

# 不同退火温度下氧化锌薄膜可见发光与 n 型导电研究\*

聂朦 赵艳<sup>†</sup> 曾勇 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

(2013 年 2 月 25 日收到; 2013 年 5 月 9 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积法在蓝宝石衬底上制备出可见光发光良好的氧化锌薄膜, 在不同的温度下进行了后退火处理. 随着退火温度的升高, 薄膜的可见光发光发生了显著改变, 载流子浓度、迁移率、电阻率也呈现出一定的变化规律. 结合 X 射线衍射、扫描电子显微镜、光致发光谱及霍尔测量, 探讨了本征氧化锌薄膜可见光发光的发射机理, 并分析了其 n 型导电的原因.

**关键词:** 氧化锌薄膜, 可见光发光, n 型导电

**PACS:** 68.35.bg, 78.55.-m, 81.15.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.62.176801

## 1 引言

近年来, 氧化锌 (ZnO) 在太阳能电池、发光二极管、紫外探测器、激光器、表面声波器件、透明导电电极、自旋电子器件及纳米生物传感器等方面具有广泛的应用<sup>[1,2]</sup>, 掀起了人们对其光学和电学等性能的研究热潮. ZnO 是一种直接宽带隙 (3.37 eV)、高激子束缚能 (60 meV) 的 II-VI 族化合物半导体材料, 其薄膜的制备方法很多, 如化学气相沉积法 (CVD)<sup>[3]</sup>、分子束外延法 (MBE)<sup>[4]</sup>、溶胶-凝胶法 (sol-gel)<sup>[5]</sup>、脉冲激光沉积法 (PLD)<sup>[6]</sup> 等. 许多研究<sup>[7,8]</sup> 显示, 可以在硅、蓝宝石、砷化镓、玻璃和石英衬底上制备出高质量的 ZnO 薄膜. ZnO 存在 6 种本征点缺陷, 包括氧空位 ( $V_O$ )、锌空位 ( $V_{Zn}$ )、氧填隙 ( $O_i$ )、锌填隙 ( $Zn_i$ )、反位氧 ( $O_{Zn}$ ) 以及反位锌 ( $Zn_O$ ), 但缺陷的类型、浓度及它们对光学和电学的影响都与生长方法和条件密切相关<sup>[9]</sup>. 非故意掺杂的 ZnO 薄膜半导体是呈 n 型, 其电阻率是由载流子浓度和电子迁移率决定的, 而缺陷的类型和浓度影响着载流子的浓度, 从而影响着 ZnO 薄膜 n 型导电的原因及其可见发光特性. Kuo

等<sup>[10]</sup> 认为 ZnO 薄膜的光学和电学性质都由  $Zn_i$  决定; Zubiaga 等<sup>[11]</sup> 认为 ZnO 薄膜的可见发光与  $V_{Zn}$  有关, Sardari 等<sup>[12]</sup> 认为 ZnO 的可见光尤其绿光发射与  $V_O$  的价态相关, 只有  $V_O^+$  是发光中心; Look 等<sup>[13]</sup> 的研究表明  $Zn_i-N_O$  复合缺陷是浅施主缺陷, 有足够的结合能, 是 ZnO 半导体 n 型导电的主要原因. 尽管这些研究都提出了自己的观点, 但是对于本征 ZnO 薄膜可见发光的发射机理以及 n 型导电的原因, 还存在很大的争议.

本文采用 PLD 方法, 以蓝宝石 ( $Al_2O_3$ ) 基片材料作为衬底, 在室温下制备出可见发光性能良好的 ZnO 薄膜, 并在氧气气氛中进行后退火处理, 退火温度为 200—800 °C. 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、光致发光 (PL) 谱及 Hall 效应等手段表征退火处理前后样品性能的变化, 从而探讨其可见发光的发射机理以及 n 型导电的原因.

## 2 实验

### 2.1 实验仪器与方法

ZnO 薄膜的生长是采用 PLD 的方法, 靶材为纯度 99.99% 的 ZnO 陶瓷, 以  $Al_2O_3(001)$  为衬底, 靶材

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51005005) 和北京市教委项目 (批准号: KM201210005021) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zhaoyan@bjut.edu.cn

与衬底间的距离为 60 mm. 实验采用的是 Lambda Physik LPX305iF 型 KrF 准分子激光器, 激光波长为 248 nm, 在沉积过程中, 激光能量为 400 mJ/pulse, 重复频率为 3 Hz, 沉积 10000 个脉冲. 薄膜的制备是在不锈钢真空室中进行, 通过分子泵抽至本底真空  $6 \times 10^{-4}$  Pa, 沉积时通入纯度为 99.999% 的氧气维持压强在 40 Pa. 薄膜沉积温度为室温, 之后在一个大气压的氧气气氛中进行退火处理, 退火温度分别为 200, 400, 500, 700, 800 °C, 保温 1 h.

## 2.2 样品制备与表征

样品制备前先将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底进行清洗, 分别浸入丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗 3 次, 每次 5—10 min, 清洁后干燥.

实验采用德国 BRUKER AXS 公司生产的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪和日立 S3400n 型扫描电子显微镜对样品结构和表面形貌进行分析. PL 谱的采集是用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器激发获得, 半导体电学性能采用 HL5500 型霍尔效应测试仪测量, 所有的测量均在室温下进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 结果分析

图 1 为通过 PLD 方法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上原位生长和 200—800 °C 氧气中退火的 ZnO 薄膜的 XRD 谱, 由图可以得出, 薄膜为六方纤锌矿多晶结构. 在  $2\theta = 31.72^\circ$ ,  $34.40^\circ$  和  $36.21^\circ$  处出现了 3 个峰, 分别对应 ZnO 的 (100), (002) 和 (101) 晶面衍射峰, 其中 (002) 峰最为突出, 即  $c$  轴择优取向. 当退火温度为 500 °C 时, (002) 峰的强度最大, 半高宽 (FWHM) 最小, 随着温度升高, (002) 峰的强度降低, 800 °C 时 (002) 和 (101) 峰的强度相当. 由于 PLD 法制备 ZnO 薄膜, 衬底温度对其结构和性能具有很大的影响, 低温下原子没有足够的能量进行迁移, 在室温下生长的 ZnO 薄膜通常是非化学计量比<sup>[14]</sup>. 因此, 退火处理使得锌原子和氧原子可以有足够的能量迁移扩散, 进入晶格位置, 显示出  $c$  轴择优取向, 在 500 °C 获得最好的结晶质量; 当达到 700 °C 以上时, 过高的温度导致晶粒异形长大, 具有不同的取向, 同时原子的热运动过于剧烈, 造成了缺陷的比例增加, 使得薄膜质量有所下降.

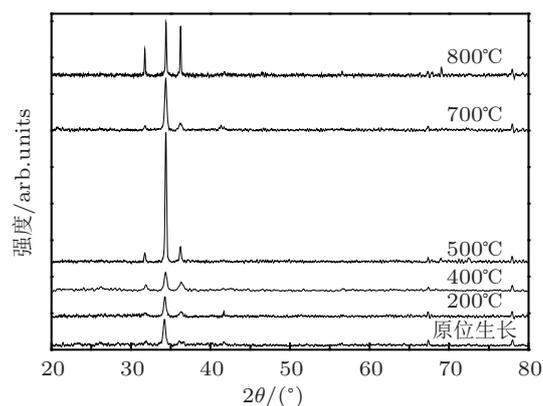


图 1 原位生长和 200, 400, 500, 700, 800 °C 下退火的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

### 3.2 SEM 结果分析

从图 2 中样品的 SEM 图像可以看出, 原位生长的 ZnO 薄膜表面堆积有许多不同形状和尺寸的晶粒, 退火后, 晶粒的尺寸都有所增加, 形状更像六方结构, 晶界变少. 退火温度从 200 °C 到 500 °C 时, 晶粒大小变化不是很明显, 当温度过高 (800 °C) 时, 内部原子扩散的驱动力过大, 晶粒异形生长, 晶粒尺寸分布不均匀, 表现出不同的结晶取向, 与 800 °C 下退火样品的 XRD 谱图相一致.

### 3.3 发光性能分析

图 3 为在室温下原位生长和 200, 400, 500, 700 和 800 °C 下退火的 ZnO 薄膜的 PL 谱图, 通常可见光的发光带位于 1.8—2.5 eV, 并且随着表面形貌和晶粒结构的变化, 发光带的形状和位置也发生变化<sup>[15,16]</sup>. 从图中可以看出, 随着退火温度从 200 °C 升高到 500 °C, ZnO 薄膜的可见光发光强度都有所下降, 到 700 °C 后, 强度急剧升高.

将 ZnO 薄膜 PL 谱的可见发光部分拟合出 4 个子带, 其子带的中心分别位于 1.84, 2.08, 2.22 和 2.38 eV, 如图 4 所示. Ye 等<sup>[16]</sup> 将 2.2 eV 和 2.5 eV 位置的发射峰分别归因于  $\text{V}_\text{O}^{++}$  和  $\text{V}_\text{O}^+$ , 当薄膜表面晶粒岛状分散或异形长大时, 大部分的氧空位是  $\text{V}_\text{O}^+$ ,  $\text{V}_\text{O}^+/\text{V}_\text{O}^{++}$  的比值较大; 当晶粒致密排列时,  $\text{V}_\text{O}^{++}$  是主要的深施主缺陷,  $\text{V}_\text{O}^+/\text{V}_\text{O}^{++}$  的比值较小. 本课题组 Liu 等<sup>[17]</sup> 将单晶 ZnO 的黄绿发光带拟合成中心分别为 1.98, 2.19, 2.36 和 2.53 eV 的 4 个子带, 并证实它们分别与  $\text{O}_\text{i}$ ,  $\text{V}_\text{O}^{++}$ ,  $\text{V}_\text{Zn}$  和  $\text{V}_\text{O}^+$  有关. 从数据拟合结果可以看出, 样品可见发光的 4 个子带的中心都发生了红移, 约 0.15 eV. 这可能是由于本实验中的样品属于多晶薄膜结构, 并且室温下生长的 ZnO

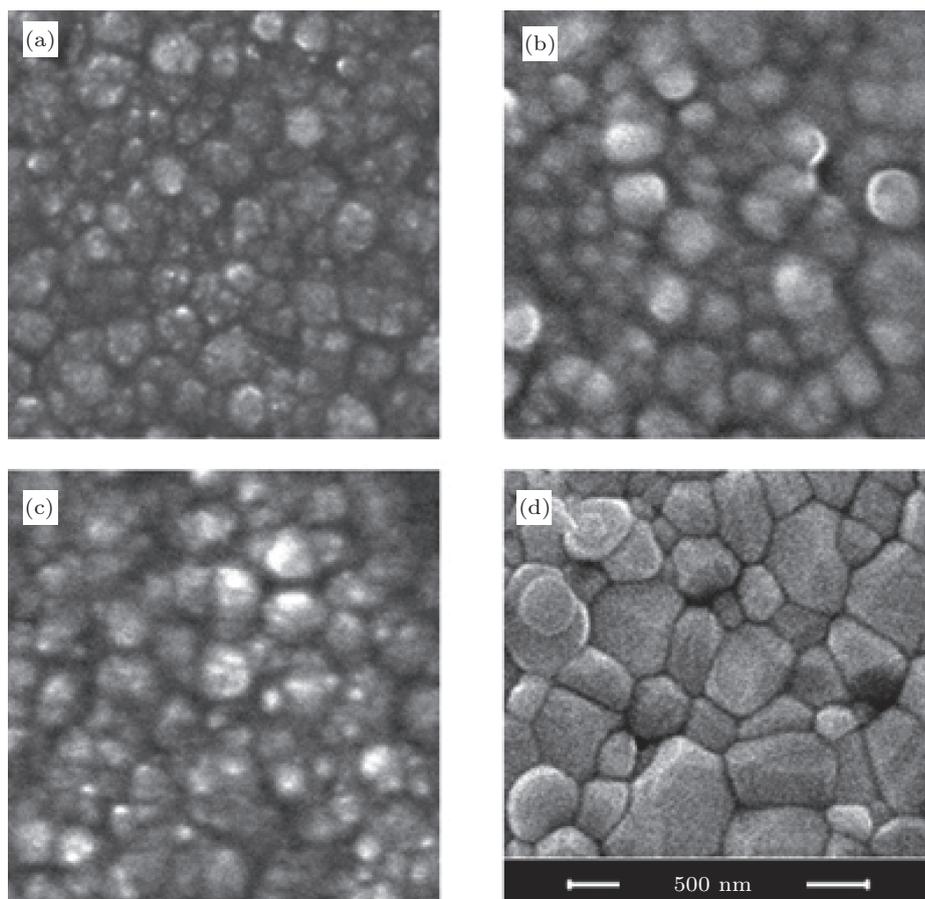


图2 不同退火温度下 ZnO 薄膜的 SEM 图 (a) 原位生长; (b) 200 °C; (c) 500 °C; (d) 800 °C

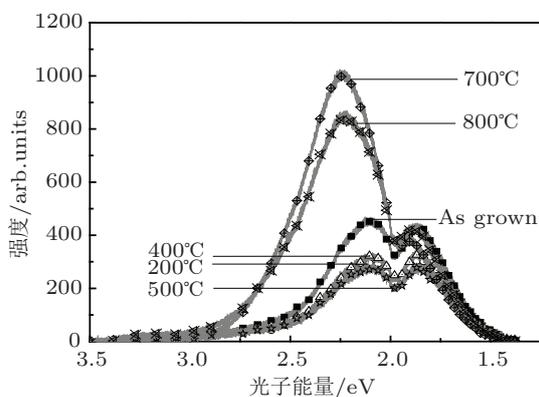


图3 原位生长和不同温度下退火的氧化锌薄膜的 PL 谱图

薄膜结晶质量不好, 导致发射峰的位置发生偏移. 因此, 我们可以认为本实验中的 4 个子带的中心归属分别是  $O_i$  (1.84 eV),  $V_O^{++}$  (2.08 eV),  $V_{Zn}$  (2.22 eV) 和  $V_O^+$  (2.38 eV), 并且图 5 为各缺陷浓度的变化趋势曲线.

从图 5 可以看出, 随着退火温度的升高,  $O_i$ ,  $V_O^{++}$ ,  $V_{Zn}$  和  $V_O^+$  四种缺陷的相对浓度都是呈现先降低的趋势, 500 °C 时最低说明此时薄膜质量最好与 XRD 和 SEM 的结论一致并且此温度下

$V_O^+/V_O^{++}$  的值最小, 与 Ye 等 [16] 的观点相统一. 当退火温度继续升高, 缺陷浓度都升高, 这是因为过高的温度使得 ZnO 发生解离, 缺陷方程为  $ZnO = V_O(O_i) + V_{Zn}(Zn_i)$  [18], 使得  $V_O$  和  $V_{Zn}$  的浓度升高, 其中  $Zn_i$  和  $O_i$  的形成能高, 在 ZnO 中不易形成, 但由于在  $O_2$  气氛中退火, 因此出现  $O_i$ , 并且其浓度也升高.

### 3.4 电学性能分析

在室温下, 采用 HL5500 型霍尔效应测试仪对 ZnO 薄膜样品的电学性能进行测量, 所有样品均为 n 型导电, 其电阻率、载流子浓度及迁移率如表 1 所示.

图 6 是 ZnO 薄膜的电阻率变化图, 其中内插图是样品载流子浓度和迁移率的变化关系曲线.

ZnO 半导体 n 型导电与浅施主缺陷有关, 由于样品是未掺杂的薄膜, 其载流子是生长过程中的本征缺陷所引入的, 众多研究 [19-21] 表明, 浅施主缺陷, 如  $V_O$  和  $Zn_i$ , 影响载流子的浓度, 进而影响 ZnO 半导体的电学性能. Janotti 等 [22,23] 推断 ZnO 的本

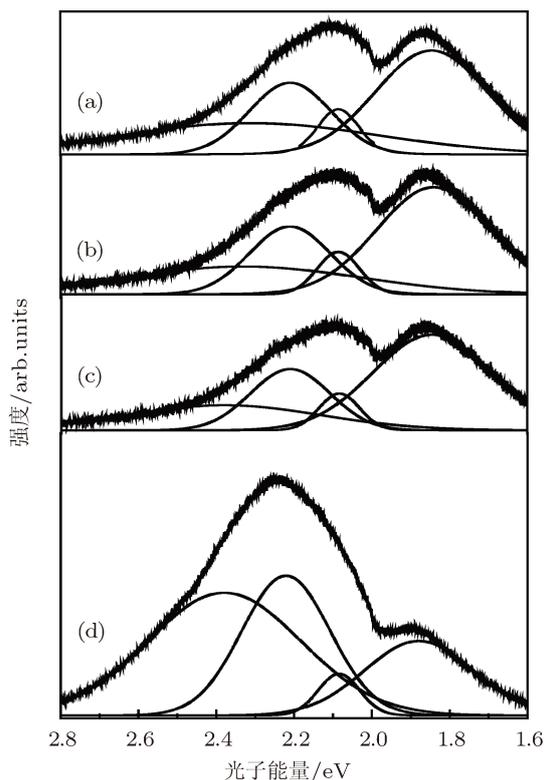


图4 不同退火温度下的 ZnO 薄膜 PL 谱图 (a) 原位生长; (b) 200 °C; (c) 500 °C; (d) 700 °C

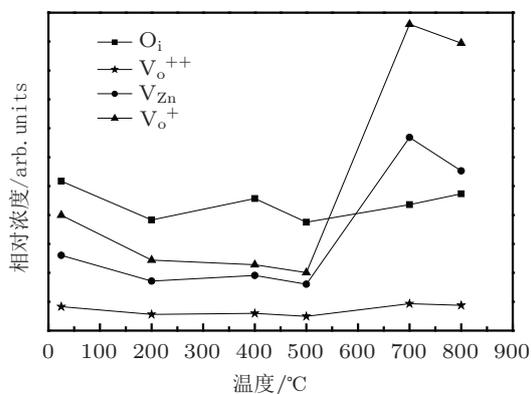


图5  $O_i$ ,  $V_o^{++}$ ,  $V_{Zn}$  和  $V_o^+$  缺陷浓度的变化曲线

征缺陷不可能是非故意 n 型导电的原因, 并进行了详细的分析. 他们认为  $V_o$  是深施主, 在 n 型 ZnO 中有高的形成能; 虽然  $Zn_i$  和  $Zn_o$  是浅施主, 但都具有高的形成能, 且不稳定;  $V_{Zn}$  是深受主, 作为 n 型 ZnO 的主要补偿中心, 可能与绿光发射有关;  $O_i$  和  $O_{Zn}$  是深受主, 都具有高的形成能, 在平衡态下浓度很低. 实验中样品的发光缺陷中心  $O_i$  和  $V_{Zn}$  都属于深受主缺陷,  $V_o^{++}$  是深施主缺陷, 不可能导致 ZnO 薄膜 n 型导电.  $V_o^+$  虽然属于浅施主缺陷, 但实验结果如图 6 中内插图所示, 随着退火温度的升高, 载流子浓度先升高后降低, 在 400 °C 时最高, 500 °C 时急剧降低, 其变化规律与  $V_o^+$  缺陷浓度的

变化不一致, 因此, ZnO 薄膜 n 型导电与  $V_o^+$  缺陷中心无关. 此外, 本征  $V_o$  缺陷存在三种价态<sup>[24]</sup>:  $V_o^0$ ,  $V_o^+$  和  $V_o^{++}$ , 在 n 型导电的情况下,  $V_o^0$  缺陷的形成能很高, 表现为电中性, 属于深能级缺陷, 不是其 n 型导电的原因. 综上所述, 我们认为本征  $V_o$  缺陷不是 ZnO 薄膜 n 型导电的原因.

表1 原位生长及不同退火温度 ZnO 薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率

温度/°C	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度/ $\text{cm}^{-3}$	迁移率/ $(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$
原位生长	77240	$1.51 \times 10^{13}$	1.41
200	10.83	$2.39 \times 10^{17}$	2.42
400	1.055	$5.36 \times 10^{17}$	11.0
500	105.1	$3.59 \times 10^{15}$	16.5
700	20680	$4.96 \times 10^{13}$	6.09
800	54420	$2.38 \times 10^{13}$	4.83

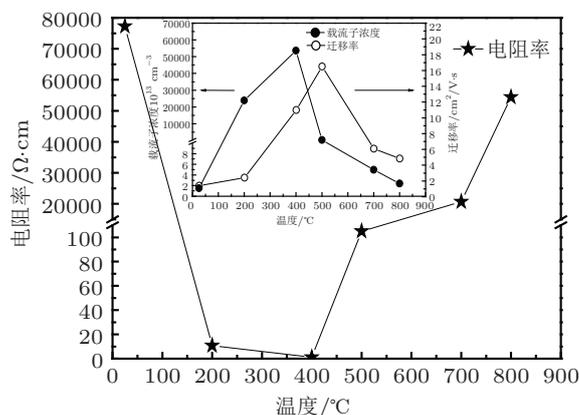


图6 ZnO 薄膜的电阻率随退火温度变化关系, 内插图是载流子浓度和迁移率的变化曲线

随着退火温度的升高, 与载流子浓度变化规律相似, 迁移率也表现出先升高后降低的趋势. 这是由于退火后 ZnO 薄膜结晶质量的改善, 缺陷浓度降低, 由缺陷中心造成的散射减弱; 并且晶粒长大, c 轴取向增强, 使得晶界散射减弱, 在 500 °C 时有最大的迁移率. 当温度过高, ZnO 发生解离, 薄膜质量下降, 缺陷浓度升高, 晶粒异形长大, 使得迁移率下降. n 型半导体的电阻率  $\rho = 1/(nq\mu_n)$ , 其中 n 为载流子浓度,  $\mu_n$  电子迁移率, ZnO 薄膜的电阻率与 n 和  $\mu_n$  成反比例关系, 是这两者相互作用的结果. 因此, 随着退火温度升高, ZnO 薄膜的电阻率先降低后升高, 当退火温度为 400 °C 时, 薄膜的电阻率最低, 具有较好的电学性能.

### 4 结论

本文采用 PLD 法在  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  衬底上, 在极

端条件室温下制备出可见光发光良好的 ZnO 薄膜,并在 200, 400, 500, 700, 800 °C 不同的温度下氧气气氛中进行了退火处理. 通过 XRD 和 SEM 对薄膜结构和表面形貌的分析,表明在 500 °C 退火获得结晶质量最优的薄膜. 根据 PL 谱和霍尔效应的结果得出,随着退火温度的升高,ZnO 薄膜的可见光发光特性和电阻率都呈现出先降低后升高的规

律,载流子浓度和迁移率则都表现出先升高后降低的变化趋势,在退火温度为 400 °C 时,薄膜的电阻率最低. ZnO 薄膜可见光发光可划分为 4 个独立的发光带,红光 (1.84 eV) 归属为  $O_i$  发光、黄橙光 (2.08 eV) 归属为  $V_O^{++}$  发光、绿光 (2.22 eV) 归属为  $V_{Zn}$  以及蓝绿光 (2.38 eV) 归属为  $V_O^+$ . 本征  $V_O$  缺陷不是本征 ZnO 薄膜 n 型导电的原因.

- [1] Choi Y S, Kang J W, Hwang D K, Park S J 2010 *IEEE T. Electron.* **57** 2641
- [2] Qin J M, Tian L F, Zhao D X, Jiang D Y, Cao J M, Ding M, Guo Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 113 (in Chinese) [秦杰明, 田立飞, 赵东旭, 蒋大勇, 曹建明, 丁梦, 郭振 2011 物理学报 **60** 113]
- [3] Kashiwaba Y, Sugawara K, Haga K 2002 *Thin Solid Films* **411** 8790
- [4] Ko H J, Chen Y F, Zhu Z 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 19051907
- [5] Natsume Y, Sakata H 2000 *Thin Solid Films* **372** 3036
- [6] Tsoutsouva M G, Panagopoulos C N, Papadimitriou D, Fasaki I, Kompitsas M 2011 *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-state Mater.* **176** 480483
- [7] Bentes L, Ayouchi R, Santos C, Schwarz R, Sanguino P, Conde O, Peres M, Monteiro T, Teodoro O 2007 *Superlattice. Microst.* **42** 152157
- [8] Ttipathi S, Choudhary R J, Tripathi A, Baranwal V, Pandey A C, Gerlach J W, Dar C, Kanjilal D 2008 *Nucl. Instrum. Meth. B* **266** 15331536
- [9] McCluskey M D, Jokela S J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 0711017
- [10] Kuo F L, Lin M T, Mensah B A, Scharf T W, Shepherd N D 2010 *Phys. Status Solidi A-Appl. Mater. Sci.* **207** 24872491
- [11] Zubiaga A, Garcia J A, Plazaola F, Tuomisto F, Saarinen K, Zuniga Perez J, Munoz-Sanjose V 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 0535165
- [12] Sardari S E, Iliadis A A, Stamataki M, Tsamakis D, Konofaos N 2010 *Solid-state Electron.* **54** 11501154
- [13] Look D C, Farlow G C, Reunchan P, Limpijumngong S, Zhang S B, Nordlund K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 22550222
- [14] Zhu B L, Zhao X Z, Su F H, Li G H, Wu X G, Wu J, Wu R 2010 *Vacuum* **84** 12801286
- [15] Fernandez-Hevia D, de Frutos J, Caballero A C, Fernandez J F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 26922694
- [16] Ye J D, Gu S L, Qin F, Zhu S M, Liu S M, Zhou X, Liu W, Hu L Q, Zhang R, Shi Y, Zheng Y D 2005 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **81** 759762
- [17] Liu J, Zhao Y, Jiang Y J, Liu Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 0878018
- [18] Wang J, Du G T, Zhang Y T, Zhao B J, Yang X T, Liu D L 2004 *J. Cryst. Growth* **263** 269272
- [19] Heo Y W, Norton D P, Pearton S J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 0735027
- [20] Clatot J, Campet G, Zeinert A, Labrugere C, Rougier A 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 51815184
- [21] Can M M, Shah S I, Doty M F, Haughn C R, Firat T 2012 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **45** 19510419
- [22] Janotti A, Van de Walle C G 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 12650112
- [23] Janotti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 16520216
- [24] Janotti A, Van de Walle C G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 12210212

# Investigation on visible emission and n-type conductivity of ZnO thin films annealed at different temperatures\*

Nie Meng Zhao Yan<sup>†</sup> Zeng Yong Jiang Yi-Jian

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

(Received 25 February 2013; revised manuscript received 9 May 2013)

## Abstract

ZnO thin films with good visible emissions were deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by pulsed laser deposition and subsequently annealed at different temperatures in oxygen ambient. The visible emission property of the films varied significantly with different annealing temperatures. The resistivity, carrier concentration and mobility of the films showed certain rules. From the results of X-ray diffraction, scanning electron microscope, photoluminescence and Hall measurements, the mechanism of visible emission and the reason of showing n-type conductivity in native ZnO thin films were analyzed in this paper.

**Keywords:** ZnO thin films, visible emission, n-type conductivity

**PACS:** 68.35.bg, 78.55.-m, 81.15.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.62.176801

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51005005), and the Beijing Municipal Commission of Education, China (Grant No. KM201210005021).

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