

文章编号 1004-924X(2014)05-1198-06

Mg 含量对 N 掺杂 MgZnO 薄膜的光电性能和 N 掺杂行为的影响

高丽丽^{1,2}, 徐莹², 张淼¹, 姚斌^{2*}

(1. 北华大学 物理学院, 吉林 吉林 132013; 2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 利用射频磁控溅射技术, 在相同流量的氮气、氩气混合气体条件下, 在石英基片上溅射获得了不同 Mg 含量的 N 掺杂 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 并研究了 Mg 含量对 N 的掺杂行为和薄膜光电性能的影响。结果显示, 在 N 掺杂 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中, 随着 Mg 含量的增加, 薄膜的电阻率增加, 载流子浓度下降; X 射线电子能谱中位于 395 eV 左右的 N_{1s} 峰强逐渐减弱、甚至消失; Raman 光谱中与受主 N_O 相关的位于 272 cm^{-1} 、 642 cm^{-1} 左右的振动峰也随之减弱、消失。得到的结果表明: 在 N 和 O 的化学势相同的条件下, 薄膜中 Mg 含量对 N 的掺杂行为有一定的影响, 随着 Mg 含量的增加, 受主 N_O 的掺杂浓度降低, N 的掺杂状态发生变化; N 掺杂 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 Mg 含量低时, 存在 N_O 与 $(N_2)_O$ 两种状态; Mg 含量高时, 薄膜中只存在 $(N_2)_O$ 一种形式。

关键词: MgZnO 薄膜; N 掺杂; 掺杂浓度; 光电性能

中图分类号: O472 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142205.1198

Effects of Mg contents on photoelectric properties and N doped behaviors in N doped MgZnO films

GAO Li-li^{1,2}, XU Ying², ZHANG Miao¹, YAO Bin^{2*}

(1. College of Physics, Beihua University, Jilin 132013, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding author, E-mail: binyao@jlu.edu.cn)

Abstract: N doped MgZnO films with different Mg contents were prepared on quartz substrates using mixed gases of 99.99% pure nitrogen and argon at the same flow by radio frequency magnetron sputtering technique, respectively. The effects of Mg content on the doping behavior of N and photoelectric properties of these films were studied. The experimental results indicate that the resistivity increases and the carrier concentration decreases for the films as the Mg content increases. In the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), the N_{1s} peak located near 395 eV is gradually weakened and even disappeared. In the Raman spectra, the peaks of the N for O site (N_O) at 272 cm^{-1} and 642 cm^{-1} are also weakened and disappeared with the Mg content increasing. It can be concluded that the doping behavior of N is dominated by the Mg content when N and O are at the same chemical potential in the experiment. With the Mg content increasing, the doping concentration of N for O site (N_O) decreases and

收稿日期: 2013-10-20; 修订日期: 2013-12-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 11274135); 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目 (No. 2013189)

the chemical state of N is changed. In the film with a low Mg content, N for O site (N_O) and N_2 for O site (N_2)_O are coexist, but in the film with a high Mg content, only (N_2)_O exists.

Key words: thin MgZnO film; N doping; doping concentration; photoelectric property

1 引言

ZnO作为第三代半导体材料,室温下禁带宽度为3.37 eV,有望制成蓝光、蓝紫光等短波长发光器件^[1-6]。而纤锌矿结构的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 因具有与ZnO相似的结构和光学特性,被看作是ZnO基发光二极管(LED)的合适垒层材料而被广泛研究^[7-11]。目前,n型MgZnO合金薄膜的制备质量已经能够达到光电子器件的要求,p型MgZnO的制备却进展缓慢,甚至进入了瓶颈阶段。在所有掺杂元素中,N是MgZnO p型掺杂比较适宜的元素^[12-14],而掺杂中出现了N的固溶度低、p型稳定性差等一系列问题。实验表明,Mg的含量对MgZnO的p型掺杂也有一定的影响。Li研究组曾经研究了Mg含量对MgZnO薄膜导电性能的影响^[15]。他们发现当Mg含量较低(小于10%)时,薄膜为n型,Mg含量超过10%后,薄膜导电转变为p型。但是,在MgZnO的p型掺杂中,不能只依靠提高Mg含量来获得p型,因为Mg的掺入会造成晶格畸变,甚至出现分相。所以,如果要提高MgZnO的晶体质量,应该适当控制Mg的掺入。同时,Mg含量的变化会引起MgZnO结构和带隙的变化,这势必会影响到其他p型元素的有效掺杂。

本文通过磁控溅射方法获得了不同Mg含量的N掺杂MgZnO薄膜,着重探讨了Mg含量对薄膜中N的掺杂浓度和化学形态以及对薄膜性能的影响,得到的结果对MgZnO的p型掺杂工作具有实际的指导意义。

2 实验

使用射频磁控溅射设备,利用高纯的ZnO和MgO粉末制成ZnO、 $Mg_{0.04}Zn_{0.96}O$ 、 $Mg_{0.08}Zn_{0.92}O$ 陶瓷靶,选用石英作为薄膜生长的基片。生长室中靶材距基片约为6 cm。预抽真空至 5.0×10^{-4} Pa后,将高纯的氮气和氩气充入生长室,氮气流量与气体总流量比为80%。溅射过程中,气体压强为1 Pa,基片温度为500 °C,溅射功率为100 W,生长时

间都为1 h。原生的样品随后都送入管式真空炉,真空退火30 min,退火温度为600 °C。

采用X射线衍射谱(XRD)表征样品的结构,X射线散射能谱(EDS)测量样品中Mg与Zn的组分比,霍尔效应(Hall-effect)测试薄膜导电特性,X射线光电子能谱(XPS)测定样品中N的化学状态。Raman光谱是在室温下测得,激光器激发波长为514.5 nm,激发功率为20 mW。

3 结果与讨论

3.1 Mg对 $Mg_xZn_{1-x}O:N$ 薄膜结构的影响

首先,利用X射线能谱仪(EDS)对样品进行Zn和Mg含量的测量。通过ZnO陶瓷靶获得的薄膜退火后命名为样品a。通过 $Mg_{0.04}Zn_{0.96}O$ 陶瓷靶获得的薄膜退火后Mg与Zn的原子比是11:89,命名为样品b。通过 $Mg_{0.08}Zn_{0.92}O$ 陶瓷靶获得的薄膜退火后Mg与Zn的原子比是32:68,命名为样品c。样品a、b、c的X射线衍射谱如图1所示。

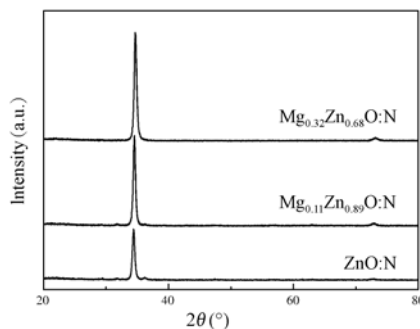


图1 退火后不同Mg含量的MgZnO:N合金薄膜的X射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of annealed $Mg_xZn_{1-x}O:N$ films

由XRD图谱可见,样品a、b、c仍然保持着ZnO的纤锌矿结构,并且显示(002)方向的择优生长,(002)衍射峰的位置随着薄膜中Mg含量的增加向高角移动,这是因为Mg的离子半径略小于Zn,Mg替代Zn后,晶格常数变小,另外如果N替代O后,晶格常数也会变小, N_2 代替O后,晶格常数会变大,这些因素的共同作用引起晶格常数变化

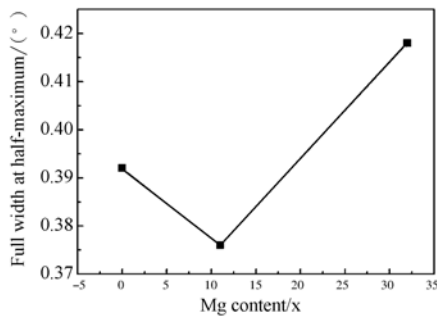


图 2 (002)衍射角半高宽随 Mg 含量的变化曲线
Fig. 2 Plot of FWHM of (002) diffraction peaks as a function of Mg concentration

并致使(002)衍射角向高角方向移动。(002)衍射角的半高宽变化情况如图 2 所示:

Mg 的固溶会引起薄膜的晶格畸变, Mg 含量越多, 晶体质量越差, 衍射角的半高宽应该越宽, 但在图 2 中, (002)衍射角的半高宽并没有随着样品中 Mg 含量的增加而单调增加, 这也许和样品中 N 的掺杂含量有关。

3.2 Mg 对 $Mg_xZn_{1-x}O:N$ 薄膜电学性能的影响

样品 a、b、c 在室温下 Hall 测试的结果如表 1 所示:

由表 1 可见, 从样品 a 到样品 c, Mg 的含量从 0 增加到 32%, 样品的电阻率升高, 迁移率和载流

表 1 $Mg_xZn_{1-x}O:N$ 样品的室温 Hall 测试结果

Tab. 1 Electrical properties of annealed $Mg_xZn_{1-x}O:N$ films at room temperature

Sample	Type	Resistivity (Ωcm)	Mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Concentration (cm^{-3})
ZnO	5p	1.9856×10^2	3.2836	9.9983×10^{15}
$Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$	5p	1.3635×10^3	8.5492×10^{-1}	5.5308×10^{15}
$Mg_{0.32}Zn_{0.68}O$	High resistivity

子浓度降低, 样品 a 为 p 型导电, 电阻率为 $198.56 \Omega\text{cm}$, 样品 b 也为 p 型导电, 电阻率上升到 $1363.5 \Omega\text{cm}$, 样品 c 表现为高阻。薄膜电阻率的升高, 应该与 Mg 的固溶有关, 薄膜中 Mg 的固溶量越高, 晶格畸变越显著, 电阻率越高。从样品 a 到样品 b, 空穴载流子浓度由 9.998×10^{15} 降低到 $5.53 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, Li 在文献[15]中指出, 薄膜中 Mg 含量的升高会导致价带顶下移导带底上移, 并且导带底的上移速率大于价带顶下移速率, 另外 Mg 含量的增加会使薄膜中 V_{Zn} 浓度增加, 这些原因都会导致受主浓度随 Mg 含量增加。但样品 b 的空穴载流子浓度较 a 却有所下降, 这可能和 N 的有效掺杂有关。

3.3 Mg 对 $Mg_xZn_{1-x}O:N$ 薄膜的 N 的掺杂浓度和化学状态的影响

对样品进行了 X 射线电子能谱的测试, 在测试前用 Ar^+ 离子刻蚀了样品表面, 刻蚀时间为 120 s。图 3 所示为样品 XPS 的 N_{1s} 峰图。

众所周知, N 在 ZnO 中发生掺杂时通常存在 N_0 受主和 $(\text{N}_2)_0$ 施主两种状态, 反映在 XPS 能谱

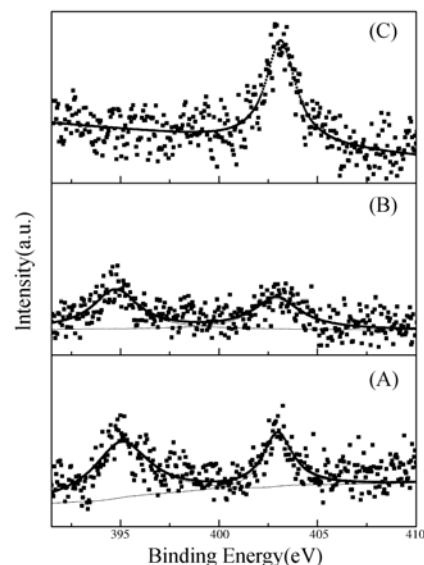


图 3 (A) $\text{ZnO}:N$, (B) $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O:N$, (C) $Mg_{0.32}Zn_{0.68}O:N$ 的 X 射线电子能谱

Fig. 3 XPS spectra of (A) $\text{ZnO}:N$, (B) $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O:N$, and (C) $Mg_{0.32}Zn_{0.68}O:N$ films

中会存在两个对应不同的峰位。图3的曲线A是样品a的 N_{1s} 谱峰,出现了2个谱峰,分别位于395和402 eV左右,与文献[16]报道的ZnO:N中的 N_O 和 $(N_2)_O$ 的 N_{1s} 峰位接近,说明在样品a中存在 N_O 和 $(N_2)_O$ 两种N的形态。曲线B是样品b的 N_{1s} 峰,仍在395和402 eV左右存在2个峰位,这表明样品b中也存在 N_O 、 $(N_2)_O$ 两种状态,不过同曲线A相比, N_O 的 N_{1s} 峰强有所减弱,这说明样品b中 N_O 的含量较样品a有所减少。同曲线A与B相比,曲线C中只剩下代表 $(N_2)_O$ 的 N_{1s} 峰, N_O 的 N_{1s} 峰已经消失,说明样品c中 N_O 的含量接近于0,只存在 $(N_2)_O$ 一种形态。在本系列实验中,每次使用的靶材中Mg的含量不同,氮气与氩气的流量比相同,溅射时的工作条件相同,真空室中氮气的离子化率相同,能够提供参与掺杂的N元素的状态和含量因此也相同。综合这些因素及样品的N的XPS能谱图,可以得出结论:Mg含量对N的有效掺杂存在一定的影响,随着薄膜中Mg含量的增加, N_O 的有效掺杂浓度在降低。

据理论分析,在N掺杂ZnO的获得中,N的有效掺杂浓度同实验过程中ZnO的化学计量比、N与O的化学势都有关系。例如在O少的情况下, N_O 的形成能会降低,更利于N的掺杂。据盖等人的理论研究^[17],在N掺杂MgZnO的获得中,N的有效掺杂情况不仅与Zn和O的化学计量比、N与O的化学势有关,与Mg的含量也有关系。盖等人利用第一原理分别计算了N掺杂ZnO和随机 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0.25$)合金中 N_O 受主的形成能^[17]。计算结果表明,在N掺杂 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0.25$)过程中,当N与O的化学势一定时, N_O 的形成能会随着 N_O 周围最近邻的Mg原子个数增多而升高,也就是随着最近邻的Mg原子个数增多, N_O 的固溶度会降低。这同我们的实验结果一致。

实验中,利用不同Mg含量的陶瓷靶在相同的条件下获得的样品a、b、c,在实验过程中,N与O的化学势分别几乎相近, N_O 的形成能主要由Mg含量来决定,当Mg含量升高时, N_O 的形成能升高, N_O 的有效掺杂浓度降低,同时对N的掺杂状态也有所影响。在Mg含量低时,样品a与样品b中存在 N_O 和 $(N_2)_O$ 两种N的化学状态,而Mg含量较高时,样品c中只存在 $(N_2)_O$ 一种状态。由于样品b中Mg的含量高于样品a,样品b的 N_O 的浓度会低于样品a,相应的空穴载流子浓度也会低于样品

a,这同前面Hall测试的结果相一致。

3.4 Mg对 $Mg_xZn_{1-x}O:N$ 薄膜的Raman光谱的影响

图4所示是样品a、b、c的Raman光谱测试结果,光谱曲线进行了归一化。

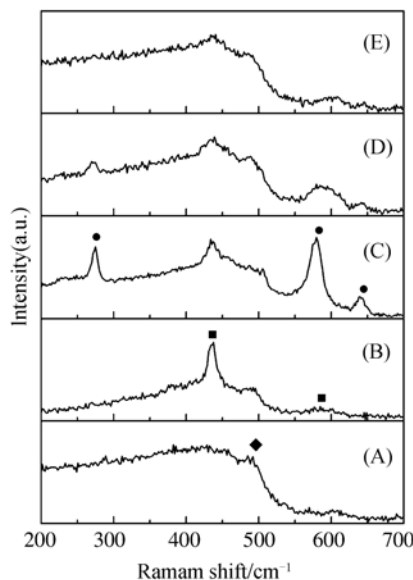


图4 (A) quartz substrate, (B) ZnO, (C) ZnO:N, (D) $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O:N$, (E) $Mg_{0.32}Zn_{0.68}O:N$ 的归一化室温Raman光谱

Fig. 4 Normalized Raman spectra of (A) quartz substrate, (B) ZnO, (C) ZnO:N, (D) $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O:N$, (E) $Mg_{0.32}Zn_{0.68}O:N$ films at room temperature

图4中,曲线A是石英衬底的Raman谱图,在 488 cm^{-1} 左右显示一个微弱的振动峰(以◆标记)。曲线B是本征ZnO的Raman谱图,位于 436 cm^{-1} 左右的振动峰(以■标记)是ZnO的特征振动模 E_2^{high} ^[18],位于 580 cm^{-1} 左右的微弱振动峰(以■标记)可归为是 $A_1(\text{LO})+E_1(\text{LO})$ 的混合振动模^[18]。曲线C是样品a的Raman谱图,位于272和 642 cm^{-1} 左右(以●标记)有新的不同于ZnO的振动峰出现,并且位于 580 cm^{-1} 左右的振动峰峰强也较曲线B有所增加,对于这些峰位的产生与变化原因一直存在争议^[19-26],但文献[26]认为在N掺杂ZnO或MgZnO中的变化与 N_O 的含量有关,随着 N_O 的含量减少这几个Raman峰强会逐渐降低,在曲线E中 272 cm^{-1} 的振动峰已经消失,这表明随着薄膜中Mg的固溶度增加, N_O 的含量在

降低,这与 XPS 测试的结果相一致。

4 结 论

本文利用射频磁控溅射设备制备了不同 Mg 含量的 N 掺杂 MgZnO 薄膜。实验结果表明,Mg 含量对 N 的掺杂浓度和状态有一定的影响。在制备样品的过程中,当 N 与 O 的化学势保持一定时,随着薄膜中 Mg 含量的增加, N_0 的形成能升高, N_0 的有效掺杂浓度会降低。同时,Mg 含量可以影响

N 的化学状态,在低 Mg 含量时,样品中可能会有 N_0 与 $(N_2)_0$ 两种状态,当 Mg 含量高时,薄膜中只存在 $(N_2)_0$ 一种形式。因此,随着 Mg 含量的增加, N_0 提供的空穴载流子浓度会降低,电阻率在升高,对薄膜的电学性能产生一定的影响。并且,在 Raman 光谱中,随着 Mg 含量的增加,与 N_0 相关的位于 272、580 和 642 cm^{-1} 的振动模强度逐渐降低,甚至消失。

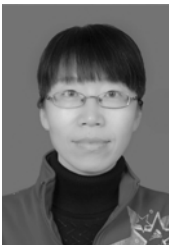
本文的工作对 MgZnO 的 p 型掺杂工作具有实际的指导意义。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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 ZH, MEI Z X, LIANG H L, *et al.* ZnO-based Material, Heterojunction and Photoelectric Device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(1): 1-60. (in Chinese) . ZnO-based Material, Heterojunction and photoelectric Device [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, 80(1-3) : 83-87.
- [4] ZHANG X D, GUO M L, SHEN Y Y, *et al.*. Electronic structure and optical transition in heavy metal doped ZnO by first-principle calculations [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 54 : 75-80 .
- [5] LI LI, GUO Y, CUI X Y, *et al.* Magnetism of Co-doped ZnO epitaxially grown on a ZnO substrate [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(17): 174430.
- [6] CHEN H X, DING J J, SHI F, *et al.* Optical properties of Ti-doped ZnO films synthesized via magnetron sputtering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 534 : 59-63.
- [7] OHTOMO A, KAWASAKI M, T KOIDA, *et al.* $Mg_x Zn_{1-x}O$ as a II-VI wide gap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19) : 2466-2468.
- [8] DU X, MEI Z, LIU Z, *et al.* Controlled growth of high-quality ZnO-based films and fabrication of visible-blind and solar-blind ultra-violet detectors [J]. *Adv Mater.*, 2009, 21(45) : 4625-4630.
- [9] 尚开,张振中,李炳辉,等. 非对称 ZnO / ZnMgO 双量子阱内量子效率的提高[J]. 发光学报, 2013, 34 (7): 872-876. SHANG K, ZHANG ZH ZH, LI B H, *et al.* Improvement of Internal Quantum Efficiency of Asymmetric ZnO / ZnMgO Multi-quantum Wells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34 (7): 872-876. (in Chinese) .
- [10] LIEN S T, LI H C, YANG Y J, *et al.* Atmospheric Pressure Plasma Jet Annealed ZnO Films for MgZnO/ZnO Heterojunctions [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, 46(7) : 075202.
- [11] KONG J Y, LI L, YANG ZH, *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.
- [12] 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.
- [13] MOHANTA S K, NAKAMURA A, TEMMYO J. Synthesis and Characterization of N, In Co-doped MgZnO Films Using Remote-plasma-enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 375: 1-5.
- [14] CHIEN J F, SHIH H Y, LIAO H Y. P-type Conductivity of MgZnO:(N;Ga) Thin Films Prepared by Remote Plasma In-Situ Atomic Layer Doping [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013 2 (11): R249-R253.
- [15] LI Y F, YAO B, LU Y M, *et al.* Realization of p-type conduction in undoped $Mg_x Zn_{1-x}O$ thin films by controlling Mg content [J]. *Appl. Phys. Lett.*,

- 2007, 91(2): 232115.
- [16] PERKINS C L, LEE S H, LI X N, *et al.* Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.* 2005, 97(3): 034907-031913.
- [17] GAI Y Q, YAO B, WEI Z P, *et al.* Effect on nitrogen acceptor as Mg is alloyed into ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92(6): 062110.
- [18] 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.
- [19] KASCHNER A, HABOECK U, STRASSBURG MARTIN, *et al.* Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80(11): 1909-1911.
- [20] SANN J, STEHR J, HOFSTAETTER A, *et al.* Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(19): 195203.
- [21] WANG J B, ZHONG H M, LI Z F, *et al.* Raman study of N⁺-implanted ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88(10): 101913.
- [22] FRIEDRICH F, NICKEL N H. Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91(11): 111903.
- [23] ARTUS L, CUSCO R, ALARCON-LLADO E, *et al.* Isotopic study of the nitrogen-related modes in N⁺-implanted ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90(18): 181911.
- [24] 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.
- [25] BUNDESMANN C, ASHKENOV N, SCHUBERT M, *et al.* Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83(10): 1974-1976.
- [26] 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

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