

# 退火氧压对 $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ 薄膜的结晶质量及其激光感生电压效应的影响

龚 玉 张 辉 张鹏翔

(昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051)

**摘要** 采用脉冲激光沉积法(PLD)在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上成功制备了  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  薄膜,研究了退火氧压对  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  薄膜的晶体结构及其激光感生电压(LIV)效应的影响。X 射线衍射仪分析结果表明,  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  具有六角纤锌矿结构,并且是沿[001]取向近外延生长。同时随着退火氧压的增大,薄膜的晶粒尺寸先增大后减小,退火氧压为 2000 Pa 时薄膜晶粒尺寸最大,结晶质量最好。另外在  $10^\circ$  倾斜的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶衬底上制备的  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  薄膜在 3000 Pa 的退火氧压下可以观察到最大的 LIV 信号,达到 79.5 mV。

**关键词** 薄膜;  $\text{ZnO}:\text{Fe}$  薄膜; 激光感生电压; 脉冲激光沉积; 退火氧压

中图分类号 0484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0407002

## Influence of Annealing Oxygen Pressure on Crystallization Quality of $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ Thin Film and Laser-Induced Voltages Effect

Gong Yu Zhang Hui Zhang Pengxiang

(Institute of Advanced Materials for Photo-Electrics, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650051, China)

**Abstract**  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates are successfully prepared by using pulsed laser deposition (PLD) technique. And the influence of annealing oxygen pressure on the crystal structure and laser-induced voltage (LIV) effect of  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  thin films is studied. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  thin films are hexagonal wurtzite structure and [001] orientation. Meanwhile, with annealing oxygen pressure increasing, the grain size  $D$  of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  thin films first increases and then decreases. At annealing oxygen pressure of 2000 Pa, the grain size  $D$  of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  thin films achieves maximum, and crystallization quality is the best. In addition, at annealing oxygen pressure of 3000 Pa, the largest LIV signal of 79.5 mV is measured in  $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  films grown on  $10^\circ$  vicinal-cut  $\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystal substrates.

**Key words** thin films;  $\text{ZnO}:\text{Fe}$  thin film; laser-induced voltage; pulse laser deposition; annealing oxygen pressure

**OCIS codes** 140.3538; 310.6870; 160.6990

### 1 引 言

氧化锌( $\text{ZnO}$ )是 II-IV 族 n 型化合物半导体,室温下的直接光学带隙为 3.3 eV,激子束缚能高达 60 meV( $\text{GaN}$ :25 meV,  $\text{ZnSe}$ :22 meV),能有效工作于室温及更高温度,且光增益系数( $300\text{ cm}^{-1}$ )高于  $\text{GaN}$ ( $100\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>。在太阳能光伏电池、发光器件、

液晶显示器以及透明电磁屏蔽和触敏覆盖层等领域,因其优良的导电性和透光性而被广泛应用。与现在常用的透明导电薄膜(ITO)等薄膜相比,  $\text{ZnO}$  薄膜因具有价格便宜,在活性氢和氢等离子体环境下稳定性高等优点而备受青睐<sup>[2]</sup>。

氧化物半导体中较容易掺入磁性离子,是最有

收稿日期: 2010-11-30; 收到修改稿日期: 2011-01-05

作者简介: 龚 玉(1984—),女,硕士研究生,主要从事光电子信息材料与器件等方面的研究。

E-mail: lemon-gy@163.com

导师简介: 张鹏翔(1942—),男,教授,博士生导师,主要从事拉曼光谱、光电子信息材料与器件等方面的研究。

E-mail: pxzhang@hotmail.com

希望获得室温铁磁性半导体的材料之一,目前在 ZnO 中掺入 Fe 元素研究大多集中在这个领域。而退火氧压对掺 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZnO 激光感生电压(LIV)效应的影响从未见报道。迄今,这类氧化物均可采用溶胶-凝胶、分子束外延、脉冲激光沉积(PLD)、磁控溅射等方法制备<sup>[3~8]</sup>。其中 PLD 法具有操作简单、激光能量集中、沉积条件易控、沉积速率快等优点,被广大研究者采用<sup>[9]</sup>。

本文采用 PLD 法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶衬底上成功制备了 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜,研究了不同退火氧压对薄膜微结构的影响。另外,对此类薄膜及其 LIV 效应有关 Seebeck 系数各向异性的进一步研究有着重要的基础和应用意义。

## 2 实 验

用固相法在 1200 °C,保温 24 h 的条件下制备了 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 多晶靶材,再用 PLD 在(0001)面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶衬底上沉积薄膜,摸索出了 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜阻抗最小的工艺条件:衬底温度为 600 °C,生长氧压为 5×10<sup>-3</sup> Pa,原位退火 0.5 h。在此工艺条件下改变退火氧压并用 X 射线衍射(XRD)仪测试来对 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜的结晶质量进行表征。

Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜沉积所用激光器为 Lambda-physik 公司生产的 LPX 305i 型 KrF 准分子激光器(工作波长为 248 nm,脉冲宽度为 28 ns)和中国科学院沈阳科学仪器研制中心生产的 PLD-III 型脉冲激光镀膜设备。脉冲激光经凸透镜聚集后,与靶材表面成 45°角,靶材与衬底间距为 5 cm,衬底温度由红外测温仪测定。单晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底依次放入丙酮、乙醇、去离子水内进行超声清洗 8 min,以提高沉积薄膜时薄膜生长的粘附力,然后置于镀膜腔内加热硅板上制备薄膜。实验设定的激光能量为 300 mJ,以 10 Hz 的重复频率沉积 8 min。采用 BDX3200 型自动 XRD 仪(λ<sub>CuK</sub> = 0.15406 nm)测试薄膜的晶体结构及其结构特性。

## 3 结果与分析

### 3.1 退火氧压对 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜结晶质量的影响

为了比较不同退火氧压对 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜的结晶质量的影响,在上述条件下以在(0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶衬底上制备的 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜作为实验研究对象,衬底温度为 600 °C,沉积氧压为 5×10<sup>-3</sup> Pa,

沉积时间为 8 min,激光频率为 10 Hz,激光能量为 300 mJ,所有 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜的制备都了 30 min 的原位退火处理。

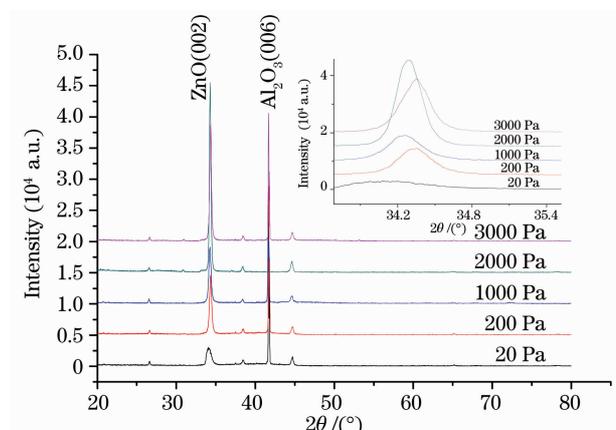


图 1 不同退火氧压下 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O films deposited at different annealing oxygen pressures

由图 1 可以看出 ZnO(002)衍射峰角度发生明显偏移,这说明退火氧压对薄膜生长产生了较大影响。薄膜的平均晶粒大小可通过 Scherrer 公式估算为<sup>[10]</sup>

$$D_c = \frac{0.9\lambda}{\omega \cos \theta}, \quad (1)$$

式中  $D_c$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为入射 X 射线波长(约 0.15406 nm),  $\omega$  为半峰全宽,  $\theta$  为相应的布拉格衍射角。通过(1)式得到的薄膜晶粒尺寸如表 1 所示。

表 1 不同退火氧压下的 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜的性能参数  
Table 1 Performance parameters of Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O films deposited at different annealing oxygen pressures

Annealing oxygen pressure /Pa	(002) 2θ / (°)	FWHM / (°)	Grain size / nm	Interplanar spacing / nm
20	34.08	0.69	0.21	2.225849
200	34.36	0.31	0.47	2.207765
1000	34.26	0.29	0.50	2.214512
2000	34.29	0.24	0.60	2.211509
3000	34.36	0.26	0.56	2.207765

表 1 显示退火氧压为 2000 Pa 时,薄膜(002)面衍射峰的半峰全宽最小为 0.24°,说明此时薄膜的结晶质量最好,影响最小。出现这种现象的原因可能是由于此退火氧压下一部分 Fe 原子以间隙原子的形式填充于 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜的晶格中,或者是由于较高的氧压下,有更多的氧来补充 Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O 薄膜中的氧空位。

### 3.2 退火氧压对 $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ 薄膜 LIV 效应的影响

生长在倾斜衬底上的高温超导 (HTSC) 薄膜和巨磁阻 (CMR) 薄膜的表面受到激光辐照后, 由于塞贝克系数的各向异性会导致在倾斜方向的两端产生 LIV 效应<sup>[11~16]</sup>。

2003 年, P. X. Zhang 等<sup>[17]</sup> 用微电源网络模型、平面热源模型和原子层热电堆模型推导出激光感生热电电压 (LITV) 信号的时变公式

$$U_x(t) = \frac{\alpha_0 El \sin(2\alpha)}{4d\rho c_0 \sqrt{\pi Dt}} (S_{ab} - S_c) \times \left[ \exp\left(\frac{-\delta^2}{4Dt}\right) - \exp\left(\frac{-d^2}{4Dt}\right) \right], \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为衬底的倾斜角, 当角度增大时, LIV 信号跟着增大, 但衬底的倾斜角过大时, 薄膜难以在衬底上生长, 所以通常倾斜角度不超过  $20^\circ$ ;  $l$  为被激光照射的薄膜长度, 且必须与  $c$  轴的方向矢量和薄膜表

面的法线矢量在同一个平面内;  $\alpha_0$  为薄膜材料对相应激光的光吸收系数, 与薄膜材料的成分、入射激光的能量和薄膜表面状况等因素有关;  $c_0$  为比热容;  $E$  为单脉冲激光的能量;  $\delta$  为激光对该薄膜的穿透深度;  $d$  为薄膜的厚度,  $\rho$  为薄膜的密度;  $D$  为薄膜的热扩散系数;  $S_{ab}, S_c$  为 Seebeck 系数张量分量。大量研究结果显示, (2) 式均与实际情况相符<sup>[18~20]</sup>。因此, 可以根据 (2) 式对  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜 LIV 信号的影响因素进行讨论。

为了比较不同退火氧压对  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的 LIV 影响, 实验采用了在倾斜角度为  $10^\circ$  的  $Al_2O_3$  单晶衬底上制备了  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜, 衬底温度为  $600^\circ C$ , 沉积氧压为  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 沉积时间为 8 min, 激光频率为 10 Hz, 激光能量为 300 mJ, 所有  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的制备都进行了 30 min 原位退火的处理。

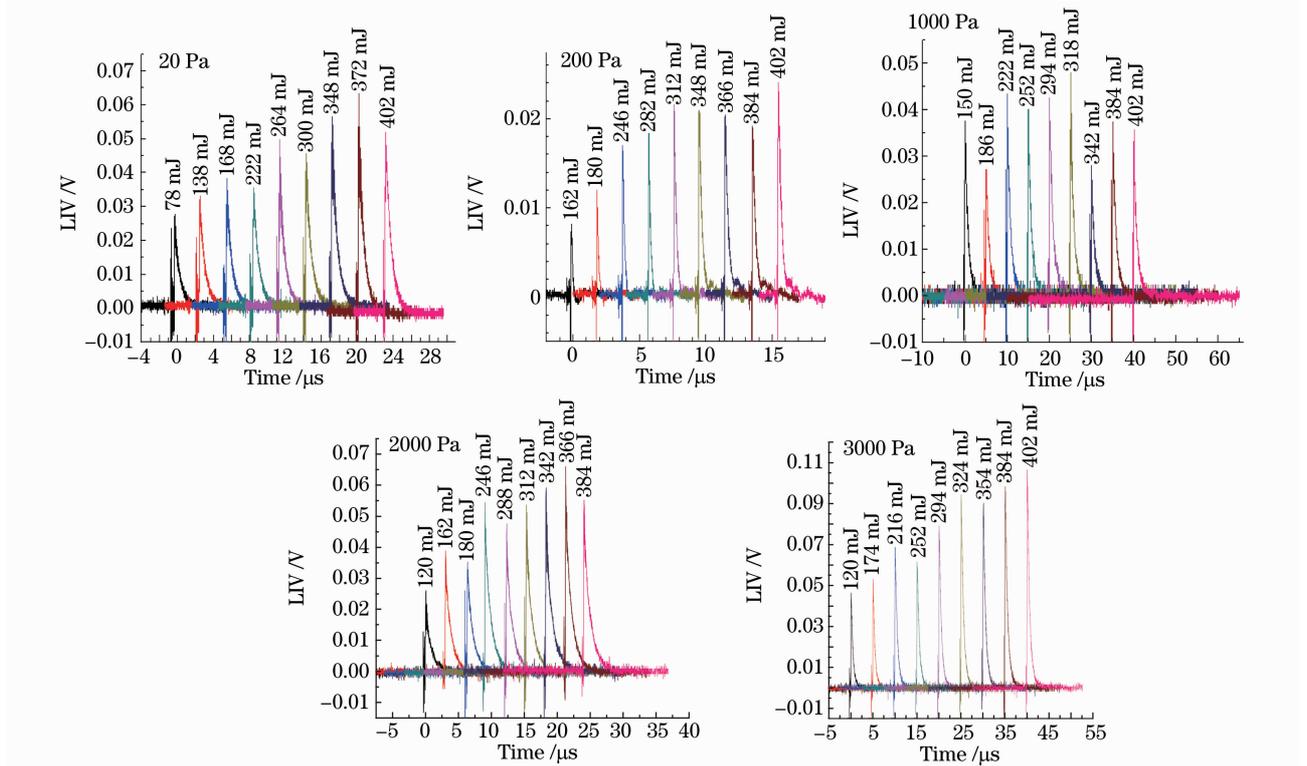


图 2 不同激光能量辐照下  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的激光感生电压信号

Fig. 2 LIV signals of  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  films deposited under different laser energy irradiation conditions

图 2 探讨了单脉冲激光的能量对  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜 LIV 信号的影响。从图中可以看出, 在倾斜  $10^\circ Al_2O_3$  单晶衬底上生长的  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜在不同紫外脉冲激光能量辐照下均可以观察到 LIV 信号, 在不同的退火氧压下, 随着单脉冲激光能量的增加, LIV 信号几乎是线性增大的, 即  $U \propto E$ <sup>[21]</sup>。但

不同退火氧压下制备的  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜对单脉冲激光能量的承受能力有限, 超出这个限度时就会击坏薄膜, 此时 LIV 信号也就会有下降的趋势。

图 3 是不同退火氧压下  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜在 300 mJ 紫外脉冲激光辐照下的 LIV 信号。图中高氧含量的  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜中可以观察到较大的 LIV

信号,这是热电势的各向异性 and 激光的穿透深度共同作用的结果。LIV 信号的响应时间主要受薄膜热扩散系数的影响,高压退火增大了薄膜的载流子浓度,导致薄膜的热扩散系数增大,从而在薄膜中观察到随退火氧压增大 LIV 信号响应变快的现象。

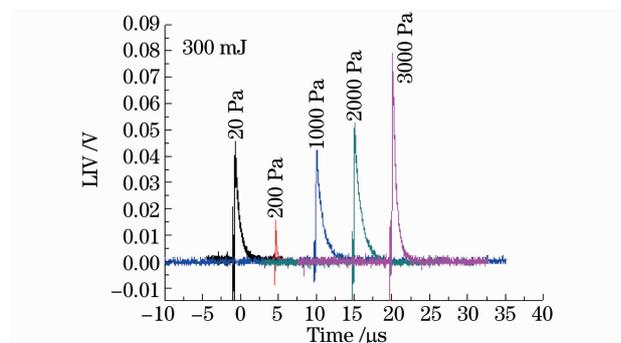


图 3 不同退火氧压下  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的激光感生电压信号

Fig. 3 LIV signals of  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  films deposited at different annealing oxygen pressures

$Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的退火氧压对 LIV 信号的影响是很敏感的,图 4 是 300 mJ 紫外脉冲激光辐照下  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜 LIV 信号峰值与退火氧压的关系,从图中可以看出 LIV 信号峰值随氧压的增大先减小后增大,在 200 Pa 退火氧压下薄膜的 LIV 信号的响应时间出现反常变化,这可能是由于薄膜中充入了过量氧导致缺陷增加,载流子受缺陷的碰撞使平均自由程下降导致载流子热导率减小所致。图中最大 LIV 信号(79.5 mV)的  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的退火氧压为 3000 Pa,表明 300 mJ 激光能量下 LIV 信号的最大值出现在高氧含量的薄膜中。这是因为退火氧压的增大导致激光在薄膜中的穿透深度减小,从而增强了 LIV 信号。

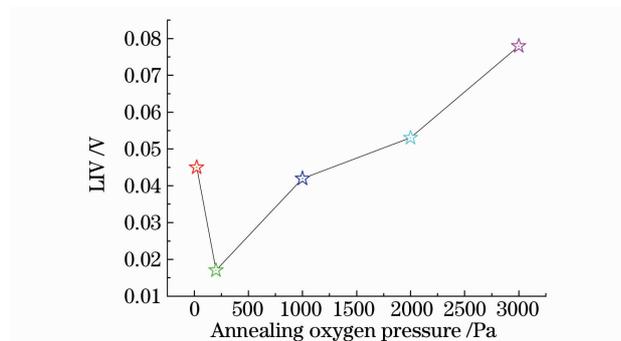


图 4  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜 LIV 信号峰值与退火氧压的关系

Fig. 4 Peak values of LIV signals of  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  films deposited at different annealing oxygen pressures

## 4 结 论

采用 PLD 在(0001)  $Al_2O_3$  衬底上成功地制备了沿[001]方向生长的  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  外延薄膜,并研究了退火氧压对薄膜晶格常数的影响。另外,在  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜上发现了 LIV 效应,这主要是由于薄膜内部的 Seebeck 系数张量分量差  $S_{ab} - S_c$  的各向异性引起的。从 LIV 效应应用于激光探测的角度考虑,在 3000 Pa 退火氧压下的  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜的峰值大、响应时间短,是用作高灵敏、快响应激光探测器件的较佳选择,在  $10^\circ$  倾斜的  $Al_2O_3$  单晶衬底上制备可得到最大 LIV 信号 79.5 mV。当然也可考虑高退火氧压下  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  薄膜对高灵敏激光探测器件的应用,这还有待于进一步的研究。

## 参 考 文 献

- 1 S. Choojun, D. Visputer, W. Noch *et al.*. Oxygen pressurized epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(25): 3947~3949
- 2 I. Siener, N. Wander, I. Urban *et al.*. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **330**(2): 108~113
- 3 J. H. Lee, B. O. Park. Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **426**(1-2): 94~99
- 4 J. Wienke, A. S. Booi. ZnO:In deposition by spray pyrolysis-Influence of the growth conditions on the electrical and optical properties[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(14): 4508~4512
- 5 K. Ogata, K. Koike, T. Tanite *et al.*. ZnO and ZnMgO growth on a-plane sapphire by molecular beam epitaxy[J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **251**(1-4): 623~627
- 6 Liu Yaodong, Lian Jianshe. Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(7): 3727~3730
- 7 O. Pagni, N. Somhlahllo, C. Weichsel *et al.*. Electrical properties of ZnO thin films grown by MOCVD[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **376-377**(1): 749~751
- 8 H. Czernastek. Effect of deposition geometry on structural, electrical and optical properties of ZnO: Al films by magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2008, **82**(10): 994~997
- 9 Wang Lihui, Gan Guoyou, Sun Jialin *et al.*. Research on the influencing mechanism of Fe on the electrical characteristics of ZnO grain boundary[J]. *Materials Review*, 2009, **23**(4): 28~30  
王立惠, 甘国友, 孙加林 等. Fe 元素对 ZnO 陶瓷晶界电性能的影响机理研究[J]. *材料导报*, 2009, **23**(4): 28~30
- 10 W. T. Lim, C. H. Lee. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **353**(1-2): 12
- 11 H. Lengfeller, G. Kremb, A. Schnellbogl *et al.*. Giant voltages upon surface heating in normal  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  films suggesting an atomic layer thermopile[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(4): 501~504
- 12 H. U. Habermeier, X. H. Li, P. X. Zhang *et al.*. Anisotropy of thermoelectric properties in  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  thin films studied by laser-induced transient voltages[J]. *Solid State Commun.*, 1999, **110**(9): 473~478

- 13 Yang Youli. Study on Preparation Technology and Properties of  $La_{0.7}(Ca_{0.53}Sr_{0.47})_{0.3}MnO_3$  Prepared by Chemical Coprecipitation Method [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2005. 51  
杨有利. 化学共沉淀法制备  $La_{0.7}(Ca_{0.53}Sr_{0.47})_{0.3}MnO_3$  的工艺与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005. 51
- 14 P. X. Zhang, G. Y. Zhang, H. J. Wu *et al.*. Time constant of laser-induced thermoelectric voltage device made by  $LaCaMnO_3$ ,  $YBa_2Cu_3O_7$ , SIGMA and  $LaSrCoO_3$  thin films [J]. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2004, **29**(4): 1423~1426
- 15 L. R. Testardi. Anomalous, laser-induced voltages in  $YBa_2Cu_3O_x$  and "off-diagonal" thermoelectricity [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(18): 2347~2349
- 16 Wang Chong, Zhang Pengxiang, Zhang Guoyong. Optimum thickness for laser induced thermoelectric voltage effect in high  $T_c$  superconductor and CMR thin film [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **53**(6): 1727~1730  
王 尧, 张鹏翔, 张国勇. 高温超导体和巨磁阻薄膜激光感生热电电压的最佳厚度研究 [J]. *物理学报*, 2002, **53**(6): 1727~1730
- 17 P. X. Zhang, G. Y. Zhang, H. J. Wu *et al.*. Time constant of laser-induced thermoelectric voltage device made by  $LaCaMnO_3$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  SIGMA and  $LaSrCoO_3$  thin films [J]. *Trans. Mater. Res. Soc.*, 2004, **29**(4): 1423~1246
- 18 Zou Ping, Li Zhidong, Zhang Hui *et al.*.  $Bi_2Sr_2Co_2O_8$  thermoelectric thin films prepared by pulsed laser deposition and study on laser induced thermoelectric voltage effect [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2154~2157  
邹 平, 李智东, 张 辉等. 脉冲激光沉积法制备  $Bi_2Sr_2Co_2O_8$  热电薄膜及其激光感生的热电电压效应 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2154~2157
- 19 Xiong Fei, Zhang Hui, Zhang Pengxiang *et al.*. Preparation of single-phase  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  thin films by pulse laser deposition and the laser-induced thermoelectric voltage effect [J]. *J. Functional Materials and Devices*, 2009, **15**(2): 113~119  
熊 飞, 张 辉, 张鹏翔等. 脉冲激光沉积生长单相的  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  薄膜及其激光感生热电电压效应 [J]. *功能材料与器件学报*, 2009, **15**(2): 113~119
- 20 Hu Juntao, Li Hongshan, Zhu Jie *et al.*. Method of measuring anisotropy Seebeck coefficient of thin film based on laser induced thermoelectric voltage effect [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1214~1217  
胡俊涛, 李洪山, 朱 杰等. 利用激光感生热电电压效应测量薄膜的各向异性泽贝克系数 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1214~1217
- 21 Shang Jie, Zhang Hui, Cao Minggang *et al.*. Preparation of PZT thin films and research of laser-induced thermoelectric voltage [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3127~3132  
尚 杰, 张 辉, 曹明刚等. PZT 薄膜制备及激光感生热电电压研究 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(12): 3127~3132