

# ZnO 薄膜的激光辐照效应研究\*

赵 艳 蒋毅坚<sup>†</sup>

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

(2009 年 6 月 23 日收到; 2009 年 7 月 27 日收到修改稿)

研究了 KrF 准分子激光辐照对 ZnO 薄膜的本征缺陷、紫外 (UV) 发光以及表面形貌的影响, 并对室温下 ZnO 的 UV 发射机理进行了详细探讨. 结果表明激光辐照打断了薄膜内 Zn—O 键, 氧空位 (锌填隙) 增多, 导致表面电阻率下降, 载流子浓度升高, 调节激光辐照能量密度, 可在较大范围内调控 ZnO 薄膜中的施主缺陷浓度; 同时在激光热效应作用下, 薄膜晶粒熔融长大, 表面粗糙度大大降低; 室温下 ZnO 薄膜的 UV 发光包括自由激子复合发光 (FX) 及其声子伴线 (FX-LO), 缺陷浓度决定了 FX 与 FX-LO 的相对强度比, 进而影响 UV 发射峰的强度以及位置. 因此, 激光辐照可以快速、有效地对 ZnO 薄膜内的缺陷浓度进行调控, 从而控制其室温下的 UV 发射强度, 这对于提高 ZnO 基光电器件的性能具有重要意义.

**关键词:** ZnO 薄膜, 激光辐照, 紫外发光, 缺陷浓度

**PACC:** 6180B, 7855D, 7155F

## 1. 引 言

ZnO 是直接带隙半导体材料, 禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 无毒价廉, 室温下能稳定发射紫外光, 在紫外探测、短波长 LED、高密度存储等领域有着广阔的应用前景. 自 1997 年日本和香港科学家实现了 ZnO 薄膜室温下的光抽运激光以来<sup>[1]</sup>, 对 ZnO 材料的研究获得了长足的发展<sup>[2-8]</sup>. 目前, 从总体研究趋势来看, 在继续探索、提高 p 型 ZnO 性能、制备高质量 p 型 ZnO 的同时, 越来越注重研究一些基础性科学问题<sup>[9]</sup>, 如缺陷的控制、发光机理的系统深入研究等. 就室温下 ZnO 紫外光致发光而言, 研究者普遍认同的是紫外发光源于激子复合. 但是, 还存在一些分歧主要是: 1) 不同形式的 ZnO 材料 (纳米线, 纳米棒, 晶体, 薄膜), 或者不同生长条件制备的同种 ZnO 材料, 其室温下紫外发光位置有较大差异<sup>[10-13]</sup>; 2) ZnO 内本征缺陷的存在是猝灭<sup>[14, 15]</sup> 还是提高其紫外发光性能<sup>[16, 17]</sup>; 3) 紫外发光的强度能否表征 ZnO 的结晶质量<sup>[18, 19]</sup>. 上述分歧的根源在于不同缺陷浓度的 ZnO 紫外发光机理的尚不清楚. 通常, 通过调节生长参数来获

得不同缺陷浓度的 ZnO 材料, 它们的形成受热力学和生长动力学支配, 不容易控制. 因此, 寻找一种快捷而且能够大范围内调控 ZnO 缺陷浓度的方法, 对于理解其紫外发光机理以及提高 ZnO 激光电器件的性能都具有重要意义.

外界的周期性扰动可以对半导体材料的发光和导电性能进行调制<sup>[20]</sup>, 诸如太赫兹光谱<sup>[21]</sup>、外电场<sup>[22]</sup>、电子束辐射等<sup>[23, 24]</sup>. 激光辐照作为无污染、高能量密度、可控性强的外界扰动, 可以有效地改善功能材料的某些物理性质, 如介电、导电、磁电阻温度系数等<sup>[25-27]</sup>. 目前, 国际上对于 ZnO 的激光辐照效应的研究鲜有报道, 仅限于: 日本和韩国科学家采用激光辐照构造 n 型 ZnO 单晶低阻非合金欧姆接触<sup>[28, 29]</sup>; Kurbanov 等<sup>[20]</sup> 采用 Ar 离子激光 (波长 488 nm) 辐照 ZnO 纳米晶, 产生了附加的激子复合通道, 导致紫外发射强度降低; 北京大学现代光学研究所采用 532 nm 连续激光辐照 ZnO 多晶, 使其结晶质量改善、近带边发射强度提高<sup>[30]</sup>.

本文提出了一种采用激光辐照调控 ZnO 薄膜内本征缺陷浓度的新方法; 同时系统研究了激光辐照能量密度对 ZnO 薄膜本征缺陷、紫外 (UV) 发光以及表面形貌的影响; 探讨了不同缺陷浓度的 ZnO

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974009) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

薄膜其室温下的紫外发光起源.

## 2. 实 验

采用脉冲激光溅射沉积法在蓝宝石(001)衬底上制备了厚度为 200—220 nm, 表面电阻率  $50 \Omega \cdot \text{cm}$  左右的(002)择优取向的 ZnO 薄膜<sup>[31]</sup>. 将生长结束后的 ZnO 薄膜进行激光辐照实验, 所用激光器为 KrF 准分子激光, 波长 248 nm, 重复频率 4 Hz, 脉冲数 50, 激光输出能量密度为 125—1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . 为确保实验结果的重复性和可靠性, 激光辐照所用的薄膜都是采用同样的实验条件制备.

辐照前后薄膜表面电阻率用四探针方法测量, 用型号为 SPA-400 的原子力显微镜观测薄膜的表面形貌和表面粗糙度, 光致发光谱在 JY HR800 显微 Raman 谱仪上测量, 激光光源为 He: Cd 激光器, 波长 325 nm, Raman 光谱测量在 JY T6000 Raman 谱仪上完成, 激发波长 514.5 nm, 采用背向散射配置. 上述测量均在室温下进行.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 激光辐照对缺陷浓度的调控

图 1 给出了不同激光辐照功率下 ZnO 薄膜的表面电阻率. 从图中可以看出, 调节激光能量密度间隔, 可以在  $10—3.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  范围内对薄膜的表面电阻率进行连续调控. 当激光辐照能量密度为  $250 \text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 薄膜表面电阻率显著下降到  $5.4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ , 电子载流子浓度为  $4.66 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ; 辐照能量密度增加到  $500 \text{mJ}/\text{cm}^2$  左右时, 薄膜的表面电阻率最低, 只有  $3.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , 比辐

照前下降了 3 个数量级, 此时薄膜的电子载流子浓度为  $1.48 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ; 辐照能量超过  $650 \text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 由于激光能量过大, 薄膜晶格有序性被破坏, 出现色心缺陷, 电阻率略有回升. 通常情况下, 未掺杂 ZnO 薄膜的电阻率(载流子浓度)数值主要是由薄膜内的本征缺陷浓度决定的. 那么, 激光辐照为什么造成薄膜内缺陷浓度的变化呢? KrF 准分子激光的波长为 248 nm, 光子能量为  $479.6 \text{kJ}/\text{mol}$ , 约为  $5 \text{eV}$ ; ZnO 薄膜中 Zn—O 键能为  $284.1 \text{kJ}/\text{mol}$ , 约为  $2.95 \text{eV}$ , 因此准分子激光的光子能量远远大于 Zn—O 键能. 当 KrF 准分子激光辐照于 ZnO 薄膜时, 发生了光化学反应, Zn—O 键被打断, 氧蒸发到空气中<sup>[32]</sup>, 在 ZnO 内部形成了较多的氧空位或者锌填隙. 未掺杂 ZnO 中, 氧空位或锌填隙是主要的浅施主能级, 因此, 激光辐照提高了薄膜内浅施主缺陷浓度, 提高了电子载流子浓度, 降低了薄膜的表面电阻率. 所以, 通过调节激光辐照能量密度, 可以快速、有效地对 ZnO 薄膜的缺陷浓度在较大范围内进行调控.

### 3.2. 激光辐照表面形貌影响

图 2 是 ZnO 薄膜在激光辐照前、后的原子力显微镜(AFM)表面形貌图, 辐照激光能量密度分别为 250, 450 以及  $650 \text{mJ}/\text{cm}^2$ . 可以看出, 激光辐照前, 薄膜表面晶粒尺度较小, 大约在 50 nm, 而且晶粒分布均匀, 晶界清晰, 表面粗糙度 RMS 为 6.153 nm; 随着激光辐照能量增加, 在热效应下, 薄膜表面出现熔融现象, 晶粒融合长大, 晶界变得模糊, 表面粗糙度下降; 当能量密度为  $450 \text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 晶粒尺寸大大增加, 达到 500 nm 左右, 晶界清晰可见, 而且表面粗糙度大大降低, 仅为 1.752 nm; 激光能量密度达到  $650 \text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 薄膜几乎熔融聚合为一个大晶粒, 表面粗糙度增大到 8.562 nm. 因此, 在合适的准分子激光能量密度辐照下, 可以获得大尺寸晶粒及表面粗糙度极低的 ZnO 薄膜.

### 3.3. 激光辐照对发光性能的影响

激光辐照前、后 ZnO 薄膜室温下的光致发光(PL)谱如图 3 所示. 显而易见, 改变激光辐照能量密度, 紫外 PL 谱的强度均有不同程度的增加. 当辐照能量密度为  $450 \text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 紫外 PL 谱强度大大提高, 是辐照前的 5 倍, 且 UV 峰位发生红移; 辐照能量密度达到  $650 \text{mJ}/\text{cm}^2$  时, 紫外 PL 谱强度没有

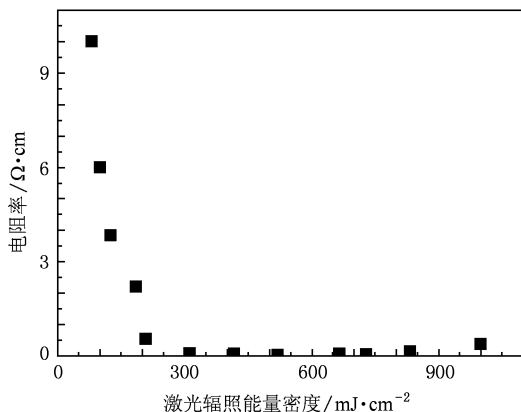


图 1 激光辐照能量密度对 ZnO 薄膜表面电阻率的调控

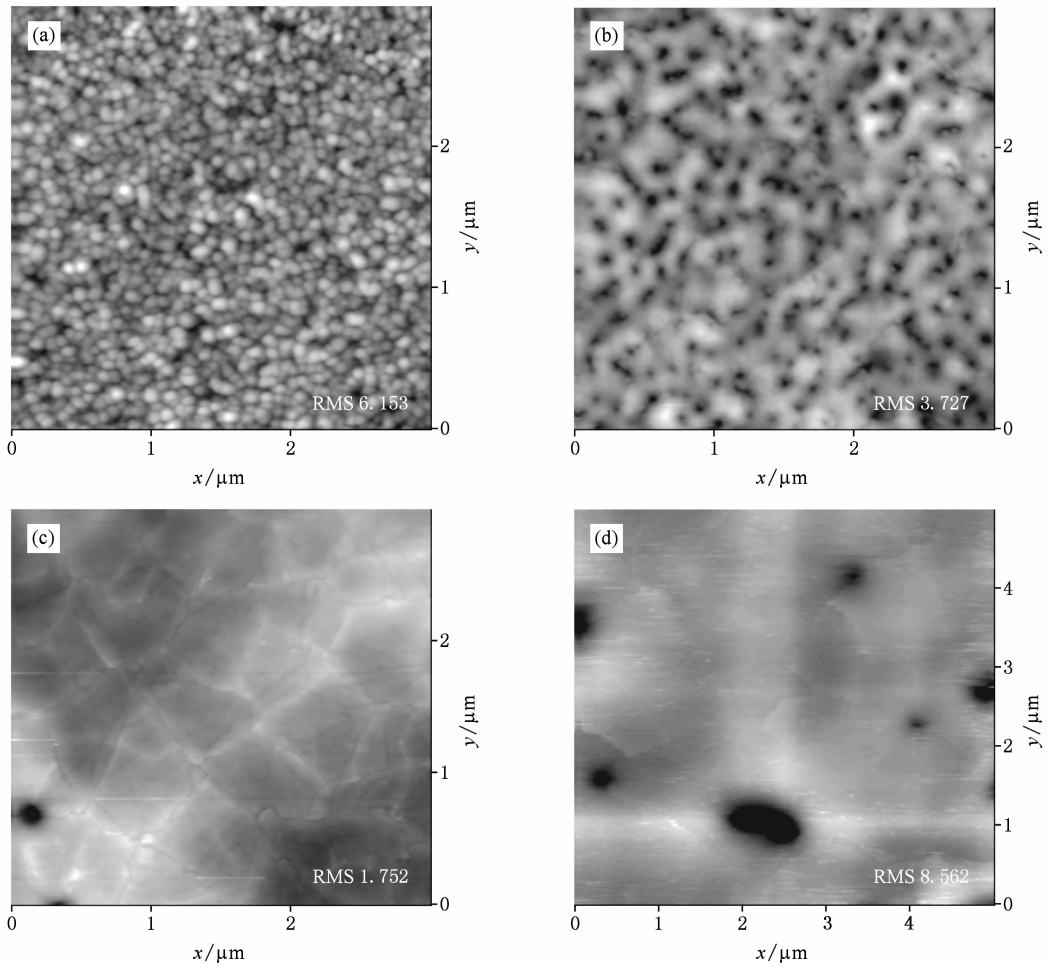


图 2 激光辐照前及不同激光能量密度下辐照 ZnO 薄膜的 AFM 图 (a) 辐照前, (b) 250 mJ/cm<sup>2</sup>, (c) 450 mJ/cm<sup>2</sup>, (d) 650 mJ/cm<sup>2</sup>

继续增加,与 450 mJ/cm<sup>2</sup> 辐照时相比,反而有所下降. 因此,随着激光辐照功率密度地增加,紫外 PL 谱的强度并不是单调地增加,而是呈现出先增加后降低的趋势,即存在最佳激光辐照能量密度值.

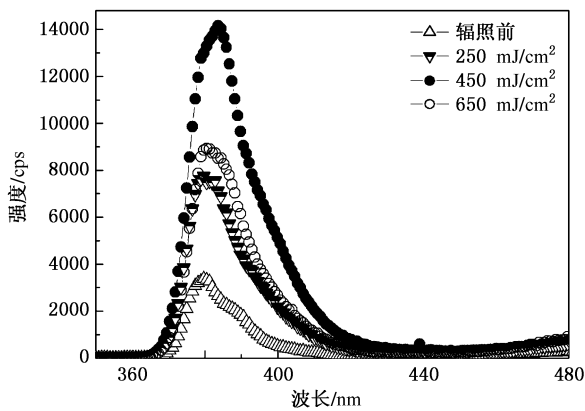


图 3 室温下激光辐照前以及在不同激光能量密度辐照下 ZnO 薄膜的 PL 谱

为什么激光辐照后,紫外 PL 谱强度会增加呢? 很多文献报道紫外强度受薄膜的结晶质量的直接影响,如果结晶质量好,则紫外强度高;反之则低. Wang 等<sup>[33]</sup>报道了激光辐照后 Mg 掺杂的 GaN 薄膜发光强度的增加,并将其归因于辐照后薄膜表面的重结晶<sup>[33]</sup>. 图 4 是激光辐照前以及分别在 250, 450, 650 mJ/cm<sup>2</sup> 激光能量密度辐照下 ZnO 薄膜的 XRD 图. 由图 4 可以看出,辐照前后, ZnO 薄膜均为沿 c 轴(002)方向取向生长,激光辐照并没有改变薄膜的生长方向. 但是,当激光辐照能量密度达到 650 mJ/cm<sup>2</sup> 时,(002)衍射峰强度明显降低,而且伴随着 FWHM 的展宽,如果图 4(d)所示. 这说明过高的激光能量辐照,可以破坏样品的结晶质量. 众所周知, Raman 光谱是监测材料质量缺陷,探测微观物相结构的有力工具. 图 5 是激光辐照前后 ZnO 薄膜的 Raman 光谱. 在背散射配置,薄膜 c 轴平行于激光入射方向的情况下,辐照前后均可以观察到 ZnO 薄膜

的两个特征峰  $E_2$  (high) 和  $E_2$  (low), 分别位于  $437$  和  $99\text{ cm}^{-1}$ , 这也说明激光辐照没有改变薄膜的纤锌矿结构. 此外,  $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  之间一系列弱峰是空气的转动光谱. 但是, 当激光能量密度达到  $650\text{ mJ/cm}^2$ , Raman 光谱发生了较大变化, 不仅  $437\text{ cm}^{-1}$  的强度减弱, 非对称性增加, 而且在  $560\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个新峰, 峰形宽泛. 一般来说, Raman 选择定则会被放宽, Brillouin 区边界的声子也参与散射, 导致更多 Raman 峰的出现, 而且对纳米材料而言, 通常会伴随着峰形的展宽和不对称. 因此, 当采用过高的能量密度如  $650\text{ mJ/cm}^2$  进行辐照时, 薄膜晶格的对称性和有序性下降, 导致了新峰的出现, 与 XRD 的结果是一致的. 而且, 实验中发现, 高激光能量密度辐照时, 薄膜很容易出现色心缺陷. 因此, Raman 光谱的分析可以说明, 辐照后薄膜紫外 PL 谱强度的增加并非源于表面结晶质量的改善.

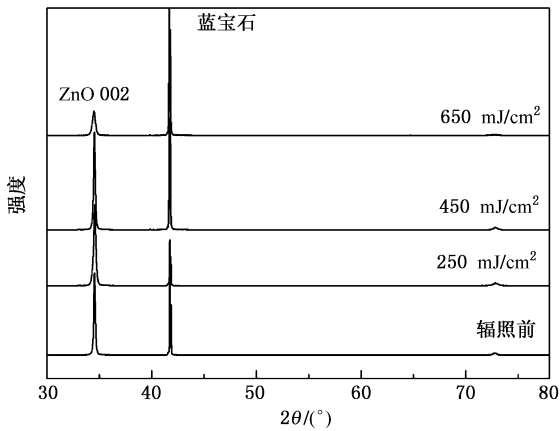


图4 激光辐照前及激光能量密度为 250, 450 和  $650\text{ mJ/cm}^2$  辐照下 ZnO 薄膜的 XRD

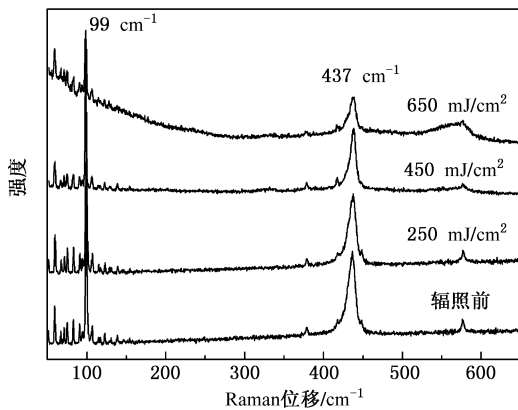


图5 激光辐照前及激光能量密度为 250, 450 和  $650\text{ mJ/cm}^2$  辐照下 ZnO 薄膜 Raman 光谱

明确上述问题的关键是对室温下 ZnO 薄膜 UV 发射机理的正确理解, 尤其是缺陷与紫外发光强度关系的探讨. 我们发现, 薄膜的电阻率和紫外发光强度有强烈的依赖关系. 表 1 给出了薄膜在辐照前 (样品 1#), 不同激光能量密度辐照后 (样品 2#, 样品 3#, 样品 4#), 以及将样品 3# 均分为两份, 一份  $\text{O}_2$  中再退火 (样品 5#), 另一份真空中退火 (样品 6#) 后的表面电阻率与紫外 PL 谱强度. 从表中可以清楚地看出, 样品的电阻率越低, 紫外 PL 谱强度越高. 如辐照前电阻率为  $50\ \Omega \cdot \text{cm}$ , UV 强度为 3200 cps. 辐照能量密度为  $450\text{ mJ/cm}^2$  时, 3# 样品的电阻率降低到  $6.0 \times 10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}$ , 而紫外发光强度达到 14200 cps. 而 3# 样品在经过  $\text{O}_2$  中退火后, 由于氧空位 (锌填隙) 浓度的大大降低, 电阻率升高到  $3.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ , UV 强度随之降低到 4200 cps. 而在真空中退火后, 由于氧空位 (锌填隙) 进一步增加, 薄膜的电阻率为  $5.2 \times 10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}$ , 而 UV 强度达到 15500 光电子计数. 从 3.1 节的讨论可知, 激光辐照后的薄膜电阻率的降低正是由于施主缺陷 (氧空位或锌填隙) 增多造成的. 从这个意义上来说, 调节激光辐照可以控制薄膜的缺陷浓度, 从而调控其室温下的紫外光发射强度.

表 1 激光辐照前、后以及辐照后再退火的 ZnO 薄膜的电阻率和紫外 PL 谱强度

样品号	处理过程	电阻率 $/\Omega \cdot \text{cm}$	紫外发光强度 $/\text{cps}$
1#	辐照前	50	3200
2#	激光辐照 ( $250\text{ mJ/cm}^2$ )	$5.4 \times 10^{-1}$	7700
3#	激光辐照 ( $450\text{ mJ/cm}^2$ )	$6.0 \times 10^{-2}$	14200
4#	激光辐照 ( $650\text{ mJ/cm}^2$ )	$1.5 \times 10^{-1}$	9000
5#	样品 3# 氧气中再退火	3.5	4200
6#	样品 3# 真空中再退火	$5.2 \times 10^{-2}$	15500

为进一步分析缺陷对紫外发光的影响, 对激光辐照前、后 ZnO 薄膜室温下的 UV 峰做 Lorentz 曲线拟合, 如图 6 所示. 根据曲线拟合的结果, 辐照前 ZnO 薄膜的 UV 发射峰包含自由激子复合发光 FX ( $3.28\text{ eV}$ ), 自由激子一阶声子伴线 FX-1LO ( $3.21\text{ eV}$ ), 自由激子二阶声子伴线 FX-2LO ( $3.14\text{ eV}$ ). 相邻两个峰的能量差值约为  $70\text{ meV}$ , 与 LO 声子的能量  $72\text{ meV}$  相对应. 可以看出, 随着电阻率下降, FX 强度减弱, 而 FX-1LO, 尤其是 FX-2LO 的强度急剧增加. 电阻率的下降是源于激光辐照造

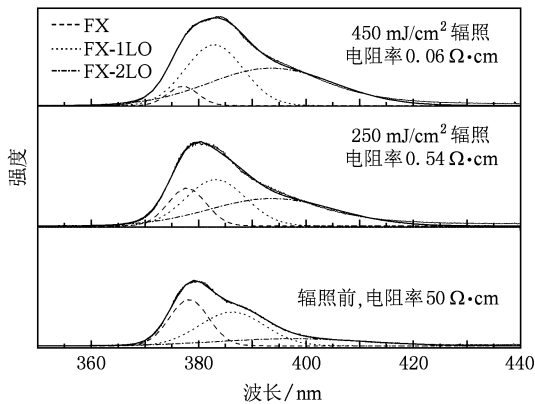


图6 室温下不同电阻率的 ZnO 薄膜紫外发光实验结果与 Lorentz 拟合数据

成的施主缺陷增多,即缺陷增多会导致自由激子复合发光 FX 的强度下降,这与 Voss<sup>[34]</sup> 以及 Cui 等<sup>[35]</sup> 的报道是一致的. 对于声子伴线 FX-LO 来说,其发射强度取决于激子-声子的耦合强度,而由于 ZnO 极性较强的离子性半导体,其激子-声子的耦合强度主要由 Fröhlich 相互作用决定. 对于完美的 ZnO 晶体,由于宇称守恒,FX-LO 的复合跃迁是被禁戒的. 然而,如果晶体内存在缺陷能级分布,宇称守恒被打破,就可以观察到 FX-LO 发光. FX 与 FX-LO 的发射强度都与缺陷浓度有直接的关系,随着缺陷增多,薄膜的 FX 发射强度降低,而其声子伴线 FX-LO 的强度增加,相对强度比 FX/FX-LO 决定了室温下紫外 UV 发射峰的强度和位置甚至形状. 从图 5 可以

看出,经过激光辐照后,ZnO 薄膜内的施主缺陷增多,导致其 FX 发射强度下降,FX-LO 的强度大大增加,FX-LO 增加的幅度远远大于 FX 下降的幅度,因此,激光辐照后 UV 发射强度增加,而且主峰位红移.

## 4. 结 论

采用 KrF 准分子激光,改变激光能量密度对 PLD 技术制备的 ZnO 薄膜进行激光辐照效应研究,得到结论如下:(1)准分子激光辐照 ZnO 薄膜,发生光化学反应,打断薄膜内的 Zn—O 键,导致了氧空位(锌填隙)的急剧增多,使得薄膜的电阻率下降,载流子浓度上升. 调节激光能量密度,可以对薄膜内的施主缺陷浓度(氧空位或锌填隙)进行控制.(薄膜电阻率在  $10—3.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  可连续调控).(2)室温下 ZnO 薄膜的紫外发光包含自由激子复合 FX 发光及其声子伴线 FX-LO 发光. 决定 UV 发射峰的强度、位置的关键因素是 FX 与 FX-LO 的相对强度比,而 FX/FX-LO 的比值取决于薄膜内的缺陷浓度,缺陷增多,FX 强度降低,而 FX-LO 强度增加. 因此,不能笼统地认为室温下 UV 发射强度越高,ZnO 材料的结晶质量越好.(3) KrF 准分子激光辐照后,ZnO 薄膜内的施主缺陷增多,其 FX 发射强度下降,而 FX-LO 增加的幅度却远远大于 FX 下降的幅度,因此,激光辐照后 UV 发射强度增加,而且主峰位红移.(4)激光辐照产生的热效应,使得薄膜晶粒熔融,长大,表面粗糙度大大降低.

[1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270  
 [2] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H Q, Wu Y Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D 2001 *Science* **292** 1897  
 [3] Tsukazaki A, Onuma T, Ohtani M 2005 *Nat. Mater.* **4** 42  
 [4] Chen SJ, Liu Y C, Shao C L, Mu R, Lu Y M, Zhang J Y, Shen D Z, Fan X W 2005 *Adv. Mater.* **17** 586  
 [5] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 222114  
 [6] Chen J, Jin G J, Ma Y Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2707 (in Chinese) [陈 静、金国钧、马余强 2009 物理学报 **58** 2707]  
 [7] Xiao J, Bai X, Zhang G M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7057 (in Chinese) [肖 竞、柏 鑫、张耿民 2008 物理学报 **57** 7057]  
 [8] Tang K, Gu S L, Zhu M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 132107  
 [9] Ye Z Z 2008 *Int. Acad. Dev.* **5** 30 (in Chinese) [叶志镇 2008 国际学术动态 **5** 30]

[10] Wang R C, Liu C P, Huang J L, Chen S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 053103  
 [11] Fan H J, Scholz R, Kolb F M, Zacharias M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4142  
 [12] Hong W K, Jo G H, Choe M, Lee T, Sohn J I, Welland M E 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 043103  
 [13] Hur T B, Hwang Y H, Kim H K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 193113  
 [14] Lee S, Kim D Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093515  
 [15] Noh J H, Jung H S, Lee J K, Kim J Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 073706  
 [16] Lim J, Lee C M 2007 *Thin Solid Films* **515** 3335  
 [17] Yang Y L, Yan H W, Fu Z P 2006 *Solid State Commun.* **138** 521  
 [18] Kashiwaba Y, Haga K, Watanabe H, Zhang B P, Segawa Y, Wakatsuki K 2002 *Phys. Stat. Sol. B* **229** 921

- [19] Wang X, Yang S, Wang J, Li M, Jiang X, Du G, Liu X, Chang R P H 2002 *Opt. Quantum Electron.* **34** 883
- [20] Kurbanov S S, Panin G N, Kim T W, Kang T W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045311
- [21] Klik M A J, Gregorkiewicz T, Yassievich I N, Ivanov V Y, Godlewski M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125205
- [22] Panina G N, Kang T W, Aleshin A N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113114.
- [23] Tuomisto F, Saarinen K, Look D C, Farlow G C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085206.
- [24] Look D C, Hemsley J W, Sizelove J R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2552
- [25] Ji L F, Jiang Y J, Wang W, Yu Z L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1577
- [26] Ji Y L, Jiang Y J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 221103
- [27] Chang L, Jiang Y J, Ji L F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 082505
- [28] Oh M S, Hwang D K, Lim J H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 042109
- [29] Aoki T, Hatanaka Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
- [30] Cao W T, Du W 2007 *J. Lumin.* **124** 260
- [31] Zhao Y, Jiang Y J 2007 *J. Cryst. Growth.* **307** 278
- [32] Oh M S, Kim S H, Hwang D K, Park S J, Seong T Y 2005 *Electron. Chem. Solid-State Lett.* **8** G317
- [33] Wang X C, Lim G C, Liu W, Soh C B, Chua S J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **252** 2071
- [34] Voss T, Bekeny C, Wischmeier L, Gafsi H, Borner S, Schade W, Mofor A C, Bakin A, Waag A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182107
- [35] Cui J B 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 10385

## The effect of laser irradiation on ZnO thin films<sup>\*</sup>

Zhao Yan Jiang Yi-Jian<sup>†</sup>

(*Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 23 June 2009; revised manuscript received 27 July 2009)

### Abstract

The effect of KrF pulsed excimer laser irradiation on intrinsic defects, ultra-violet (UV) emission and surface morphology of ZnO thin films was investigated, and also the origin of room temperature UV emission was discussed in detail. It was found that, the KrF laser can break the Zn—O bonds; therefore, the concentration of  $V_o$  (or  $Zn_i$ ) defects increases, leading to the decrease of resistivity and increase of carrier concentration. By adjusting the laser energy densities, the donor defect concentration can be controlled in a wide range. Simultaneously, under the heat of laser, the melting grains connect with each other, resulting in the great decrease of surface roughness. Room temperature UV emission of ZnO film is composed of contribution from free-exciton (FX) recombination and its longitudinal-optical phonon replica (FX-LO), the defect density determines the relative strengths of FX to FX-LO emission intensities, which strongly affect the peak position and intensity of UV emission of ZnO film. This investigation indicates that the laser irradiation is an effective technique to modulate the exciton emission by controlling the defect density, which is important for the application of high performance of UV emitting optoelectronic devices.

**Keywords:** ZnO film, laser irradiation, ultra-violet emission, defect concentration

**PACC:** 6180B, 7855D, 7155F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974009).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn