纳米氧化锌薄膜掺杂失效的重要因素

张治国

泉州师范学院功能材料研究所, 泉州 362000

E-mail: qzzzg@yahoo.com.cn

2011-04-18 收稿, 2011-06-01 接受

福建省高校服务海西建设重点项目(A100)和福建省教育厅 A 类科技项目(JA08210)资助

摘要 从纳晶薄膜的形貌出发, 根据纳晶氧化锌薄膜的几种构成归纳了几点近似说明. 这几点说明旨在把纳晶薄膜和单晶薄膜区分开来, 同时利用 Kronig-Penney 模型计算了纳晶薄膜的带尾态分布, 设定了一个特征函数, 给出了不同 c/b 值下带尾态分布图. 根据这些图形的特点进一步分析了纳晶氧化锌薄膜的掺杂失效现象和薄膜成为绝缘体的条件, 得出了纳晶氧化锌薄膜的电导出现的条件, 也给出了制备 P 型氧化锌材料的条件. 当纳晶晶粒达到微晶量级时, 带尾态变得连续起来, 回归单晶的特点. 最后给出大晶粒材料具有导电优势.

关键词

纳米薄膜
氧化锌
掺杂失效

纳米氧化锌材料有许多奇特的物理性质, 近年来人们对它的研究兴趣越来越浓厚, 大家关注的重要问题有薄膜的掺杂、荧光、能带结构等^[1~4], 以及导电类型^[5]、制备工艺^[6~9]、压电效应^[10]、对特殊器件的应用以及能带计算隙态等问题^[11~13]. 一般地, 对于能带的研究都是利用氧化锌超原胞模型进行研究的, 这些研究结果适用于单个纳米晶粒或单晶. 在我们的实验中发现, 对于由纳米晶粒组成的薄膜的掺杂难以凑效. 本文力图通过对氧化锌薄膜的能带结构的建立和讨论, 进而说明导致氧化锌纳晶薄膜掺杂失效的一个重要因素. 鉴于此, 本文通过几点假设并利用 Kronig-Penney 模型, 从一个全新的角度来说明由纳米晶粒组成的氧化锌薄膜的掺杂失效因素, 及其随着晶粒的增大掺杂效应变得显著、导电能力变强的问题.

1 薄膜的能带模型

对于氧化锌薄膜, 不同研究者合成的薄膜其形貌各异, 有的由大小不同的晶粒组成^[14~16], 有的是结晶六角棒纵向排列^[17,18], 也有的是晶粒的无序堆砌^[19]. 从薄膜的形貌来看, 在薄膜平面的任意方向,

晶粒与晶粒之间、棒晶与棒晶之间都有一定的间隔, 即晶粒间界; 在尺度上有的大些有的较小; 氧化锌的带隙宽度更是多样化, 有据可查的带隙宽度就有 3.3, 3.36, 3.4, 3.6, 3.75, 4.5, 4.54 eV; 显然, 这是不同研究人员采取不同工艺制备的、不同大小晶粒的氧化锌材料. 氧化锌纳米晶的带隙宽度随尺度而变化, 根据下式可以给出大小不同的晶粒所对应的带隙宽度:

$$E_g^{\text{opt}} = E_g + 2 \sum_{i=1}^n \frac{c_i U_0}{x_i - x_0}, \quad (1)$$

其中 E_g^{opt} 为氧化锌薄膜的带隙宽度, E_g 为大晶粒或单晶氧化锌的带隙宽度, c 为晶粒间界宽度, U_0 为势垒高度, x_1-x_0 为类狄拉克梳的 n 个周期距离. 不同大小晶粒的带隙宽度见表 1.

表 1 给出了两个 c 值下的光学带隙值和晶粒线度 b . 由表 1 可以看出, 只要给出一定的晶粒间界宽度 c 和 c/b 的值, 立即可以得出带隙宽度和任意晶粒线度. 很明显, 当晶粒尺度在 10 nm 以下时, 带隙宽度变化很快, 表现出明显的量子限域效应. 可以认为, 3.3 eV 带隙代表大晶粒材料, 3.925 eV 和 4.54 eV 代表两个 c 值下氧化锌零维点阵结构. 对于宏观的导电情况而言, 晶粒是低阻区, 晶粒间界是高阻区, 晶粒间界

英文引用格式: Zhang Z G. An important factor for doping failure of nano ZnO film (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 2133–2138, doi: 10.1360/972010-2070

表1 不同大小晶粒和晶间宽度的带隙值

U_0 (eV)	c (nm)	c/b	E_g^{opt}	b (nm)
0.625	0.4	1/1	3.925	0.4
0.625	0.4	1/2.5	3.657	1.0
0.625	0.4	1/10	3.414	4.0
0.625	0.4	1/160	3.308	64.0
0.625	0.4	1/1000	3.301	400.0
1.250	0.8	1/1	4.550	0.8
1.250	0.8	1/10	3.527	8.0
1.250	0.8	1/160	3.315	128.0
1.250	0.8	1/1000	3.302	800.0

对载流子的迁移产生散射作用,它近似一个方势垒;晶间势垒的高度与宽度由晶间宽度和膜厚决定;晶粒和晶棒中的格点势与晶间势垒相比可以忽略;由氧化锌的超原胞结构可以看出,在薄膜平面的任意方向上氧化锌薄膜的一维模型应该是一列长短不同(对应晶粒的大小及晶棒的直径)的晶粒列和宽窄不同的晶间;为了处理问题方便,进一步假定晶间势垒有相同的高度和宽度,晶粒有相同的尺度;由此可以构造纳米氧化锌薄膜的能带结构(图1).

由图1可知,在短程有序的情况下可以使用非晶理论来处理问题.这里把 E'_c 和 E'_v 称为电子和空穴的迁移率边,只有在 E'_c 附近的电子和 E'_v 附近的空穴,才能在电场的作用下越过晶间势垒在晶粒列中运动,由于态密度小,在迁移率边以上的电子或空穴是很少的,在迁移率边以下的电子只有很小的几率越过势垒.因此,这就需要考察 E'_c 到 E_c 、 E'_v 到 E_v 之间的导带带尾和价带带尾的态分布.由图1,可以利用Kronig-Penney模型来处理问题.按图1的情况,可以

先定义一个特征函数 $f=c/b$,是非常具有实际意义的,它对应不同工艺下制备的不同氧化锌薄膜,它代表晶粒或六角棒的线度与晶间宽度之比.由最小和最大的带隙宽度算得晶间势垒高度为 $U_0=0.625$ eV,解得 $F(E)$ - E 之间的关系为

$$F(E) = \frac{(U_0 - 2E)}{2\sqrt{(U_0 - E)E}} \sinh(\beta c) \sin(\alpha b) + \cosh(\beta c) \cos(\alpha b), \quad (2)$$

其中 $\beta c = \sqrt{\frac{2m_0(U_0 - E)c^2}{\hbar^2}}$, $\alpha b = \sqrt{\frac{2m_0Eb^2}{\hbar^2}}$, $F(E) = \cos 2\pi ka$, 即 $-1 \leq F(E) \leq 1$. 这里, U_0 为势垒高度, E 为能量, m_0 为电子的质量, $\hbar$ 为普朗克常数, b 为晶粒线度, c 为等效势垒宽度, $k=n/2a$, $n=0, 1$. 势垒宽度视合成材料的具体情况而定,选取一个等效值.步长 ΔE 选 $0.001U_0$,由计算机作图得图2.

由图2可以看出,当晶粒线度是晶间宽度的1倍时,态分布为0,只是一个深度为 U_0 的势阱,势阱底附近的电子很难越出势阱成为扩展态.在其他比值的情况下,允带出现,分别是1条、2条和5条.也就是说,在这3种情形下带尾态出现,而且最上边的允带顶离晶间势垒的顶部越来越小,它们分别是 $0.62U_0$ 、 $0.50U_0$ 和 $0.09U_0$.电子离 U_0 越近越容易形成扩展态,晶粒越大晶间宽度越小,允带的条数越多,离 U_0 越近,对电导的贡献越大.

2 掺杂失效

掺杂是为了提高电导率.制备氧化锌薄膜时想尽各种办法对其进行掺杂,但是总不能达到理想结果.用仪器测量,杂质量达到了所需指标,可问题是

图1 一维纳米氧化锌晶列模型

图2 不同 c/b 下的带尾态分布

氧化锌薄膜的电导距理想值相差甚远. 其实, 如果是单一晶粒或者单晶薄膜的话, 无疑设计的掺杂值会达到预期的效果. 可是制备单晶薄膜不可能, 对于所讨论的纳米级薄膜来说, 整个情况较单晶薄膜发生了很大变化. 由于晶界势垒的存在使得掺杂不能起到应有的作用, 这可以通过纳晶薄膜的带尾态分布来说明. 为清楚起见, 先用 $c/b = 1/5$ 的情况进行说明, 见图 3.

由图 3 可知, 如果没有晶界势垒, 杂质能级 E_i 在室温下的贡献已经使得导带底 E_c 以上的电子成为扩展态, 在整个薄膜内运动(沿电场方向), 即掺杂显示出效果. 可是在纳晶薄膜的情况下, 每一个晶粒间界都是一个高度为 U_0 的势垒, 杂质态被限制在两势垒之间不能自由运动(成为束缚态), 它们在两个势垒间的运动至多是驻波, 不会是行波. 其次, 在图 3 的情况下势阱内只有两条允带, 而且第一允带距晶粒导带底仍然有一小段距离, 这就增大了杂质电子跳进去的能量; 其次, 电子位于第二允带的最高层面, 它也距迁移率边有 $0.50U_0$ 的距离, 仍然要受到间界势

图3 $c/b=1/5$ 的纳晶氧化锌薄膜的带尾态分布图

垒的散射和阻碍. 由此可以看出, $c/b = 1/2.5$ 的情况更甚. 如果是 $c/b \leq 1$, 允带不存在, 这样的纳米薄膜只能是绝缘体. 其实这也是可以理解的, 试想, 在绝缘衬底上生长一些零维半导体点阵, 我们是不希望它导电的. 随着 c/b 值的增大, 即晶粒的增大, 带尾态的允带会越来越多, 而且最上面一条离 U_0 更近,

在这一允带顶的电子更容易成为扩展态(图2(d)). 当 $c/b = 1/160$ 时(晶粒 64 nm, 晶间等效宽度 0.4 nm), 带尾态由不连续变为连续, 带尾态最上端距 U_0 仅为 $0.008U_0$ 的距离, 该层面的电子几乎不受 U_0 的散射, 其掺杂特性回归到微晶或多晶的掺杂效果, 掺杂效应才能完全显现. 这也说明, 当晶粒变大时, 单位长度的晶间数减小, 散射减弱; 晶粒得到的电压变大, 对电子和空穴的加速效应增强, 穿越晶间势垒的几率变大, 掺杂效应显现. 计算表明, 如果要成功制备出 N 型氧化锌薄膜其晶粒线度必须大于 64 nm. 除了这个必要条件外, 还需要在制备薄膜时仔细地选择各种工艺条件, 使得杂质原子与氧化锌原子之间形成适当的结合势能曲线, 不论是代位形式还是填隙式, 平衡点势能越低成功几率越大; 反之, 如果不能找到合适的工艺条件, 如合适的衬底温度、氧分压等, 它们就难以形成必需的结合势能曲线, 氧化锌不能留住杂质原子, 同样使得掺杂失败, 见图 4.

由图 4 可以看出, 如果合适的工艺条件使得杂质原子与氧化锌结合能如曲线 1 和 2, 则掺杂可以实现; 如果像曲线 4 那样, 就显现不出掺杂效应, 宏观上表现出极低的固溶度; 曲线 3 可能显现出不稳定的掺杂效应, 它在某种环境能量的激发下也有可能跑掉.

3 p 型掺杂问题

制备 P 型氧化锌薄膜, 除了上述情况之外还有另外的原因使得 P 型掺杂更困难. 有学者^[20]研究过 ITO 薄膜的晶粒特性, 发现两晶粒相对面之间有电容效应, 即晶粒的一个面的悬挂键电子全部迁移了; 同样, 对于纳米氧化锌薄膜亦有类似情况发生, 这些悬挂

图 4 杂质原子与氧化锌原子的结合能的变化

键电子的能量位于 E_g 之中, 一般高于 P 型杂质的能量, 在费米能级之上. 当杂质电离在价带中产生空穴时, 这些悬挂键电子不失时机地跳入价带补偿了由杂质产生的空穴. 也有研究者^[21]假定, 氧化锌晶粒界面位于费米能级以上的陷阱全部发射电子而带正电荷, 他们把悬挂键电子看成陷阱. 无疑这种假定是合理的, 这也说明氧化锌晶粒界面的确有电容效应. 要成功制备 P 型氧化锌薄膜, 要使得晶粒一个端面的悬挂键电子浓度远小于杂质浓度, 必须增大模型中的 b 值, 使单位长度的势垒数足够小, 以减小对空穴的散射和增大空穴在电场作用下的加速路程, 使空穴获得足够的动能越过势垒形成扩展态, 实际估算纳米氧化锌薄膜晶粒的 $f = c/b < 3.125 \times 10^{-3}$ 才行.

4 导电大晶粒优势

另一个问题是, 在 $c/b=1$ 的情况下, 不同晶粒和晶间的材料哪一种导电更容易. 为了考察这一问题, 实际计算了 $c/b=1$ 条件下的几种情况并且作图, 见图 5. 当晶粒线度为 0.2 nm 时, $F(U_0)$ 大于 0.5; 当晶粒线度为 0.3 nm 时, $F(U_0)$ 略小于 0; 当晶粒线度为 0.4 nm 时, $F(U_0)$ 接近 -0.75, 逐渐向左倾斜; 当晶粒线度为 0.5 nm 时, $F(U_0)$ 越过 -1 达到 -1.2, 已经形成了一条允带; 当晶粒线度为 1 nm 时, $F(E)$ 由正变负, 再由负变正, $F(U_0)$ 稍大于 0, 即将形成第二条允带; 当晶粒线度为 2 nm 时, $F(E)$ 与 ± 1 相交 3 次, 形成 3 条允带, 而且最上面一条允带接近 $0.8U_0$, 或者说这使得势垒变得很低. 即大晶粒情况更容易形成允带, 它的导带电子和价带空穴更容易形成扩展态.

5 结论

由以上讨论可知, 纳米氧化锌薄膜的带尾态不连续. 晶粒越小, 允带距迁移率边的位置越远, 直到势阱中不存在带尾态. 这时杂质能级的作用不能显现, 薄膜呈现绝缘状态; 当晶粒逐渐变大时, 势阱中的带尾态从无到有, 而且变得连续起来; 当隙态连续时, 纳晶的特点消失, 微晶或单晶的特点显现. 在特定的 c/b 取值(晶粒线度)条件下, 大晶粒材料有导电优势, 要制备 P 型氧化锌材料, 材料的晶粒必须远大于 N 型氧化锌材料的晶粒. 此外, 对于氧化锌掺杂, 还必须仔细选择制备工艺条件以增加杂质原子在氧化锌中的固溶度. 氧化锌的掺杂是一个复杂的技术问题, 本文讨论的只是掺杂问题的一两个因素.

图5 $f=c/b=1$ 不同线度晶粒的允带形成趋势

参考文献

- 1 肖振林, 史力斌. 利用第一性原理研究 Ni 掺杂 ZnO 铁磁性起源. 物理学报, 2011, 60: 027502
- 2 陈琨, 范广涵, 章勇. Mn 掺杂 ZnO 光学特性的第一性原理计算. 物理学报, 2008, 57: 1054-1060
- 3 唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 等. Cd 掺杂纤锌矿 ZnO 电子结构的第一性原理研究. 物理学报, 2008, 57: 1066-1072
- 4 Long X, Li X, Lin P T, et al. Mg doping reduced full width at half maximum of the near-band-edge emission in Mg doped ZnO films. Chin Phys B, 2010, 19: 027202
- 5 王楠, 孔春阳, 朱仁江, 等. P 型 ZnO 薄膜的制备及特性. 物理学报, 2007, 56: 5974-5978
- 6 王马华, 朱汉青, 朱光平. 水热法制备注射器样纳米氧化锌场发射特性的研究. 物理学报, 2011, 60: 077305
- 7 杨光, Santos P V. 磁控溅射制备 ZnO 薄膜及其声表面波特性. 物理学报, 2007, 56: 3515-3520
- 8 Liu X C, Lu Z H, Zhang F M. Effect of annealing atmosphere on ferromagnetism in Mn doped ZnO films. Chin Phys B, 2010, 19: 027502
- 9 严国清, 谢凯旋, 莫仲荣, 等. 共沉淀制备 Co 掺杂 ZnO 的室温铁磁性的研究. 物理学报, 2009, 58: 1237-1241
- 10 李盛涛, 杨雁, 张乐, 等. ZnO 压敏陶瓷电导研究的新方法. 物理学报, 2009, 58: 2543-2548
- 11 陈琨, 范广涵, 章勇. Mn 掺杂 ZnO 光学特性的第一性原理计算. 物理学报, 2008, 57: 1054-1060
- 12 闫悦, 赵漫玲, 徐征, 等. 多环类花四甲酸二酐插入层对 ZnO 纳米棒和聚合物复合太阳能电池性能的影响. 物理学报, 2011, 60: 088803
- 13 沈益斌, 周勋, 徐明, 等. 过渡金属掺杂 ZnO 的电子结构和光学特性. 物理学报, 2007, 56: 3440-3445
- 14 杨景景, 方庆清, 王保明, 等. Co 掺杂对 ZnO 薄膜结构和性能的影响. 物理学报, 2007, 56: 1116-1120
- 15 周健华, 周圣明, 黄涛华, 等. Y-LiAlO₂ 上非极性 ZnO 薄膜制备及其光谱性质研究. 物理学报, 2007, 56: 4044-4048

- 16 张军, 谢二庆, 付玉军, 等. 原位氧化 Zn_3N_2 制备 P 型 ZnO 薄膜的性能研究. 物理学报, 2007, 56: 4914–4919
 - 17 常艳玲, 张琦锋, 孙晖, 等. ZnO 纳米线双绝缘层结构电致发光器件制备及特性研究. 物理学报, 2007, 56: 2399–2404
 - 18 公茂刚, 许小亮, 曹自力, 等. 两步法制备超疏水性 ZnO 纳米棒薄膜. 物理学报, 2009, 58: 1885–1889
 - 19 张威, 李梦轲, 魏强, 等. ZnO 纳米线场效应管的制备及 I - V 特性研究. 物理学报, 2008, 57: 5887–5892
 - 20 张治国. ITO 薄膜的能带结构和电导特性. 半导体学报, 2006, 27: 840–845
 - 21 成鹏飞, 李盛涛, 李建英. ZnO- Bi_2O_3 系压敏陶瓷的晶界电子结构. 物理学报, 2010, 59: 560–565
-

An important factor for doping failure of nano ZnO film

ZHANG ZhiGuo

Institute of Functional Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China

Derived from the morphology of nanocrystal thin film, we summed up a couple of approximate instructions according to several constitutions of nanocrystalline zinc oxide thin film, which intended to distinguish nanocrystalline film and single crystal film. Using Kronig-Penney model, band tail state distribution of nanocrystal thin film was calculated; a characteristic function was set and distribution graphs for different c/b values were given. Based on the features of these graphs, the doping failure phenomena of nanocrystalline zinc oxide thin films and the conditions under which the film becomes insulator were analyzed further; the conditions for the emergency of film conductance was deduced. The nanocrystal grain size reaches the magnitude of microcrystalline, the band tail state becomes continuous and returns to the single-crystal characteristics. Finally, the conclusion is that the bigger size of grain is of conductance superiority.

nano-film, ZnO, doping failure

doi: 10.1360/972010-2070