

文章编号: 1000-7032(2009)01-0081-05

# 退火温度对溶胶-凝胶法制备 Na 掺杂 ZnO 薄膜的结构和光学特性的影响

高书霞<sup>1</sup>, 王德义<sup>2</sup>

(1. 烟台大学 光电信息学院, 山东 烟台 264005; 2. 烟台大学 环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶旋涂法在 Si(100)衬底上制备 Na 掺杂 ZnO 薄膜, 退火温度分别为 873, 973, 1 073 K。研究了退火温度对 Na 掺杂 ZnO 薄膜形貌、微观结构和光学性能的影响。室温光致发光谱显示, 在 973 K 下退火的样品具有中心位于 361 nm 处尖锐而强的紫外发光峰, 在 388, 425 nm 处各有一个比较弱的紫色和蓝色发光峰, 在可见光范围内发光峰的强度很弱。

**关键词:** 微结构; 光学特性; 溶胶-凝胶法; Na 掺杂 ZnO

**中图分类号:** O482.31

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种纤锌矿结构的宽禁带直接带隙Ⅱ-VI族化合物半导体材料, 晶格常数  $a = 0.325$  nm,  $c = 0.521$  nm, 室温下禁带宽度约为  $3.37$  eV<sup>[1,2]</sup>。ZnO 作为一种新型功能材料, 具有优异的光学、电学、机械性能以及化学稳定性、热稳定性和无毒害等特性。由于 ZnO 具有 60 meV 激子束缚能(室温的热离化能为 26 meV)以及很强的紫外受激辐射, 在短波长发光器件方面如 LEDs、LDs 具有很大的发展潜力<sup>[3]</sup>, 成为继 GaN 后在宽禁带半导体领域的又一研究热点。

获得高性能半导体器件最关键的因素是要有高质量的晶体材料。但是, 通常 ZnO 存在各种缺陷, 它们严重影响了半导体材料的电学和光学性能<sup>[4]</sup>。未掺杂 ZnO 材料通常表现为 n 型导电特性, 一般认为是由于氧空位和间隙锌等本征点缺陷的存在而导致的。像其他宽禁带半导体材料一样, ZnO 也存在所谓的掺杂不对称, 即很容易得到 n 型 ZnO, 但 p 型 ZnO 的制备却很难。导致这种掺杂困难的主要原因可能是存在本征缺陷的自补偿效应, 从而使得 ZnO 基 pn 结的制备受到限制。

制备 ZnO 薄膜的方法比较多, 主要包括脉冲激光沉积<sup>[5~7]</sup>, 直流磁控溅射<sup>[8]</sup>, 射频磁控溅

射<sup>[9~11]</sup>, 有机金属化学气相沉积<sup>[12,13]</sup>, 分子束外延<sup>[14]</sup>, 有机金属气相外延<sup>[15]</sup>, 反应沉积<sup>[16]</sup>, 喷雾热解<sup>[17]</sup>和溶胶-凝胶<sup>[18~22]</sup>等方法。其中溶胶-凝胶法因具有设备成本低、可实现大面积涂敷、能达到分子(或离子)水平的均匀掺杂以及容易实现规模化工业生产等优点而受到研究者的关注。

本文采用溶胶-凝胶法制备了 Na 掺杂 ZnO 薄膜, 并对薄膜的微观结构及光致发光特性进行了分析研究。

## 2 实 验

称取一定量的醋酸锌( $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ), 钠与锌的原子个数之比为 1:10, 将上述两种物质溶于乙二醇二甲醚和单乙醇胺的混合溶液中, 其中, 单乙醇胺与醋酸锌的量的比保持 1:1, 醋酸锌的浓度为 0.8 mol/L。该混合液于 75 °C 恒温搅拌 2 h, 转入容量瓶中存放陈化 48 h 备用。

衬底选用天津半导体所生产的 n 型(100)单晶硅片, 该硅片分别在丙酮、1% 的 HF 溶液、自制的 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>溶液中超声清洗 10 min, 最后用二次蒸馏水冲洗, 干燥后置于培养皿中备用。

实验中采用旋涂法涂膜, 转数设定为 3 000 r/min, 旋涂时间为 35 s, 在涂膜过程中可以看到

收稿日期: 2008-05-08; 修订日期: 2008-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(50602037); 山东省优秀中青年科学家奖励基金(2005BS04001)资助项目

作者简介: 高书霞(1965-), 女, 山东威海人, 主要从事半导体器件与性能的研究。

E-mail: gaoshux@126.com, Tel: (0535)6013560

薄膜的颜色会不断发生变化,当薄膜的颜色不再发生变化时,表明所涂薄膜的厚度基本不再变化,观察颜色可以判断薄膜比较均匀。涂好的薄膜在 350 °C 下干燥 10 min。上述操作重复 10 次,得到所需要的膜厚。然后将所得薄膜放于高温炉中进行退火处理。升温速率设为 3 K/min,退火温度分别为 873,973,1 073 K,退火时间 90 min。降温过程中,773 K 以上温度的降温速率为 1 K/min,其中,在 973,873,773 K 处各恒温 30 min,773 K 之后,采用自然降温的方式冷却至室温。

薄膜的性能测试,采用 X 射线衍射仪测定薄膜的晶相结构,使用扫描电子显微镜观察薄膜的表面和断面形貌,用荧光光谱仪测定薄膜的光致发光特性(使用的激发波长为 350 nm 的 He-Cd 激光作为光源),用椭圆偏仪测定薄膜的厚度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 薄膜的结晶性能及形貌

图 1 给出了在 Si(100)衬底上制备的纯 ZnO 和掺 10.0% 硝酸钠 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,在 873 K 和 973 K 退火的样品具有较明显的(100)、(002)和(101)三个衍射峰,表明在这两个温度下所形成的薄膜属于多晶 ZnO 薄膜,其中(002)方向择优取向更明显。由该图还可以看出,所制备薄膜属于六角纤锌矿晶型结构。随着退火温度的升高,(100)和(101)两个衍射峰的强度越来越弱,而(002)衍射峰的强度则出现大幅度增强,当退火温度达到 1 073 K 时,几乎观测不到(100)和(101)两个衍射峰,只存在很强的(002)衍射峰。图中纯 ZnO 薄膜的退火温度也是在 1 073 K,同样可以看出,只能观察到强度较强的(002)衍射峰,而其它衍射峰几乎观测不到。这表明当温度升高到一定水平时,有利于 ZnO 单晶薄膜的形成。此外,由图中还可以看出,当掺杂一定量的硝酸钠之后,所制备薄膜的(002)衍射峰强度是未掺杂 ZnO 薄膜(002)衍射峰强度的 3~4 倍,说明钠掺杂更有利于 ZnO 薄膜的(002)择优取向。由 JADE 软件可以估算出各个(002)衍射峰的半峰全宽和晶粒的大小尺寸,其中纯 ZnO 薄膜(002)峰的半峰全宽为 0.253°,1 073 K 温度下退火的钠掺杂 ZnO 薄膜(002)峰的半峰全宽为 0.196°,973 K 和 873 K 温度下退火的钠掺杂 ZnO 薄膜(002)衍射峰的半峰

全宽分别为 0.204°和 0.246°,略宽于 1 073 K 退火的样品。在 873,973,1 073 K 三个温度下退火样品的平均晶粒尺寸分别为 36,40,49 nm。由此,进一步证明当退火温度升高到 1 073 K 时,薄膜的结晶性能达到最好。

图 1 纯 ZnO 和钠掺杂 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱  
Fig. 1 XRD patterns of pure and Na doped ZnO thin films on Si(100) substrates

图 2 给出了在 1 073 K 温度下退火的纯 ZnO 薄膜[图 2(a)]以及分别在 873,973,1 073 K 三个温度下退火的钠掺杂 ZnO 薄膜[分别对应图 2(b~d)]的断面扫描电子显微镜图片。由图 2(b)可以看出,在较低的退火温度下,尚未形成明显的柱状晶体结构,晶体平均颗粒尺寸比较小。图 2(c)对应的退火温度为 973 K,从该图可以看到比较明显的 c 轴择优取向的生长方式,而且晶粒尺寸变大。图 2(a)、(d)分别是纯 ZnO 薄膜和钠掺杂 ZnO 薄膜在 1 073 K 温度下退火样品,可以看出,当温度达到一定水平后,薄膜中晶体颗粒的结晶质量得到了明显的改善,c 轴择优取向更加明显,晶体颗粒的平均尺寸也变得更大了,形成了明显的柱状晶体结构。这一点与 XRD 谱图所得出的结论是非常一致的。之所以在较高的温度下能够得到较理想的单晶薄膜,我们认为主要应该归因于以下原因:在较高的温度下,参与成膜的原子可以得到较高的能量,因此,它们拥有足够的能量进行迁移和扩散,这种迁移与扩散的最终结果,将会使锌原子和氧原子能够占据到各自应该出现的晶格格点上,从而,显著地减少各种缺陷的生成。然而,如果温度过高(如超过 1 173 K)或在高温下退火时间过长,都会因 ZnO 的挥发而使薄膜的厚度变薄,也会使薄膜中的缺陷浓度增大,从而导致薄膜的结晶质量变差。

图 2 纯 ZnO 薄膜和分别在 873, 973, 1 073 K 下退火的 Na 掺杂 ZnO 薄膜的断面形貌

Fig. 2 SEM photographs of the cross-section morphological of pure (a) and Na-doped(10.0%) ZnO thin films annealed at (b) 873, (c)973 and (d)1 073 K for 90 min

### 3.2 薄膜的发光特性

由于材料中本征缺陷能级或杂质缺陷能级等局域能级在带隙中的存在, ZnO 薄膜的发光光谱一般有三个发光带, 即紫外、绿光和黄光, 有时也出现蓝光和紫光发光带。其中, 紫外发光普遍被认为是带隙激子跃迁发光。而对于可见光的发光机理却有不同的说法, 确切机理仍有争论。图 3 给出了在不同退火温度下制备的 Na 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光谱图, 从图中可以看出, 共存在四个不同强度和宽度的发光带, 它们分别是: 中心位于 361 nm 处的紫外发光带、中心位于 385 nm 处的紫光发光带、中心位于 425 ~ 435 nm 处的蓝光发光带和中心位于 550 nm 处的绿色发光带。中心位于 361 nm 处的紫外发光带的共同特点是窄而锐, 强度大, 此发光峰属于带隙激子跃迁发光。中心位于 385 nm 处的紫光发光带, 在三个退火温度下制备的样品中, 此带均表现出强度比较弱、发光峰不太锐的特点, 该发光峰的出现, 我们认为应该是由  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  受主束缚激子受激跃迁至导带而产生的发光峰。 $\text{Na}_{\text{Zn}}$  受主的能级位于价带之上 0.17 eV,  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  受主能级与导带底部能级之差为 3.2 eV, 该能量差所对应的发光的波长应该是 388 nm, 与

实验所得的中心位于 385 nm 处的紫光发光带基本吻合。由此, 进一步验证了掺杂元素 Na 在晶格中确实占据了预期中的 Zn 位, 形成了  $\text{Na}_{\text{Zn}}$  受主, 此观点在电学性能测试中也得到了证实。中心位于 425 ~ 435 nm 处的蓝光发光带的峰强度受退火温度的影响比较大, 在 873 K 退火所得到的样品具有较强的发光峰值, 而在 973 K 和 1 073 K 退火所得样品的发光强度则比较弱, 尤其是在 973 K 退火所得的样品, 在此波段的发光峰强度非常弱。因此, 我们认为此波段发光峰的产生主要是由于晶体中点缺陷以外的其它缺陷所导致的。由样品断面扫描图片和 X 射线衍射图片也可以看出, 在较高温度下退火, 可以得到比较理想的晶体薄膜, 即在 973 K 和 1 073 K 退火所得样品的结构缺陷会明显低于在 873 K 退火所得到的样品, 而且随着发光峰的变弱, 峰中心会出现红移的现象。中心位于 550 nm 处的绿色发光峰属于各种点缺陷引起的, 从发光谱中可以看出, 在 973 K 退火所得样品几乎没有绿色发光峰, 而在 873 K 和 1 073 K 温度下退火所得到样品具有微弱的绿色发光峰, 说明在 973 K 退火样品具有比较理想的低点缺陷浓度的晶体结构。

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶法在 Si(100) 衬底上制备出高质量  $c$  轴取向的 ZnO 单晶薄膜。该薄膜具有中心位于 361 nm 处的锋利的紫外发光峰和中心位于 385 nm 处的比较弱的紫光发光峰。在 973 K 温度下退火样品的光致发光谱中, 可见光波长范围内产生的发射峰强度非常微弱, 可以推测所得单晶薄膜中具有比较低的点缺陷浓度。该样品紫外发光峰强度是其它发光峰强度的 8 倍, 具有较好的光致发光性能。

图 3 不同退火温度下制备的钠掺杂 ZnO 薄膜的室温光致发光光谱

Fig. 3 PL spectra at RT for Na-doped ZnO thin films prepared by annealing at 873, 973 and 1 073 K

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Ozgur U, Alivov Ya I, Liu C. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4): 041301-1-3.
- [ 2 ] Klingshim C. The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation [J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 1975, **71**(2):547-559.
- [ 3 ] Tang Z K, Wong G K, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25):3270-3275.
- [ 4 ] Chen Z Q, Yamamoto S, Maekawa M. Postgrowth annealing of defects in ZnO studied by positron annihilation, X-ray diffraction, Rutherford backscattering, cathodoluminescence, and Hall measurements [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(8): 4807-4812.
- [ 5 ] Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jae Won Kim, *et al.* Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(3):1246-1250.
- [ 6 ] Lee Sang Yeol, Li Y, Lee Jang-Sik, *et al.* Effects of chemical composition on the optical properties of  $Zn_{1-x}Cd_xO$  thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(2):218-220.
- [ 7 ] Matsubara K, Fons P, Iwata K, *et al.* ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **431-432**:369-372.
- [ 8 ] Satoshi Takeda, Makoto Fukawa. Highly stable hydrogenated gallium-doped zinc oxide thin films grown by DC magnetron sputtering using  $H_2/Ar$  gas [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **468**(1-2):234-239.
- [ 9 ] Zhu K F, Zhang E, Guenther C S. Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **363**(1-2):314-317.
- [ 10 ] Rajesh Das, Tapatih Jana, Swati Ray. Degradation studies of transparent conducting oxide: a substrate for microcrystalline silicon thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **86**(2):207-216.
- [ 11 ] Xu Xiaoli, Ma Shuyi, Chen Yan, *et al.* Influence of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):730-735 (in Chinese).
- [ 12 ] Kim Kwang-Sik, Kim Hyoun Woo. Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition [J]. *Phys. B*, 2003, **328**(3-4):368-371.
- [ 13 ] Liu Xuedong, Gu Shulin, Li Feng, *et al.* The effect of carrier gas  $H_2$  used during MOCVD-growth on the properties of N-doped ZnO [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):441-446 (in Chinese).
- [ 14 ] Michihiro Sano, Kazuhiro Miyamoto, Hiroyuki Kato. Role of hydrogen in molecular beam epitaxy of ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(10):5527-5531.
- [ 15 ] Ma Y, Du G T, Yang S R, *et al.* Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(11):6268-6272.

- [16] Ji Zhenguo, Liu Kun, Yang Chengxing, *et al.* Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by reactive deposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **253**(1-4):246-251.
- [17] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, *et al.* Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films [J]. *Vacuum*, 2002, **64**(3-4):281-285.
- [18] Zhang Liting, Wei Ling, Zhang Yang, *et al.* Microstructure and photoluminescence properties of ZnO:V thin films and effect of post-annealing [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):561-565 (in Chinese).
- [19] Lidia Armelao, Monica Fabrizio, Stefano Gialaneela, *et al.* Sol-gel synthesis and characterisation of ZnO-based nano-systems [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **394**(1-2):90-95.
- [20] Lorenz C, Emmerling A, Fricke J, *et al.* Aerogels containing strongly photoluminescing zinc oxide nanocrystals [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1998, **238**(1-2):1-5.
- [21] Chakrabarti S, Das D, Ganguli D, *et al.* Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **441**(1-2):228-237.
- [22] Srinivasan G, Kumar J. Optical and structural characterisation of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process [J]. *Crystal Research Technology*, 2006, **41**(9):893-896.

## Influence of Annealing Temperature on Structure and Optical Properties of Na-doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Method

GAO Shu-xia<sup>1</sup>, WANG De-yi<sup>2</sup>

(1. Department of Opto-electronic Information Technology, University of Yantai, Yantai 264005, China;

2. Department of environment and material Engineering, University of Yantai, Yantai 264005, China)

**Abstract:** The sol-gel technique offers the greatest possibility of preparing thin films of large and small areas by controllability of composition and relatively simple facilities. In the sol-gel process, thin ZnO films are obtained through post-depositional crystallisation. As-deposited films must be transferred into a crystalline state from an amorphous state by post-annealing. This paper addresses the effect of annealing temperature on the microstructure and the photoluminescence of ZnO thin films.

2-methoxy ethanol and monoethanolamine were used as the solvent and stabilising agent, respectively. The dopant source for sodium was sodium nitrate. Zinc acetate dihydrate and the source of dopant (10%) were first dissolved in a mixture of 2-methoxy ethanol and monoethanolamine at room temperature. The concentration of zinc acetate was 0.8 mol/L and the molar ratio of monoethanolamine to zinc acetate was kept at 1:1. The solution was stirred for 2 hours at 343 ~ 353 K to yield a clear, homogeneous and transparent solution using a magnetic stirrer, which served as the coating solution. The coating was made during the two days when the solution was prepared. The substrates were spun at 3 000 r/min for 30 s, while coating. After spin coating the substrates were kept at 623 K for 10 min. To evaporate the solvent and eliminate the organic component in the film. This procedure was repeated ten times. The films were then annealed at 873, 973 and 1 073 K respectively for 90 min.

High quality *c*-axis Na-doped ZnO films on Si (100) substrates were grown by the sol-gel process. The PL spectra were investigated at room temperature. Photoluminescence spectrum shows a strong ultra violet exciton emission peak at 361 nm, a weak violet exciton emission peak at 388 nm and a blue emissions in the range of 425 ~ 435 nm.

**Key words:** microstructure; optical properties; sol-gel method; Na-doped ZnO