

文章编号:1007-2780(2014)04-0499-05

# N 掺杂 p 型 MgZnO 薄膜的制备与性能研究

高丽丽<sup>1,2\*</sup>, 刘军胜<sup>1</sup>, 张 淼<sup>1</sup>, 张跃林<sup>1</sup>

(1. 北华大学 物理学院, 吉林 吉林 132013;

2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

**摘要:**利用磁控溅射设备,  $\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.96}\text{O}$  陶瓷靶材, 以高纯的氮气与氩气混合气体作为溅射气体, 在石英衬底上沉积获得了 N 掺杂 p 型  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}$  薄膜, 薄膜的电阻率为  $21.47\ \Omega \cdot \text{cm}$ , 载流子浓度为  $8.38 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ , 迁移率为  $3.45\ \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。研究了该薄膜的结构与光学性能。实验结果显示, 其拉曼光谱中出现了位于  $272$  和  $642\ \text{cm}^{-1}$  左右与  $\text{N}_\text{O}$  相关的振动模。低温光致发光光谱中, 可以观察到位于  $3.201$ ,  $3.384$  和  $3.469\ \text{eV}$  的 3 个发光峰, 其中位于  $3.384\ \text{eV}$  的发光峰归因为导带电子到缺陷能级的复合发光, 而位于  $3.469\ \text{eV}$  的发光峰归因为受主束缚激子 ( $\text{A}^0\text{X}$ ) 的辐射复合, 这说明该 N 掺杂 MgZnO 薄膜的空穴载流子主要来自  $\text{N}_\text{O}$  受主的贡献。

**关键词:** 射频磁控溅射; MgZnO 薄膜; N 掺杂; p 型

**中图分类号:** O472      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3788/YJYXS20142904.0499

## Preparation and characterization of N doped P-type MgZnO film

GAO Li-li<sup>1,2\*</sup>, LIU Jun-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Miao<sup>1</sup>, ZHANG Yue-lin<sup>1</sup>

(1. College of Physics, Beihua University, Jilin 132013, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Using 99.99% pure nitrogen and argon as sputtering gas, p-type N doped  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}$  film was deposited on quartz substrate by radio frequency magnetron sputtering with  $\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.96}\text{O}$  target. The film has resistivity of  $21.47\ \Omega \cdot \text{cm}$ , Hall mobility of  $3.45\ \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  and carrier concentration of  $8.38 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ . The structure and optical properties of this film were studied. The Raman peaks of the N for O site ( $\text{N}_\text{O}$ ) at  $272$  and  $642\ \text{cm}^{-1}$  were observed in the Raman spectrum. At the low temperature ( $80\ \text{K}$ ), the photoluminescence spectrum of the p-type  $\text{MgZnO}:\text{N}$  film showed three emission peaks centered at  $3.201$ ,  $3.384$  and  $3.469\ \text{eV}$ , respectively. The  $3.384\ \text{eV}$  peak should originate mainly from recombining by conducting electrons to the defect level while the  $3.469\ \text{eV}$  peak originated mainly from acceptor bound exciton ( $\text{A}^0\text{X}$ ) emission. It can be deduced that the p-type conduction of this N doped  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}$  film was primary attributed to  $\text{N}_\text{O}$  acceptor defects.

**Key words:** radio frequency magnetron sputtering; thin MgZnO films; N doped; p type

收稿日期:2014-04-15; 修订日期:2014-05-12.

基金项目:吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(No. 2013189)

\* 通信联系人, E-mail: gaolili000@sina.com

## 1 引言

ZnO 是继 GaN 之后的又一种新型宽禁带半导体,它是短波长半导体激光材料研究的热点<sup>[1-10]</sup>,人们正致力于将其研制成新一代光存储、光显示、光照明和光探测器件。而制造光电器件需要晶格匹配的势垒层,纤锌矿结构的 MgZnO 具有与 ZnO 相似的结构与性能,被看作是 ZnO 基异质结构的最适宜的垒层材料<sup>[11-14]</sup>。目前,高质量 p 型 MgZnO 的获得是 MgZnO 材料研究中的难点,p 型掺杂效率低、稳定性差、晶体质量不佳等因素使 p 型 MgZnO 的研制进入了瓶颈阶段。很多研究小组把 N 作为 MgZnO 材料 p 型掺杂的首选元素<sup>[15-16]</sup>,N 在 MgZnO 合金中主要以 N 代替 O 位即  $N_O$  受主和  $N_2$  代替 O 位即  $(N_2)_O$  施主两种状态存在。另一种情况是由于表面吸附的原因,MgZnO 中可能存在 C-N 结合的形式<sup>[15]</sup>。如何增加  $N_O$  受主的浓度,减少  $(N_2)_O$  施主的浓度对提高 p 型 MgZnO 材料的电学性能至关重要。

本文将利用磁控溅射设备,使用  $N_2$  作为掺杂源,在石英衬底上制备了 N 掺杂 p 型 MgZnO 薄膜,并研究了其光电性能,这将为探讨提高 N 的有效掺杂效率提供参考。

## 2 实验

使用射频磁控溅射技术, $Mg_{0.04}Zn_{0.96}O$  陶瓷靶材,高纯的氮气( $N_2$ )与氩气(Ar)混合气体作为溅射气体。溅射前先将石英用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗处理。实验过程中,真空系统背底压强预抽至  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,后充入高纯的  $N_2$  和 Ar,其中  $N_2$  的流量为 8 mL/min,Ar 的流量为 32 mL/min,混合气体总压强保持为 1 Pa,溅射功率为 100 W,基片温度为 773 K,溅射时间 1 h。原生的薄膜随后在管式炉中进行热退火,退火压强为  $10^{-4}$  Pa,退火温度为 873 K,退火时间 30 min。

采用霍尔效应(Hall-effect)表征薄膜的导电特性,X 射线衍射谱测量薄膜的结构,X 射线散射能谱(EDS)测定薄膜中各元素的组分,变温光致发光光谱是用 LABRAM-UV 紫外优化的微区拉曼光谱仪测得,Raman 光谱是在室温下测得,激光器激发波长为 514.5 nm。

## 3 结果与分析

经 X 射线能量色散谱(EDX)测定薄膜退火后 Mg 与 Zn 的组分为 7 : 93,该样品记作  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O:N$ 。

利用霍尔效应测试了退火前后薄膜的电学性能。退火前,原生的薄膜显示为高阻,这可能一方面是因为 MgZnO 熔点高,衬底温度相对偏低,薄膜生长过程中结晶质量较差,晶界处较为疏松,存在大量的孔隙,另一方面是因为薄膜内部应力较大。热处理后,薄膜显示 p 型导电性,电阻率为  $21.47 \Omega \cdot cm$ ,载流子浓度为  $8.38 \times 10^{16} cm^{-3}$ ,迁移率为  $3.45 cm^2/(V \cdot s)$ 。我们推断电学性能的改善主要是由于退火后晶体二次生长,结晶质量有所提高,同时内部应力有所释放,电阻率下降,而且退火过程中, $Zn_i$ <sup>[17]</sup>和  $(N_2)_O$ <sup>[15]</sup>从薄膜中大量逸出, $N_O$ 受主起主导作用,所以薄膜呈现 p 型电导。

图 1 是  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O:N$  的 XRD 测试结果。

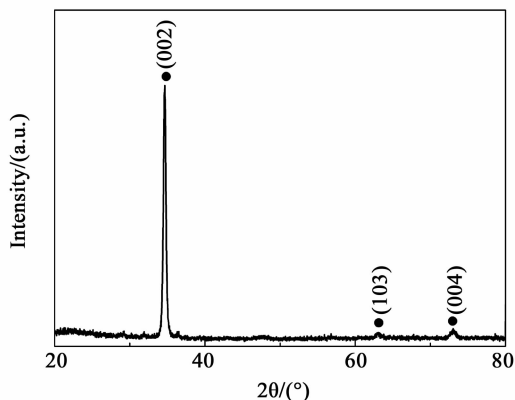


图 1 退火后  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O:N$  薄膜的 X 射线衍射谱  
Fig. 1 XRD patterns of annealed  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O:N$  film

从图 1 可见,XRD 曲线在  $34.64^\circ$  存在着最强峰,在  $63.08^\circ$  和  $73.03^\circ$  存在着相对较弱的衍射峰,这表明  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O:N$  保持着 ZnO 的纤锌矿结构,Mg 与 N 已经扩散到了 ZnO 的晶格当中,并没有其他的杂相出现。

根据布拉格衍射公式:

$$2d \sin \theta = n\lambda (n \text{ 为正整数}), \quad (1)$$

六角结构的面间距与晶格常数之间的关系:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}. \tag{2}$$

可以算出  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  薄膜的晶格常数  $c$  为 0.518 nm。我们在前面的研究工作中<sup>[18]</sup>,使用相同的靶材,在相同的实验条件下,用 Ar 溅射获得了未掺杂的 MgZnO 薄膜,其 Mg 含量与本实验中薄膜的 Mg 含量非常接近,其晶格常数  $c$  为 0.519 nm。在 N 掺杂的 MgZnO 晶格中,如果  $\text{N}_2$  替代 O 位置后,由于  $\text{N}_2$  分子半径较 O 原子半径大,晶格常数  $c$  会变大;若 N 代替 O 位置后, Zn-N 键键长较 Zn-O 键短<sup>[19]</sup>,晶格常数  $c$  会变小。这说明在本实验中, $\text{N}_0$  受主的浓度比  $(\text{N}_2)_0$  施主浓度大,所以  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  晶格常数较未掺杂 MgZnO 薄膜略有减小,这与前面 Hall 测试的结果相符。

$\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  薄膜退火后的 Raman 光谱如图 2 所示。

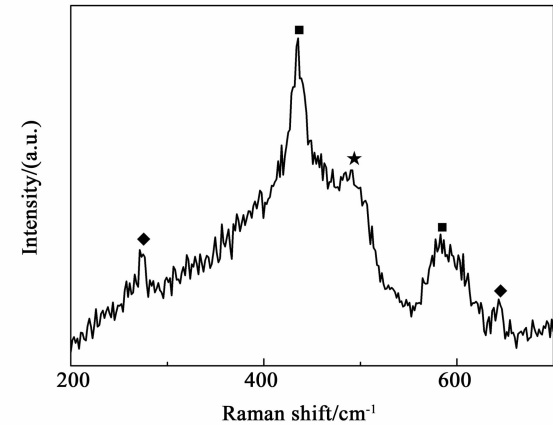


图 2 退火后  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  薄膜的 Raman 光谱  
Fig. 2 Raman spectra of annealed  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  film

图 2 的 Raman 曲线中,位于  $436\text{ cm}^{-1}$  左右的最强峰是 ZnO 的特征振动模  $\text{E}_2^{\text{high}}$ <sup>[20]</sup> (以符号 ■ 标记),位于  $488\text{ cm}^{-1}$  左右的振动峰是石英衬底的 Raman 峰<sup>[21]</sup> (以符号 ★ 标记),位于  $580\text{ cm}^{-1}$  左右的振动峰可以归为 ZnO 的  $\text{A}_1(\text{LO}) + \text{E}_1(\text{LO})$  混合振动模<sup>[20]</sup> (以符号 ■ 标记)。位于  $272$  和  $642\text{ cm}^{-1}$  的微小振动峰不属于 ZnO 的本征振动模,它们的出现与 N 的掺杂有关<sup>[21]</sup>,并且据文献<sup>[21]</sup>这 2 个振动峰只与  $\text{N}_0$  受主有关,而与  $(\text{N}_2)_0$  施主无关。通过图 2 可以判断,N 已经有效地掺杂到  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}$  薄膜中,薄膜里有  $\text{N}_0$

受主存在,这与前面 Hall 测试的结果一致。  
图 3 是  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  薄膜的变温光致发光光谱。

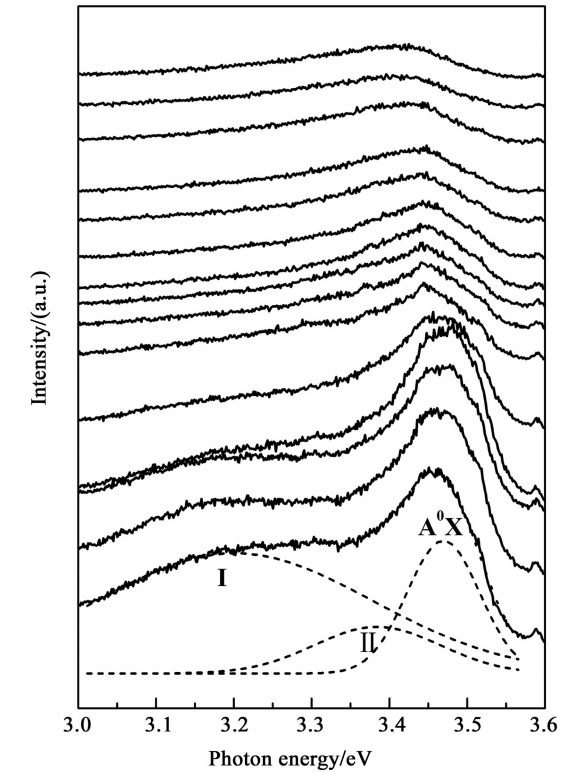


图 3 退火后  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  薄膜的变温光致发光光谱  
Fig. 3 Temperature dependent photoluminescence spectra of annealed  $\text{Mg}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}:\text{N}$  film

由图 3 可见,在 80 K 时,通过高斯拟合,我们可以得到位于 3.201,3.384 和 3.469 eV 的 3 个发光峰。由于 Mg 的合金化,这些峰位明显高于 ZnO。在图 3 中,位于 3.469 eV 的发光峰随着温度的升高先向高能侧移动,而后又向低能侧移动,这同文献<sup>[22]</sup>观察到的现象一致,可以把它归因为受主束缚激子( $\text{A}^0\text{X}$ )的辐射复合。随着温度的逐渐升高,束缚激子向自由激子离化,发光峰中出现了自由激子发光的成分,也有可能包含自由电子到受主能级(FA)的跃迁,这使 3.469 eV 的发光峰发生蓝移;温度进一步升高,ZnO 材料的带隙随温度升高逐渐窄化的现象占据主导<sup>[23]</sup>,发光峰又出现红移。

位于 3.384 eV(II)的发光峰,我们推测可能与 ZnO 发光中位于约 3.31 eV 的发光起因相同,源于导带电子到缺陷能级的复合发光,而位于 3.201 eV(I)的发光峰,随温度的升高迅速淬灭,

它的起因仍需进一步的研究。位于 3.517 eV 和 3.589 eV 左右的微弱尖锐发光峰,是激光光源在薄膜上形成的共振拉曼散射峰。

## 4 结 论

本文利用磁控溅射技术,  $N_2$  作为掺杂源,制备了 N 掺杂 p 型  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O$  薄膜,其电阻率为  $21.47 \Omega \cdot cm$ ,载流子浓度为  $8.38 \times 10^{16} cm^{-3}$ 。其拉曼光谱中出现了位于 272 和  $642 cm^{-1}$  附近与

$N_O$  相关的振动模,这说明薄膜中有  $N_O$  受主存在。而其变温光致发光光谱中,在低温 80 K 时,可以观察到位于 3.201, 3.384 和 3.469 eV 的 3 个发光峰,位于 3.469 eV 的发光峰归因为受主束缚激子( $A^0X$ )的辐射复合;位于 3.384 eV 的发光峰归因为导带电子到缺陷能级的复合发光,而位于 3.201 eV 的发光峰起因不明,我们将在以后的研究中进一步探讨。总之,我们推断利用  $N_2/Ar$  作为溅射气体生长的  $Mg_{0.07}Zn_{0.93}O$  薄膜的 p 型导电主要来自  $N_O$  受主的贡献。

## 参 考 文 献:

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(17): 2230-2232.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(25): 3270-3272.
- [3] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, 80(1-3): 83-87.
- [4] 范希武. 宽带 II-VI 族半导体及其低维度结构的生长和光学性质研究进展[J]. 发光学报, 2002, 23(4): 317-329.  
Fan X W. Research progress on growth and optical properties of wide band gap II-VI compound semiconductors and its low dimensional structure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, 23(4): 317-329. (in Chinese)
- [5] 庞海霞, 刘长珍, 谢安, 等. 热处理温度对片状 ZnO 晶体结构和光学性质的影响 [J]. 液晶与显示, 2012, 27(2): 158-162.  
Pang H X, Liu C Z, Xie A, *et al.* Effect of annealing temperature on structure and optical properties of sheet-like ZnO crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(2): 158-162. (in Chinese)
- [6] 苏晶, 刘玉荣, 莫昌文, 等. ZnO 基薄膜晶体管有源层制备技术的研究进展[J]. 液晶与显示, 2013, 28(3): 315-322.  
Su J, Liu Y R, Mo C W, *et al.* Research Development on preparation technologies of active layer preparation of ZnO-based thin film [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 315-322. (in Chinese)
- [7] 王玉超, 吴天准, 苏龙兴, 等. 高质量 ZnO 及 BeZnO 薄膜的发光性质[J]. 发光学报, 2013, 34(8): 1035-1039.  
Wang Y C, Wu T Z, Su L X, *et al.* Luminescence characteristics of high-quality ZnO and BeZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(8): 1035-1039. (in Chinese)
- [8] 申德振, 梅增霞, 梁合力, 等. 氧化锌基材料、异质结构及光电器件[J]. 发光学报, 2014, 35(1): 1-60.  
Shen D Z, Mei Z X, Liang H L, *et al.* ZnO-based material, heterojunction and photo-electronic device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(1): 1-60. (in Chinese)
- [9] Lien S T, Li H C, Yang Y J, *et al.* Atmospheric pressure plasma jet annealed ZnO films for MgZnO/ZnO heterojunctions [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, 46(7): 075202.
- [10] 赵鹏程, 张振中, 姚斌, 等. 通过交替生长气氛调控 N 掺杂 ZnO 薄膜电学特性[J]. 发光学报, 2014, 35(4): 399-403.  
Zhao P C, Zhang Z Z, Yao B, *et al.* p-type doping of ZnO: N thin films by alternating the growth atmosphere [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(4): 399-403. (in Chinese)
- [11] 魏志鹏, 吴春霞, 吕有明, 等.  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金制备及 MgZnO / ZnO 异质结构的光学性质[J]. 发光学报, 2006, 27(5): 831-833.  
Wei Z P, Wu C X, Lu Y M, *et al.*  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy grown by p-MBE and optical properties of MgZnO / ZnO heterostructure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(5): 831-833 (in Chinese)
- [12] Ohtomo A, Kawasaki M, T Koida, *et al.*  $Mg_xZn_{1-x}O$  as a II-VI wide gap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19): 2466-2468.
- [13] Choopun S, Vispute R D, Yang W, *et al.* Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase

- Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloy films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(9): 1529-1531.
- [14] Kong J Y, Li L, Yang Z, *et al.* Ultraviolet light emissions in MgZnO/ZnO double heterojunction diodes by molecular beam epitaxy [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2010, 28(3): C3D10-C3D12.
- [15] Wei Z P, Yao B, Zhang Z Z, *et al.* Formation of p-type MgZnO by nitrogen doping [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(10): 102104.
- [16] Cong C X, Yao B, Xing G Z, *et al.* Control of structure, conduction behavior, and band gap of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films by nitrogen partial pressure ratio of sputtering gases [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(26): 262108.
- [17] Xing G Z, Yao B, Cong C X, *et al.* Effect of annealing on conductivity behavior of undoped Zinc Oxide prepared by Rf magnetron sputtering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457(1-2): 36-41.
- [18] 高丽丽,徐莹,张森,等. Mg含量对MgZnO薄膜光学性质的影响 [J]. *液晶与显示*, 2014, 29(3): 350-354.  
Gao L L, Xu Y, Zhang M, *et al.* Effects of Mg content on the optical properties of MgZnO films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(3): 350-354. (in Chinese)
- [19] Barnes T M, Olsonandand K, Wolden C A. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(11): 112112-1-3.
- [20] Decremps F, Pellicer P J, Saitta A M, *et al.* High-pressure Raman spectroscopy study of Wurtzite ZnO [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(9): 092101.
- [21] Gao L L, Yao B, Liu B, *et al.* Effects of Mg concentration on solubility and chemical state of N in N-doped MgZnO alloy [J]. *J Chem Phys.*, 2010, 133(20): 204501.
- [22] Wei Z P, Yao B, Wang X H, *et al.* Photoluminescence and acceptor level state of p-type nitrogen-doped MgZnO films [J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(10): 2791-2795.
- [23] Zhang X T, Liu Y C, Zhi Z Z, *et al.* Temperature dependence of excitonic luminescence from anocrystalline ZnO films [J]. *Journal of Lumin.*, 2002, 99: 149-154.

作者简介:高丽丽(1972—),女,吉林人,博士,副教授,主要从事半导体光电材料的制备、性能表征和应用等方面的研究。

E-mail:gaolili000@sina.com