氮气流量对磁控溅射法沉积 NGZO 薄膜性能的影响

杨涛，周细应，答建成，朱玉坤

（上海工程技术大学 材料工程学院，上海 201600）

摘 要：目的 通过磁控溅射镀膜工艺，在玻璃上制备高质量的氮镓共掺杂氧化锌（NGZO）薄膜。**方法** 采用射频磁控溅射法，同时通入氩气和氮气，在流量比分别为 25/10、25/20、25/25、25/30 ((mL/min)/(mL/min)) 条件下制备 NGZO 薄膜。通过 XRD 和 SEM 对薄膜的物相结构和表面形貌进行分析，通过紫外/可见分光光度计和霍尔效应测试仪对薄膜透过率和载流子浓度、迁移率及薄膜电阻率进行研究。**结果** 与未掺入 N 的 Ga 掺杂氧化锌（GZO）薄膜相比，在可见光区，尤其是 600~800 nm 范围内，NGZO 薄膜平均透过率在 80% 以上，符合透明导电薄膜透过率的要求。GZO 薄膜载流子浓度较高，电阻率较低，而掺入 N 后薄膜的载流子浓度和迁移率有所下降，电阻率有所增加。**结论** 在 N-Ga 共掺杂薄膜中，N 的掺杂主要占据 O 空位，并吸引空位周围的电子，这减小了薄膜晶格畸变，并产生电子空穴，最终使得薄膜中电子载流子浓度降低，空穴载流子浓度增加，电阻率有所增加。随着氮气流量的变化，发现在 25 mL/min 时，薄膜具有最佳的综合性能。这种薄膜可用于紫外光探测器等需较大电阻率的应用中，并有望实现 n-p 型转化。

关键词：NGZO 薄膜；氮气；射频磁控溅射；光电性能

中图分类号：TG174.444 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)02-0103-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.016

Effect of Nitrogen Flow Rate on Properties of NGZO Films Deposited by Magnetron Sputtering Method

YANG Tao, ZHOU Xi-ying, DA Jian-cheng, ZHU Yu-kun

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare high-quality N-Ga co-doped zinc oxide (NGZO) films on glass by means of magnetron sputtering coating technology. By means of radio frequency magnetron sputtering method, the thin films were prepared at flow ratios of 25/10, 25/20, 25/25 and 25/30 ((mL/min)/(mL/min)) with argon and nitrogen connected. Phase structure and surface topography of the films were analyzed by XRD and SEM. The transmittance, carrier concentration, carrier mobility ratio and film resistivity were studied by means of UV/visible spectrophotometer and Hall effect tester. Compare with N-free Ga doped ZnO (GZO) film, average transmittance ratio of NGZO was above 80% in visible region, especially 600~800 nm, meeting the transmittance ratio requirements for transparent conductive film. The carrier concentration of GZO film was higher, resistivity was lower. Once N was doped in the film, the carrier concentration and carrier mobility of NGZO film declined while the resistivity increased. In N-Ga co-doped thin film, the doped N atom occupies O vacancy and draws electrons around O vacancy, reducing lattice distortion and producing electron holes, and as a result, the electron carrier concentration reduces while both the electron hole concentration and the resistivity increase. Along with the change of nitrogen flow, the film is provided with the best comprehensive performance at the nitrogen flow of 25 mL/min. This film is applicable to such applications requiring larger resistivity as UV-detector, and may promote change from n-type to p-type.

KEY WORDS: N-Ga co-doped zinc oxide films; nitrogen; radio frequency magnetron sputtering; photoelectric properties

收稿日期：2016-08-12；修订日期：2016-09-02

Received：2016-08-12；**Revised**：2016-09-02

作者简介：杨涛（1990—），男，硕士研究生，主要研究方向为薄膜制备。

Biography：YANG Tao(1990—), Male, Master, Research focus: film preparation.

通讯作者：周细应（1964—），男，博士，教授，主要从事材料表面工程的研究。

Corresponding author：ZHOU Xi-ying(1964—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: material surface engineering.

随着时代的不断发展，人们对于材料的性能需求与日俱增。薄膜材料作为材料科学领域的一个重要分支，在国防、通讯和光电子方面有着重要的应用。在光电子领域，透明导电薄膜因其良好的透光性和导电性得到广泛应用，特别是氧化物透明导电薄膜[1]应用尤为广泛。锡掺杂氧化铟（ITO）因优良的光电性能成为目前应用最为广泛的透明导电薄膜，但是随着铟资源的短缺及其本身的毒性，寻找可以替换的材料势在必行。

ZnO 作为一种半导体材料，因资源广泛、无毒及化学性质稳定等优势，目前被看作替代 ITO 薄膜的最佳材料，但 ZnO 本身作为半导体材料，导电性能并不佳。研究人员发现采用元素掺杂能适度改善薄膜的电学性能，如 Al、Ga、B 等，但是此时薄膜的光学性能略有下降，化学稳定性也不尽如人意。这是因为 AZO 和 GZO 掺杂的实质是 Al^{3+}和 Ga^{3+}替换或占据 Zn^{2+}位置，这种掺杂过程的结果是多释放了一个自由电子，薄膜导电性能是有所提高，但是由于晶格不匹配和电子本身对光的散射作用，薄膜的光学性能会有所下降，但在 400~800 nm 波长范围内的平均透过率仍超过 80%，最佳可达到 84%[2]。随着科技的发展，研究人员开始考虑尝试采用两种，甚至多种元素共掺杂的方式来制备新型薄膜材料，以满足社会不同行业的需求。

目前有关共掺杂的研究已经有不少文献提及，如 Zhu 等[3]采用直流磁控溅射法制备 Al-Ga 共掺杂 ZnO 薄膜，发现薄膜透光率和导电性都有较佳值；Tian 等[4]采用脉冲直流磁控溅射法制备氢化 Mg-Ga 共掺杂 ZnO 薄膜，实验结果发现，薄膜具有较高的载流子浓度和电子迁移率，光学禁带宽度从 3.41 eV 增加到 3.74 eV，这主要与布尔斯坦-莫斯效应（Burstein-Moss）和 Mg 原子的共掺杂有关；Zhang 等[5]采用射频磁控溅射法制备 B-Ga 共掺杂 ZnO 薄膜，结果发现通过调节基底温度可制备出低电阻率、高霍尔迁移率和较高光学禁带宽度的薄膜。这些薄膜材料在多释放自由电子以增强薄膜导电性的同时，由于相互间对于晶格匹配度的调节，减少了因晶格不匹配造成的薄膜光学性能下降。通过 Al、Ga、B 等单元素或相互间多元素共掺杂制备的薄膜仍属于电子载流子据主导地位的 n 型导电薄膜，且电阻率较低，其中研究膜层厚度对 Ga 掺杂 ZnO 薄膜性能影响时，发现薄膜中载流子浓度可达 10^{20} cm^{-3}，电阻率可达 10^{-3} Ω·cm[6]。

那么对于一些要求电阻率较大的 n 型导电光电子器件（如紫外光探测器[7]等），甚至 p 型导电光电子器件（如 pin 结构的微晶硅太阳能电池[8]），这种薄膜将难以满足实际需要。

对于 p 型导电或电阻率较大的 n 型导电，同样可以采用单元素或多元素掺杂的形式实现。N 被认为是掺杂实现 p 型导电的最佳元素。Lu 等[9]采用磁控溅射法制备 N 掺杂 ZnO 薄膜，随着 N 掺杂量的增加，薄膜吸收边发生红移现象，同时随着 N 替换 O 空位数量的增加，禁带宽度变窄有所改善。那么两种或多种元素共掺杂（n-p 型共掺杂），无论从原子半径，还是电负性角度考虑，对于 n 型掺杂，如 Al、Ga、B 等会占据 ZnO 晶格中的 Zn 位置而释放更多电子，造成电子载流子据主导地位的 n 型掺杂；对于 p 型掺杂，如 N、P、F 等会占据 ZnO 晶格中的 O 位置而吸引更多电子，在原先电子位置产生电子空穴，造成空穴载流子据主导地位的 p 型掺杂。此时，n 型和 p 型掺杂同时存在，至于是 n 型还是 p 型掺杂薄膜，主要取决于薄膜中是电子载流子，还是空穴载流子据主导地位。如 B-N[10]和 Al-N[11]等掺杂 ZnO 薄膜，可制备出电阻率较大的 n 型薄膜，以调节 n/p 导电类型，而 N-Ga 共掺杂 ZnO 薄膜（NGZO 薄膜）的研究报道还较少。文中采用射频磁控溅射法在玻璃上制备出 NGZO 薄膜，同时研究了 N_2 流量对 NGZO 薄膜性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

在三室超高真空与粒子束多功能溅射镀膜设备（FJL560D2 型）上制备 N、Ga 共掺杂 ZnO 薄膜。靶材为质量分数 5%的 Ga_2O_3 和 95%的 ZnO 烧结而成，高纯氮气为溅射 N 源，激发源和保护气体为氩气。Ga_2O_3、ZnO 及氮气、氩气的纯度均为 99.99%。基底为玻璃，溅射前先放入无水乙醇中超声清洗 15 min，并用吹风机吹干，随后放入丙酮溶液中超声清洗 15 min，然后用去离子水反复冲洗，于烘箱中烘干待用。

实验前本底真空度[12]为 2×10^{-4} Pa，溅射气压为 1.6 Pa，溅射功率为 150 W，氩气和氮气的流量比分别为 25/10、25/20、25/25、25/30 ((mL/min)/(mL/min))，溅射时间为 40 min。

1.2 样品表征与测试

使用荷兰帕纳科公司生产的 X-pert PRO 型 X 射线衍射仪和 HITACHI 公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜研究 NGZO 薄膜的晶体结构和表面形貌；采用 PerkinElmer 公司生产的 Lambda 35 型紫外/可见分光光度计研究薄膜的光学透过率；用 HL5550 霍尔测试仪测量薄膜的电学性能。

2 结果与讨论

2.1 NGZO 薄膜晶体结构和表面形貌

图 1 是在四种氩气/氮气流量比下制备的 NGZO 薄膜的 X 射线衍射图谱，四组数据是在同一测试条件（设定角度 20°~80°）下测得，样品尺度完全一致（25 mm×30 mm 的石英玻璃），摆放位置也完全一

致。如图可见，NGZO 薄膜显示谱线与 ZnO 薄膜六角纤锌矿结构谱线相吻合，这表明 N、Ga 掺杂并没有改变 ZnO 的晶体结构。从原子半径和元素电负性角度考虑，且 NGZO 薄膜 X 射线衍射谱中没有观察到 N、Ga 元素所组成化合物的衍射峰，这表明 N 和 Ga 很可能都是以替位或占据空位的形式存在于 NGZO 薄膜中[13]。

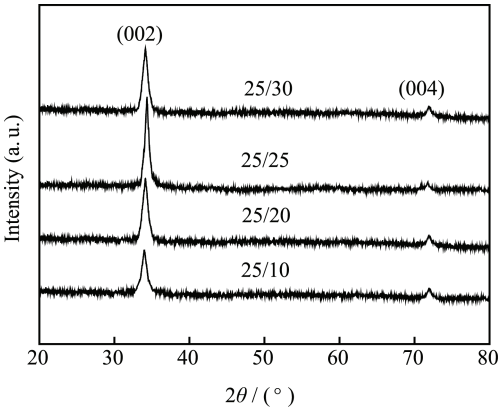
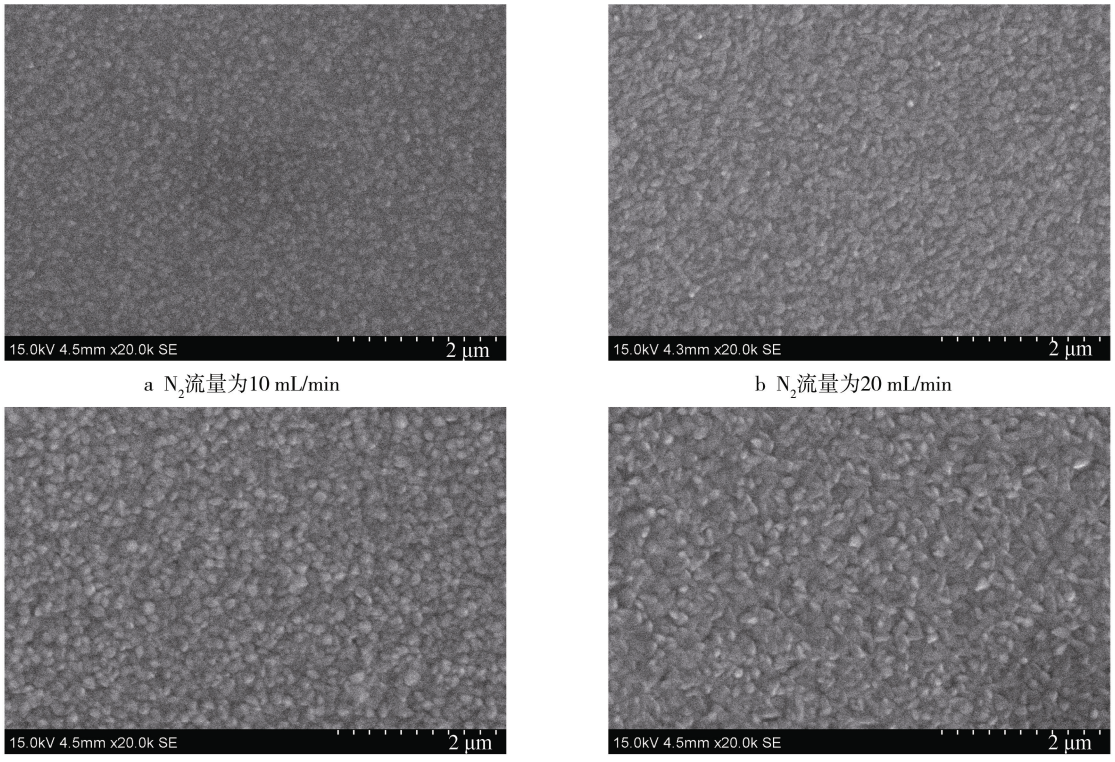


图 1　不同 N_2 流量条件下制备的 NGZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the NGZO films at different nitrogen flow

薄膜样品有一个很强的(002)衍射峰和微弱的(004)峰。N_2 流量从 10 mL/min 增加至 25 mL/min 时，(002)衍射峰强度逐渐增大，峰半高宽逐渐减小，再增加至 30 mL/min 时，(002)衍射峰强度减小，峰半高宽增大。图 1 还显示，四个样品的衍射峰位分别为 34.18°、34.25°、34.32°和 34.22°，都在 ZnO 晶体峰位（2θ≈34.45°）附近，这表明 N、Ga 掺杂并没有改变 ZnO 的晶体结构，且保持了良好的 c 轴择优取向。偏离 ZnO 晶体衍射峰位是由于掺杂引起的晶格畸变造成的，而随着 N_2 流量的逐渐增大，N_2 分子可能直接存在于薄膜中，形成$(N_2)_O$ 形式。实验结果表明：N_2 流量为 25 mL/min 时，(002)峰强度最大，薄膜晶格畸变最小，结晶质量最佳。

薄膜样品表面 SEM 形貌如图 2 所示。从图 2 可看出，N_2 流量的变化对 NGZO 薄膜样品的表面形貌、晶粒尺寸有着显著影响。随着 N_2 流量从 10 mL/min 增加到 20 mL/min 时，NGZO 薄膜的晶粒数量增多，尺寸增大。这可能是随着 N_2 流量增加，N_2 在真空室中有更多机会被离化并掺入薄膜中，从而可以更好地调节 Ga 掺入薄膜造成的晶格不匹配，使晶核稳定性提高并长大。N_2 流量再增加到 25 mL/min 时，NGZO 薄膜晶粒数量增多，分布更致密，晶粒更圆润[14]。这可能与 N_2 流量增加，掺杂的 N 含量进一步增加，N 有更多机会与 Ga 结合形成 N—Ga 键有关，N—Ga 键键长更短，从而进一步提高晶核稳定性，结晶状态更佳。N_2 流量继续增加到 30 mL/min 时，晶粒分布均匀性变差。这可能是由于 N_2 流量过大时，大量 N_2 分子来不及离化就掺杂进薄膜中形成$(N_2)_O$ 施主掺杂[15]，从而影响了晶核稳定性，使受影响的晶核较难长大，最后影响了晶粒分布的均匀性。



a N_2流量为10 mL/min　　b N_2流量为20 mL/min

c N_2流量为25 mL/min　　d N_2流量为30 mL/min

图 2　不同 N_2 流量条件下制备的 NGZO 薄膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the NGZO films at different nitrogen flow: a) nitrogen flow 10 mL/min, b) nitrogen flow 20 mL/min, c) nitrogen flow 25 mL/min, d) nitrogen flow 30 mL/min

2.2　NGZO 薄膜光学性能

图 3 为在四种氩气/氮气流量比下制得的 NGZO 薄膜透过率随波长的变化关系。从图中可以看出，在可见光（400~800 nm）的波长范围内，薄膜的透过率逐渐增大，特别是在 600~800 nm 范围内平均透过率在 80%左右，而对波长小于 400 nm 的入射光吸收较强，具有明显的紫外截止特性，且随着 N_2 流量的增加，薄膜的吸收边向长波长方向移动，即为“红移”现象[16]。

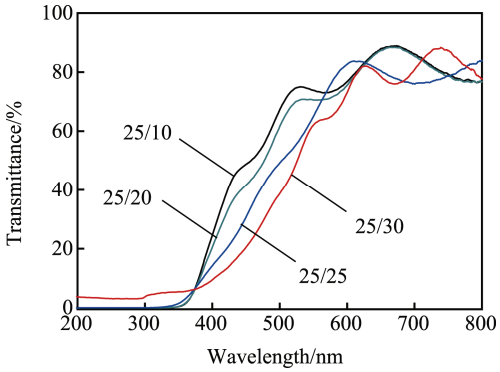


图 3　不同 N_2 流量条件下制备的 NGZO 薄膜透过率随波长变化
Fig.3 Optical transmittance of the NGZO films prepared under different nitrogen flow vs. wavelength

根据薄膜的透射光谱可以测出薄膜的光学带隙宽度[17]。根据半导体的能带理论，其吸收系数与所求薄膜的光学带隙之间满足以下公式：

$$(\alpha hv)^2=C(hv-E_g)$$

式中：hv 为入射光光子能量；C 为常数，与材料的折射率和真空中光速有关；α 称为薄膜的吸收系数，$\alpha=-\ln(T/d)$，其中 T 为光学透过率，d 为薄膜厚度。制定 $(\alpha hv)^2$-hv 关系图，并将曲线的线性部分外推至 $(\alpha hv)^2=0$ 处得到的 hv 即为对应的薄膜光学带隙值 E_g。由图 4 可看出，所有薄膜的光学带隙宽度均已超过本征 ZnO 的带隙宽度（E_g=3.3 eV）。这主要是因大量带电载流子将导带的最低能级占满所致，即 Burstein-Moss 效应[18]。由图 4 还可知，随着 N_2 流量的增加，薄膜的带隙宽度逐渐减小，这与透过率图谱中显示的“红移”现象一致。

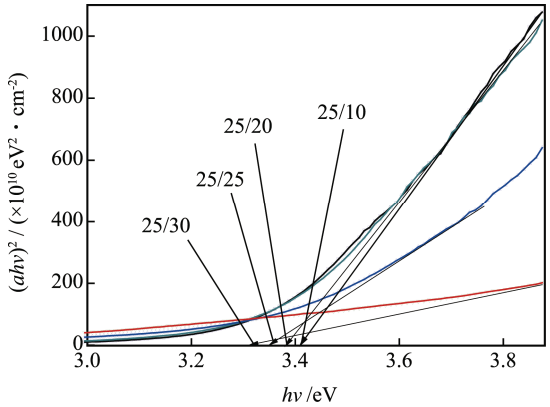


图 4　NGZO 薄膜的光学带隙图
Fig.4 Optical band gap energy of the NGZO films

2.3　NGZO 薄膜电学性能

表 1 为不同氮气流量条件下所得 NGZO 薄膜的电学性能参数。薄膜电阻率主要受载流子浓度和载流子迁移率的影响。在 NGZO 薄膜中，Ga 主要是替位 Zn 或占据 Zn 空位并以 Ga^{3+}形式存在，Ga^{3+}相比 Zn^{2+}会多产生一个自由电子，作为载流子的自由电子进入导带将提高薄膜的电学性能。此外在 NGZO 薄膜中，无论从原子半径，还是从元素电负性考虑，N 以替位 O 或占据 O 空位为主，N 占据 O 空位时，会吸收 O 空位附近的两个自由电子，O 空位处电子被吸收后会在原位置留下电子空穴，产生空穴载流子，同时 N 占据 O 空位可以减小晶格畸变，降低内应力，使薄膜电阻率下降，导电性提高。随着 N_2 流量从 10 mL/min 增加到 20 mL/min，N 原子掺杂到薄膜中的含量不断增加，薄膜中的空穴载流子含量不断增加。N_2 流量继续增加至 30 mL/min 时，由于在过大 N_2 流量状态下，氮气离化率受到限制，此时 N_2 分子可能直接掺杂进薄膜中形成$(N_2)_O$ 缺陷，从而降低了薄膜中空穴载流子的含量，故此时薄膜电阻率提高，导电性下降。

表 1　不同氮气流量下所得薄膜的电学参数
Tab.1 Electrical parameters of NGZO films at different nitrogen flow

氮气流量/ (mL · min^{-1})	电阻率/ (Ω · cm)	迁移率/ (cm^2 · V^{-1} · s^{-1})	载流子浓度/cm^{-3}	导电类型
10	5.62	1.26	8.2e+17	n
20	3.52	3.61	2.54e+18	n
25	3.06	3.93	2.48e+18	n
30	4.13	2.54	9.2e+17	n

3　结论

1）采用射频磁控溅射法制备出了可见光透过率高、电阻率低且附着性好的 NGZO 薄膜。

2）在 N_2 流量为 25 mL/min 时，NGZO 薄膜具有最佳的结晶状态，可见光透过率在 80%左右，薄膜电阻率具有较大值，属于 n 型导电。此类 n 型薄膜经过退火处理有望实现 n 型到 p 型转化，可运用在紫外光探测器等需 ZnO 薄膜有较大电阻率的实际应用中。

参考文献：

[1]　王洪森，赵玉辉. ZnO:Si 透明导电薄膜厚度对其光电性能的影响[J].表面技术, 2014, 43(1): 21—24, 34.
WANG Hong-sen, ZHAO Yu-hui. Impact of Film Thickness on Photoelectric Properties of Transparent Conductive Silicon Doped ZnO Thin Films[J].Surface Technology, 2014, 43(1): 21—24, 34.

[2] PENG S, YAO T, YANG Y, et al. Influences of the RF Power Ratio on the Optical and Electrical Properties of GZO Thin Films by DC Coupled RF Magnetron Sputtering at Room Temperature[J]. Physica B: Condensed Matter, 2016, 503: 111—116.

[3] ZHU K, YANG Y, SONG W J. Effects of Substrate Temperature on the Structural, Morphological, Electrical and Optical Properties of Al and Ga Co-doped ZnO Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering[J]. Materials Letters, 2015, 145: 279—282.

[4] TIAN C S, CHEN X L, LIU J M, et al. Wide-spectrum Mg and Ga Co-doped ZnO-TCO Thin Films with Introduced Hydrogen Grown by Magnetron Sputtering at Room Temperature[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 786—793.

[5] ZHANG L, HUANG J, YANG J, et al. The Effects of Thickness on Properties of B and Ga Co-doped ZnO Films Grown by Magnetron Sputtering[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 42: 277—282.

[6] PUGALENTI A S, BALASUNDARAPRABHU R, GUNASEKARAN V, et al. Effect of Thickness on the Structural, Optical and Electrical Properties of RF Magnetron Sputtered GZO Thin Films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 29: 176—182.

[7] ECHRESH A, CHEY C O, SHOUSHTARI M Z, et al. UV Photo-detector Based on p-NiO Thin Film/n-ZnO Nanorods Heterojunction Prepared by a Simple Process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 165—171.

[8] 焦宝臣, 张晓丹, 赵颖, 等. P 型 ZnO 薄膜的制备及其在太阳电池中的初步应用[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(3): 602—605.
JIAO Bao-chen, ZHANG Xiao-dan, ZHAO Ying, et al. Fabrication of P Type ZnO Thin Film and Its Application in Solar Cells[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008, 37(3): 602—605.

[9] LU H P, ZHOU P P, LIU H N, et al. Effects of Nitrogen and Oxygen Partial Pressure on the Structural and Optical Properties of ZnO:N Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Materials Letters, 2016, 165: 123—126.

[10] SUI Y R, YAO B, XIAO L, et al. Effect of Annealing Temperature on Structural, Electrical and Optical Properties of B-N Co-doped ZnO Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(18): 5914—5917.

[11] ZHANG Z H, YE Z Z, MA D W, et al. Preparation and Characteristic of p-type ZnO Films by Al-N Codoping Technique[J]. Materials Letters, 2005, 59(22): 2732—2734.

[12] 霍红英, 邹敏, 马光强, 等. 本底真空度对磁控溅射法制备 AZO 薄膜的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 75—77.
HUO Hong-ying, ZOU Min, MA Guang-qiang, et al. Influence of the Base Pressure on AZO Film Deposited by Magnetron Sputter Method[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 75—77.

[13] XIE F W, YANG P, LI P, et al. First-principle Study of Optical Properties of (N,Ga) Codoped ZnO[J]. Optics Communications, 2012, 285(10): 2660—2664.

[14] PATHAK T K, KUMAR V, PUROHIT L P. Sputtered Al-N Codoped p-type Transparent ZnO Thin Films Suitable for Optoelectronic Devices[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2016, 127(2): 603—607.

[15] 赵慧芳, 曹全喜, 李建涛. N, Ga 共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2008, 57(9): 5828—5832.
ZHAO Hui-fang, CAO Quan-xi, LI Jian-tao. First- principle Study of N, Ga Codoped p-type ZnO[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(9): 5828—5832.

[16] YOU Q H, CAI H, GAO K, et al. Highly Transparent and Conductive Al-doped ZnO Films Synthesized by Pulsed Laser Co-ablation of Zn and Al Targets Assisted by Oxygen Plasma[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 626: 415—420.

[17] YUMAK A, YAHSI U, PETKOVA P, et al. Europium Doping-induced Stability and Quantum Confinement Effect in ZnO Quantum Well Wires QWW: Electronic Structure Calculation and Material Structural Investigation in Terms of Band-gap Shift[J]. Materials Letters, 2016, 164: 89—92.

[18] 史晓菲, 郭美霞, 刘汉法, 等. 溅射功率对直流磁控溅射法沉积 TGZO 薄膜性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(4): 972—976.
SHI Xiao-fei, GUO Mei-xia, LIU Han-fa, et al. Effect of Sputtering Power on Properties of Ti-Ga Co-doped Zinc Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering Method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(4): 972—976.