谱(XPS)和光学透射谱对共掺 ZnO 薄膜的性能进行研究. 结果表明, 薄膜中 Al 的存在显著提高了 N 的掺杂量, N 以 N-Al 键的形式存在. N-Al 共掺 ZnO 薄膜具有优良的 p 型传导特性. 当 Al 含量为 0.15wt % 时, 共掺 ZnO 薄膜的电学性能取得最优值, 载流子浓度为 $2.52 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $57.3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, Hall 迁移率为 $0.43 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. N-Al 共掺 p 型 ZnO 薄膜具有高度 c 轴取向, 在可见光区域透射率高达 90 %.

关键词: N-Al 共掺 ZnO 薄膜; p 型传导; N₂O 生长气氛; 直流反应磁控溅射

PACC: 6855; 7865; 8115C

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)04-0730-05

1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽禁带化合物半导体材料, 禁带宽度为 3.37eV. 相对于 GaN, ZnSe 等宽禁带半导体材料, ZnO 具有更高的激子束缚能, 室温下为 60meV, 激子增益也可达到 320cm^{-1} , 是一种理想的短波长发光器件材料^[1,2], 在 LEDs, LDs 等领域有着很大的应用潜力. 掺 Al, Ga, In 形成的 n-ZnO 具有优异的性能^[3-5], 而 ZnO 的 p 型掺杂却十分困难, 这主要是因为受主的固溶度较低, 而且 ZnO 中的诸多本征施主缺陷会产生高度的自补偿效应^[6]. 在可能的 p 型掺杂元素中, N 是最好的受主, 在 ZnO 中能够产生浅受主能级^[6]. 研究还表明: 将受主 N 和活性施主(如 Al, Ga, In) 共同掺入 ZnO 薄膜中可以提高 N 在 ZnO 中的溶解度, 得到更浅的 N 受主能级^[7]. 目前, 在利用共掺技术实现 p 型 ZnO 的实验研究方面已取得了一些进展, 如 N-Ga 共掺^[8], N-Be 共掺^[9], N-In 共掺^[10] 等. 相对于 Ga, In 等掺杂剂, Al 具有价格低廉、绿色环保等诸多优势. 而且, 最近的理论分析显示在各种共掺的方法

中, N-Al 共掺可能是一种更好的实现 p 型 ZnO 的途径^[11]. 我们利用 NH₃ 为 N 源已经在 N-Al 共掺 p 型 ZnO 薄膜的研究方面取得了较好的结果^[12]: 载流子浓度为 $1.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 电阻率为 $278 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, Hall 迁移率为 $1.32 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.

本文报道了利用直流反应磁控溅射技术, 在 N₂O 的生长气氛下制备出 N-Al 共掺的 ZnO 薄膜, 具有优良的 p 型传导特性. 相对于 NH₃ 气氛下生长的 N-Al 共掺薄膜, 本文报道的 N-Al 共掺 p 型 ZnO 薄膜具有更好的性能.

2 实验

ZnO 薄膜由直流反应磁控溅射技术制得. 反应室真空度抽至 10^{-3}Pa 后, 通入高纯 N₂O(99.99%) 作为生长气氛, 压强约为 5Pa. N₂O 既作为 N 源, 又作为 O 源. 以掺有 Al 的 Zn 片为靶材, Al 和 Zn 的纯度均为 99.99%, 靶材中 Al 的含量分别为 0, 0.05, 0.15, 0.35 和 1.50wt %. Al 含量为 0 时得到的为 N 掺杂 ZnO 薄膜, Al 含量不为 0 时得到的为 N-Al 共掺 ZnO 薄膜. 以玻璃和(100) Si 片为衬底,

*国家自然科学基金资助项目(批准号:90201038)

吕建国 男, 1978 年出生, 博士研究生, 从事 ZnO 半导体材料与器件的研究.

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料与器件的研究.

诸葛飞 男, 1975 年出生, 博士研究生, 从事 ZnO 半导体材料与器件的研究.

2004-05-22 收到, 2004-10-17 定稿

衬底温度控制在 500 ,ZnO 薄膜在 54W(180V × 0.3A)的溅射功率下生长 30min.

ZnO 薄膜的电学性能由 HL5500PC 霍尔测试仪测定,并利用光电子能谱仪(XPS,Omicron EAC2000-125 半球型能量分析器)对其成分进行分析(MgK ,1253.6eV),薄膜的结构特性由 X 射线衍射仪(XRD,Bede D1 系统)测量得到(CuK , = 0.1542nm),利用 CARY 100 分光光度计测试薄膜的光学特性.

3 结果与讨论

3.1 结构特性

图 1 显示了不同 Al 含量下生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,以玻璃为衬底.所有试样均只有一个衍射峰出现,对应于 ZnO 的(002)衍射面,说明 N 掺杂 ZnO 薄膜和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜都具有很好的 c 轴取向.XRD 中没有观察到相应于 Zn₃N₂,Al₂O₃ 或 AlN 的衍射峰,说明 ZnO 晶体薄膜中不存在相的分凝或析出现象.从图中还可看到,N 掺杂 ZnO 薄膜的(002)峰的强度最大,随 Al 含量的增加,该峰的强度逐渐减弱,这说明共掺 ZnO 薄膜,由于 N,Al 的掺杂,其结晶性能有所降低.由 XRD 测试还可得到:对于 N 掺杂 ZnO 薄膜(0wt%Al),(002)衍射峰的峰位在 34.28°处;随 Al 含量的增加,ZnO 薄膜的(002)峰的峰位逐渐向低角方向偏移,当 Al 含量

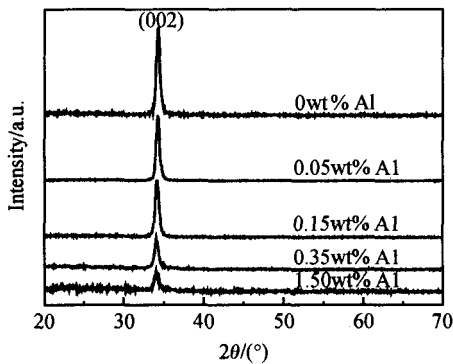


图 1 N 掺杂 ZnO 薄膜(0wt% Al)和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜(0.05wt% Al,0.15wt% Al,0.35wt% Al,1.50wt% Al)的 XRD 图谱

Fig.1 XRD profiles of the N doped ZnO film (0wt % Al) and N-Al codoped ZnO films (0.05wt % Al, 0.15wt % Al,0.35wt % Al,and 1.50wt % Al)

为 1.50wt%时,2 值为 34.10°.ZnO 粉末样品(002)晶面的 2 值为 34.43°(ASTM,36-1451).对于掺杂 ZnO 薄膜而言,(002)衍射峰峰位的偏移主要是由杂质的掺入引起的,2 值减小,意味着薄膜的晶面间距增大,这也可以说明 N,Al 已经掺入了 ZnO 中,从而引起了薄膜晶面间距的增大,且随着 Al 含量的增加,掺入量不断增加.

3.2 电学特性

表 1 给出了在玻璃衬底上生长的 ZnO 薄膜室温电学性能,N-Al 共掺和 N 掺杂 ZnO 薄膜均实现了 p 型转变.N 掺杂 ZnO 薄膜(0wt%Al)的 p 型传导特性较差;而 N-Al 共掺 ZnO 薄膜的电学性能则得到了明显的改善.当 Al 含量增加至 0.15wt%时,共掺 ZnO 具有优良的 p 型传导特性,载流子浓度为 2.52 × 10¹⁷ cm⁻³,电阻率为 57.3 Ω·cm,Hall 迁移率为 0.43cm²/(V·s).按照共掺的理论,ZnO 中 Al 的存在会大大促进 N 受主的掺杂量,从而提高薄膜

表 1 室温下 N 掺杂和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜的电学性能

Table 1 Electrical properties of N-doped and N-Al codoped ZnO films at room temperature

Al content / wt %	Resistivity / (Ω·cm)	Hall mobility / (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Carrier concentration / cm ⁻³	Type
0	3.41 × 10 ⁴	8.3	2.18 × 10 ¹³	p
0.05	7.92 × 10 ³	1.84	4.26 × 10 ¹⁴	p
0.15	57.3	0.43	2.52 × 10 ¹⁷	p
0.35	1.06 × 10 ³	0.27	2.18 × 10 ¹⁶	p
1.50	1.12 × 10 ⁶	0.06	9.23 × 10 ¹³	p

的 p 型传导性能.当 Al 含量进一步增加时,其 p 型性能反而降低.这是由于 Al 含量过高时,Al 在 ZnO 中的掺入量会大幅提高,而 N 的掺入量并不能同步得到增加,从而掺入的 Al 施主对 N 受主产生自补偿效应,降低了薄膜的 p 型传导特性.N-Al 共掺 ZnO 薄膜的迁移率不高,可能是因为共掺薄膜中 N,Al 较高的掺入量会对载流子产生较大的散射作用,从而降低了迁移率.因而,如何对 N-Al 共掺 p 型 ZnO 薄膜进行后续的处理(如退火),降低薄膜中的缺陷浓度,提高共掺 ZnO 的晶体质量,是一个值得深入研究的方向.通过上述对共掺 ZnO 薄膜载流子浓度随 Al 含量变化的分析,还可以得到如下结论:对于 N-Al 共掺 ZnO 薄膜,尽管 Al 的存在可以大大促进 N 在 ZnO 中的掺杂量,但是由于 N 本身

在 ZnO 中的溶解度较低,因而 N 在共掺 ZnO 薄膜中依然有一个溶解度的上限,并不总是随着 Al 的掺入量的增加而同步增加.所以,在利用 N-Al 共掺技术实现 p 型 ZnO 时,选择一个恰当的 Al 含量是至关重要的. Al 含量过低,难以有效地促进 N 在 ZnO 中的掺入,因而不能大幅度提高共掺 ZnO 薄膜的 p 型传导性能;而 Al 含量过高,则由于 N 的掺杂量不能随 Al 掺杂量的增加而同步得到增加,反而会减弱共掺薄膜的 p 型传导性能,甚至重新成为 N-Al 共掺的 n 型 ZnO 薄膜.

3.3 XPS 分析

共掺的理论研究认为:N,Al 将按照 2:1 的原子比例掺入 ZnO 薄膜,其中一个 N 原子位于 Al 的最近邻位置,与 Al 形成 N-Al 原子对,而另一个 N 原子则位于 Al 的次近邻位置^[7].为了研究 ZnO 薄膜中 N 和 Al 的存在状态,我们在 Si 衬底上分别生长了 N 掺杂 ZnO 薄膜(0wt %Al)和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜(0.15wt %Al),其他条件与玻璃衬底上生长的薄膜相同,并对其进行了表面 XPS 的测试,如图 2 所示,(a)为两种薄膜的 N1s 图谱,(b)为共掺 ZnO 薄膜的 Al2p_{3/2}图谱.对于 N 掺杂 ZnO 薄膜,N1s 的特征峰位于 407.8eV,对应于 N—O 键的 N1s 态的结合能,这一特征在 N—Ga,N—In 共掺 ZnO 薄膜中也可观察到^[8,10],可能是由于 N 在薄膜表面的吸附引起的.对于 N-Al 共掺 ZnO 薄膜,N1s 的特征峰位于 397.4eV,文献报道 AlN 中 N—Al 键的 N1s 态的结合能为 397.5eV^[13],因而 397.4eV 的 N1s 峰对应于 N—Al 键. Zn₃N₂ 中 N—Zn 键的 N1s 态的结合能为 395.8eV^[14],对于 N 掺杂和 N-Al 共掺两种薄膜,在 XPS 图谱中都没有观察到 N—Zn 键的存在,前者可能是由于 N 的掺杂量过少,而后者则可能是因为 N—Zn 的峰被 N-Al 的峰所掩盖掉了.在 N-Al 共掺 ZnO 薄膜中,Al2p_{3/2} 的特征峰出现在 73.8eV 处,如图 2(b)所示. Al—O 键的 Al2p_{3/2} 态的结合能一般为 74.7eV,Al—N 键的 Al2p_{3/2} 态的结合能为 74.2eV^[13],这说明图中所示的 Al2p_{3/2} 的特征峰应当对应于 Al—N 键,薄膜中的 Al 是以 Al—N 原子对的形式存在的.本文中得到的 XPS 图谱与共掺的理论分析相符.由于受到 XPS 探测灵敏度的限制,我们不能得到薄膜中 N 的浓度以及 N:Al 的比例,然而,从上述对 ZnO 薄膜 N1s 和 Al2p_{3/2} 态的 XPS 分析可以看出,ZnO 晶格中掺杂的 N 在共掺薄

膜中可以很好地检测出来,而在单纯 N 掺杂薄膜中却难以检测到,这表明薄膜中 Al 的存在明显提高了 N 在 ZnO 中的掺杂量,从而能够实现具有良好 p 型传导特性的共掺 ZnO 薄膜.

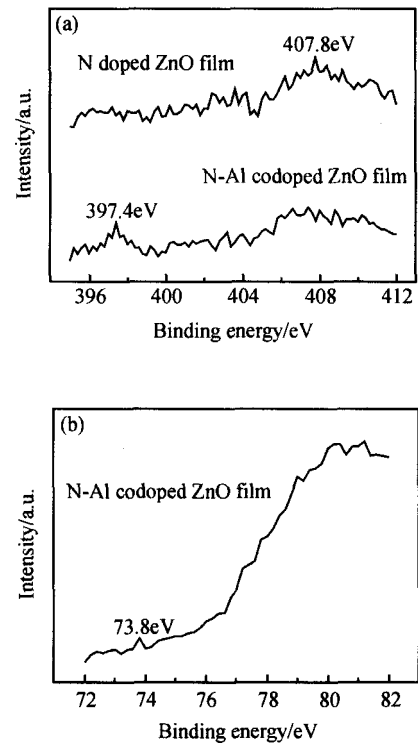


图 2 N 掺杂 ZnO 薄膜和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜的 N1s 态(a)和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜的 Al2p_{3/2}态(b)的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of (a) N1s of the N doped ZnO film and the N-Al codoped ZnO film, and (b) Al2p_{3/2} of the N-Al codoped ZnO film

3.4 光学特性

图 3 给出了 p 型 ZnO 薄膜的光学透射谱,以玻璃为衬底.无论是 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜,还是 N-Al 共掺 p 型 ZnO 薄膜,在可见光区域的透射率均达到了 90%,这个数值与 Al 掺杂 n 型 ZnO 薄膜的透射率相当^[3].从图中还可看出,所有 p 型 ZnO 薄膜都具有较陡的吸收边.随着 Al 含量的增加,吸收边发生明显的红移:N 掺杂 ZnO 薄膜(0wt %Al)的吸收边位于 380nm 处,Al 含量为 0.15wt %时,吸收边在 400nm 处,而当 Al 含量增加到 1.50wt %时,吸收边则红移至 410nm.基本吸收边的红移意味着光学带宽减小,这是由于共掺 ZnO 薄膜中 N,Al 较高的掺杂量使其在 ZnO 中形成了杂质能带,与价带或导带合并,从而降低了 ZnO 的禁带宽度^[15].

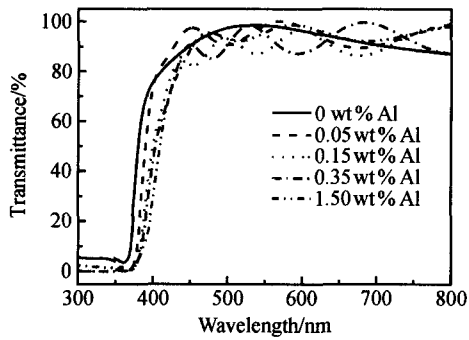


图 3 N 掺杂 ZnO 薄膜 (0wt % Al) 和 N-Al 共掺 ZnO 薄膜 (0.05wt % Al, 0.15wt % Al, 0.35wt % Al, 1.50wt % Al) 的光学吸收谱

Fig. 3 Optical transmittance spectra of the N doped ZnO film (0wt % Al) and N-Al codoped ZnO films (0.05wt % Al, 0.15wt % Al, 0.35wt % Al, and 1.50wt % Al)

4 结论

利用受主 N 和施主 Al 共掺的方法实现了 ZnO 的 p 型传导. ZnO 中 Al 的存在显著提高了 N 在薄膜中的掺杂量. 共掺 ZnO 薄膜具有优良的 p 型传导特性, 载流子浓度达到 $2.52 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $57.3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. 而且, 共掺 ZnO 薄膜还具有很好的结晶性能和光学特性. 本文报道的 N-Al 共掺 p 型 ZnO 薄膜的实现, 将会进一步促进 ZnO 半导体材料在光电领域中的开发与应用.

致谢 感谢浙江大学物理系在 XPS 测试中提供的帮助. 感谢浙江大学硅材料国家重点实验室季振国教授在 XRD 测试中提供的帮助.

参考文献

- [1] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, et al. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun*, 1998, 105:399
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72:3270
- [3] Kim H, Gilmore C M, Horwitz J S, et al. Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:259
- [4] Komaru T, Shimizu S, Kanbe M, et al. Optimization of transparent conductive oxide for improved resistance to reactive and/or high temperature optoelectronic device processing. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38:5796
- [5] Naghavi N, Dupont L, Marcel C, et al. Systematic study and performance optimization of transparent conducting indium-zinc oxides thin films. *Electrochimica Acta*, 2001, 46:2007
- [6] Kobayashi A, Sankey O F, Dow J D. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Phys Rev B*, 1983, 28:946
- [7] Yamamoto T, Yoshida H K. Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38:L166
- [8] Joseph M, Tabata H, Saeki H, et al. Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method. *Physica B*, 2001, 302/303:140
- [9] Sanmyo M, Tomita Y, Kobayashi K. Preparation of p-type ZnO films by doping of Be-N bonds. *Chem Mater*, 2003, 15:819
- [10] 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
- [11] Wang L G, Zunger A. Cluster-doping approach for wide-gap semiconductor: The case of p-type ZnO. *Phys Rev Lett*, 2003, 90:256401
- [12] Yuan Guodong, Ye Zhizhen, Zeng Yujia, et al. Preparation and characteristics of p-type ZnO films using Al and N codoping method by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(6):668 (in Chinese) [袁国栋, 叶志镇, 曾昱嘉, 等. 直流反应磁控溅射 Al、N 共掺方法生长 p 型 ZnO 薄膜及其特性研究. *半导体学报*, 2004, 25(6):668]
- [13] Wang P W, Sui S, Wang W, et al. Aluminum nitride and alumina composite film fabricated by DC plasma processes. *Thin Solid Films*, 1997, 295:142
- [14] Futsuhara M, Yoshioka K, Takai O. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, 322:274
- [15] Roth A P, Webb J B, Williams D F. Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities. *Solid State Commun*, 1981, 39:1269

p-Type Conduction in N-Al Codoped ZnO Thin Films*

L ÜJianguo, Ye Zhizhen, Zhuge Fei, Zeng Yujia, Zhao Binghui, and Zhu Liping

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: N-Al codoped p-type ZnO thin films are prepared on glass substrates by DC reactive magnetron sputtering in N₂O atmosphere. The properties of codoped films are examined by X-ray diffraction, Hall measurement, X-ray photoelectron spectroscopy, and transmission spectra. The results show that the nitrogen incorporation is enhanced evidently due to the presence of aluminum in codoped films, and that N exists as N-Al pairs in ZnO. The N-Al codoped ZnO film (0.15wt% Al) had a good p-type conduction with a resistivity of 57.3 Ω·cm, carrier concentration of $2.52 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and Hall mobility of 0.43 cm²/(V·s) at room temperature. The N-Al codoped p-type ZnO films also possess a good crystallinity with c-axis orientation and a high transmittance about 90% in the visible region.

Key words: N-Al codoped ZnO thin films; p-type conduction; N₂O ambient; DC reactive magnetron sputtering

PACC: 6855; 7865; 8115C

Article ID: 0253-4177(2005)04-0730-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 90201038)

L ÜJianguo male, was born in 1978, PhD candidate. He is engaged in research on ZnO semiconductor materials and devices.

Ye Zhizhen male, was born in 1955, professor. He is engaged in research on semiconductor materials and devices.

Zhuge Fei male, was born in 1975, PhD candidate. He is engaged in research on ZnO semiconductor materials and devices.

Received 22 May 2004, revised manuscript received 17 October 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics