

p 型掺杂 ZnO 薄膜的光致发光特性研究

沈洪雪, 马俊, 姚婷婷, 李刚

(蚌埠玻璃工业设计研究院 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233018)

摘要:采用磁控溅射技术,以 N_2 作为 p 型掺杂源,制备 p 型 N 掺杂 ZnO 薄膜,着重研究了不同掺杂量的 N 掺杂 ZnO 薄膜的光学特性。结果表明,掺杂 ZnO 薄膜在 360 nm、380 nm 处出现主荧光峰,409 nm、440 nm 处出现次荧光峰,而且随着 N 掺杂量的不同,主、次荧光峰-峰位和强度都会发生变化。当 $O_2 : N_2$ 的体积流量比为 15 : 5 时,薄膜中 N 含量最大,荧光谱中发光峰强度最佳,霍尔效应检测薄膜具有明显的 p 型导电特征。

关键词:p 型掺杂;光致发光(PL)谱;磁控溅射;受主杂质;缺陷浓度;红移;蓝移

中图分类号:TN36 **文献标识码:**A **DOI:**10.11977/j.issn.1004-2474.2018.04.007

Study on the Photoluminescence Properties of p-type Doped ZnO Films

SHEN Hongxue, MA Jun, YAO Tingting, LI Gang

(State Key Laboratory for Advanced Technology of Float Glass, Bengbu Design and Research Institute for Glass Industry, Bengbu 233018, China)

Abstract: The p-type N-doped ZnO thin films are prepared by the magnetron sputtering method with N_2 as p-type doping source. The optical properties of N-doped ZnO films with different doping amounts are studied. The results show that there are two primary and secondary fluorescence peaks at 360 nm and 380 nm, 409 nm and 440 nm respectively, and the peak and intensity of the fluorescence peaks will change with different doping amounts of N in the ZnO films. When the flow volume ratio of $O_2 : N_2$ is 15 : 5, the content of N in the film is maximum, and the intensity of luminescence peak in the fluorescence spectrum is the best. The Hall effect detection shows that the film has obvious p-type conductivity.

Key words: p-type doped; PL spectrum; magnetron sputtering; acceptor impurity; defect concentration; red shift; blue shift

0 引言

ZnO 是一种具有纤锌矿结构的宽禁带隙 (3.37 eV) 半导体化合物,激子束缚能为 60 meV,单一的导电类型,优良的压电、器敏性能以及化学稳定性,被作为紫外发光器件及光电装置中的重要组成部分而得到广泛的应用^[1-2]。同时 ZnO 薄膜制备方法较多,其中直流磁控溅射、化学气相沉积及分子外延法等技术都较成熟^[3]。

自然存在的 ZnO 由于本身属于六角纤锌矿结构,其结构中易包含大量的空隙,而空隙中又较易容纳其他间隙原子,特别是氧空位 (V_O) 和锌间隙原子 (Zn_i),这将造成在制备 ZnO 薄膜的过程中 Zn 与 O 的化学计量比严重失衡,从而使其成为天然的 n 型

半导体材料。同时,由于上述 ZnO 的本征特征,也使对其进行掺杂,改变其导电类型变成了可能。成功的理论计算:N 元素的掺杂能在 ZnO 薄膜中形成一个浅的受主能级,以及 N 在 p 型 ZnSe 上的成功研究都表明, N_2 作为一种天然无污染的理想 p 型 ZnO 薄膜的掺杂源成为可能^[4-5]。2012 年,Liu 等^[6]采用分子外延生长法成功制备了 N 掺杂 ZnO 薄膜,提出了 p 型导电的缺陷来源。2014 年,Wang 等^[7]采用磁控溅射法以 N_2 作为掺杂源,成功制备了 N 掺杂 ZnO 薄膜。国外许多研究学者^[8-9]采用分子束外延法(MBE)或磁控溅射等方法成功制得 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜,但 N 掺杂 p 型薄膜制备的重复性及稳定性是一直未解决的难题,同时,众多研究学者仅对薄膜的结晶质量及 N 对薄膜缺陷的影响等

收稿日期:2017-10-30

基金项目:安徽省重点研究与开发计划基金资助项目(1704a0902010,1704a0902014)

作者简介:沈洪雪(1981-),男,安徽淮南人,高级工程师,硕士,主要从事功能薄膜的制备及性能的研究。

方面进行了研究,而对其发光机理进行研究较少。本文采用三室复合磁控镀膜设备以 N_2 为掺杂源,在借鉴国内、外研究学者的研究基础上通过对工艺参数的改变,制备出性能稳定、重复性较好的 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜,又首次通过深入的理论分析对其光学性能(光致发光(PL)谱)进行解释。

1 实验

不同 N 掺杂量的 ZnO 薄膜是采用沈阳科学研制中心的 K11-070 型三室复合磁控溅射设备制备的,以超白高透玻璃为衬底,靶材采用高纯 ZnO 陶瓷靶,同时以高纯 N_2 为 N 掺杂源,在进行抽真空镀膜前,衬底材料都经过严格的超声波清洗,以去除油污和灰尘。在腔室真空度达到 5.0×10^{-4} Pa 时,通入高纯氩气(99.99%),使靶材起辉,并进行 10 min 的预溅射,其目的为活靶材和去除靶材表面污物,而后通入高纯 N_2 作为 N 掺杂源,并调整溅射工艺参数,最终制备一系列不同 N 掺杂量的 ZnO 薄膜。表 1 为制备的 N 掺杂 ZnO 薄膜的工艺参数。

表 1 不同 N 掺杂量 ZnO 薄膜的制备工艺

样品编号	溅射气体 (体积流量比) Ar : O_2 : N_2	功率/ W	时间/ min	工作气 压/Pa	本底真 空/Pa
1	15 : 15 : 1	200	30	1.0	5.0×10^{-4}
2	15 : 15 : 3				
3	15 : 15 : 5				
4	15 : 15 : 7				

利用日本 Rigaku 生产的 D/Max-rB 型 X 线衍射仪(XRD, $CuK\alpha$, 波长 $\lambda = 0.154\ 06$ nm)对样品晶体结构进行检测。采用日立公司的 FL-4500 荧光分光光度计,激发源为氙(Xe)灯,激发波长为 300 nm,对薄膜进行室温荧光光谱测试,分析 PL 谱成峰机理,同时霍尔效应对 ZnO 薄膜的导电类型进行表征。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能分析

图 1 为实验条件下制备的 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。由图可看出,在 2θ 为 33.42° 、 43.62° 、 61.64° 处分别出现了 ZnO(002)、 Zn_3N_4 (422)、ZnO(103)3 个衍射峰。同时,制备的 N 掺杂 ZnO 薄膜仍具有明显的 c 轴择优取向,薄膜仍是(002)取向为

主的六角纤锌矿结构,但由于制备过程中进行了 N 掺杂,其主衍射峰的 2θ 相对于粉末状 ZnO 的 2θ 值(34.40°)发生了 0.98° 的偏移,这是因为掺杂过程中发生了 N 代替 O($N(0.146\text{ nm})$ 与 $O(0.138\text{ nm})$ 的离子半径非常接近),导致晶体发生了畸变,改变了晶格常数,使 2θ 发生偏移。同时当 $2\theta = 43.62^\circ$ 时,出现了 Zn_3N_4 (422) 的衍射峰,此时掺入到 ZnO 薄膜中的多余的氮不是以氮元素的形式而是以锌氮化合物 Zn_3N_4 的形式存在,这说明在进行 N 掺杂的过程中, N 已与 ZnO 薄膜中因本征缺陷造成的 Zn、O 化学计量比失衡的多余的 Zn 进行了结合,进一步降低了作为施主缺陷的 Zn_i 的浓度,从而促进了自补偿效应的降低^[10],为薄膜向 p 型转变奠定了一定的基础。在整个制备掺杂 ZnO 薄膜的过程中,始终保持充足的 O_2 通入量,一方面可以尽量避免施主缺陷 V_o 的产生,保证 N 的成功掺入,使薄膜中受主浓度逐渐增加并占据主导地位,进一步改变薄膜的导电类型;另一方面,由于 O_2 的量较充足,在起辉形成 ZnO 薄膜的过程中,使 N 代 O 容易发生,进一步协助 N 的成功掺杂。在 $2\theta = 61.64^\circ$ 时,发现 ZnO(103) 的次衍射峰,但峰强与 Zn_3N_4 (422) 一样都较低,对整个薄膜的晶格取向影响不大。总体来看,所制备的 N 掺杂 ZnO 薄膜结晶质量较好,主峰强度达到了 800。

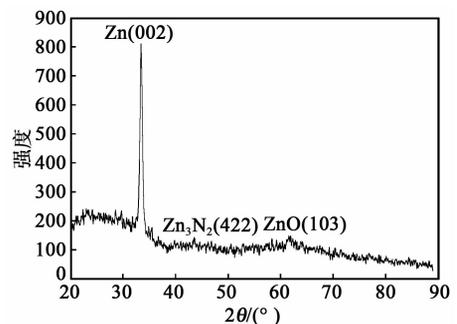


图 1 N 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD

2.2 荧光光谱分析

本征 ZnO 薄膜存在着锌空位(V_{Zn})、氧间隙(O_i)、氧反替位氧(O_{Zn})、 V_o 、 Zn_i 、锌反替位氧(Zn_o)等 6 种点缺陷。其中前 3 种为受主缺陷,如果其占主导地位,则薄膜导电类型为 p 型;后 3 种为施主缺陷,如果其占主导地位,则薄膜呈 n 型导电。6 种点缺陷与 ZnO 薄膜的发光能级具有一一对应的关系。Xu Peng-shou 等^[11]利用全势线性轨道法计算出 ZnO 薄膜中 6 种点缺陷及缔合缺陷的能级图。根

据能级图又计算出 ZnO 在光谱范围内的跃迁,如表 2 所示。

表 2 ZnO 在光谱范围内的跃迁

	对应能量/eV	波长/nm	光谱	相关缺陷
施主	1.75	710	红	V_O
↓	2.90	428	蓝	Zn_O
价带	2.40	518	绿	Zn_i
	$3.37-0.3=3.07$	405	蓝	V_{Zn}
导带	$3.37-0.4=2.97$	418	蓝	O_i
↓	$3.37-0.9=2.47$	503	绿	O_i
受主	$3.37-1.5=1.87$	664	红	O_{Zn}
	$3.37-1.0=2.37$	524	绿	O_{Zn}
	$2.9-0.3=2.6$	478	蓝	$Zn_O \rightarrow V_{Zn}$
施主	$2.9-0.4=2.5$	497	蓝	$Zn_O \rightarrow O_i$
↓	$2.9-0.9=2.0$	621	红	$Zn_O \rightarrow O_i$
受主	$2.4-0.3=2.1$	592	绿	$Zn_O \rightarrow V_{Zn}$
	$2.4-0.4=2.0$	621	红	$Zn_O \rightarrow O_i$

图 2 为不同 N 掺杂 ZnO 薄膜的荧光光谱图。由图可知,1#、2# 样品在 369 nm、385 nm 处出现了明显的发光峰,3#、4# 样品不仅在 369 nm、385 nm 处出现了发光峰,还 410 nm、437 nm 左右出现了较明显的发光峰,这是由于在进行掺杂的过程中,N 的掺入改变了薄膜晶体结构,进而造成缺陷类型的变化,但因 N 的掺入量不同,造成薄膜的主发光峰以及峰强各不相同。下面就不同 N 掺杂量的 ZnO 薄膜的发光性能进行具体分析。

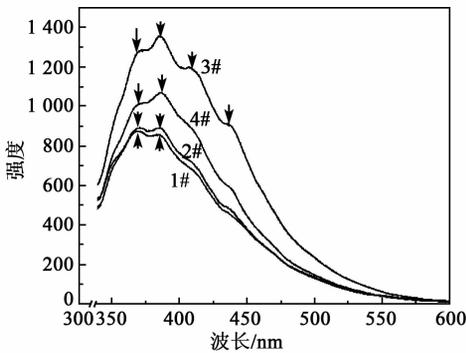


图 2 N 掺杂 ZnO 薄膜的 PL 图谱

在 $O_2 : N_2$ (体积流量比) 为 15 : 1 时,此时薄膜中 N 掺杂量较少,369 nm 处的发光峰仍然是薄膜的主发光峰,其对应于 ZnO 薄膜的近紫外本征峰,是束缚施主的激子近带边发射造成的,但由于 N 的少量掺入,导致薄膜的晶格畸变,产生应力,使薄膜发光峰变宽,此时薄膜仍属于 n 型导电,但已经在向弱 p 型转变。随着 $O_2 : N_2$ 体积流量比的变化,在

2# 样品中出现主发光峰慢慢向 385 nm 处转移,但由于 N 掺入量还不是最大,369 nm 与 385 nm 两处发光峰强度基本一致。对于此处的发光紫外峰我们认为 N 作为受主-施主对跃迁与受主缺陷 V_{Zn} 共同作用造成的。此时薄膜中掺入的 N 已经对缺陷类型产生了较大影响,在薄膜中产生了一定浓度受主缺陷 V_{Zn} 。当 $O_2 : N_2$ 体积流量比达到 15 : 5 时,薄膜的主发光峰完全转变为 385 nm 处的紫外发光峰,峰强达到 1 355,我们认为此时产生的原因主要是由于 N 的掺杂在薄膜中形成大量的受主缺陷 V_{Zn} 且占主导地位所造成,同时可能薄膜中 N 含量已达饱和,一部分多余的 N 作为受主-施主对之间的跃迁同样也对发光峰产生了贡献。在 410 nm 和 437 nm 处还发现了 2 个发光峰,对于 410 nm 处的蓝光发光峰,根据 Xu Pengshou 的能级图,我们认为导带-受主能级之间的跃迁造成的,主要由受主缺陷 V_{Zn} 所控制。同时,对于此峰的位置与根据能级图计算相比较存在着 $410-405=5$ (nm) 红移量,这是由于薄膜中存在着大量的掺杂元素 N 及各种形式的氮化合物,对 ZnO 薄膜的晶体结构产生了剧烈的影响所形成。对于 437 nm 处的蓝光发光峰由施主-价带之间的跃迁造成的,由施主缺陷 Zn_O 控制,这可能是由于 $O_2 : N_2$ 体积流量比的变化,在一定程度上是 O_2 的相对含量减少造成的,同时霍尔效应检测薄膜已处于 p 型导电。当继续加大 N_2 的通入量时,由于薄膜中的 N 含量已达到临界值,处于饱和状态,一定程度上会对薄膜中的 N 含量起到分散作用(见图 2 中 4# 样品)。同时,主峰位相对于 3# 样品也发生了 0.4 nm 的蓝移,4# 样品与 3# 样品的发光峰位置与峰数基本相同,但 4# 与 3# 相对应的所有衍射峰强度均明显降低,4# 样品仍处于弱 p 型导电。

对于 4 个掺杂样品,我们都未发现由于施主缺陷 V_O 、 Zn_i 的原因所产生的任何发光峰。这是因为在整个镀膜过程中,一方面 N 的成功掺杂,对施主浓度起到了一定的克制作用;另一方面是整个镀膜过程中 O_2 的通入量,仍处于一个相对的充足状态。图 2 中 4 条发光曲线相比,同一主发光峰位置,3# 样品的发光峰强度最大,由于对于薄膜的本征发光峰来说,其强度与薄膜的化学配比成正比,因此,3# 样品最接近理想状态 ZnO 的化学配比,同时从 PL 谱分析可知,N 掺杂量最大,缺陷最少,其主要是受

主缺陷,此时检测薄膜属于 p 型导电。

3 结束语

利用三室复合磁控溅射镀膜设备制备了一系列不同 N 掺杂量的 ZnO 薄膜,通过 XRD 和光谱分析可知 N 已经成功掺入到 ZnO 薄膜中,薄膜的导电类型随着 $O_2 : N_2$ (体积流量比)的变化由 n 型向弱 p 型再向 p 型转变,同时通过对比发现在 $O_2 : N_2 = 15 : 5$ 时,薄膜中 N 掺杂量最大,此时的主紫外发光峰主要由受主缺陷控制,且受主缺陷完全占据主导地位。该 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜的制备工艺为研究改变 ZnO 薄膜的缺陷类型及导电类型提供了一定的指导意义。

参考文献:

- [1] ZHANG Q, DANDENEAU C S, ZHOU X, et al. ZnO nan-ostructures for dye sensitized solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(41):4078-4108.
- [2] PAUPORTE T, LINCOT D, PELLE F, et al. Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(23):233112.
- [3] LU Jianguo, WANG Feng, ZHOU Zhitao, et al. Effect of Cu additions on morphology and optical properties of ZnO nanorod arrays by two-step method[J]. *Journal*

of Materials Science; Materials in Electronics, 2013, 24(8):3036-3040.

- [4] REYNOLDS J G, REYNOLDS C L, MOHANTA A, et al. Shallow acceptor complexes in p-type ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(15):152114.
- [5] KOBAYASHI A, SANKEY O F, DOW J D. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO[J]. *Physical Review Letters*, 1983, 28(2):946-956.
- [6] LIU L, XU J, WANG D, et al. p-Type conductivity in N-doped ZnO: the role of the N Zn-Vo complex[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(21):215501.
- [7] WANG Z, YUE Y, CAO Y. Preparation and properties of nitrogen doped p-type zinc oxide films by reactive magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2014, 101:313-316.
- [8] TSUKAZAKI A, OHTOM O A, ONUMA T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type-doping and light-emitting diode base on ZnO[J]. *Nature Materials*, 2004, 4(1):42-46.
- [9] LYONS J L, JANOTTI A, VAN DEWALLE C G. Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(25):252105.
- [10] KANAI Y. Cu-doped ZnO nanoneedles and nanonails: morphological evolution and physical properties[J]. *J Appl Phys*, 1991, 30(4):703-707.
- [11] XU Pengshou, SUN Yuming, SHI Chaoshu, et al. Electronic structure of ZnO and its defects[J]. *Science in China(A)*, 2001, 44(9):1174-1181.

(上接第 502 页)

参考文献:

- [1] NEWNHAM R E. Fifty years of ferroelectrics [C]// Montreal, Que., Canada: 2004 14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2004:1-6.
- [2] 栾桂冬, 张金铎, 王仁乾. 压电换能器和换能器阵[M]. 修订版. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [3] TING R Y. A review on the development of piezoelectric composites for underwater acoustic transducer applications [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation & Measurement*, 1991, 41(1):410-413.
- [4] CHAN H W, UNSWORTH J. Simple model for piezoelectric ceramicpolymer 1-3 composites used in ultrasonic transducer applications[J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control*, 1989, 36(4):434-41.
- [5] 鲜晓军, 林书玉, 王登攀, 等. 基于类 1-3-2 型压电复合材料高频水声相控阵换能器研究[J]. 重庆邮电大学学报(自然科学版), 2016, 28(3):389-394.
XIAN Xiaojun, LIN Shuyu, WANG Dengpan, et al. Study of high frequency phased-array under water transducer based on analogous 1-3-2 piezo composite material[J]. *Journal of University of Posts and Telecommunications (Natural Science Edition)*, 2016, 28(3):389-394.
- [6] LI L, ZHANG S, ZHUO X, et al. piezoelectric composites

for high-temperature transducer applications[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2013, 46(16):165306-165311.

- [7] WANG C, LIU Y, ZHANG R, et al. Effect of kerf filler on the electromechanical coupling coefficient of 1-3 piezoelectric composites[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 651(1):643-647.
- [8] WANG C, ZHANG R, JING Y, et al. The effect of polymeric filler on poling behavior and thermal stability of 1-3 piezoelectric composites[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2016, 49(2):025301-025301.
- [9] XU Dongyua, CHENG Xina, GENG Hongdaa, et al. Design fabrication and properties of 1-3 piezoelectric ceramic composites with varied piezoelectric phase distribution[J]. *Ceramics International*, 2015, 41:9433-9442.
- [10] QIN L, WANG L K, LONG D, et al. The study of 1-1-3 piezoelectric composite based on relaxor ferroelectric single crystal[C]//State College, PA, USA; Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, 2014:1-4.
- [11] MI Xuhui, QIN Lei, LIAO Qingwei, et al. Electromechanical coupling coefficient and acoustic impedance of 1-1-3 piezoelectric composites[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(9):7374-7377.