

文章编号: 1000-324X(2006)06-1511-04

## Li-N-H 共掺法制备 p 型 ZnO 薄膜

卢洋藩, 叶志镇, 曾昱嘉, 陈兰兰, 朱丽萍, 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘 要:** 采用 Li-N-H 共掺技术在玻璃衬底上生长 p 型 ZnO 薄膜. XRD 结果表明共掺 ZnO 薄膜具有高度  $c$  轴取向, Hall 测试表明薄膜的电阻率为  $25.2\Omega\cdot\text{cm}$ , Hall 迁移率为  $0.5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 空穴浓度为  $4.92\times 10^{17}/\text{cm}^3$ . 此外, p-ZnO 薄膜在可见光区域具有 90% 的高透射率.

**关 键 词:** p-ZnO; 磁控溅射; 共掺

**中图分类号:** TN304, O484 **文献标识码:** A

### 1 引言

ZnO 作为一种 II - VI 族宽禁带化合物半导体材料具有许多优异的特性, 室温下的禁带宽度为 3.37eV, 激子束缚能为 60meV,  $3\mu\text{J}/\text{cm}^2$  条件下的激子光学增益达到  $300\text{cm}^{-1}$ [1], 在光电器件领域有很大的应用潜力. 由于 ZnO 中存在许多本征施主缺陷如间隙锌 ( $\text{Zn}_i$ )、空位氧 ( $\text{V}_o$ ) 等 [2], 同时还可能存在间隙氢 ( $\text{H}_i$ )[3], 天然 ZnO 为 n 型半导体, 其 p 型转已成为近年来研究的难点和热点. 理论计算表明 I 族元素在 ZnO 中取代 Zn 原子的位置, 是一种浅受主, 其受主能级低于目前所广泛使用的 V 族元素 [4], 但 I 族元素掺杂容易同时形成间隙杂质补偿受主, 如  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-Li}_i$ 、 $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-AX}$  等缺陷复合体 [4,5]. 另有文献报道采用 Li、H 共掺时, H 可以抑制  $\text{Li}_i$  的形成 [6], 增加受主浓度. 同时通过退火可以去除  $\text{H}_i$ [6,7], 活化 Li 受主. 此外, N 是目前报道最多、实验结果最为成功的 ZnO p 型掺杂元素 [8~11], 但单掺 N 的 ZnO 还存在稳定性的问题. 为了进一步增加 ZnO 中受主浓度, 本文采用 Li、N 双受主掺杂和 H 钝化技术制备了 p-ZnO.

### 2 实验

#### 2.1 薄膜制备

采用直流反应磁控溅射法在玻璃衬底上沉积 ZnO 薄膜, 采用绝缘的玻璃衬底可保证所测电学性能不受衬底干扰. 靶材为纯 Zn 靶和 Zn/LiH 合金靶 (LiH 含量分别为 0.1、0.3、0.5at%), 通入高纯 Ar(99.99%)、 $\text{O}_2$ (99.99%)、 $\text{NH}_3$ (99.99%) 作为溅射气氛, 分压比为 1:1:1, 衬底温度为  $550^\circ\text{C}$ , 薄膜在 54W( $180\text{V}\times 0.3\text{A}$ ) 的溅射功率下生长 30min. 生长结束后薄膜在  $450^\circ\text{C}$  氧气气氛中退火 10min.

#### 2.2 样品测试

采用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X 射线衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154056\text{nm}$ ) 对 ZnO 薄膜的结构特性进行测量, 用 BIO-RAD HL5500PC 霍尔测试仪测量其电学性能, 用 PL 谱仪

收稿日期: 2006-01-06, 收到修改稿日期: 2006-02-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50532060); 国家自然科学基金 (50572095); 浙江省自然科学基金 (Y405126)

作者简介: 卢洋藩 (1982-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 叶志镇. E-mail: yezz@cmsce.zju.edu.cn

(Hd-Cd 激光器, 激发光  $\lambda=325\text{nm}$ ) 和紫外可见分光光度计测量其光学特性.

### 3 结果分析和讨论

图 1 为靶材 LiH 含量为 0.1%、0.5% 的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 图中两个样品均只有一个 (002) 峰, 表明 ZnO 薄膜为  $c$  轴择优取向. 图中 a 曲线 (002) 峰的衍射角与 ZnO 体单晶基本一致, 表明靶材中含 0.1%LiH 时, Li、N、H 元素的掺杂没有引起明显的晶格畸变或者晶格应力, Li 位于 Zn 的位置, N 位于 O 的位置, H 位于与 O、N 相连的间隙位置, 或者成为 Zn 与 N、Li 与 O 的桥键 Zn-H-N、Li-H-O<sup>[5,12]</sup>. b 曲线的峰位向低角度方向移动了  $0.1^\circ$ , 晶体的晶面间距稍有增大. 这可能是由于 Li 掺杂量增加后, 部分 Li 原子处于间隙位置所致<sup>[3]</sup>. 同时 b 曲线的半高宽也有所减小, 表明晶粒增大, 说明 Li 的掺入促进了晶粒生长.

图 2 为采用含 0.5%LiH 的靶材在不同溅射气氛下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 由图中可见, 在有  $\text{NH}_3$  的情况下, 制得的 ZnO 薄膜的 (002) 峰强度增加, 半高宽明显减小, 表明薄膜的晶体质量得到提高. 这可能与 N 的掺入补偿了氧空位有关.

与未掺杂 ZnO 薄膜相比, Li-N-H 共掺杂后薄膜的 XRD 峰位没有明显变化, 只是强度变差, 掺杂元素的相互作用机理还有待进一步研究.

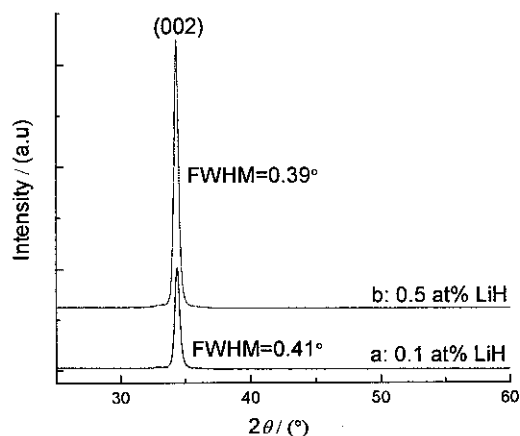


图 1 采用不同靶材制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of ZnO deposited with different targets

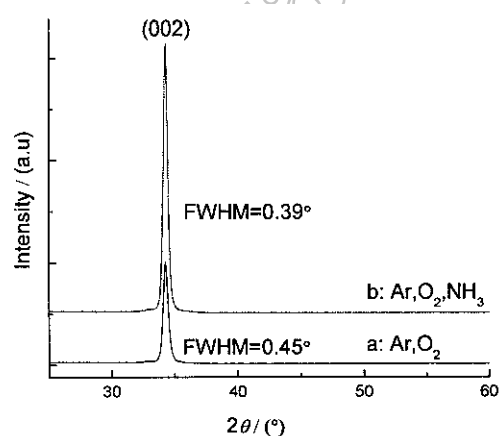


图 2 不同气氛下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of ZnO films deposited with different gases

对未掺杂的 ZnO 薄膜和用 LiH 含量分别为 0.1%、0.3%、0.5% 的靶材制备的 ZnO 薄膜进行室温霍尔测试, 所得结果如表 1 所示. 本征 ZnO 薄膜和含 0.1%LiH 靶材制得的薄膜均为  $n$  型. LiH 含量增加到 0.3% 时, 薄膜转变为  $p$  型, 电阻率也比较低. LiH 含量进一步增加后, 薄膜仍为  $p$  型, 但电阻率增加, 可能是由于处于间隙位的 Li 原子增加所致, 这与 XRD 的结果是一致的. 另外还采用纯锌靶材在相同条件下制备 N-H 共掺的 ZnO 薄膜进行对比, 发现未掺杂 Li 的薄膜导电类型很不稳定, 实验的可重复性很差. Li 掺杂有助于得到稳定的  $p$  型 ZnO.

表 2 为含 0.5%LiH 的靶材制备的 Li-H 和 Li-N-H 共掺的 ZnO 薄膜的室温霍尔测试结果. 从表中可以看出, 引入 N 共掺杂后, 薄膜的电阻率从  $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  降到了  $48.5 \Omega \cdot \text{cm}$ . N 受主掺杂可以显著降低薄膜的电阻率. H 与 Li、N 共掺时能形成  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-H}$  对, 抑制  $\text{Li}_i$  的形成, 提高 Li 受主浓度, 同时还形成 N-H 键, 促进 N 的引入, 但 H 钝化受主后, 薄膜中的空穴浓度仍然很低, 薄膜的性能不能得到改善, 而退火可以有效地驱除 H, 活化受主<sup>[6,7,12]</sup>. 从表 2

中可以看出, Li-N-H 共掺杂 ZnO 薄膜退火前后的电阻率分别为  $4.77 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  和  $48.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , 表明退火可以有效的活化杂质受主, 降低薄膜的电阻率.

表 1 采用不同靶材制备的 ZnO 薄膜的电学性能

Table 1 Electrical properties of ZnO films deposited with different targets

LiH in target /%	Resistivity / $\Omega \cdot \text{cm}$	Hall mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Carrier concentration / $\text{cm}^{-3}$	Carrier type
0	6.27	5.65	$1.7 \times 10^{17}$	n
0.1	12.7	0.31	$1.6 \times 10^{18}$	n
0.3	25.2	0.50	$4.92 \times 10^{17}$	p
0.5	48.5	0.23	$5.68 \times 10^{17}$	p

表 2 含 0.5%LiH 的靶材制备的 Li-H 和 Li-N-H 共掺的 ZnO 薄膜的电学性能

Table 2 Electrical properties of Li-H and Li-N-H codoped ZnO films

Sample	Resistivity / $\Omega \cdot \text{cm}$	Hall mobility / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Carrier concentration / $\text{cm}^{-3}$	Carrier type
Li-H codoped and annealed	$2 \times 10^4$	4.41	$7.08 \times 10^{13}$	p
Li-N-H codoped and unannealed	$4.77 \times 10^4$	4.76	$2.75 \times 10^{13}$	p
Li-N-H codoped and annealed	48.5	0.23	$5.68 \times 10^{17}$	p

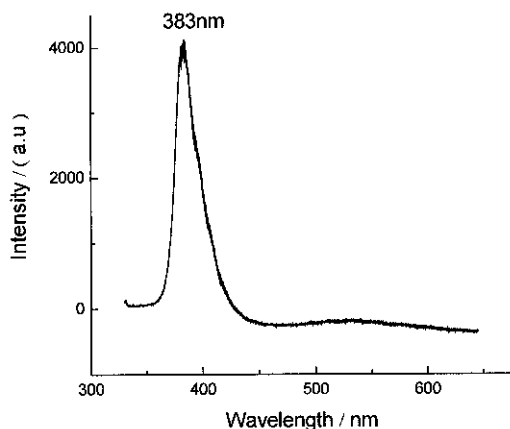


图 3 Li-N-H 共掺杂 ZnO 薄膜的室温 PL 谱  
Fig. 3 PL spectrum of Li-N-H codoped ZnO film at room temperature

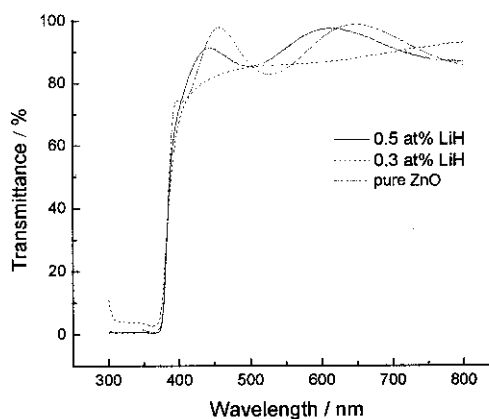


图 4 不同靶材制备的 ZnO 薄膜的透射谱  
Fig. 4 Transmittance spectra of codoped ZnO films

图 3 为含 0.3%LiH 的靶材制备的 ZnO 薄膜在 Hd-Cd 激光器 ( $\lambda=325\text{nm}$ ) 激发下的室温 PL 谱. 图中主要为较强的尖锐的紫外发光峰, 峰位在 383nm, 对应的光子能量为 3.238eV, 略小于本征 ZnO 的禁带宽度, 可能为导带电子与受主能级间的跃迁 ( $eA^0$ ) 或者其他杂质相关的能级的跃迁所致<sup>[13,14]</sup>. 在 530nm 附近还出现了对应于绿光波段的展宽峰, 一般认为是由于薄膜生长过程中成分的非化学计量比或者掺杂原子引起的深能级缺陷造成的<sup>[15,16]</sup>. 与近带边紫外发光的强度相比, 深能级缺陷发光非常微弱, 再一次证明制备的薄膜具有良好的质量.

此外,还对掺杂 0.3% 和 0.5%LiH 的靶材制备的 ZnO 薄膜和未掺杂的薄膜测试了光学透射谱,结果如图 4 所示. 掺杂前后薄膜的透射谱没有太大的变化,在可见光区域其透射率约为 90%,在 380nm 附近具有较陡的吸收边. 在金属氧化物中,金属 / 氧的比例决定了透射率,金属含量比例高时透射率低<sup>[17]</sup>. 制得的薄膜具有较高的透射率,说明 (Zn+Li)/O 比值较小,薄膜中的氧含量较高,对应的氧空位缺陷也较少,对形成 p 型导电有利.

## 4 结论

在玻璃衬底上用磁控溅射法制备了高度 *c* 轴取向的 p 型 ZnO 薄膜. 制得的薄膜在室温下有较强的紫外光发射,可见光区域透射率约为 90%. 薄膜的电学性能为:电阻率为 25.2Ω·cm, Hall 迁移率为 0.5cm<sup>2</sup>/(V·s),空穴浓度为 4.92×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>. Li 掺杂有助于得到稳定的 p 型 ZnO, N 掺杂可降低薄膜的电阻率, H 钝化受主可以提高受主的掺杂浓度,关于 Li、N、H 杂质的具体作用机理正在进一步深入研究中.

## 参考文献

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3270–3272.
- [2] Oba Fumiyasu, Nishitani Shigeto R. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90** (2): 824–828.
- [3] Van de Walle C G. *Phys. B*, 2001, **308-310**: 899–903.
- [4] Park C H, Zhang S B, Wei Su-huai. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**: 073202–1–3.
- [5] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**: 155205–1–10.
- [6] Lee E C, Chang K J. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: 115210–1–4.
- [7] Ip K, Overberg M E, Heo Y W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82** (3): 385–387.
- [8] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 1830–1832.
- [9] 周 婷, 叶志镇, 赵炳辉, 等 (ZHOU Ting, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 955–958.
- [10] Xu Wei-Zhong, Ye Zhi-Zhen, Zhou Ting, *et al.* *J. Crystal Growth*, 2004, **265**: 133–136.
- [11] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 3134–3135.
- [12] 叶志镇, 张银珠, 徐伟中 (YE Zhi-Zhen, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (1): 11–18.
- [13] Chen Y, Tuan N T, Segawa Y, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 1469–1471.
- [14] Zhang B P, Binh N T, Segawa Y, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 586–588.
- [15] Jin B J, Im S, Lee S Y. *Thin Solid Films*, 2000, **366**: 107–110.
- [16] Kang H S, Kang J S, Pang S S, *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, **102**: 313–316.
- [17] Kumar P M R, Kartha C S, Vijayakumar K P, *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **117**: 307–312.

## Preparation of Li-N-H Codoped p-type ZnO Films

LU Yang-Fan, YE Zhi-Zhen, ZENG Yu-Jia, CHEN Lan-Lan, ZHU Li-Ping, ZHAO Bing-Hui  
(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Li-N-H codoped p-type ZnO films were fabricated on glass substrates by DC reactive magnetron sputtering. X-ray diffraction, Hall-effect measurement, photoluminescence spectra and transmittance spectra were used to characterize the films. The results show that the codoped films are highly *c*-oriented with a p-type conduction, resistivity of 25.2Ω·cm, Hall mobility of 0.5cm<sup>2</sup>/(V·s), carrier density of 4.92×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>, and transmittance of about 90%.

**Key words** p-type ZnO; magnetron sputtering; codoping