

不同气氛下 ZnO 薄膜的准分子激光辐照效应

曾 勇 赵 艳 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 研究了不同气氛下(空气、氧气和氮气)248 nm 准分子激光辐照对 ZnO 薄膜光致发光谱和电学性质的影响;采用高斯线形对不同气氛下激光辐照 ZnO 薄膜的光致发光谱进行了拟合,并对位于 3.31、3.28、3.247、3.1 eV 附近的发光峰进行了归属指认和机理分析。激光辐照 ZnO 薄膜导致紫外光致发光峰强度明显下降并伴有少量红移,并且使得位于 3.274 eV 的一级声子伴线(D⁰X-1LO)发射峰和位于 3.203 eV 的二级声子伴线(D⁰X-2LO)发射峰合并形成一个峰。富氧条件下激光辐照 ZnO 薄膜会造成受主浓度增加,施主浓度减少;而缺氧条件下激光辐照 ZnO 薄膜会造成受主浓度减少,施主浓度增加。激光辐照后 ZnO 薄膜的载流子浓度上升了 2 个数量级,载流子迁移率上升了 1 个数量级,电阻率下降了 3 个数量级。

关键词 薄膜;准分子激光辐照;ZnO;光致发光谱;电学性质;气氛

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0207001

Effect of Excimer Laser Irradiation for ZnO Thin Films under Different Atmospheres

Zeng Yong Zhao Yan Jiang Yijian

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

Abstract The effect of 248 nm excimer laser irradiation on the photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films under different atmospheres (air, oxygen and nitrogen) is investigated. Based on Gaussian curve, the photoluminescence spectra of ZnO thin films irradiated by laser under different atmospheres are fitted, and the photoluminescence peaks around 3.31, 3.28, 3.247, 3.1 eV are assigned and analyzed in mechanism. After laser irradiation, ultraviolet (UV) emission is obviously lower and shows a little red-shift, while D⁰X-1LO and D⁰X-2LO transitions merges into one peak. After laser irradiation under oxygen rich atmosphere, the acceptor density of ZnO thin films increases, and the donor density decreases. After laser irradiation under oxygen deficiency atmosphere, the acceptor density of ZnO thin films decreases, and the donor density increases. After laser irradiation, the resistivity of ZnO thin films is decreased by three orders of magnitude, carrier concentration is increased by two orders of magnitude, and carrier mobility is increased by one orders of magnitude.

Key words thin films; excimer laser irradiation; ZnO; photoluminescence; electrical property; atmosphere

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 180.2520

1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种重要的 II-VI 族直接带隙半导体材料^[1]。室温下禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV,是 GaN(约 25 meV)的 2 倍,

激子复合可以在室温下稳定存在。室温下 ZnO 单晶的电子迁移率为 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,略小于 GaN 的电子迁移率,但其饱和速率却比 GaN 高。宽禁带、高激子结合能和出色的电学性能使得 ZnO

收稿日期: 2013-07-10; **收到修改稿日期**: 2013-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51005005)、北京市教育委员会科技计划重点项目(KZ201210005004)

作者简介: 曾 勇(1987—),男,博士研究生,主要从事激光辐照改变功能材料物理性质方面的研究。

E-mail: watnd@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—),男,教授,主要从事激光辐照改变功能材料物理性质方面的研究。

E-mail: yjiang@bjut.edu.cn(通信联系人)

被广泛应用于紫外探测、短波长发光二极管(LED)、激光二极管(LD)和太阳能电池等领域^[2-6]。ZnO的光致发光谱由两部分组成:紫外(UV)发光带和由缺陷引起的可见光发光带。位于3.26 eV附近的紫外发光带来自激子的复合,可见光发光带通常与缺陷或杂质引起的深能级有关。ZnO薄膜的生长技术有多种,包括:脉冲激光溅射沉积(PLD)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延、磁控溅射和溶胶-凝胶法等^[7-11]。生长方法的不同和掺杂元素的不同都会影响ZnO的性能^[1,12]。近年来,国际上在继续探索制备ZnO材料新方法、提高ZnO材料性能的同时,越来越注重一些基础科学问题的研究,如发光机理、缺陷和载流子浓度调控等。

近年来的研究表明,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探测和调控,如太赫兹光谱、外电场、电子束辐射等^[13-14]。激光辐照作为一种非接触、无污染、可控性强(激光能量密度、气氛、温度、区域等)的外界扰动,可以有效地改善某些功能材料的物理性质,如介电、导电、压电、光致发光、浸润性等^[15-19]。2008年,本课题组报道了采用准分子激光在空气中辐照ZnO薄膜的初步结果^[18],研究发现:激光辐照打断了薄膜内的Zn-O键,氧空位(锌填隙)增多,导致载流子浓度升高、表面电阻率下降。为了更深入地认识ZnO薄膜的激光辐照效应和机理,在多种气氛下对ZnO薄膜进行了激光辐照,并研究了辐照后薄膜的低温光致发光谱。

本文得到了在空气、氧气和氮气气氛下KrF准分子激光辐照ZnO薄膜的实验结果。研究了激光辐照和退火引起ZnO薄膜光致发光和电学性质的变化,以及分析了造成这些变化的微观机理。

2 实验

实验所用ZnO薄膜是美国Cermet公司采用MOCVD技术在蓝宝石衬底上生长的标准产品,主要性能指标为:蓝宝石衬底,(002)方向生长,膜厚为500 nm。图1为该ZnO薄膜的X射线衍射(XRD)谱,可以看出该ZnO薄膜具有纤锌矿结构,(002)取向,具有良好的结晶质量。

采用Lambda Physik LP305iF型KrF准分子激光器辐照ZnO薄膜。激光波长为248 nm,激光能量密度为400 mJ/cm²,脉冲重复频率为1 Hz,激光脉冲数为100。激光辐照在自主研发的、可调节温度和压力的准分子激光辐照装置^[20]中进行,分别在空气、氧气和氮气气氛下实验,气体压强为1个大气压。

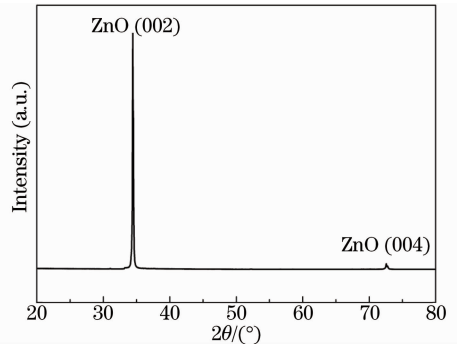


图1 采用MOCVD技术在蓝宝石衬底上生长的ZnO薄膜的XRD谱

Fig. 1 XRD spectrum of ZnO film grown on sapphire substrates by MOCVD technology

光致发光谱用Princeton Instruments公司Acton SP2750型光谱仪进行测量,激光光源为He: Cd激光器,激发波长为325 nm,收集方式为背向散射;薄膜样品的载流子浓度、迁移率和电阻率在美国Nano Metrics公司HL5500型霍尔测试仪上测量。

3 结果与分析

3.1 氧气气氛下退火

氧气气氛下退火能改善ZnO薄膜内部的氧空位状态,这与激光辐照打断Zn-O键产生氧空位是两个相反的过程。为了深入研究ZnO内部的缺陷发光,在400 °C、氧气气氛下对ZnO薄膜标准样品退火1 h。图2(a)、(b)所示分别为ZnO薄膜标准样品在退火前和退火后的光致发光谱随温度的变化,测量温度从80 K升至300 K。从图2(a)、(b)可以看出,随着温度从300 K下降到80 K,光致发光谱强度逐渐升高,发光峰数目逐渐增多,所有低温近带边发光的谱线都向高能侧移动。这是由于在室温下,自由激子的发光峰占主导;随着温度的降低,施主束缚激子的发光峰逐渐增强并主导光致发光谱。从图2(a)可以看出,退火前的ZnO薄膜显示两个紫外峰,一个位于3.328 eV,通常叫做Y₀峰,是由束缚在结构缺陷上的激子辐射复合产生的;另一个位于3.315 eV的峰是由导带中的自由电子跃迁到位于浅受主中的空穴(e, A⁰)而产生的;另外还有两个峰位于3.274 eV和3.203 eV,分别代表中性施主束缚激子的一级声子伴线(D⁰X-1LO)和二级声子伴线(D⁰X-2LO)。退火后ZnO薄膜位于紫外区域的两个峰的半峰全宽变小,这是由于退火过程中ZnO薄膜内的应力释放从而改善了薄膜结晶质量所引起的。退火后ZnO薄膜的光致发光谱多了一个位于

3.312 eV 的峰。从激光辐照 ZnO 薄膜的光致发光谱分析中可知,3.312 eV 发光峰起源于导带中的电子跃迁到位于堆垛层错中的受主缺陷引起的 (e, A^0),而氧气退火能减少氧空位数量,进一步可能增

加氧填隙的数量。所以通过退火实验,推测位于 3.312 eV 的发光峰应该是由导带中的自由电子跃迁到与氧填隙受主束缚激子相关的结构缺陷引起的。

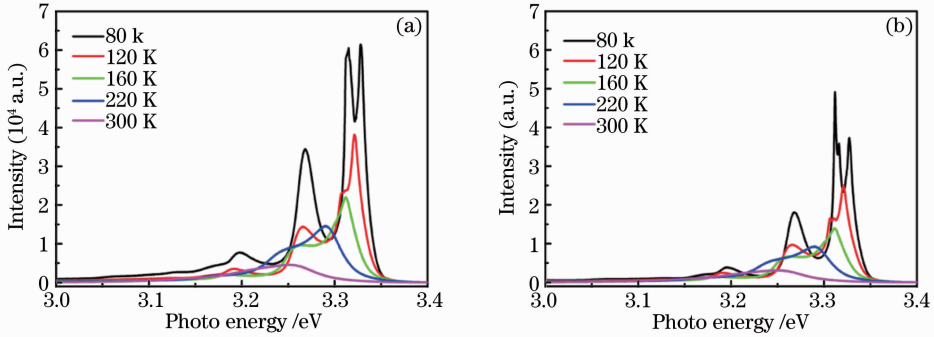


图 2 ZnO 薄膜的变温光致发光谱。(a) 退火前;(b) 退火后

Fig. 2 Variable temperature photoluminescence of ZnO films. (a) As-grown; (b) after annealing

3.2 不同气氛下 ZnO 薄膜的准分子激光辐照效应

图 3(a)、(b)、(c)分别为在空气、氧气和氮气气氛下准分子激光辐照 ZnO 薄膜的变温光致发光谱,测试温度为 80 K~300 K。与图 2(a)相比,激光辐照后 ZnO 薄膜的紫外光致发光峰数目减少,缺失了位于 3.274 eV 的 D^0X-1LO 和位于 3.203 eV 的 D^0X-2LO 发光峰,而且这两个峰合并成了一个峰。

为了进一步分析,采用高斯线型对 80 K 下的该光致发光谱进行了拟合,结果如图 3(d)、(e)、(f)所示。通过拟合发现,无论处在哪种气氛下,激光辐照后 ZnO 薄膜的光致发光谱都是由 4 个独立的发光峰叠加而成的。从高能端到低能端依次把这 4 个峰标记为 U1, U2, U3, U4,这 4 个峰的峰位和发光强度比列于表 1 中。

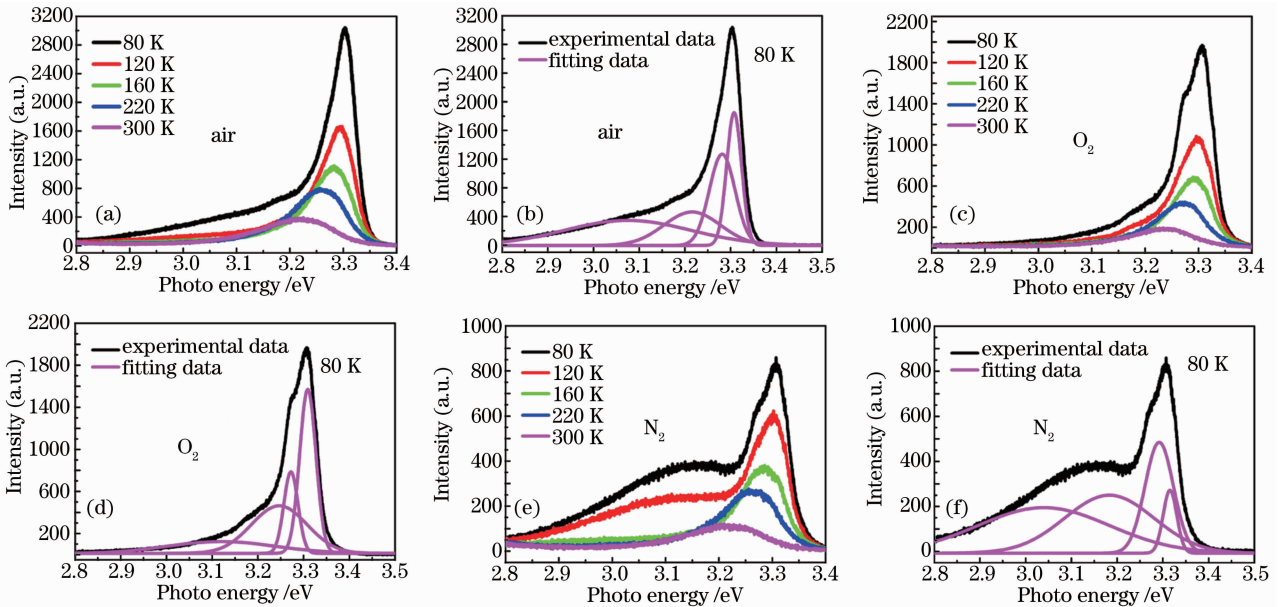


图 3 不同气氛下激光辐照 ZnO 薄膜的低温光致发光谱

Fig. 3 Low temperature photoluminescence spectra of ZnO films irradiated under different atmospheres

从表 1 可以看出,3 个样品的 U1 发光峰都位于 3.31 eV 附近。在以往报道中,尤其是在 p 型掺杂 ZnO 中,3.31 eV 发光峰被认为与受主掺杂有关,并被用来判断受主掺杂的各种机理。然而,这一发光峰也有被指认为是一些其他的复合过程,比如受主

束缚激子(A_X)、施主受主对发射(DAP)、导带自由电子到受主能级的跃迁(FA)以及自由激子的一级纵光学声子伴线^[21-24]。最近,Schirra 等^[25]通过研究低温阴极射线发光、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM),明确提出 3.31 eV 发光峰起源于导带中的

表 1 不同气氛下激光辐照 ZnO 薄膜紫外光致发光谱的高斯拟合结果

Table 1 Gaussian fitting results of ultraviolet peak of ZnO films irradiated under different atmospheres

Irradiation atmosphere	U1 position /eV	U2 position /eV	U3 position /eV	U4 position /eV	Integrated intensity	Integrated intensity	Integrated intensity
					ratio I_{U1}/I_{U2}	ratio I_{U1}/I_{U3}	ratio I_{U1}/I_{U4}
O ₂	3.309	3.272	3.247	3.120	2.309	1.010	2.105
Air	3.308	3.282	3.216	3.075	0.841	1.041	0.626
N ₂	3.316	3.292	3.183	3.034	0.273	0.166	0.144

电子跃迁到位于堆垛层错中的受主缺陷引起的(e, A⁰);因此,把 U1 归于(e, A⁰)的跃迁。U2 峰位于 3.28 eV 附近,从退火样品的低温光致发光谱可知,这个峰来源于中性施主束缚激子的一级声子伴线(D⁰X-1LO)。从表 1 可以看出,U1 峰和 U2 峰的程度比随着辐照气氛由富氧到缺氧环境的变化(氧气 > 空气 > 氮气)而逐渐减小。激光辐照过程中,周围环境中的氧会与 ZnO 薄膜中的氧形成竞争,即随着激光辐照的进行周围环境中的氧会进入薄膜内部,填补氧空位或者形成氧填隙从而形成受主缺陷。把激光辐照过程中进入薄膜中的氧叫做吸收氧。同时,由于 248 nm 准分子激光的光子能量为 5 eV,远大于 ZnO 中 Zn-O 键的键能(2.95 eV);因此,248 nm 准分子激光能够破坏 ZnO 中的 Zn-O 键,可使薄膜中的氧溢出表面,从而生成氧空位等施主缺陷。把由于激光辐照逸出 ZnO 薄膜的氧叫做逸出氧。在富氧环境下(氧气),由于周围环境中的氧浓度远大于薄膜中的氧浓度,所以在激光辐照 ZnO 薄膜过程中,吸收氧浓度会大于逸出氧浓度,从而导致 ZnO 薄膜中生成受主缺陷,减少了氧空位数量,从而减少了施主缺陷浓度。在缺氧环境下(氮气),由于周围环境中的氧浓度小于薄膜中的氧浓度,在激光辐照过程中会造成逸出氧浓度大于吸收氧浓度,造成 ZnO 薄膜中生成大量氧空位,从而增加了施主缺陷浓度。采用“ α 为受主浓度/施主浓度”来判断 U2 是否与氧空位有关。根据上面分析,由于 U1 是与受主缺陷有关的发光峰,在富氧条件(3 个大气压氧气)下激光辐照 ZnO 薄膜会造成受主浓度增加,

施主浓度减少,这样会导致 α 变大。另一方面,在缺氧条件下激光辐照 ZnO 薄膜会造成受主浓度减少,施主浓度增加,从而导致 α 变小。这个推论与表 1 中 I_{U1}/I_{U2} 的变化趋势很好地吻合:从富氧到缺氧环境, I_{U1}/I_{U2} 的值从 2.309 下降到 0.273。所以,推断:U2 峰是与氧空位有关的中性施主束缚激子的一级声子伴线(D⁰X-1LO)所引起的。U3 峰在不同激光辐照气氛下的位置变化比较大,在氧气气氛下 U3 出现在 3.247 eV,而在氮气气氛下 U3 出现在 3.183 eV。由于 3.247 eV 与(e, A⁰)峰所在的 3.312 eV 的差值为 69 meV,接近 ZnO 一阶声子的能量 72 meV,所以把氧气气氛下激光辐照 ZnO 薄膜的 U3 峰归属于(e, A⁰)的一阶声子伴线发光。而氮气气氛下激光辐照下 ZnO 薄膜的 U3 峰又与氧气气氛下辐照的 U3 峰相差 64 meV,暂时把这个峰归属于(e, A⁰)的二阶声子伴线发光。U4 峰位于 3.1 eV 附近,且 I_{U1}/I_{U4} 的变化趋势与 I_{U1}/I_{U2} 是一致的,所以把 U4 归属于由氧空位引起的施主缺陷发光。

n 型半导体的电导率 σ 与载流子浓度 n 和迁移率 μ_n 间的关系可以表示为^[1]

$$\sigma = nq\mu_n. \quad (1)$$

表 2 列出了室温下不同气氛下激光辐照 ZnO 薄膜的载流子浓度、迁移率及电阻率的测量结果,所有 ZnO 薄膜样品在激光辐照前后导电类型都为 n 型。从表 2 可以看出,无论处在哪种气氛下,激光辐照后的 ZnO 薄膜与辐照前相比,载流子浓度上升了 2 个数量级,载流子迁移率上升了约 1 个数量级,相应的电阻率下降了 3 个数量级。造成激光辐照后薄

表 2 室温下不同气氛下激光辐照 ZnO 薄膜的载流子浓度、迁移率及电阻率

Table 2 Carrier concentration, mobility and resistivity of ZnO films irradiated under different atmospheres at room temperature

Sample	Carrier concentration	Mobility	Resistivity /($\Omega \cdot \text{cm}$)
	/(10^{18} cm^{-3})	/($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
As-grown	0.23	0.91	30.945
Laser irradiated in O ₂	20.13	13.62	0.027
Laser irradiated in air	12.84	8.03	0.060
Laser irradiated in N ₂	19.56	5.37	0.059

膜电学性质变化的主要原因是薄膜中缺陷浓度与微观形貌的改变。图 4(a)、(b)为原始生长和在氧气气氛下激光辐照 ZnO 薄膜的 SEM 照片。可以看出,原始生长的 ZnO 薄膜的晶粒尺度较小,晶粒分布均

匀;由于热效应,准分子激光辐照后的 ZnO 薄膜的晶粒尺寸大幅度增大,晶界清晰且比例减少,表面平整度提高,从而减少了载流子在材料内部的散射,提高了迁移率。

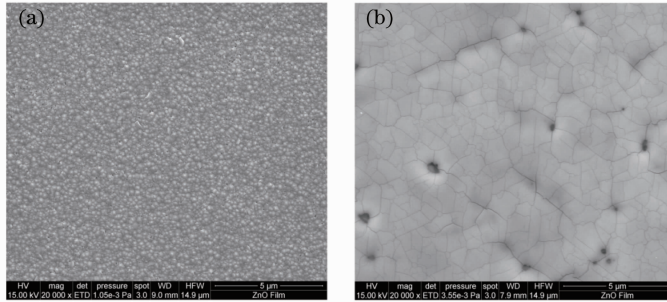


图 4 ZnO 薄膜的 SEM 照片。(a) 原始生长;(b) 氧气气氛下激光辐照

Fig. 4 SEM of ZnO films. (a) As-grown; (b) laser irradiation under oxygen atmosphere

4 结 论

采用 248 nm 准分子激光在空气,氧气和氮气气氛下分别辐照了 ZnO 薄膜,研究了激光辐照对 ZnO 薄膜光致发光和电学性质的影响。同时对经氧气气氛下退火的 ZnO 薄膜的光致发光谱进行了对比分析。结果表明:1) 激光辐照 ZnO 薄膜导致紫外光致发光峰强度明显下降并伴有少量红移, D^0X-1LO 发射峰和 D^0X-2LO 发射峰合并形成一个峰;2) 3.28 eV 峰是与氧空位有关的中性施主束缚激子的一级声子伴线(D^0X-1LO)所引起的;3.247 和 3.121eV 分别归属于(e, A^0)的一阶和二阶声子伴线发光;3.1 eV 则归属于由氧空位引起的施主缺陷发光;3) 激光辐照后 ZnO 薄膜的载流子浓度上升了 2 个数量级,载流子迁移率上升了 1 个数量级,电阻率下降了 3 个数量级。

参 考 文 献

- Ye Zhizhen, Lü Jianguo, Zhang Yinzu, *et al.*. ZnO: Doping and Application[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2009.
叶志镇, 吕建国, 张银珠, 等. 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2009.
- Z K Tang, G K L Wong, P Yu, *et al.*. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(25): 3270–3272.
- N D Sachindra, J M Kyeong, P K Jyoti, *et al.*. ZnO single nanowire-based UV detectors[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(2): 022103.
- B Andreas, W Tina, H Jonas, *et al.*. ZnO:Al cathode for highly efficient, semitransparent 4% organic solar cells utilizing TiOx and aluminum interlayers[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(7): 073307.
- H P Sung, H L Byoung, M S Jong, *et al.*. Highly transparent polymer light-emitting diode using modified aluminum-doped zinc oxide top electrode [J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(12):

- 133306.
- H K Liang, S F Yu, H Y Yang. ZnO random laser diode arrays for stable single-mode operation at high power[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(24): 241107.
- Y Zhao, Y J Jiang, Y Fang. The influence of substrate temperature on ZnO thin films prepared by PLD technique[J]. J Crystal Growth, 2007, 307(2): 278–282.
- C H Kwak, B H Kim, C I Park, *et al.*. Structural and electrical properties of ZnO nanorods and Ti buffer layers[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(5): 051908.
- E Cagin, J Yang, W Wang, *et al.*. Growth and structural properties of m-plane ZnO on MgO (001) by molecular beam epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(23): 233505.
- S Budhi, A K Zaheer, K Imran, *et al.*. Highly conducting zinc oxide thin films achieved without postgrowth annealing[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(24): 241903.
- C H Chia, Y J Lai, T C Han, *et al.*. High-excitation effect on photoluminescence of sol-gel ZnO nanopowder[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(8): 081903.
- Fu Guangsheng, Sun Wei, Lü Xueqin, *et al.*. Photoluminescence of ZnO films naturally doped and codoped with N and Al[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(4): 549–551.
傅广生, 孙 伟, 吕雪芹, 等. 自然掺杂及 N-Al 共掺杂 ZnO 薄膜的发光特性[J]. 中国激光, 2006, 33(4): 549–551.
- M A J Klik, T Gregorkiewicz, I N Yassievich, *et al.*. Terahertz modulation of the blue photoluminescence in ZnSe[J]. Phys Rev B, 2005, 72(12): 125205.
- F Tuomisto, K Saarinen, D C Look, *et al.*. Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO[J]. Phys Rev B, 2005, 72(8): 085206.
- L F Ji, Y J Jiang, W Wang, *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta₂O₅ ceramics by CO₂ laser irradiation[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(9): 1577–1579.
- Liu Ying, Jiang Yijian. Preparation of high-grade electrical conductivity on polyvinylidene fluoride films by KrF excimer laser irradiation[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(4): 1122–1126.
刘 莹, 蒋毅坚. 激光辐照制备高导电聚偏氟乙烯聚合物的研究 [J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1122–1126.
- Zhao Yan, Jiang Yijian, Yu Yongming *et al.*. Effect of laser irradiation on dielectric properties of PZT-4 ceramic[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(6): 0606003.
赵 艳, 蒋毅坚, 于永明, 等. 激光辐照对 PZT-4 陶瓷介电性能的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(6): 0606003.

- 18 Y Zhao, Y J Jiang. Effect of KrF excimer laser irradiation on the properties of ZnO thin films[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103(11): 114903.
- 19 Liu Ying, Jiang Yijian. Super-hydrophobic surface of poly (vinylidene fluoride) film fast fabricated by KrF excimer laser irradiation[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(1): 0106002.
刘 莹, 蒋毅坚. 准分子激光快速制备超疏水性聚偏氟乙烯材料 [J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0106002.
- 20 曾 勇, 赵 艳, 蒋毅坚. 一种用于准分子激光辐照的可调温调压气氛装置: 中国. ZL201020286572.8[P]. 2010-08-10.
- 21 D C Look, D C Reynolds, C W Litton. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(10): 1830-1832.
- 22 J F Rommeluère, L Svob, F Jomard. Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(2): 287-289.
- 23 J W Sun, Y M Lu, Y C Liu, *et al.*. Nitrogen-related recombination mechanisms in p-type ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102(4): 043522.
- 24 A Ohtomo, M Kawasaki, T Koida, *et al.*. $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(19): 2466-2468.
- 25 M Schirra, R Schneider, A Reiser, *et al.*. Stacking fault related 3.31 eV luminescence at 130 meV acceptors in zinc oxide[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(12): 125215.

栏目编辑: 韩 峰