

退火条件对 Sn 掺杂 ZnO 薄膜光电性能的影响

Influence of Different Annealing Conditions on
Optical and Electrical Properties of Sn
Doped ZnO Thin Films

刘 涛¹, 赵小如², 蒋显武²

(1 商洛学院 电子信息与电气工程学院, 陕西 商洛 726000;

2 西北工业大学 理学院, 西安 710072)

LIU Tao¹, ZHAO Xiao-ru², JIANG Xian-wu²

(1 College of Electronic Information and Electrical Engineering,
Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China; 2 School
of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical
University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在普通载玻片上制备 Sn 掺杂 ZnO 薄膜(SZO 薄膜)。研究空气退火、低真空退火、高真空退火、氮气退火、三高退火、循环退火 6 种不同退火条件对 SZO 薄膜光电性能的影响。结果表明:6 种不同的退火条件制备的 SZO 薄膜均为纤锌矿结构且具有 c 轴择优取向生长的特性。高真空退火下, SZO 薄膜的结晶状况和电学性质最优, 最低电阻率可达到 $5.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。薄膜的可见光区平均透过率均大于 85%。薄膜在 390nm 和 440nm 附近(325nm 光激发下)都出现光致发光峰, 在空气、氮气、低真空中退火后薄膜 440nm 处发光强度最为显著。

关键词: 溶胶-凝胶; Sn 掺杂 ZnO (SZO) 薄膜; 退火条件; 光电性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000914

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2017)08-0019-05

Abstract: Sn doped ZnO thin films(SZO) was prepared on glasses by sol-gel method. The influence of six kinds of annealing conditions, including air annealing, low vacuum annealing, high vacuum annealing, N_2 annealing, triple high vacuum annealing, cycle annealing on the crystal structure, optical and electrical properties of the SZO film was studied. The results show that all the SZO samples show preferential orientation along the c -axis. The SZO thin films has the optimum crystal structure and electrical property on the high vacuum annealing conditions. The minimum resistivity of the film is $5.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. The average visible transmittance of SZO thin film is above 85%. The photoluminescence peaks at 390nm and 440nm is observed in all the samples (the excitation wavelength is set at 325nm). The intensity of the peak at 440nm is enhanced significantly on air annealing, N_2 annealing and low vacuum annealing.

Key words: sol-gel; Sn doped ZnO (SZO) thin film; annealing condition; optical and electrical property

ZnO 是一种宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37eV, 无毒性, 原料易得且廉价, 外延生长温度较低, 在可见光区域内有优异的晶格、光电、压电及介电特性^[1]; 因此, 它在气敏传感器、压敏电阻、透明导电电极、光发射器件和光伏设备等众多领域有着重要的应用前景^[2]。Bagnall 等报道了 ZnO 薄膜光泵浦近紫外受激发射现象^[3], 使 ZnO 的紫外激光研究成为又一

热点。

在 ZnO 中掺入不同的元素, 可以改变 ZnO 的结构、禁带宽度和光电性能^[4,5]。Sn 作为一种重要的掺杂改性元素引起了人们的广泛研究。史小龙等^[6]用溶胶-凝胶法制备的 Sn 掺杂 ZnO 薄膜(SZO 薄膜), 光透过率达到 90% 左右, 最低电阻率为 $6.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[7], 磁控溅射法

(MS)^[8], 脉冲激光沉积法 (PLD)^[9,10] 等方法制备薄膜, 设备复杂、投资大, 工艺水平要求高。而溶胶-凝胶法 (Sol-gel)^[11] 制备薄膜工艺简单、成膜面积大, 化学计量比较容易控制, 最有希望实现大规模工业化生产。在溶胶-凝胶法制膜中, 未退火的薄膜含有很多的有机物和水分, 内部应力一般较大, 为无定形态。适当的退火处理可以释放薄膜中的内应力, 使薄膜中的有机物进一步分解挥发出去, 使得偏离平衡位置的原子到达能量最低的晶格位置, 引起薄膜的重结晶, 使得薄膜的光电性质在退火处理后得到一定的改善^[12]; 因此确定合适的退火工艺条件至关重要。刘金铭等^[13] 研究了热处理温度对 ZnO 薄膜晶体结构和光电性能的影响, 找到了合适的退火温度, 即 550℃ 退火处理的 ZnO 薄膜晶体结构等性能最优。段文芳等^[14] 研究了退火气氛对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响, 分析了其影响机制。

本工作主要研究了 6 种不同退火处理条件对 SZO 薄膜的晶体结构和光电性能的影响, 以得到薄膜光电性能最优为目的, 找到最佳退火工艺参数。

1 实验材料与方法

以二水合醋酸锌 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为前驱体, 乙二醇甲醚 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 为溶剂, 乙醇胺 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 为稳定剂, 二水氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为掺杂剂。在 60℃ 恒温水浴中搅拌 3h 后得到透明澄清的 Sn 掺杂浓度为 3% (原子分数, 下同) 的 ZnO 溶胶。室温下在空气中静置老化 24h 以备镀膜。

以洁净的普通载玻片为衬底, 采用浸渍提拉法制备 ZnO 薄膜, 在 4cm/min 的提拉速率下提拉镀膜, 然后将薄膜放入 100℃ 恒温干燥箱中干燥 10min, 随即取出放入高温炉中以 500℃ 预烧 15min, 然后将样品取出自然冷却到室温, 接着再镀下一层, 重复镀膜过程 6 次。随后对其进行退火处理, 最终得到 6 层的 SZO 薄膜, 膜厚 150nm 左右。样品分成 6 批, 统一经过 550℃ 空气退火 1h 后, 再分别进行空气退火、高真空退火 (10^{-2}Pa)、低真空退火 (1Pa)、氮气退火、三高退火 (三次连续高真空)、循环退火 (先是低真空、后高真空、循环三次、连续退火), 退火温度均为 550℃, 时间为 1h 并随炉降温。

SZO 薄膜的晶体结构由 X'Pert MPD PRO X 射线衍射仪进行测量, 实验采用 Cu K_α 靶, 波长为 0.154056nm。薄膜的光学性质则由 JVSCOV-550 型紫外-可见分光光谱仪和 F-7000 荧光光谱仪进行测量, 电阻率、载流子浓度和迁移率采用 ET-9000 型霍

尔效应测试系统进行表征。

2 结果与分析

2.1 不同退火条件对 SZO 薄膜结构的影响

图 1 是 6 种不同退火处理所得样品的 XRD 图。从图中可以看出, 经过 6 种不同的退火后, 所制得的薄膜都具有 ZnO 的六角纤锌矿结构, 有较明显的 c 轴择优取向生长。其中在高真空退火处理后得到的 SZO 薄膜的 (002) 衍射峰最强, 表现出最好的 c 轴择优取向生长, 真空退火会解吸处于晶界处的氧, 从而改善薄膜的结晶状况。其次是空气、低真空、氮气和循环退火, 这是因为在空气和低真空中退火, 部分氧原子能修复薄膜中的氧空位缺陷; 在氮气气氛下退火, 氮气中的 N—N 键会被打开形成独立的氮原子, 这些氮原子会吸附于薄膜的表面, 阻止氧原子获得能量解离, 减小氧空位^[14], 薄膜内部的位错、晶界缺陷的数量就会减少。三高退火处理后, SZO 薄膜的 (002) 衍射峰最弱, 这可能是因为长时间真空退火使得更多的氧原子获得能量解离, 造成薄膜缺陷增多。

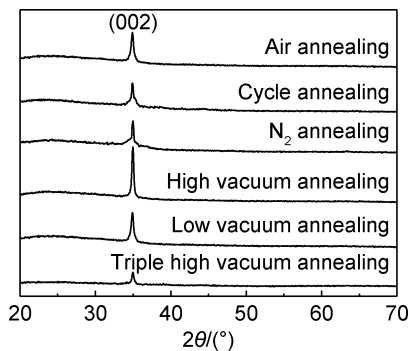


图 1 不同退火条件下 SZO 薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of SZO thin films with different annealing conditions

2.2 不同退火条件对 SZO 薄膜电学性能的影响

图 2 是 SZO 薄膜的电阻率, 载流子浓度, 迁移率图随退火条件的变化图。在使用霍尔测试仪检测 SZO 薄膜的电学性质时发现, 空气、氮气、低真空退火处理后的薄膜电学性质很差, 电阻达 $\text{M}\Omega$ 量级, 只能得到图中高真空、三高、循环退火处理的电学图。由图 2 可以看到高真空退火后的薄膜具有最高的载流子浓度和迁移率, 最低的电阻率, 最低电阻率为 $5.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这说明高真空退火最有利于改善 SZO 薄膜的电学性质, 其次为三高退火和循环退火。

ZnO 薄膜的导电机理主要通过晶界热离子的热场发射进行的, 在较高温度下, 主要是电离杂质散射, 并且晶体的不完整性导致此散射更为严重, 所以未掺

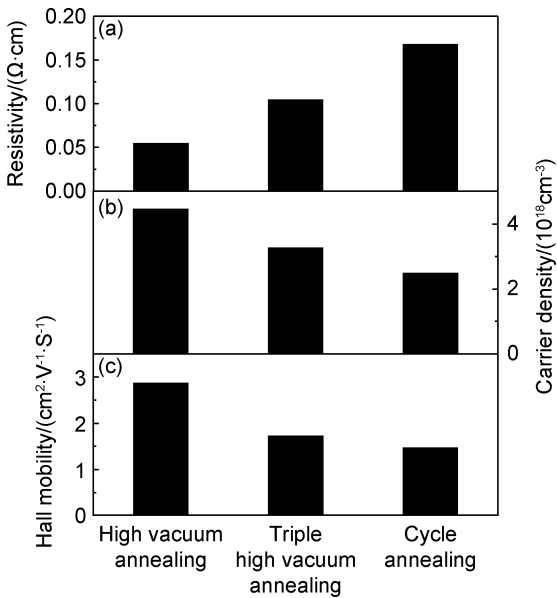


图 2 不同退火条件下 SZO 薄膜的电阻率(a)、载流子浓度(b)和迁移率图(c)

Fig. 2 Resistivity (a), carrier density(b) and Hall mobility (c) of SZO thin films with different annealing conditions

杂 ZnO 薄膜电阻率很高^[15]。Sn 的掺杂增强了杂质散射,一次高真空退火处理后(002)峰衍射相对最强,SZO 薄膜内晶粒择优取向生长最优,Sn⁴⁺更加有效地取代 Zn²⁺,而且高真空退火会使薄膜晶体内部产生大量的氧空位,每个氧空位提供 2 个导电电子,所以一次高真空退火处理后载流子浓度变大。电子迁移率 μ 与弛豫时间 τ 有关:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \tag{1}$$

式中: q 为电荷电量; m^* 为有效质量^[16]。由于高真空退火后晶粒得到良好的生长,导致弛豫时间变短,载流子迁移率变大。而三次高真空和循环退火过程中,由于多次的高能量反而导致晶体结晶质量相对变差,使得薄膜的电学性质变差。

2.3 不同退火条件对 SZO 薄膜光学性能的影响

图 3 是 6 种不同退火条件下 SZO 薄膜的透过率图。6 种不同退火后,薄膜在可见光范围内平均透过率都在 85% 以上,这是由于这几种退火处理都可以使 SZO 薄膜中的有机物几乎完全分解,不同的退火处理对 SZO 薄膜可见光透过率的影响区别不大。

图 4 是 SZO 薄膜经过 6 种不同退火后的室温(298K)光致发光谱图,激发波长是 325nm。在 PL 光谱中有位于 390nm 处一个相对强的紫外(UV)发射峰,这是 SZO 薄膜内部的自由激子复合发光,是 ZnO 的本征跃迁。同时可以看到,除了高真空退火处理的 SZO 薄膜,其他薄膜均在 445nm 左右处有较强的光致

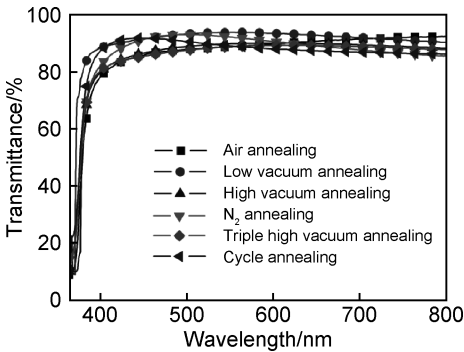


图 3 不同退火条件下 SZO 薄膜的透过率图

Fig. 3 Transmittance map of SZO thin films with different annealing conditions

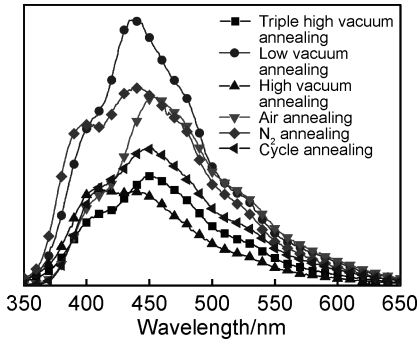


图 4 不同退火条件下 SZO 薄膜的光致发光谱图

Fig. 4 PL spectra of SZO thin films with different annealing conditions

发射峰。蓝光发光峰是电子从受主能级锌空位到施主能级填隙 Zn 的跃迁发射而产生的,填隙 Zn 是 445nm 蓝光发光峰的主要原因,并且在空气、氮气、低真空中退火后薄膜蓝光发光峰显著,低真空退火处理后的薄膜蓝光发光峰最强。高真空退火发光强度相对最低,三高和循环退火后可能使得薄膜中的缺陷增多,发光峰相对变强。氮气气氛退火后,440nm 处发光峰明显增强。说明氮气气氛退火能够提高 ZnO 薄膜中的点缺陷,增强发光强度。

为了讨论不同退火条件下的光致发光机制以及其与各种可能的缺陷之间的关联性,对不同退火条件下的发光光谱进行拟合分解如图 5 所示。从图 5 可以看出,所有的发光光谱都可以高斯拟合为 5 个独立的发光峰。其中,发光中心位于 390nm 左右的紫外(UV)发射峰是由半导体的本征跃迁导致,即受光激发到导带的电子跃迁回价带的过程中,能量以光的形式释放。除本征发光峰外,其他 4 个发光峰均与 ZnO 中的缺陷和杂质相关。众所周知,ZnO 半导体中存在有空位氧(V_O),间隙锌(Zn_i),空位锌(V_{Zn}),间隙氧(O_i)等一系列本征缺陷,其中只有 Zn_i 为浅能级施主,Lin 等^[17]研究指出 Zn_i 缺陷能级位于价带顶上方大约 2.9eV 处,

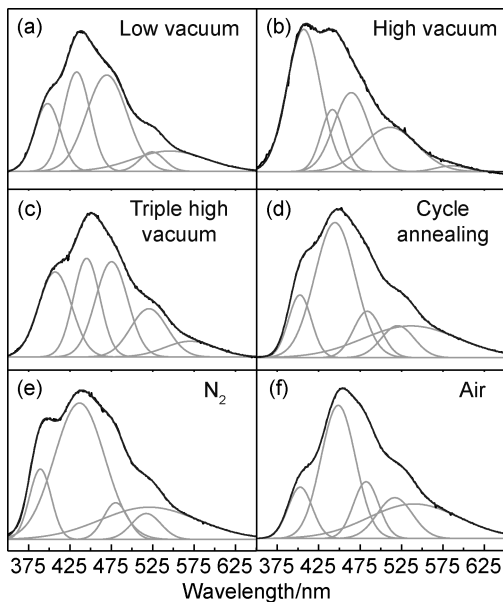


图5 不同退火条件下 SZO 薄膜光致发光光谱的高斯分解图

(a)低真空退火;(b)高真空退火;(c)三高退火;(d)循环退火;
(e)氮气退火;(f)空气退火

Fig. 5 Gaussian deconvoluted PL spectra of SZO films with different annealing conditions (a) low vacuum; (b) high vacuum; (c) triple high vacuum; (d) cycle annealing; (e) N_2 ; (f) air

略低于导带底。根据 Zeng 等^[18] 的研究报道,位于 445nm 位置的蓝色发光峰是由 Zn_i 缺陷能级及其扩展能级所导致。 ZnO 薄膜在退火过程中, Zn_i 缺陷发生离子化并与晶格缺陷结合导致能级位置略低于 Zn_i 缺陷能级的扩展能级。在紫外光激发下,电子首先跃迁至导带或者 Zn_i 缺陷能级,经过驰豫到达 Zn_i 扩展能级,最后跃迁回价带发射出波长 445nm 左右的蓝光。通过对 ZnO 内各种本征缺陷能级的计算,Lin 等^[17] 指出 Zn_i 能级位于 V_{Zn} 能级上方大约 2.6eV,电子由 Zn_i 能级跃迁至 V_{Zn} 能级的发光峰对应的波长为 476nm。因而,本工作中 480nm 处的蓝色发光峰可能是由 Zn_i 能级跃迁至 V_{Zn} 能级所致,这也与 Wei 等的实验结果相符^[19]。对于 520nm 位置的绿色发光峰,Hsieh 等^[20] 通过 XPS 分析认为其与空位氧有关,Wu 等^[21] 将其归结为位于空位氧缺陷能级上的受激电子与价带中的空穴复合发光。此外,发光中心大约位于 575nm 左右的较宽黄色发光带被普遍认为可能与 O_i 等深能级缺陷有关^[21,22]。在 Sn 掺杂的 ZnO 薄膜中,一部分的 Zn 原子被 Sn 原子替代而进入晶格空隙形成 Zn_i ,同时晶格结构也遭到破坏,得到的 SZO 薄膜结晶性能变差;因此在除高真空外的其他退火环境下,与 Zn_i 缺陷相关的两个蓝色发光峰强度均高于本征发射峰,而经过高真空退火后的薄膜, Zn_i 和 V_{Zn} 等缺陷减少,其结晶性能得到改善,因而表现出较强的本征发光峰。

然而,高真空环境又会导致 V_o 等缺陷增加,因而使样品表现出较强的与 V_o 缺陷能级相关的绿色发光峰。

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶工艺在玻璃衬底上制备了 Sn 掺杂 ZnO 薄膜。SZO 薄膜均为纤锌矿结构且具有 c 轴择优取向生长的特性;高真空退火处理后的样品具有最高(002)衍射峰,表明高真空最有利于薄膜的结晶生长。

(2)高真空退火处理后的 SZO 薄膜具有最高的霍尔迁移率和载流子浓度,最低电阻率为 $5.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,表明高真空退火最有利于改善 SZO 薄膜的电学性质;其次为三高退火和循环退火,而其他退火处理对 SZO 的电学性质影响很小,电阻都高达 $M\Omega$ 量级。

(3)经过 6 种不同的退火后,SZO 薄膜的平均透过率均为 85% 以上,不同退火对薄膜的透过率影响不大。

(4)除了高真空退火处理的 SZO 薄膜,其他薄膜均在 440nm 左右处有较强的光致发光峰。高真空退火发光强度相对最低,三高和循环退火后可能使得薄膜中的缺陷增多,发光峰相对变强。氮气气氛退火能够提高 ZnO 薄膜中的点缺陷,增强发光强度。

参考文献

- [1] 吕建国,陈汉鸿,叶志镇. ZnO 薄膜的研究与开发应用进展[J]. 压电与声光, 2002, 24(6):463-467.
LU J G, CHEN H H, YE Z Z. Development and application for ZnO thin films[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2002, 24(6): 463-467.
- [2] 刘波,赵小如,冯嫄嫄,等. 掺杂氧化锌薄膜的最新进展[J]. 液晶与显示, 2009, 24(4):522-527.
LIU B, ZHAO X R, FENG X X, et al. Recent research developments of doped ZnO films[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2009, 24(4):522-527.
- [3] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature[J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(17):2230-2232.
- [4] 夏志美,刘竹林. 氧化锌掺杂改性研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11):47-52.
XIA Z M, LIU Z L. Research progress on doping modification of ZnO materials[J]. Materials Review, 2014, 28(11):47-52.
- [5] 孙惠娜,刘静,高美珍. 溶胶-凝胶法制备 $ZnO:Sn(TZO)$ 薄膜[J]. 功能材料与器件学报, 2010, 16(4): 394-398.
SUN H N, LIU J, GAO M Z. Transparent conducting $ZnO:Sn(TZO)$ films deposited by the sol-gel method[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2010, 16(4): 394-398.
- [6] 史小龙,赵小如,孙惠楠,等. Sn 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(增刊 1):280-284.

- SHI X L, ZHAO X R, SUN H N, et al. Influence of Sn doping on crystal structure photoelectric properties of ZnO thin films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(Suppl 1):280—284.
- [7] 李丽娜, 谷景华, 张跃, 等. 用 MOCVD 法在玻璃和 Si(100) 基片上制备 TiO₂ 薄膜[J]. *人工晶体学报*, 2005, 34(5):902—906.
- LI L N, GU J H, ZHANG Y, et al. Growth of TiO₂ thin films on glass and Si(100) substrates by AP-MOCVD[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(5):902—906.
- [8] 沈杰, 沃松涛, 崔晓莉, 等. 射频磁控溅射制备纳米 TiO₂ 薄膜及其光致特性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2004, 24(2):81—86.
- SHEN J, WO S T, CUI X L, et al. Studies of photo-induced characteristics of nanoscale titanium dioxide thin films grown by RF magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2004, 24(2):81—86.
- [9] CHEN X, GUAN W J, FANG G J, et al. Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(5):1561—1567.
- [10] PARK S M, IKEGAMI T, EBIHARA K. Investigation of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 44(11):8027—8031.
- [11] YUNG K C, LIEM H, CHOY H S. Enhanced redshift of the optical band gap in Sn-doped ZnO free standing films using the sol-gel method[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 42(18):185002.
- [12] ABDULLAH H, SELMANI S, NORAZIA M N, et al. ZnO:Sn deposition by sol-gel method: effect of annealing on the structural, morphology and optical properties [J]. *Sains Malaysiana*, 2011, 40(3):245—250.
- [13] 刘金铭, 赵小如, 赵亮, 等. 热处理对 Al 掺杂 ZnO 薄膜晶体结构及光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(5):1130—1135.
- LIU J M, ZHAO X R, ZHAO L, et al. Influence of thermal treatment on the crystal structure and optical and electrical properties of Al-doped ZnO films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(5):1130—1135.
- [14] 段文芳, 赵小如, 段利兵, 等. 退火气氛和镉掺杂浓度对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(8):1515—1520.
- DUAN W F, ZHAO X R, DUAN L B, et al. Influence of annealing atmospheres and La doping contents on crystal structures and optical properties of ZnO films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(8):1515—1520.
- [15] NUNES P, FORTUNATO E, MARTINS R. Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin film[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 8(3):1125—1128.
- [16] 刘凯, 赵小如, 赵亮, 等. pH 值对溶胶-凝胶法制备的掺铝氧化锌薄膜光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(3):585—590.
- LIU K, ZHAO X R, ZHAO L, et al. Effect of pH value on the optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(3):585—590.
- [17] LIN B X, FU Z X, JIA Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(7):943—945.
- [18] ZENG H B, DUAN G T, LI Y, et al. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes; defect origins and emission controls [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(4):561—572.
- [19] WEI X Q, MAN B Y, LIU M, et al. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂ [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, 388(1):145—152.
- [20] HSIEH P T, CHEN Y C, KAO K S, et al. Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement [J]. *Applied Physics A*, 2008, 90(2):317—321.
- [21] WU X L, SIU G G, FU C L, et al. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(16):2285—2287.
- [22] HEO Y W, NORTON D P, PEARTON S J. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(7):073502.

基金项目:国家自然科学基金项目(51472205);商洛学院科研基金项目(14SKY009)

收稿日期:2016-07-27;修订日期:2017-02-15

通讯作者:赵小如(1963—),男,教授,博士,主要研究方向为微纳米薄膜材料与器件,联系地址:西北工业大学理学院应用物理系(710072), E-mail: xrzhao@nwpu.edu.cn

(本文责编:高磊)