

文章编号:1007-2780(2015)06-0925-05

N 掺杂 MgZnO 薄膜的 p 型导电稳定性研究

高丽丽*, 李淞菲, 曹天福, 张 雪
(北华大学 物理学院, 吉林 吉林 132013)

摘要:利用磁控溅射技术,以 $\text{Mg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{O}$ 为陶瓷靶材,制备了 N 掺杂 p 型 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜,薄膜的电阻率为 $42.45 \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $3.70 \times 10^{17}/\text{cm}^3$,迁移率为 $0.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。研究了该薄膜 p 型导电性质在室温空气下随着时间的变化情况。实验结果表明,薄膜的电阻率逐渐升高,载流子浓度降低,五个月以后,薄膜转变为 n 型导电,电阻率为 $85.58 \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $4.53 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,迁移率为 $1.61 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。真空热退火后重新转变为 p 型。结果显示,其 p 型导电类型的转变与在空气中吸附 H_2O 或 H_2 等形成浅施主有关。

关 键 词:射频磁控溅射;MgZnO 薄膜; p 型; 稳定性

中图分类号:O472 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153006.0925

Stability of P-type conductivity in nitrogen-doped MgZnO thin film

GAO Li-li*, LI Song-fei, CAO Tian-fu, ZHANG Xue

(College of Physics, Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract: Using radio frequency magnetron sputtering, p-type N doped $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ film was deposited on quartz substrate with $\text{Mg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{O}$ target. The film has resistivity of $42.45 \Omega \cdot \text{cm}$, Hall mobility of $0.40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and carrier concentration of $3.70 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. The stability of p-type conductivity in this film preserved in room temperature air ambient was studied. It is found that the resistivity increased and the carrier concentration decreased with time. The film transformed from p-type to n-type semiconductor with resistivity of $85.58 \Omega \cdot \text{cm}$, Hall mobility of $1.61 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and carrier concentration of $4.53 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ after preservation for five months. The film transformed to p-type semiconductor again after thermal annealing under 10^{-4} Pa . It can be deduced that, the p-type film reverts to n-type conductivity because hydrogen and water were adsorbed by film to create shallow donors in air ambient.

Key words: radio frequency magnetron sputtering; thin MgZnO films; p type; stability

收稿日期:2015-02-10;修订日期:2015-03-07.

基金项目:吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(No. 2013181)

Supported by Scientific and Technological Research Project of Jilin Provincial Education Department(No. 2013181)

* 通信联系人,E-mail:gaolili000@sina.com

1 引 言

ZnO 是新型宽禁带半导体,由于室温下禁带宽度达 3.37 eV,使其可能成为蓝光 LED 器件的基础材料^[1-5]。ZnO 在平板显示、高密度 DVD 存储以及蓝绿光对潜通信等方面都具有广泛的应用价值。六角纤锌矿结构的 MgZnO 是 MgO 和 ZnO 的合金,被看作是 ZnO 基异质结构的最适宜的垒层材料^[6-11]。在 ZnO 基材料的研究中,高质量 p 型 ZnO 和 MgZnO 的获得是目前尚未克服的难点之一,尽管很多研究组采用Ⅲ族如:Li、Na 元素,或是采用 V 族如:N、P、As、Sb 等元素进行掺杂,获得了 p 型 ZnO 和 MgZnO。但仍然存在 p 型掺杂效率低,p 型导电的稳定性较差,并且 p 型材料的晶体质量不佳等问题。而 p 型导电的稳定性研究对 ZnO 和 MgZnO 材料的研究至关重要。

本文利用 JGP-450A 磁控溅射系统,获得了 N 掺杂 p 型 MgZnO 薄膜,研究了其电学性质随时间的变化情况,探讨了 p 型导电稳定性较差产生的原因。

2 实 验

使用射频磁控溅射装置,Mg_{0.06}Zn_{0.94}O 陶瓷靶材,石英作为衬底。溅射气体选用 99.99% 的 N₂和 Ar,其中 N₂的流量为 10 mL/min,Ar 的流量为 30 mL/min。实验开始时,生长室预抽至 5.0×10⁻⁴ Pa,衬底温度升至 773 K。后充入预定流量的 N₂和 Ar,混合气体总压强调节至 1 Pa,溅射功率保持为 100 W,溅射时间 1 h。原生的 Mg-ZnO 薄膜送至管式真空炉中退火,其真空压强为 10⁻⁴ Pa,热退火温度保持 873 K,退火时间半小时。

采用 X 射线散射能谱(EDS)测定 MgZnO 薄膜中 Mg 元素与 Zn 元素的组分,日本 UV-3101PC 型紫外可见分光光度计测定 MgZnO 薄膜的吸收光谱,LABRAM-UV 紫外优化的微区拉曼光谱仪测试 MgZnO 薄膜的光致发光光谱,场发射扫描显微镜(SEM)研究了 MgZnO 薄膜的形貌,霍尔效应(Hall-effect)测定 MgZnO 薄膜的导电特性,X 射线衍射谱表征 MgZnO 薄膜的结构。室温 Raman 光谱是由 Renishaw inVia 显微

拉曼光谱仪测得,激发波长为 514.5 nm。

3 结果与分析

利用 X 射线散射能谱测定退火后的 MgZnO 薄膜中 Mg 与 Zn 的组分为 13 : 87,记作 Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N。Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N 薄膜的 XRD 测试结果如图 1 所示。

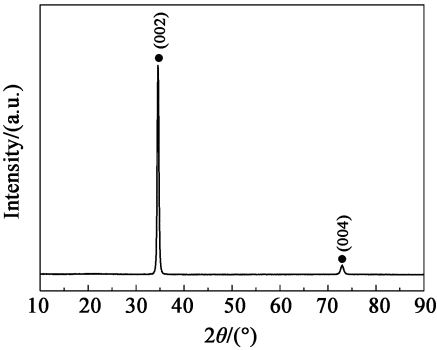


图 1 Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N film

由图 1 可见,XRD 谱线中在 34.59°存在着一最强峰,位于 72.97°有一弱小峰,分别可归为 ZnO 的(002)和(004)衍射峰。这表明 N 掺杂 Mg_{0.13}Zn_{0.87}O 保持着 ZnO 的六角结构,并没有其他的杂相出现,Mg 元素与 N 元素已经扩散到了 ZnO 的晶格当中。

图 2 为 Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N 薄膜的吸收光谱。

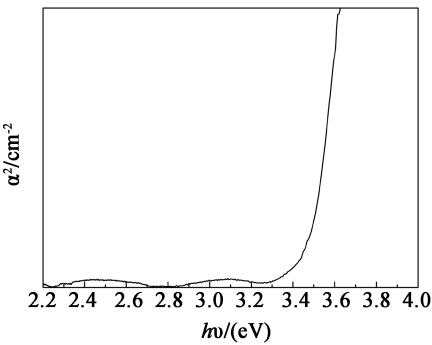


图 2 Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N 薄膜的吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectra of Mg_{0.13}Zn_{0.87}O : N film

由图 2 可见,N 掺杂 Mg_{0.13}Zn_{0.87}O 薄膜在 450 nm 到 350 nm 左右有非常好的透射率,当入射波长小于 350 nm 后,出现陡峭的吸收边,吸收系数迅速增大,透射率迅速下降,并且吸收边较

ZnO 有明显蓝移,这是由于 Mg 的掺入所致^[12]。

N 掺杂 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜的 Raman 光谱如图 3 所示。

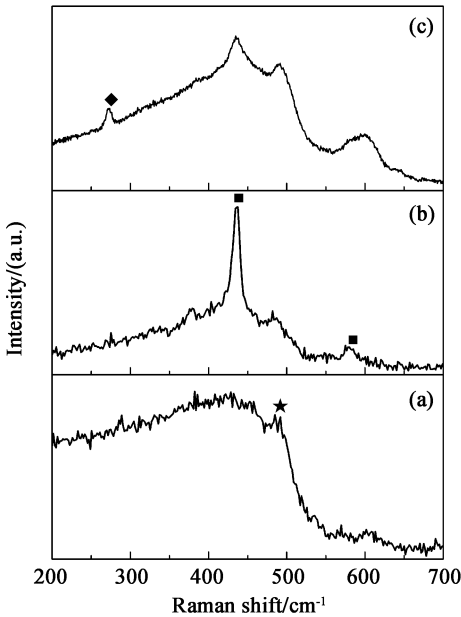


图 3 (a) 石英衬底, (b) ZnO, (c) $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 3 Room Raman spectra of, (a) quartz substrate, (b) ZnO, (c) $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ film

图 3 的 Raman 光谱中,曲线(a)是石英衬底的 Raman 谱图,在 488 cm^{-1} 左右存在一微弱的振动模(以★标记)。曲线(b)是 ZnO 薄膜的 Raman 谱图,在 436 cm^{-1} 左右存在一最强峰(以■标记),是六角 ZnO 的特征振动模 E_2^{high} ^[13]。在 580 cm^{-1} 左右存在一弱小峰(以■标记),是 ZnO 的 $\text{A}_1(\text{LO}) + \text{E}_1(\text{LO})$ 的混合振动模^[11]。曲线(c)是 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的 Raman 谱图,除了 ZnO 的本征振动模外,位于 272 cm^{-1} 左右存在一弱小的新的振动模(以◆标记),据文献^[14-16],它的出现与 N 的掺杂有关,而且文献^[16]证明它的出现与 N_O 受主有关,说明 N 已经有效地掺杂到 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜中,并形成了 N_O 受主。

利用霍尔效应测试了 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的电学性能,退火后,薄膜显示 p 型导电,电阻率为 $42.45\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,载流子浓度为 $3.70\times 10^{17}/\text{cm}^3$,迁移率为 $0.40\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。文献^[7]曾指出当 Mg 扩散到 ZnO 晶格中后,可以增加 V_{Zn} 受主的浓度,同时也可能使导带底上移,这样电子跃迁到导带的可能性就会减小,这些因素会使

MgZnO 薄膜由于 Mg 含量的增加而转变为 p 型导电。因此 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜的 p 型导电性一方面来源于上述原因,另一主要方面是来源于 N_O 受主^[8],这与 Raman 光谱测试的结果相一致。在室温空气中保存 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的情况下,对薄膜电学性质进行了稳定性测试,发现持续五个月的测试中薄膜均表现出 p 型,第六个月其蜕变为 n 型。 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的电学性质变化如图 4 所示。

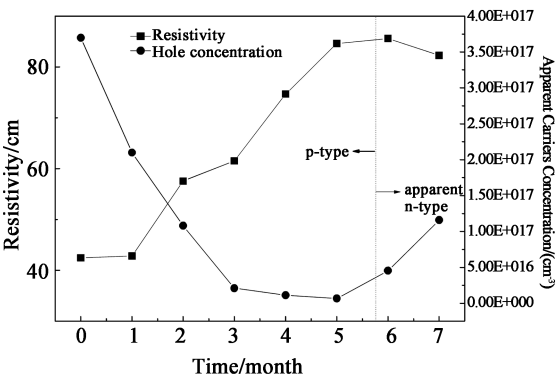


图 4 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜电学性质对时间的关系

Fig. 4 Electrical properties of the $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ film as a function of the preservation period

由图 4 可见,随着时间的推移,p 型样品的电阻率逐渐升高,由 $42.45\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 升至 $84.61\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$;空穴载流子浓度由 $3.70\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 降至 $6.75\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。样品制备第六个月转变为 n 型后,电阻率为 $85.58\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,电子浓度为 $4.53\times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。随后一个月里样品仍然保持为 n 型。把此薄膜重新放回管式真空炉中进行热退火,真空度为 10^{-4} Pa ,退火温度 673 K ,退火时间 20 min 。样品取出后,利用霍尔效应测试了其电学性能,样品重新转变为 p 型导电,电阻率为 $92.90\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,空穴载流子浓度为 $9.30\times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。据此,我们推断 p 型 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 导电类型的不稳定主要来源于薄膜在空气中更容易吸附 H_2O 或 H_2 等形成浅施主,与 N_O 受主发生补偿,因此薄膜由 p 型转变为 n 型,与文献^[17-18]中的观点一致。

图 5 是 N 掺杂 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜的室温光致发光光谱。

如图 5 所示,N 掺杂 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜的室温光致发光谱主要由近带边紫外发射(NBE)和

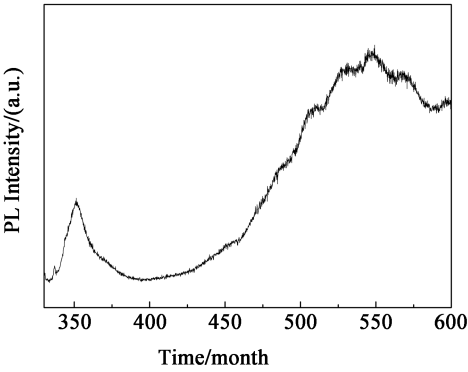


图 5 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的室温 PL 谱
Fig. 5 Room photoluminescence spectra of $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ films

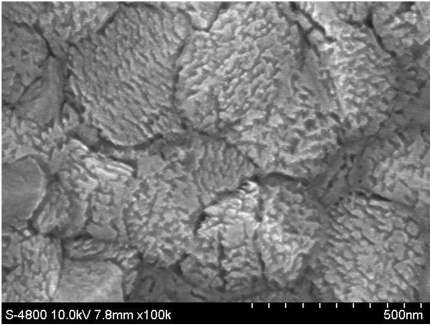


图 6 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的 SEM 图
Fig. 6 SEM image of $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ film

深能级(DL)发射这两部分组成。其中近带边紫外发射(NBE)主要位于 350 nm 左右,是自由激子的复合发光^[19],它的峰位波长较 ZnO 有所减小,是 Mg 掺杂导致的蓝移。 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄

膜的深能级发光峰位于可见光区,它的产生与薄膜中的本征缺陷有关。其中绿色发光峰的来源存在很多争议,多数是认为由导带电子向一价 V_{O}^{+} 缺陷的跃迁^[20]。而对于波长更长的橙光和红光产生的原因众说纷纭^[21-22],不过这些可见光的出现与 $\text{MgZnO}:\text{N}$ 沉积过程中产生的缺陷有关^[22]。对比深能级发射与近带边发射的强度可见,前者的光强明显大于后者,说明薄膜的结晶质量较差,内部缺陷较多。

图 6 是 N 掺杂 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 薄膜的场发射扫描显微镜(SEM)照片。

由 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜的 SEM 图可见,在放大 100k 后,薄膜表面有很多的孔洞和缝隙,这说明薄膜结晶质量较差,而且孔洞更容易造成气体的吸附,从而导致 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜更容易转变成 n 型。

4 结 论

利用磁控溅射技术, $\text{Mg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{O}$ 陶瓷靶材,获得了 p 型 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}:\text{N}$ 薄膜,通过 hall、Raman 及 SEM 的测试,结果发现,在空气中,薄膜的电阻率逐渐升高,由最初的 $42.45\ \Omega\cdot\text{cm}$,升至 $84.61\ \Omega\cdot\text{cm}$;空穴载流子浓度由 $3.70\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 降至 $6.75\times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。第六个月,薄膜转变为 n 型导电,真空热退火后重新转变为 p 型。薄膜的表面布满孔洞和缝隙,我们推断薄膜的 p 型导电类型的转变与在空气中吸附 H_2O 或 H_2 等形成浅施主有关。

参 考 文 献:

[1] 申德振,梅增霞,梁会力,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)

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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).

[5] 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)
- [6] 魏志鹏, 吴春霞, 吕有明, 等. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 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.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy grown by p-MBE and optical properties of MgZnO/ZnO heterostructure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(5): 831-833. (in Chinese)
- [7] Li Y F, Yao B, Lu Y M, *et al.* Realization of p-type conduction in undoped $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}$ thin films by controlling Mg content [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(2): 232115.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 翟英娇, 李金华, 陈新影, 等. 镉掺杂氧化锌纳米花的制备及其光催化活性[J]. *中国光学*, 2014, 7(1): 124-130.
- Zhai Y J, Li J H, Chen X Y, *et al.* Synthesis and characterization of Cd-doped ZnO nanoflowers and its photocatalytic activity[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(1): 124-130. (in Chinese)
- [11] 张吉英, 蒋大勇, 鞠振刚, 等. 用于日盲波段的 MgZnO 薄膜材料和紫外探测器 [J]. *中国光学与应用光学*, 2008, 1(1): 80-84.
- Zhang J Y, Jiang D Y, Ju Z G, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin film and UV detector for solar blind wavelength [J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2008, 1(1): 80-84. (in Chinese)
- [12] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI wide gap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19): 2466-2468.
- [13] Decremps F, Pellicer-porres J, Saitta A M, *et al.* High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(9): 092101.
- [14] Kaschner A, Haboeck U, Strassburg M, *et al.* Nitrogen-related local vibrational modes in $\text{ZnO}:\text{N}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(11): 1909-1911.
- [15] Friedrich F, Gluba M A, Nickel N H. Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(14): 141903.
- [16] 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.
- [17] Teresa M B, Kyle O, Colin A W. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 112112.
- [18] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, *et al.* Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 1830-1832.
- [19] Cho S, Ma J, Kim Y, *et al.* Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(18): 2761-2763.
- [20] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(10): 7983.
- [21] Studenikin S A, Nickolay G, Michael C. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84(4): 2287-2294.
- [22] Minami T, Nanto H, Takata S. Luminescent properties of sputtered ZnO thin films [J]. *Journal of Luminescence*, 1981, 24-25: 63-66.

作者简介:高丽丽(1972—),女,吉林人,博士,副教授,2011年于吉林大学获得凝聚态物理专业博士学位,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