

文章编号: 1000-324X(2005)04-0959-06

喷雾热解法生长 N 掺杂 ZnO 薄膜机理分析

赵俊亮^{1,2}, 李效民¹, 边继明^{1,2}, 张灿云^{1,2}, 于伟东¹, 高相东¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 通过超声喷雾热解工艺, 以醋酸锌和醋酸铵的混合水溶液为前驱溶液, 在单晶 Si(100) 衬底上制备了 N 掺杂 ZnO 薄膜, 采用热质联用分析 (TG-DS-MS)、X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FESEM) 和霍尔效应 (Hall-effect) 测试等手段研究了喷雾热解工艺下 N 掺杂 ZnO 薄膜的生长机理、晶体结构和电学性能。结果表明, 随衬底温度的不同, 薄膜呈现出不同的生长机理, 从而影响薄膜的晶体结构和电学性能。在优化的衬底温度下, 实现了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂, 得到的 p 型 ZnO 薄膜具有优异的电学性能, 载流子浓度为 $3.21 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $110 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电阻率为 $1.76 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关 键 词: p 型 ZnO 薄膜; 喷雾热解; 掺杂; 生长机理

中图分类号: O 482 **文献标识码:** A

1 引言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带的 II-VI 族半导体材料, 室温下禁带宽度约为 3.36 eV, 激子结合能为 60 meV, 在短波长光电器件领域有广泛的应用前景^[1,2]。然而, 由于 ZnO 本征施主缺陷的高度自补偿作用, 有限的受主固溶度以及较深的受主能级, 难于实现 ZnO 薄膜的 p 型掺杂^[3,4], 制备高质量的 p 型 ZnO 薄膜已成为限制 ZnO 基光电器件实用化的关键问题。理论研究表明 N 是最有效的受主掺杂元素, 并且通过与 III 族元素共掺杂可以进一步提高 N 的固溶度, 因此, N 掺杂和 N-III 族元素共掺杂已成为目前获得 p 型掺杂的主要途径^[4~9]。

许多方法用于制备 p 型 ZnO 薄膜, 包括脉冲激光沉积 (PLD)^[5]、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)^[6]、磁控溅射 (MS)^[7]、化学气相沉积 (CVD)^[8] 以及喷雾热解法 (Spray Pyrolysis)^[9] 等。其中喷雾热解法由于在常压下进行, 可以减少真空环境下生长的 ZnO 薄膜中的 O 空位, 从而弱化施主补偿作用, 有利于 p 型掺杂的实现。本课题组已采用基于超声喷雾热解工艺的 N-In 共掺杂技术, 成功实现了 ZnO 薄膜的 p 型电导, 并获得了高的载流子浓度、迁移率和低的电阻率^[9]。然而, 共掺杂技术由于引入了较多杂质而影响薄膜的发光效率, 不利于获得高质量的光电器件。本文在硅衬底上生长了单掺 N 的 ZnO 薄膜, 优化的工艺条件下成功实现了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂, 并着重讨论了前驱体溶液的热解过程和薄膜的生长机理。

收稿日期: 2004-06-23, 收到修改稿日期: 2004-09-09

基金项目: 国家“973”基金 (2002CB613306); 上海市科技发展基金 (022261035)

作者简介: 赵俊亮 (1980-), 男, 博士研究生。E-mail: jljzhao@mail.sic.ac.cn

2 实验

超声喷雾热解法制备 N 掺杂 ZnO 薄膜的实验装置见图 1. 前驱体溶液为 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 0.5mol/L) 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (分析纯, 2.5mol/L) 的水溶液, 溶液中 Zn 与 N 的原子比为 1:3. 衬底选用高阻 p-Si(100) (电阻率为 $25 \sim 45 \Omega \cdot \text{cm}$), 经标准半导体工艺清洗. 溶液采用超声雾化器雾化后, 经 N_2 载气送入薄膜生长室, 在加热的衬底表面发生热解反应生成 ZnO 薄膜. 喷嘴到衬底表面的距离为 5cm, 衬底温度控制在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$.

采用 Netzsch STA429 热质联用分析仪, 在氩气保护气氛中对前驱溶液同时进行热重、差示扫描量热和逸出气体的质谱分析 (TG-DSC-MS), 温度范围为室温 $\sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 采用 D/MAX-2550V X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 分析薄膜的结晶结构, 采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜表面和断面的微观结构. 为表征薄膜的电学性能, 用范德堡方法, 在 HL5300PC 霍耳测试系统上测量薄膜的霍耳系数和电阻率, 进而求出载流子浓度和迁移率.

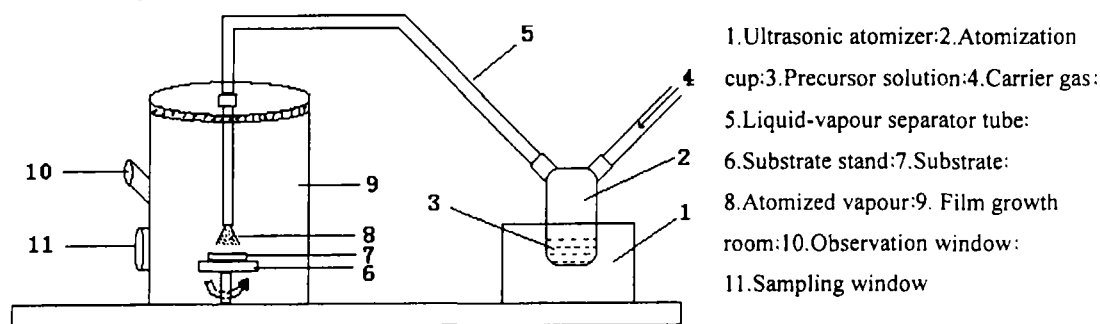


图 1 超声喷雾热解工艺的装置示意图

Fig. 1 Illustration of ultrasonic spray pyrolysis set-up

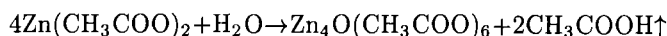
3 结果和讨论

3.1 前驱溶液的热分解过程

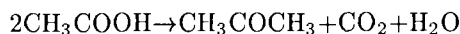
研究超声喷雾热解工艺下薄膜的生长机理, 首先要了解前驱体溶液的热分解过程. 因此对 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 混合溶液进行热质联用分析 (TG-DSC-MS), 结果如图 2 所示. 可以看出, 溶液在 $100^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 之间在 TG 曲线上出现很大的失重台阶, 失重约试样重量的 80%; 同时 DSC 曲线在 143.1°C 附近出现一个非常强的峰. 相应 MS 谱在该温度范围内出现了较强的 H_2O^+ ($m/z=18$) 和 NH_3^+ ($m/z=17$) 的峰, 表明逸出气体中 H_2O 和 NH_3 的含量最多, 从而说明此时失重主要由溶剂蒸发和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的分解引起, 分解反应式为:



按上式, CH_3COOH 气体的逸出量应该与 NH_3 相当, 此外, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 也会与水缩合, 生成碱式醋酸锌 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, 放出 CH_3COOH ^[10]:



而在 MS 谱上 CH_3COOH^+ ($m/z=60$) 的强度远低于 NH_3^+ , 并且还出现了 CO_2^+ ($m/z=44$) 的峰, 说明 CH_3COOH 进一步发生了如下分解:



随温度升高, 在 239.4°C 时 DSC 曲线出现一个微弱的峰, 但 TG 曲线上无明显的失重台阶, 因此认为吸热峰对应于 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 的熔化. 当温度继续升高时, 在 $270\sim 310^\circ\text{C}$ 范围内出现一个失重台阶, 同时 DSC 曲线在 296.8°C 也有峰出现, 相应 MS 谱上也检测到了 CO_2^+ 峰, 表明此时 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 熔化后进一步发生了分解, 反应式如下:



综上所述, 作为喷雾热解前驱体的醋酸锌和醋酸铵混合溶液, 在加热过程中依次经过溶剂蒸发、醋酸铵分解、碱式醋酸锌的熔化、分解等过程, 最终残余物质为 ZnO, 在分解过程中产生的 NH_3 将成为薄膜生长过程中的 N 掺杂源.

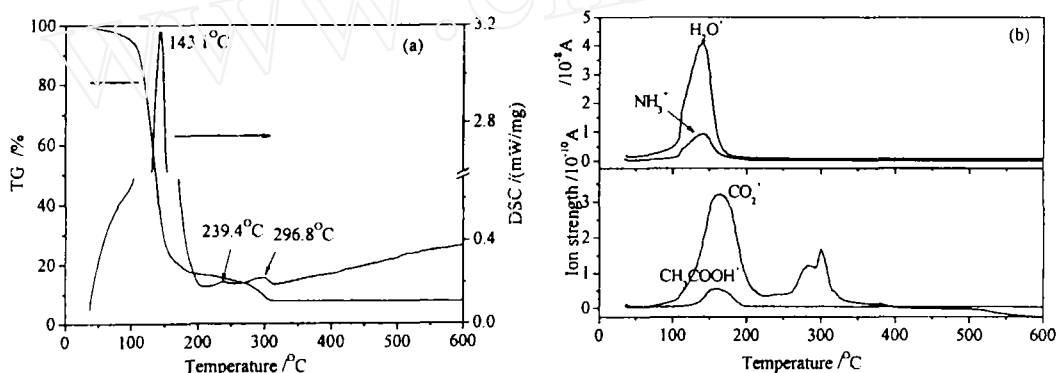


图 2 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 混合溶液的 TG-DSC 曲线 (a) 及逸出气体的 MS 谱 (b)

Fig. 2 (a) TG-DSC curve and (b) MS spectra of escape gas for the solution of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

3.2 喷雾热解工艺下 N 掺杂 ZnO 薄膜的生长机理

基于对喷雾热解工艺中前驱体溶液的热分解过程分析, 进一步研究薄膜的生长过程. 前驱体溶液超声雾化化成小液滴后, 通过载气经喷嘴送入薄膜生长室, 由于喷嘴与衬底之间的温度梯度, 结合上文中的热分析结果, 可以认为液滴在薄膜生长过程会依次发生以下过程: 首先是溶剂蒸发和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的分解后, 析出 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 溶质; 而后溶质熔化, 变成蒸汽; 最后 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 发生分解, 生成 ZnO 颗粒. 根据实验条件的不同, 薄膜具有不同的生长模式. 在固定其他实验因素的前提下, 随衬底温度的变化一般薄膜呈现出四种不同的生长模式 (图 3). 在衬底温度很低的情况下, 雾化后的小液滴还未等溶剂蒸发完就已喷溅到衬底表面 (图 3(a)), 沉积在衬底之后再发生溶剂蒸发、溶质熔化、分解; 随衬底温度的升高, 液滴在到达衬底之前溶剂蒸发, 析出溶质后直接沉积在衬底表面 (图 3(b)), 随后溶质发生熔化、分解; 随衬底进一步升温, 在合适的温度范围内, 溶质到达衬底之前会发生熔化, 而熔化后的蒸汽来不及分解就吸附在衬底表面, 在衬底表面进一步发生分解, 这是一种类似于 CVD 的沉积模式 (图 3(c)), 也是获得高质量 ZnO 薄膜的最佳生长模式. 当衬底温度过高时, 溶质蒸汽在到达衬底之前已经发生分解, 生成的多晶 ZnO 颗粒直接附着在衬底 (图 3(d)), 从而难于形成与衬底结合紧密和取向性好的薄膜. 当然, 实际的薄膜生长过

程要复杂的多, 不一定严格的按照某种模式生长, 而往往是几种模式共同作用的结果, 不过, 上述简化模型对于理解衬底温度对薄膜生长的影响, 以及确定合适的实验条件以制备高质量薄膜, 都具有一定的指导意义.

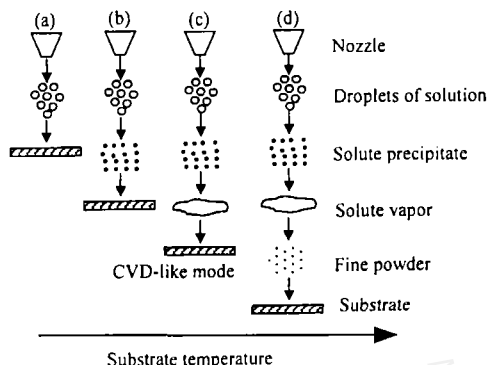


图 3 不同衬底温度下喷雾热解法沉积 ZnO 薄膜的生长模式示意图

Fig. 3 Illustration for growth modes of N-doped ZnO films grown at various temperatures by the spray pyrolysis method

对于 H 在 ZnO 晶格中的位置, 一般认为最有可能处于间隙位, 并形成 Zn 与 N 的桥键 Zn-H-N, 因此在一定程度上改善了由于 Zn-N 键形成能高而导致的 N 的低固溶度. H 的钝化作用还弱化了 N 缺陷间的静电排斥作用, 从而进一步提高了 N 的固溶度. 此外, 由于 H 原子体积小, 比 Zn 原子更容易处于间隙位置, 所以大大降低了 Zn_i 缺陷的浓度, 弱化了其自补偿作用, 而提高了 N 的掺杂效果. 不过, 此时 p 型掺杂的实现温度非常敏感, 在合适的温度下, 才能既保证 N-H 键在掺杂前不会断裂, 又保证掺杂后有足够的能量使 N 活化, 从而有效地发挥其受主作用.

3.3 N 掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构

图 4 为不同衬底温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 谱图. 可以看出, 各温度下生长的薄膜均为多晶结构, 并且除 ZnO 外均未发现其他相的衍射峰. 随衬底温度的升高, 薄膜的结晶性能变化显著. 衬底温度 $<350^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的各晶面随机取向, 没有择优取向的生长特性, 随衬底温度的升高, 薄膜开始沿 (002) 方向 (c 轴) 择优取向, 并且取向性越来越明显, 但当衬底温度 $>450^{\circ}\text{C}$ 时, 随温度的进一步升高, 薄膜的 c 轴取向性反而有所下降. 从热力学上讲, (002) 晶面的表面能最低, 但是本文所采用的喷雾热解工艺, 是在常压下较为开放的体系中进行, 沉积速率较快, 在这种工艺条件下的薄膜生长属于典型的非平衡过程, 沉积到衬底的原子很难有足够的时间扩散到能量低的平衡位置, 以选择最佳取向, 此时动力学因素成为决定薄膜取向性的关键因素. 衬底温

下面对 N 在 ZnO 薄膜中的掺杂机理作初步的探讨. 本实验条件下参与薄膜生长过程的含 N 气体主要有 N_2 载气和前驱溶液分解产生的 NH_3 . N_2 由于具有较高的 N-N 键能 945kJ/mol , 在本文低能量的薄膜生长条件下难于将其活化, 进行有效的受主掺杂, 而 N-H 键的键能 357kJ/mol 远低于 N-N 键, 因此 NH_3 与 N_2 相比易于活化, 在掺杂过程中将发挥主要作用. 此外, NH_3 作为 N 源进行掺杂时还可以通过 H 元素的钝化作用而提高 N 受主的固溶度^[8,11], 即 H 可以中和 N 受主产生的空穴:

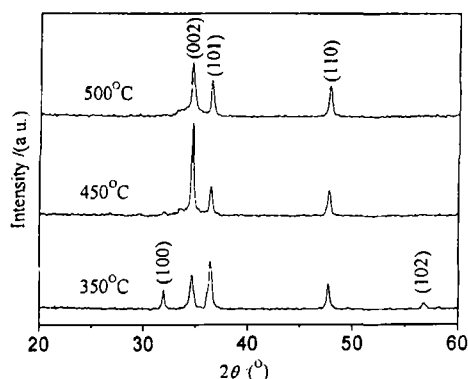
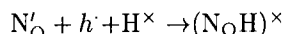


图 4 不同衬底温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of N-doped ZnO films grown at various substrate temperatures

度的升高有利于原子向平衡位置的扩散, 有利于取向性的提高, 但据前文分析, 温度过高会影响到薄膜的生长模式, 即前驱体溶液在到达衬底表面之前, 部分已经完全分解, 生成的多晶 ZnO 颗粒直接附着在衬底, 影响了薄膜的晶体取向. 可以发现, 衬底温度为 450°C 时生长的薄膜质量最好, 进一步进行 FESEM 观察, 结果如图 5. 可以看出薄膜表面平整, 结构致密, 无明显缺陷, 晶粒大小均匀, 尺寸约 50nm, 从断面可以看出薄膜与基体界面处结合紧密, 晶粒垂直于衬底表面生长, 具有一定的 c 轴取向性.

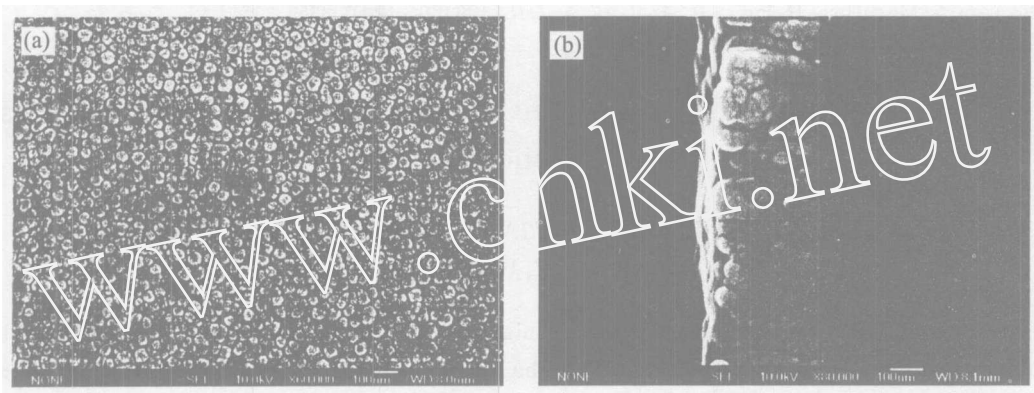


图 5 450°C 衬底温度下生长的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 FE-SEM(a) 表面和 (b) 断面形貌
Fig. 5 FE-SEM (a) surface and (b) fracture morphologies of N-doped ZnO films grown at 450°C

3.4 N 掺杂 ZnO 薄膜的电学性能

衬底温度为 450°C 生长的 p 型 ZnO 薄膜的电学性能如下: 电阻率为 $1.76 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔系数为 $+6.48 \text{ m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 载流子浓度为 $+3.21 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $110 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 薄膜同时具备高的载流子浓度和迁移率, 其电阻率与其他研究报道的 N 掺杂 ZnO 薄膜相比低两个数量级以上^[6~8], 这对于制备 ZnO 基光电器件具有重大意义. 但是, 喷雾热解工艺下何以获得优异的电学性能, 以及电学性能随衬底温度及掺杂浓度有何变化规律, 有待于进一步对 N 的掺杂机理和薄膜中载流子的输运过程进行深入研究.

4 结论

1. 热质联用分析表明醋酸锌和醋酸铵混合溶液在加热过程中会依次发生以下过程: 水的蒸发、醋酸铵分解、醋酸分解、碱式醋酸锌的熔化、分解等过程, 分解产生 NH_3 是氧化锌薄膜掺杂的主要 N 源.
2. 薄膜随衬底温度的不同依次呈现出不同的生长模式, 其中在合适的温度下表现为类 CVD 生长模式, 该模式下可以获得晶体取向性较好的薄膜.
3. 在衬底温度为 450°C 下, 实现了 ZnO 薄膜的 p 型掺杂, 并可以获得高的载流子浓度、迁移率和低的电阻率, 其详细掺杂机理和电输运过程还需进一步研究.

参考文献

- [1] Service R F. *Science*, 1997, **276** (9): 895.
- [2] Aoki T, Hatanaka Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (22): 3257-3258.
- [3] Park C H, Zhang S B, Wei S H. *Phys. Rev., B*, 2002, **66**: 073202.

- [4] Yamamoto T, Yoshida H K. *Physica B*, 2001, **302-303**: 155-162.
- [5] Joseph M, Tabata H, Saeki H, *et al.* *Physica B*, 2001, **302-303**: 140-148.
- [6] Rommeluere J F, Svob L, Jomard F, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (2): 287-289.
- [7] Lin C C, Chen S Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (24): 5040-5042.
- [8] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, (36): L1453-L1455.
- [9] Bian J M, Li X M, Gao X D, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (4): 541-543.
- [10] Paraguay D F, Estrada L W, Acosta N D R, *et al.* *Thin Solid Films*, 1999, **350**: 192-202.
- [11] Kamata A, Mitsuhashi H, Fujita H. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (24): 3353-3354.

Growth Mechanism for N-doped ZnO Films Grown by Spray Pyrolysis Method

ZHAO Jun-Liang^{1,2}, LI Xiao-Min¹, BIAN Ji-Ming^{1,2}, ZHANG Can-Yun^{1,2},
YU Wei-Dong¹, GAO Xiang-Dong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: N-doped ZnO films were grown at Si(100) substrates by ultrasonic spray pyrolysis with the precursor of zinc acetate and ammonium acetate. Thermal-mass spectrometric analysis (TG-DSC-MS), X-ray diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscope (FESEM) were employed to analyze the growth mechanism, crystal structure and electrical properties of films. Results show that the films grown at different substrate temperatures show different growth mechanisms, which could influence crystal structure and electrical properties of films. The successful p-type doping can be realized at an optimized substrate temperature. The p-type ZnO film shows excellent electrical properties such as a hole concentration of $3.70 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, hole mobility of $110 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and resistivity of $1.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words p-type ZnO film; spray pyrolysis; dope; growth mechanism