

慢正电子对 ZnO 中本征缺陷的研究

彭成晓¹ 翁惠民¹ 杨晓杰² 叶邦角¹ 周先意¹ 韩荣典¹

1(中国科学技术大学近代物理系核固体实验室 合肥 230026)

2(中国科学院半导体研究所纳米光电子实验室 北京 100083)

摘要 利用慢正电子研究了不同氧含量时射频磁控反应溅射制备的 ZnO 样品, 观察到 ZnO 中本征缺陷 (V_O , V_{Zn}) 随混合气体中 O_2 比例 (P_{O_2}) 的变化关系。结果表明: $P_{O_2} \leq 70\%$ 时, 这些 ZnO 样品中存在同一种缺陷类型, O 空位 (V_O) 和 Zn 填隙 (Zn_i) 可能是材料中主要缺陷。 $P_{O_2} > 70\%$ 时, 这些 ZnO 样品中缺陷以 Zn 空位 (V_{Zn}) 为主。随着反应室中 O_2 含量的增加, 样品的 Zn 空位 (V_{Zn}) 浓度逐渐增加; 当 P_{O_2} 为 85% 时, 与正电子湮没的 V_{Zn} 数目减少, 可能是杂质原子对 V_{Zn} 屏蔽引起的结果; P_{O_2} 低于 50%, 材料中 H 原子数目相对较多, H 原子会与晶格中的悬挂键结合, 和存在同种缺陷的其它样品相比, 这时能与晶格原子悬挂键湮没的正电子数目要减少很多。随着 O_2 含量增加, V_{Zn} 浓度逐渐变大, V_O 和 Zn_i 浓度相应减小, 这些变化与光致发光谱 (Photoluminescence, PL) 反映的实验结果相吻合。

关键词 ZnO, 缺陷, 慢正电子, 氧含量

中图分类号 O474, O484.5

近年来, ZnO 材料因其优异的物理性质引起人们的广泛关注。ZnO 是直接带隙的宽禁带半导体材料, 室温下带禁宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 在制备蓝光和紫外光的光电子器件方面有广阔的应用前景。它还可以用作压电传感器、透明导电薄膜等。此外, ZnO 具有良好的抗辐射性能, 在太空中有广泛应用^[1-3]。

通常无掺杂的 ZnO 导电性为 n 型, 人们认为这是由施主型缺陷填隙 Zn(Zn_i) 和 O 空位 (V_O) 造成的, 而 p 型的 ZnO 的制备相当困难, 其原因是: ZnO 材料中的各种固有的施主缺陷和浅能级受主杂质之间会发生“自补偿”现象, 或者是受主杂质融合性差, 以及深施主能级上的电子易于被热激发到价带^[4]。Xiong 等^[5]用 O_2/Ar 等离子体与金属 Zn 反应来制备 ZnO, 他们发现随着 O_2 含量的增加, ZnO 导电类型由 n 型向 p 型转变, 反应气体中 O_2 比例低于 55% 时, 生成 n 型 ZnO, O_2 比例高于 55% 时, 得到 p 型 ZnO。他们认为反应溅射的环境激励使 O_2 化学势升高, 使得 O_2 分解为 O 原子, 提高了施主氧空位 (V_O) 的形成焓, 降低了受主间隙氧 (O_i) 的形成焓。因此, 施主 V_O 的浓度就大大降低, 而 O_i , V_{Zn} 和 O_{Zn} 的受主作用占优势, 从而实现 ZnO 导电类型的转变。

氧含量的不同使得材料中的缺陷类型改变, 不

同的缺陷类型又导致了导电类型的转变, 但是这种认识至今还缺乏实验上的直接证据, 因此鉴别辨认材料中的点缺陷类型是一项很有意义的工作。正电子湮没技术在研究金属、半导体、纳米颗粒等材料中的缺陷方面是一种有效、灵敏的实验手段^[6]。当正电子入射到物质中, 它很快和材料中电子发生湮没, 大多情况下放出两个能量为 511 keV 的 γ 光子。湮没的电子-正电子对的运动会造成湮没辐射的多普勒展宽。晶格中的空位、位错等缺陷往往带有等效负电荷。由于库仑力, 正电子容易被这些缺陷局域或捕获。捕获时电子-正电子对动量分布变窄, 这一变化可以通过多普勒展宽谱的 S 和 W 参数反映出来。 S 和 W 参数分别反映正电子与低动量电子(价电子)和高动量电子(核心电子)湮没的比例。正电子在缺陷处被局域时, 与价电子湮没比例增大, 而与芯电子湮没比例减小, S 参数增大, W 参数减小。

1 实验

我们所有的 ZnO 样品都是通过射频反应磁控溅射方法在弱 n 型硅片(100)面上沉积得到的。Si 衬底经过一系列的清洗、干燥后放入反应室, 用纯度为 99.999% Zn 为靶材, O_2/Ar 混和气体在射频 (Radio Frequency) 电源产生的射频交变电场的激励下产生等离子体, 它们和 Zn 原子反应生成 ZnO 薄

膜^[7]。具体的制备条件及薄膜参数见表 1。

表 1 样品制备条件

Table 1 Summary of growth parameters of ZnO samples

样品号 Sample No.	温度 Temperature / °C	氧含量 O ₂ fraction / %	膜厚 Film thickness / nm	溅射功率 RF power / W
A	350	50	400	110
B	350	60	400	110
C	350	65	400	110
D	350	70	400	110
E	350	75	400	110
F	350	85	400	110

慢正电子束流实验测量在中国科学技术大学的束流装置上完成^[8]。测试系统由 ²²Na 放射源 β⁺ 衰变出的 e⁺ 经慢化后由磁约束系统的真空管传输、聚焦、末端输出能量为 24 eV 的正电子束流。束斑尺寸小于 10 mm, 能散小于 2 eV。正电子束打在末端样品上, 通过调节加在样品台上的负高压改变正电子的注入深度。511 keV 湮没光子信息由高纯锗探测系统收集(ORTECGEM-1075), 每个能谱总计数超过 5 × 10⁵, 探测器对 ⁸⁵Sr 的能量为 514 keV 的 γ 射线的分辨率为 1.2 keV(FWHM)。S 和 W 参数是描述湮没光子谱形的参数。取 511 keV 能峰附近中心区域的计数与全能峰总计数的比值为 S。S 参数反映的是材料中低动量电子的信息。W 参数是位于谱的两翼部分计数与全能峰总计数的比值, 它可以给出材料中高动量电子的信息。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 是慢正电子湮没的实验结果。图 1 是 S 参数和正电子入射能量 E 之间的变化曲线。图 2 是 S 参数和 W 参数的关系图。材料中对正电子捕获的缺陷种类可以通过 S-W 图进行鉴别^[9]。如果材料中只存在同一种缺陷类型, S 和 W 参数会落在一条直线上, 从图 2 中可以看出: 当 P_{O₂} ≤ 70% 时, 样品的 S-W 连线落在一条直线上, 当 P_{O₂} > 70% 时, S-W 参数落在另一条直线上。表明当样品中 P_{O₂} > 70% 和 P_{O₂} ≤ 70% 时存在不同的类型缺陷。

Xiong 和 Tüzemen 等^[5,10]指出: 在富氧环境中, 通过电子回旋共振或 RF 电磁场激励使 O₂ 处于化学势比较高的分离态, 可相应地提高本征施主缺陷 V_O、Zn_i 的形成焓, 降低本征受主缺陷 V_{Zn} 和 O_i 的形成焓。在反应气体中 O₂ 含量高于 50% 时, ZnO 的导电类型由 n 型向 p 型转变。随着 O₂ 含量的增加, V_{Zn} 和 O_i 的数目会随着增加。X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果显示:

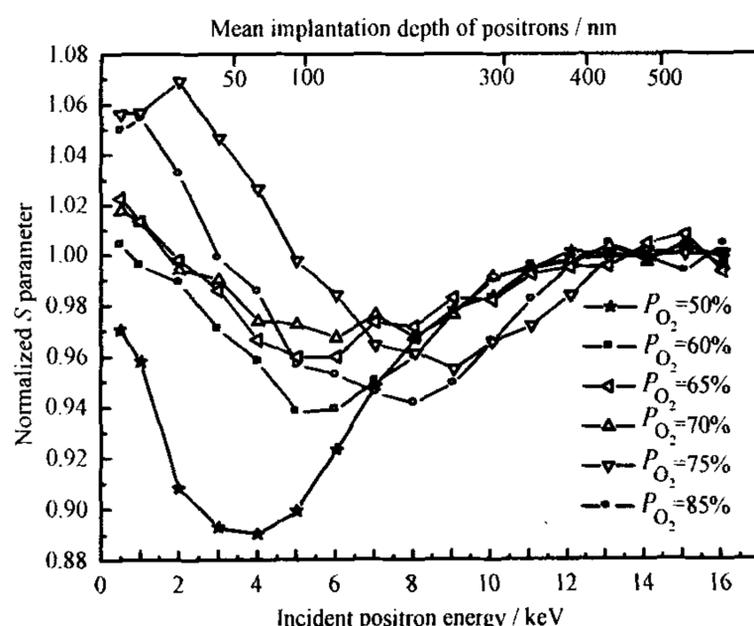


图 1 S 参数随正电子入射能量 E 的变化曲线

Fig.1 S parameter versus positron energy for various samples

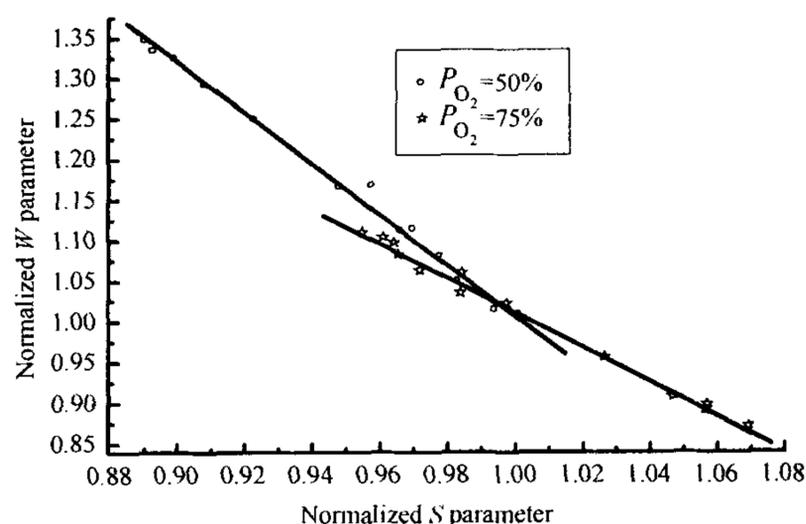


图 2 S 参数和 W 参数的关系图

Fig.2 S parameter versus W parameter in various samples

当 O₂ 含量为 75% 时, ZnO 薄膜中的 O 元素组分高于 Zn 元素组分^[7], 表明 ZnO 薄膜处于富氧少锌的状态, V_{Zn} 和 O_i 可能是材料中的主要缺陷。但根据 Oba^[11]等人的理论计算结果, 在氧过量情况下, V_{Zn} 在所有缺陷中有着最低的缺陷形成能, 因此 V_{Zn} 成

为了薄膜中的主要缺陷。又因为 V_{Zn} 带负电, V_{Zn} 会成为正电子有效的捕获和湮没中心。Tuomisto^[12] 等人用正电子湮没的方法观察到 V_{Zn} 对正电子的捕获。在 O_2 含量高于 75% 的样品中存在的主要缺陷为 V_{Zn} 。随着 O_2 含量的继续增大, ZnO 薄膜中 V_{Zn} 浓度也将增大, 那么 S 参数应当随之增大, 但是在 $S-E$ 曲线上, 我们可以看到 $P_{O_2} = 85\%$ 的 S 参数整体却比 $P_{O_2} = 75\%$ 的 S 参数要小, 这可能是某些杂质原子在 V_{Zn} 的周围形成屏蔽, 使得与正电子的湮没 V_{Zn} 的数目减少, 造成 S 参数减小。当 $P_{O_2} \leq 70\%$, 即 Zn 原子组分高于 O 原子组分, 也即 Zn 过量情况下, V_O 具有最低的形成能^[11], V_O 和 Zn_i 成为 ZnO 材料的主要缺陷。由于 V_O 的带电类型和 Zn_i 处于间隙位置, 它们不可能成为正电子的有效捕获中心^[13], 因此在 $P_{O_2} \leq 70\%$ 的样品中, 正电子主要与晶格原子的悬挂键发生湮没。当 P_{O_2} 在 50% 附近时, O_2 含量相对较低, 生长环境中不可避免地有 H 原子存在^[14], 这时 H 原子数目相对较多, 它们与材料中的悬挂键结合, 使得与晶格中悬挂键湮没的正电子数目减少^[15], 在 $S-E$ 曲线上 $P_{O_2} = 50\%$ 比存在同种缺陷的其他样品的 S 参数要小。在 P_{O_2} 在 60% 至 70% 之间, 正电子主要与晶格原子的悬挂键发生湮没, 没有其他原子的干扰, 因此它们的 $S-E$ 曲线趋势非常一致。

反应气体中 O_2 含量从 50% 逐渐增大到 85%, 从正电子的实验结果来看, V_{Zn} 浓度逐渐增大, 而 V_O 和 Zn_i 浓度却逐渐减少。通常认为: ZnO 发绿光来源于 V_O 中心发生的电子-空穴复合辐射^[16]。 O_2 含量分别为 70% 和 85% 光致发光(PL)谱结果比较显示^[7]: 随着 O_2 比例的增加, 薄膜中的绿光发射峰强度变弱, 甚至消失, 光致发光结果表明 O_2 比例的增加有助于减少材料中的 V_O , 这和正电子湮没谱实验结果相吻合。

3 结论

利用慢正电子湮没技术分析不同氧含量时磁控溅射生长的 ZnO 薄膜, 发现 $P_{O_2} > 70\%$ 时, 薄膜中存在以 V_{Zn} 为主的本征缺陷; $P_{O_2} \leq 70\%$ 时, ZnO 薄膜中本征缺陷可能以氧空位和锌填隙为主。 P_{O_2} 含量为 85%, 可能有杂质原子对 V_{Zn} 形成屏蔽, 导致与正电子湮没的 V_{Zn} 数目减少; P_{O_2} 为 50% 左右时, H 原子数目相对较多, H 原子与晶格原子的悬挂键结合较多, 使得正电子捕获中心减少, S 参数变小。

随着反应气体中 O_2 含量增加, V_{Zn} 浓度随之增大, 而 V_O 和 Zn_i 浓度减小; 同时光致发光谱的结果显示: 反应气体中 O_2 含量增加使得 ZnO 样品的绿光发射峰变弱, 甚至消失, 表明了 V_O 浓度减小, 这和正电子实验结果非常一致。

参考文献

- 1 Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Appl Phys Lett, 1997, 70: 2230
- 2 Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Science, 2001, 292: 1897
- 3 Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al.* J Vac Sci Technol, 2004, B22: 932
- 4 Joseph M, Tabata H, Saeki H, *et al.* Physica B, 2001, 302/303: 140—148
- 5 Xiong Gang, Wilkinson J, Mischuck B, *et al.* Appl Phys Lett, 2002, 80: 1195
- 6 Brandt W, Dupasquier A. Positron solid state physics, Amsterdam: North-Holland, 1983
- 7 杨晓杰. 硕士学位论文, 中国科学技术大学, 2004
YANG Xiaojie. Master Thesis, University of Science and Technology of China, 2004
- 8 韩荣典, 郭学哲, 翁惠民. 物理学报, 1988, 37: 1517—1521
HAN Rongdian, GUO Xuezhe, WENG Huimin. Acta Phys Sin, 1988, 37: 1517—1521
- 9 Saarinen K. in III-V Nitride Semiconductors: Electrical, Structural and Defects Properties, edited by Manasreh M O. Elsevier, Amstrdam, 2000, 109—149
- 10 Tüzemen S, Xiong Gang, Wilkinson J, *et al.* Physica B, 2001, 308—310: 1197—1200
- 11 Fumiyasu O, Shigeto N R. J Appl Phys, 2001, 90: 824—828
- 12 Tuomisto F, Ranki V, Saarinen K, *et al.* Phys Rev Lett, 2003, 91: 205502
- 13 Uedono A, Koida T, Tsukazaki A, *et al.* J Appl Phys, 2003, 93: 2481—2485
- 14 Chris G, Walle V. Phys Rev Lett, 2000, 85: 1012—1015
- 15 Asoka-Kumar P, Lynn K G, Welch D O. J Appl Phys, 1994, 76: 4395—4982
- 16 Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Phys Rev B, 2001, 63: 075205

Native defects in ZnO films studied by slow positron beam

PENG Chengxiao¹ WENG Huimin¹ YANG Xiaojie² YE Bangjiao¹ ZHOU Xianyi¹ HAN Rongdian¹

1(Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2(Nano-photonics Laboratory of Institute of Semiconductors, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract Native defects in ZnO films grown by radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering under variable oxygen fraction conditions have been investigated by using monoenergetic positrons beam technique. The results show that the same type defects dominate in these ZnO samples grown at oxygen fraction less than 70% in the process chamber; and zinc vacancies are preponderant in the ZnO films fabricated in richer oxygen environment. The concentration of zinc vacancies increases with oxygen partial fraction rising. While oxygen fraction reaches 85%, zinc vacancies that could trap positrons decrease, which suggests that impurities could shield zinc vacancies. A combination between hydrogen atoms and the dangling bonds in the lattice could weaken the trap of positrons under the 50% oxygen fraction condition. The concentration of zinc vacancies varies in different oxygen fraction films, which is in agreement with the conclusion of photoluminescence spectroscopy.

Key words Zinc oxide, Defect, Monoenergetic positrons, Oxygen fraction

CLC O474, O484.5