

文章编号: 2095—0411 (2014) 01 - 0006 - 04

离子束增强沉积制备 Li 掺杂 ZnO 薄膜^{*}

陈 强, 张春渤, 谢建生

(常州大学 数理学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用离子束增强沉积 (IBED) 法制备了 Li 掺杂 ZnO 薄膜 (LZO), 溅射靶为 Li/Zn 原子比为 5% ZnO 的陶瓷靶, 实验结果显示: IBED 法制备的 (LZO) 薄膜具有 ZnO 纤锌矿结构, 在 500℃ 高纯氩气下退火 35min, 薄膜表现为 p 型导电, 薄膜的最低电阻率为 $35.03\Omega \cdot \text{cm}$, 制备的薄膜在可见光范围内的平均透过率在 80% 以上, p 型 LZO 薄膜禁带宽度小于本征 ZnO (3.37eV)。

关键词: Li 掺杂; 离子束增强沉积; 退火

中图分类号: TN 21

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.01.002

Li Doped ZnO Thin Films Prepared by Ion - Beam Enhanced Deposition Method

CHEN Qiang, ZHANG Chun-bo, XIE Jian-sheng

(School of Physics and Mathematics, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Li doped ZnO films were prepared on glass substrates by ion - beam enhanced deposition method. The sputtering target was ZnO ceramic target with Li/Zn 5at. %. The experimental results show that Li doped ZnO films were found to be a ZnO wurtzite structure. Electrical property studies indicated that the doped ZnO film annealed at 500℃ in Argon for 35mins showed p - type with a lowest resistivity of $35.03\Omega \cdot \text{cm}$. The transmittance of Li doped ZnO films in visible range is above 80%, and the forbidden band of p - type LZO film is smaller than intrinsic ZnO (3.37eV).

Key words: Li doped; Ion beam enhanced deposition; annealed

ZnO 是一种宽禁带 (3.37eV) 直接带隙半导体材料, 在压电、热电、气敏、光电领域有着广泛的应用。尤其是近年来 ZnO 在光电领域的应用引起了人们的很大关注, 这是由于 ZnO 可以用来制备蓝光或紫外发光二极管 (LEDs) 和激光器 (LDs) 等光电器件^[1]。ZnO 在光电领域的成功应用依赖于高质量 n 型和 p 型 ZnO 薄膜的制备, 目前人们通过掺杂已经获得了电学性能较好的 n 型 ZnO 薄膜, 然而由于 ZnO 具有 n 型自补偿效应,

再加上 p 型掺杂剂会提升晶格马德隆常数, 导致晶格会自动排斥 p 型掺杂剂等因素影响, 使得获得 p 型 ZnO 薄膜的制备十分困难。理论计算^[2]认为制备 p 型 ZnO 薄膜的掺杂元素有: 单掺 I 族元素 (Li、Na、K 等)、单掺 V 族元素 (N、P、As 等)、III 族元素 (Al、Ga、In) 与 V 族元素 (N、P、As 等) 施主 - 受主共掺杂, I 族与 V 族元素双受主共掺杂, Li 具有较浅的受主能级, 单掺 Li 会产生较小的晶格畸变, 因此 Li 掺杂被认为是最

* 收稿日期: 2013 - 06 - 25

作者简介: 陈强 (1989—), 男, 山西长治人, 硕士生。

有希望制备出低阻 p 型 ZnO 薄膜候选元素。目前常见的制备 Li 掺杂 p 型 ZnO 薄膜的方法主要有: sol - gel^[3]、磁控溅射法^[4]、PLD 法^[5], 但上述实验工艺重复性和薄膜 p 型性能稳定性有待于进一步的提高。目前为止仍然没有离子束增强沉积法 (IBED) 制备 Li 掺杂 ZnO 薄膜的报道。本实验采用离子束增强沉积设备在玻璃衬底上制备出了重复性较好的 Li 掺杂 p 型 ZnO 薄膜, 并对薄膜的结构、电学、光学性进行了分析与探讨。

1 实 验

采用 IBED 法在玻璃衬底上制备了 Li 掺杂 ZnO 薄膜。IBED 是集成了离子束溅射、离子注入及离子干法刻蚀于一体的物理气相沉积薄膜技术。本实验采用 1.7keV, 50mA 的 Ar 离子束以 45°角入射溅射靶材, 靶材为 Li/Zn 掺杂原子比为 5% 的 ZnO 陶瓷靶, 玻璃衬底片安装在样品台上, 样品台以 24r/min 的角速度自转, 经过 1.5h 的沉积后, 在玻璃上获得了 113nm 的 LZO 薄膜, 整个沉积过程中氩气流量为 18.0sccm, 工作气压为 0.02Pa。沉积结束后, 薄膜在 500℃ 氩气下经过不同时间的退火处理。通过 CuK_{α1} (λ=0.154 1nm) X 射线衍射仪分析薄膜的结构性能, SDY - 4 型号的四探针测试仪来分析薄膜的导电类型和测量薄膜的电阻率, 日本岛津 UV - 2450 紫外可见光光学分光光度计来测量薄膜的光学性能。

2 实验结果和分析

2.1 薄膜的 XRD 分析

图 1 所示为 Li 掺杂 ZnO 薄膜样品, 在高纯 Ar 气氛下经过 500℃ 不同时间的退火后的 XRD 图。从图 1 可看出, 薄膜退火前与退火后都呈现 ZnO 纤锌矿结构, 未经退火的 LZO 薄膜已经结晶, 经退火后薄膜的主要衍射峰 (100) 和其他衍射峰 (002)、(101) 都变得很尖锐, 而且强度较未退火的有所增强, 表明退火后薄膜的结晶性能有所提高。表 1 列出了 LZO 薄膜主衍射峰衍射角、半高宽与晶粒尺寸随退火时间的变化情况。

由表 1 可知随着退火时间的增加, 薄膜的主衍射峰 (100) 的衍射角由 30.99° 增加到 31.680°, 半高宽由 0.836 减小到 0.647, 利用下列 Scherrer 公式可以计算薄膜的晶粒尺寸:

$$D=0.89\lambda/ (B\cos2\theta)$$
 (1)

式中 D 为晶粒直径, λ 为 X 光波长, θ 为衍射角, B 为衍射峰的半高宽 (FWHM), 由公式计算可知未退火的 LZO 晶粒尺寸为 10.85nm, 经退火 15、25、35min 后薄膜的晶粒尺寸分别为 13.86、14.21、14.27nm, 这表明随着退火时间的增加薄膜的晶粒尺寸逐渐变大, 当退火 35min 时, 薄膜的晶粒尺寸最大为 14.27nm。晶粒尺寸越大意味着薄膜的结晶性能越好, 薄膜其它方面的性能也可以得到相应的改善。由此可见薄膜的结晶性能随着退火时间的增加也在逐渐提高。

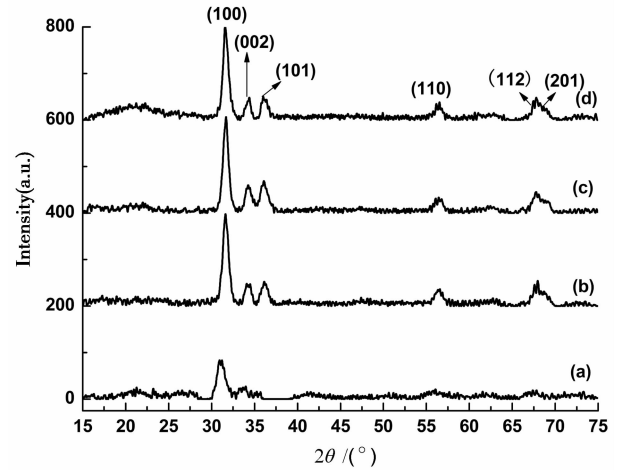


图 1 LZO 薄膜在 500℃ 氩气下不同时间退火的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of LZO films annealed at 500℃ for various time

表 1 LZO 薄膜主衍射峰位、半高宽与晶粒尺寸随退火时间的变化情况

Table 1 The main diffraction peak of film, FWHM and grain size changes with the annealing time variation				
退火时间/min	未退火	15	25	35
衍射角 2θ/ (°)	30.99	31.68	31.72	31.73
半高宽/ (°)	0.836	0.666	0.650	0.647
晶粒尺寸/nm	10.85	13.86	14.21	14.27

2.2 薄膜的电学性能分析

表 2 列出了 LZO 薄膜经不同时间退火后电学性能的变化情况。未经退火的薄膜表现为 n 型导电, 表明 Li 原子并没有取代 Zn 原子成为受主杂质, 产生空穴载流子, 同时本征 ZnO 体内主要施主缺陷锌间隙 (Zn_i) 与氧空穴 (O_v) 的存在, 使得薄膜整体呈现 n 型导电。当在 500℃ 退火 5min 到 30min 时, 薄膜出现了微弱的 p 型导电性能, 电阻率由 169.5Ω·cm 减小到 35.03Ω·cm, 当退火 35min 时, 薄膜出现了强烈的 p 型导电, 此时电阻率最低为 35.03Ω·cm。对此现象合理的解释是: 薄膜经退火处理时, Li 原子获得了足够的激

活能占据 Zn 原子的位置，形成替位受主杂质，因此形成 p 型导电。随着退火时间的增加，越来越多的 Li 原子形成替位受主原子，产生的空穴载流子浓度越来越高，并逐渐成为薄膜体内主要导电载流子，因此薄膜方块电阻一直在减小。当退火超过 35min 时，薄膜的 p 型导电性能消失了，我们认为产生此现象的原因有以下几点：①退火时间超过 35min 时，薄膜里其它未知的杂质、缺陷获得了足够高的能量，再扩散凝结成团形成了新的缺陷，影响了薄膜的导电性能。②长时间退火使得 Li 替位获得了足够能量，激发到间隙位置，造成 Li 替位受主浓度下降。虽然形成了 p 型导电，但薄膜的 p 型电阻率较高，薄膜电阻率较高的原因可以归纳为以下几点：Li 原子替位受主掺杂会导致 ZnO 晶格马德隆常数提高，晶格会自动排斥受主 Li 替位（Li_{Zn}），造成 Li 替位浓度降低，导致薄膜体内空穴浓度下降；本征 ZnO 体内存在主要的 n 型自补偿缺陷锌间隙（Zn_i）与氧空穴（O_v），二者产生的电子导电会自发复合空穴导电，也会造成薄膜体内空穴浓度下降。

表 2 LZO 薄膜在 500 ℃ 高纯 Ar 下不同时间退火电学性能
Table 2 Electrical properties of LZO films annealed in Ar at 500℃ for various time

退火时间/min	导电类型	电阻率/（Ω·cm）
未处理	n	0.06
5	弱 p	半绝缘
10	弱 p	169.5
15	弱 p	56.5
20	弱 p	54.24
25	弱 p	53.11
30	弱 p	51.98
35	p	35.03
40	无法判断	半绝缘
45	无法判断	半绝缘

2.3 薄膜光学性能的分析

图 2 是 ZnO 薄膜的紫外可见分光光度图谱，T 代表薄膜对光子透过率，R 代表反射率。退火前 LZO 薄膜在可见光的平均透过率超过了 85%，经过 35min 退火后，透过率与反射率较退火前基本没有任何变化，退火前后薄膜对光子的透过率接近纯玻璃 90%，表明薄膜的结晶性能在退火前后都比较好，另外退火后薄膜的紫外吸收限较退火前发生了红移。

ZnO 薄膜的光学吸收系数可由公式 2^[6] 计算得出：

$$\alpha=\frac{1}{d}\ln\frac{(1-R)^2}{T} \tag{2}$$

式中： α 为吸收系数， d 为薄膜厚度， R 为反射率， T 为透射率，测量波长范围在 300~800nm 范围内。

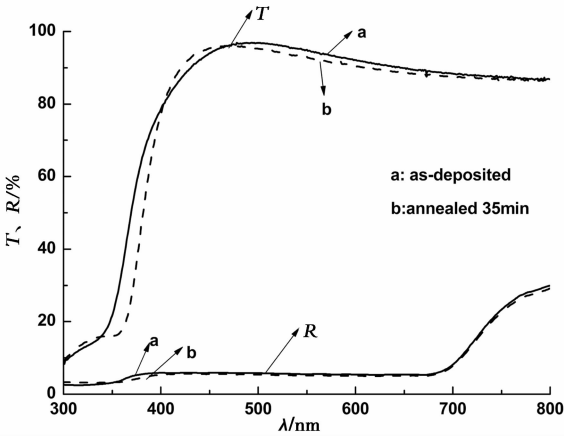


图 2 LZO 薄膜在 500 ℃ 氩气下不同时间退火后光学图谱
Fig. 2 Optical transmittance spectra of LZO films annealed in Ar at 500℃ for various time

薄膜的吸收系数与禁带宽度满足关系式 3^[7]：

$$\alpha h\nu=A\left(h\nu-E_g\right)^n \tag{3}$$

式中 A 为常数， α 为薄膜对光子的吸光系数， $h\nu$ 为光子的能量， E_g 为薄膜的禁带宽度， d 为薄膜的厚度， R 和 T 分别为薄膜对光子的反射率和透射率。对于直接带隙材料 ZnO 取 $n=1/2$ 。

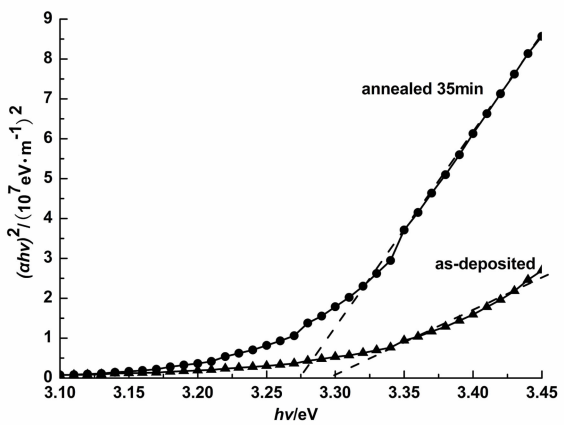


图 3 LZO 薄膜在 500 ℃ 氩气下不同时间退火后 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系图
Fig. 3 $(\alpha h\nu)^2$ Versus $h\nu$ spectra of LZO films annealed in Ar at 500℃ for different time

根据 LZO 薄膜的光谱图画出了它在光子能量为 3.1~3.45eV 范围的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的关系图。如图 3 所示，由图可知退火前 LZO 薄膜的禁带宽度为 3.32eV，小于本征 ZnO 禁带宽度（3.37eV），这是因为：①退火前薄膜是 n 型导电，这个导电机理主要是 Li 间隙杂质在 ZnO 带隙中形成施主杂质

能级引起的, 该施主杂质能级缩小了 ZnO 的禁带宽度^[8]。②Li 原子进入 ZnO 晶格后导致晶格畸变, 在薄膜体内产生了张应力, 因此薄膜带隙较未掺杂 ZnO 有所减少。当 LZO 薄膜退火 35min 时其禁带宽度为 3.27eV, 同样小于本征 ZnO 禁带宽度 (3.37eV)。这是因为当退火时间为 35min 时, 已经有很多的 Li 原子替换了 Zn 原子, 形成 Li 替位受主杂质, 因此薄膜形成了 p 型导电, 而此时 Li 替位杂质会在 ZnO 中形成受主杂质能级。有研究学者^[9]发现 Li 替位会在 ZnO 价带上形成受主杂质能级, 导致 ZnO 的禁带宽度较本征 ZnO 有所减少, 这在我们的实验当中得到了证实。至于 Li_{Zn} 引起的 ZnO 带隙 (3.27eV) 为什么小于 Li_i 的 3.32eV, 有待于今后深入地研究。

3 结 论

采用离子束增强沉积 (IBED) 法在玻璃衬底上制备了 Li 掺杂 ZnO 薄膜 (LZO), XRD 显示制备的 LZO 薄膜具有 ZnO 纤锌矿结构, 经后退火处理后薄膜表现出了 p 型导电, 薄膜最低电阻率为 35.03Ω·cm, LZO 薄膜经退火后在可见光平均透过率超过 80% 以上, 退火前禁带宽度 3.32eV 较本征 ZnO 有所减少, 退火后 LZO 薄膜带隙进一步减小至 3.27eV。

参考文献:

[1] Tae - Hyoung Moon, Min - Chang Jeong, Woong Lee, et al. The fabrication and characterization of ZnO UV detector

[J]. Applied Surface Science, 2005, 240: 280 - 285.

[2] Tetsuya Yamamoto, Hiroshi Katayama - Yoshida. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method [J]. Physica B, 2001, 302 - 303: 155 - 162.

[3] Wang Deyi, Zhou Jian, Liu Guizhen. Effect of Li - doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p - type ZnO thin films prepared by sol - gel method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481: 802 - 805.

[4] Tsai Shu - Yi, Hon Min - Hsiung, Lu Yang - Ming. Annealing effect on conductivity behavior of Li - doped ZnO thin film and its application as ZnO - based homojunction device [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 326: 85 - 89.

[5] Xiao Bin, Ye Zhizhen, Zhang Yin Zhu, et al. Fabrication of p - type Li - doped ZnO films by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 895 - 897.

[6] Milovzorov D E, Ali A M, Inokuma T, et al. Optical properties of silicon nanocrystallites in polycrystalline silicon films prepared at low temperature by plasma - enhanced chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2001, 382: 47 - 55.

[7] Zhang Y Z, Lu J G, Ye Z Z, et al. Effects of growth temperature on Li - N dual - doped p - type ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 1993 - 1996.

[8] Galal A Mohamed, El - Maghraby Mohamed, A Abu El - Fadl. Optical properties and surface morphology of Li - doped ZnO thin films deposited on different substrates by DC magnetron sputtering method [J]. Physica B, 2001, 308 - 310: 949 - 953.

[9] Tang Lidan, Wang Bing, Zhang Yue, et al. Structural and electrical properties of Li - doped p - type ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering [J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 548 - 551.