

文章编号: 1000-7032(2018)03-0293-08

电子束退火法制备 Li-N 共掺杂多晶 ZnO 薄膜

李艳丽^{1,2}, 李 辉^{2,3}, 孔祥东^{1,2*}, 韩 立^{1,2}, 李晓娜^{1,2}

(1. 中国科学院电工研究所 电子束曝光技术研究组, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院电工研究所 太阳能电池技术研究部, 北京 100190)

摘要: 为研究电子束退火对 Li-N 共掺杂 ZnO 薄膜性能的影响, 首先利用溶胶-凝胶旋涂法在 p 型 Si(111) 衬底上制备 Li-N 共掺杂的 ZnO 前驱膜, 然后用电子束对前驱膜进行退火。退火时, 电子束加速电压 10 kV, 退火时间 5 min, 聚焦束流 123 mA, 束流为 0.7~1.9 mA, 最后得到 Li-N 共掺杂的 ZnO 薄膜。XRD 谱分析表明, 当束流高于 1.5 mA 之后, 薄膜为六方 ZnO 和立方 ZnO 的混合多晶薄膜, 且有金属 Zn 生成, 导致薄膜有较强的绿光发射。SEM 图片分析显示, 薄膜的晶粒尺寸随束流增加而增大, 当束流高于 1.5 mA 后, 晶粒尺寸变化不大, 约为 60 nm。光致发光(PL)谱和激光拉曼谱的分析结果证实 Li、N 元素已掺入 ZnO 晶格中, PL 谱中观察到 Li 元素掺杂引起的紫光发射, 拉曼散射光谱中观察到 N 替代 O 位的缺陷振动模式。

关键词: 电子束退火; 掺杂; 多晶; ZnO 薄膜

中图分类号: O649

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183903.0293

Preparation of Li-N Dual-doped Polycrystalline ZnO Films by Electron Beam Annealing

LI Yan-li^{1,2}, LI Hui^{2,3}, KONG Xiang-dong^{1,2*}, HAN Li^{1,2}, LI Xiao-na^{1,2}(1. *Electron Beam Lithography Technology Research Group, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*3. *Group of Solar Cell Technology, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)** *Corresponding Author, E-mail: slkongxd@mail.iee.ac.cn*

Abstract: In order to study the performance of Li-N dual-doped ZnO thin film prepared by electron beam annealing technology, the Li-N dual-doped ZnO precursor films were prepared by sol-gel spinning method and annealed by electron beam. The accelerating voltage, focus beam current and annealing duration were fixed at 10 kV, 123 mA and 5 min, respectively. The electron beam current was within the range from 0.7 mA to 1.9 mA. Finally, the Li-N dual-doped ZnO films were obtained. When the electron beam current is more than 1.5 mA, the result of X-ray diffraction shows that the samples are a compound polycrystalline films of hexagonal ZnO and cubic ZnO, and the metal Zn generates in the films which contributes to the green light emission. SEM pictures show that the grain size increases with the electron beam current. There is not much change in grain size when the electron beam current is more than 1.5 mA and it is about 60 nm. The analysis of photoluminescence (PL) and Raman spectra show that Li and N have doped in the ZnO lattice. The doped Li contributes to the purple light emission in the PL spectra and the vibration mode related to the doped N replacing O is observed in Raman scattering spectra.

Key words: electron beam annealing; doping; polycrystalline; ZnO thin film

收稿日期: 2017-06-13; 修订日期: 2017-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(51472239, 51307162)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51472239, 51307162)

1 引 言

ZnO 是 II-VI 族直接宽禁带化合物半导体材料,多呈六方纤锌矿结构,优越的物理化学性质使其在压电、气敏、光电等领域具有广泛的应用潜力。ZnO 薄膜主要应用于发光器件^[1]、短波长表面声波器件^[2-3]、气体探测器^[4-5]、透明电极^[6-7]及光催化^[8-9]等领域,ZnO 已成为继 GaN 之后宽禁带半导体领域的又一研究热点。

目前已有多种方法应用于 ZnO 薄膜的制备,如磁控溅射^[3]、金属有机物气相沉积(MOCVD)^[10]、脉冲激光沉积(PLD)^[11]、分子束外延(MBE)^[12]及溶胶-凝胶(sol-gel)法^[13]等。其中 sol-gel 法因成膜均匀性好、成本低、易于实现多元掺杂等优点而受到广泛关注,但该方法的热处理过程较长,一般达数小时之久,制备效率较低。掺杂作为改善 ZnO 薄膜性能的一种重要方法已被广泛研究,薄膜的光电特性会因掺杂元素的不同而发生较大变化,如掺杂 Ga、Al 元素可提高 ZnO 薄膜的透光性和电特性^[14-15],掺杂 Mg 元素可以调节 ZnO 薄膜的禁带宽度^[16],掺杂 Ce、Ag 元素可大幅提高 ZnO 纳米粒子的光催化活性^[8-9]等。但目前关于 Li-N 共掺杂 ZnO 薄膜研究的报道相对较少,且不同方法制备出的薄膜性能差异较大。He 等^[17]利用 MBE 法制备出 Li-N 共掺杂的 ZnO 薄膜并以此做为弱信号检测器的光探测部分。Zhang 等^[18]、王德义等^[19]分别用 PLD 法和 sol-gel 法利用 Li-N 共掺来制备 p 型 ZnO 薄膜,但所制备的薄膜在 PL 谱中的近紫外和可见光区域发光峰差别较大。此外,退火工艺^[20]和退火温度^[21]对薄膜的结晶性、透光性等影响较大。

电子束是一种高能量的热源,在真空中电子通过与介质中粒子的相互碰撞来实现传递能量,其携带的 90% 以上能量可转化为热能,样品表层温度可在数秒内迅速上升,因此电子束退火具有升降温速度快、效率高、无污染等优点,且目前已应用在薄膜的制备中,但还未见关于电子束退火法制备 Li-N 共掺杂 ZnO 薄膜性能方面的研究。为发挥 sol-gel 法易于实现多元掺杂的优点,克服其退火时间长的不足,本文将电子束快速退火工艺与 sol-gel 法相结合,利用 sol-gel 法制备出 Li-N 共掺杂的前驱膜后,用电子束快速退火,在几分钟内完成退火过程,通过调节电

子束参数,实现在不同温度下对前驱膜进行退火,研究电子束快速退火工艺对 Li-N 共掺杂 ZnO 薄膜性能的影响。

2 实 验

2.1 涂膜液及前驱膜的制备

实验中使用二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作锌源,乙二醇甲醚作溶剂,乙醇胺(MEA)作稳定剂,以硝酸锂和硝酸铵作锂氮双掺的掺杂源。将一定量的二水醋酸锌和对应量的硝酸锂、硝酸铵在室温下溶于乙二醇甲醚和乙醇胺的混合溶液,二水醋酸锌在溶液中的浓度为 0.75 mol/L, $[\text{MEA}]/[\text{Zn}] = 2:1$, Li 掺杂摩尔分数为 15.0%, $[\text{Li}]/[\text{N}] = 1:1$ 。将混合液置于水浴中控温 70 °C,磁力搅拌 2 h,得到无掺杂和 Li-N 共掺的透明均一溶胶。将制得的溶胶静置陈化 48 h,用于薄膜的涂敷。

选用 p 型硅片(111)作衬底,尺寸为 10 mm × 10 mm,经等比例双氧水和稀硫酸浸泡 20 min 后,去离子水冲洗 3~4 次,无水乙醇冲洗 3~4 次后,浸泡在无水乙醇中保存备用,使用前用纯 N_2 吹干。

采用旋涂法涂敷薄膜,前驱膜由过渡层和薄膜层构成。

2.1.1 过渡层的制备

将无掺杂剂溶胶滴到硅衬底表面,控制匀胶机 600 r/min 旋转 6 s,3 000 r/min,旋转 30 s,得到颜色均匀的薄膜涂层,然后将试样平放在热板上 150 °C 预热处理 10 min,以除去薄膜中的水分和有机成分。重复上述的旋涂及预热处理过程 2 次,最后将所得到的试样置于热板上 300 °C 恒温 20 min,自然冷却后得到无掺杂的 ZnO 过渡层样品。

2.1.2 薄膜层的制备

用含 Li-N 共掺的溶胶在制备好的 ZnO 过渡层上继续重复上述的旋涂和预热处理过程 8 次,得到 ZnO 前驱膜。具体流程如图 1 所示。

2.2 薄膜的退火

将前驱膜放入 EBW-3H 型电子束焊接机中,设定电子束加速电压 10 kV,聚焦束流 123 mA(束斑直径约 15 mm),退火时间 5 min。通过调节电子束束流,实现样品在 500~800 °C 范围内退火,退火过程中用红外测温仪实时测量样品表面

中心温度。样品 A、B、C、D 的电子束退火参数如表 1 所示。

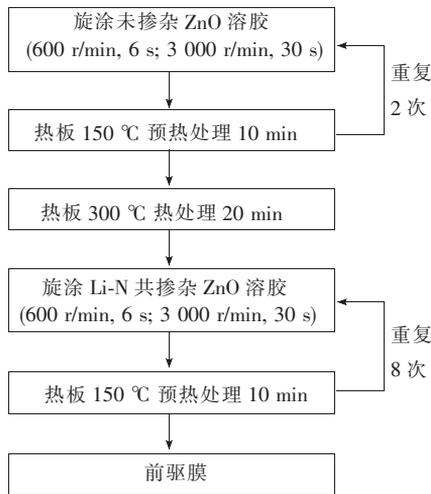


图 1 ZnO 前驱膜的制备流程

Fig. 1 Preparation flow diagram of ZnO precursor film

表 1 电子束退火参数

Tab. 1 Electron beam annealing parameters

样品编号	电压/kV	聚焦束流/mA	束流/mA	样品中心温度/°C
A	10	123	0.7	500
B	10	123	1.0	600
C	10	123	1.5	700
D	10	123	1.9	800

2.3 薄膜的分析与测试

采用 X 射线粉末衍射仪 (X-ray power diffraction microscopy, XRD, D8 ADVANCE) 分析薄膜的结晶特性; 使用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM, SIGMA) 观察薄膜表面及断面形貌; 通过荧光光度仪 (Photo luminescence, PL, F-4500) 分析薄膜的光学性能, 激发光波长 325 nm; 利用激光拉曼光谱仪 (Laser Raman spectrometer, RENISHAW inVia) 分析薄膜的拉曼特性, 激光波长 532 nm。

3 结果与讨论

3.1 XRD 图谱分析

图 2 给出了 4 个样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 谱图上呈现出多个晶向的谱峰, 表明样品为多晶薄膜。所有样品均出现对应六角 ZnO 的衍射峰, 且样品 A、B 较样品 C、D 的谱峰强度低、

半高宽大, 无乙酸锌的衍射峰, 表明样品 A、B 的六角 ZnO 取向性和结晶性都较样品 C、D 差, 且乙酸锌基本完全分解为 ZnO。值得注意的是, 样品 C、D 的衍射峰除了对应六角 ZnO 之外, 在 42.2° 和 43.3° 处还出现两个明显的谱峰, 因样品 C、D 退火温度高于样品 A、B, 所以薄膜中不可能存在尚未分解的乙酸锌, 经分析, 42.2° 的谱峰对应立方闪锌矿 ZnO 的 (200) 方向, 43.3° 的谱峰对应金属 Zn 的 (100) 方向, 这表明当电子束束流高于 1.5 mA 后, 样品为立方 ZnO 和六方 ZnO 的混合多晶薄膜, 而且薄膜中存在金属 Zn。詹华瀚等^[22] 曾用分子束外沿方法在 Si 衬底上生长出立方 ZnO 和六方 ZnO 的混合多晶薄膜, 但目前还未见混合多晶薄膜中存在 Zn 单质的报道。一般情况下, 处于亚稳态的立方闪锌矿 ZnO 很难制备, 对衬底对称性、真空生长环境等要求严格^[22]。薄膜中立方 ZnO 生成的原因尚不明确, 可能是由于电子束强度分布不均, 在掺杂剂的作用下, 局域热点温度高于表面平均温度, 加之后续的快速冷却, 共同导致立方 ZnO 的产生。未来的实验中, 可通过样品台的旋转提高电子束辐照的均匀性和晶相的均一性, 以进一步探索立方 ZnO 的形成机理。薄膜中有金属 Zn 存在, 分析其原因很可能是在高温真空退火时, ZnO 薄膜与衬底 Si 发生了 Si 热还原 ZnO 的反应^[23], 从而生成金属单质 Zn。

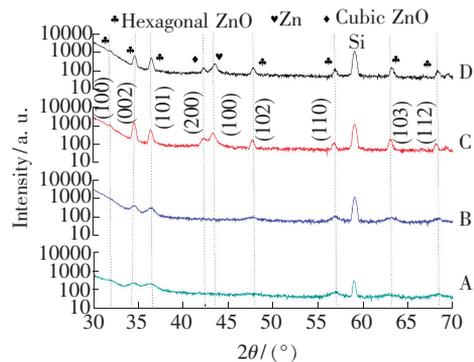


图 2 样品 A、B、C、D 的 XRD 图谱。

Fig. 2 XRD patterns of sample A, B, C and D, respectively.

根据图 2 中 4 个样品的 XRD 图谱, 采用 Scherrer 方程^[24] 计算薄膜的平均晶粒尺寸, 其公式如下: $d = 0.89\lambda / B \cos\theta$ 。式中 d 是晶粒的平均尺寸 (单位 nm), λ 是 X 射线衍射的波长 (Cu K α : 0.154 nm), B 是衍射峰半高宽度 (单位 rad), θ 是布拉格衍射角 (单位°)。通过计算得到样品沿不同晶向的平均晶粒尺寸, 如表 2 所示。总体来看,

表 2 样品 A、B、C、D 的晶粒尺寸
Tab. 2 Grain size of sample A, B, C and D nm

	A	B	C	D
六方 ZnO (100)	10.38	-	-	-
六方 ZnO (002)	13.07	17.42	68.58	29.87
六方 ZnO (101)	8.75	13.14	21.53	30.03
立方 ZnO (200)	-	-	17.54	26.74
Zn (100)	-	-	29.35	26.87
六方 ZnO (102)	-	9.09	17.90	27.28
六方 ZnO (110)	9.46	18.91	23.25	22.69
六方 ZnO (103)	-	9.75	47.95	58.58
六方 ZnO (112)	-	12.36	19.76	19.78

样品沿不同晶向的平均晶粒尺寸随着束流的增加而增大,但当束流高于 1.5 mA 之后,平均晶粒尺寸变化不大。样品 A、B、C 中六角 ZnO 沿(002)晶向的晶粒尺寸较大,样品 D 略有不同,六角 ZnO 沿(103)晶向的晶粒尺寸较大,说明更高退火温度使得(103)晶向的晶粒易于长大。

3.2 SEM 图片分析

图 3 所示为 4 个样品表面形貌的 SEM 图。由该组图片可以看出,薄膜晶粒尺寸均小于 100 nm,且随着退火束流的增加,晶粒逐渐长大、粗化。束流高于 1.5 mA 之后,晶粒尺寸变化不大,且能明显看到一些六角结构,这与表 2 中的计算结果基本相符。此外,还可明显看出,随着退火束

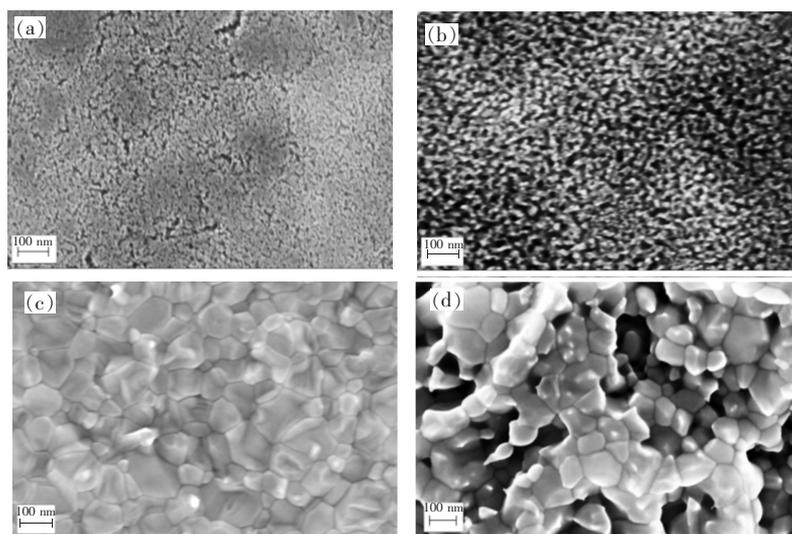


图 3 样品 A(a)、B(b)、C(c)、D(d)的 SEM 图。

Fig. 3 SEM images of sample A(a), B(b), C(c) and D(d), respectively.

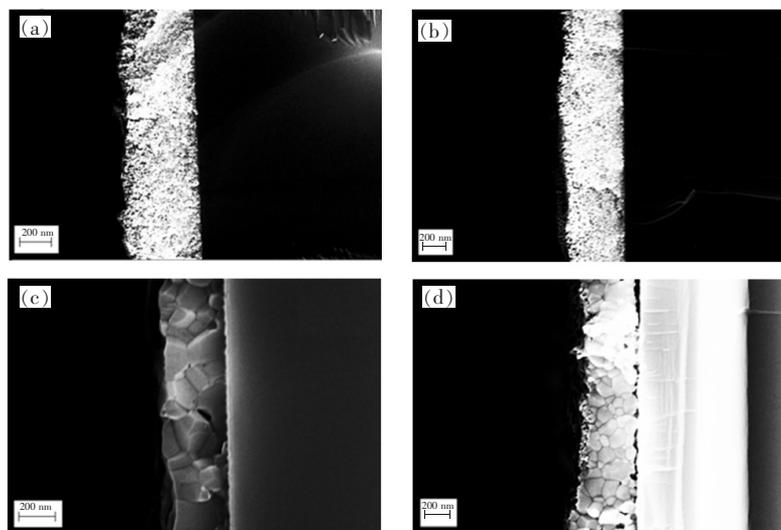


图 4 样品 A(a)、B(b)、C(c)、D(d)的截面图。

Fig. 4 Sectional views of sample A(a), B(b), C(c) and D(d), respectively.

流增加, 温度升高, 前驱膜逐渐分解完全, 晶粒逐渐长大且连成片, 即薄膜的连接性变好, 尤其是样品 C, 晶粒间紧密连接。样品 D 因退火温度过高, 且升降温过程在数秒内完成, 薄膜内部产生较大热应力, 从而导致薄膜表面出现很多空洞, 连接性变差。

图 4 所示为 4 个样品断面的 SEM 图片, 从中可以看出, 薄膜厚度约为 400 nm, 晶粒在厚度方向上分布均匀, 连接紧密。样品 A、B、C 中的 ZnO 薄膜紧紧地附着在 Si 衬底上, 而样品 D 则在薄膜和衬底的接合处明显呈现出薄膜向上翘起、预脱离衬底的现象, 这是由于退火温度过高, 薄膜和衬底失配而导致薄膜外部产生了较大应力。

3.3 PL 谱分析

图 5 所示为 4 个样品的光致发光谱, 从中可以看出样品 A、B 和样品 C、D 的发光峰差别较大, 样品 A 只在 398 nm 附近有一较宽较弱的紫色发光峰, 样品 B、C、D 的该发光峰较样品 A 的强, 约为样品 A 强度的 3 倍, 且除此发光峰外, 均在 450 nm 和 470 nm 附近出现一较弱的蓝色发光峰, 样品 C、D 在 510 nm 附近还有一较宽较强的绿色发光峰。

Nakagawa 等^[25]的研究发现, Li 掺杂会引发 393 nm 的发光峰, 这与 398 nm 峰位相近, 故认为 398 nm 峰是由 Li 杂质能级引起的。薄膜经紫外激发后, 导带中的电子被该能级捕获, 电子再次回至导带时产生了 398 nm 的发光峰, 这进一步印证了掺杂剂中的 Li 元素部分取代了晶格中的 Zn 位而形成有效受主锌位锂 (Li_{Zn})。薄膜中绿色发光一般认为来自本征缺陷在禁带中造成的局域能级和 ZnO 能带间的跃迁, 在 ZnO 中几种本征缺陷的能级中, 氧错位 (O_{Zn}) 的缺陷能级到价带顶能级的能量差为 2.38 eV^[26], 与观测到的绿色发光峰的位置 510 nm (2.42 eV) 相差不大, 但氧错位 (O_{Zn}) 一般在高氧压的条件下形成^[27], 故样品 C、D 发生氧错位 (O_{Zn}) 的可能性不大。结合 XRD 的分析结果, 我们认为绿光发射源自于薄膜中的金属单质 Zn, ZnO: Zn 的绿光发射是由 ZnO 晶格中的一价氧空位 (V_{O}) 作为发光中心来支配的^[28], 薄膜中过量的 Zn 占据了晶格点或处于晶格间隙中, 破坏了晶体的周期性, 出现大量氧空位 (V_{O}) 缺陷, 构成了发光中心。450 nm 和 470 nm 处的蓝色发光机理目前还不清楚, 普遍认为深能级发

光是氧空位 (V_{O}) 及锌填隙 (Zn_{i}) 等缺陷的复合发光, 且电子束退火的真空环境有利于氧空位 (V_{O}) 及锌填隙 (Zn_{i}) 的产生, 不过也可能与 ZnO 结构中含有的杂质能级有关。

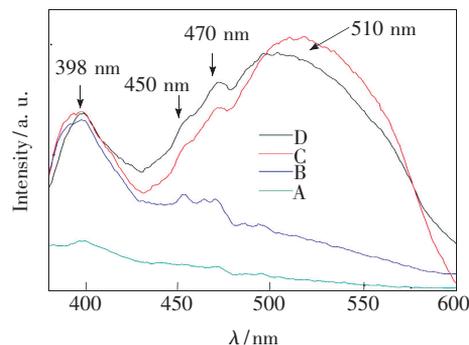


图 5 样品 A、B、C、D 的 PL 谱。

Fig. 5 PL spectra of sample A, B, C and D, respectively.

3.4 拉曼谱分析

理想六方纤锌矿结构的 ZnO 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 C_{6v4} 。根据群理论预测, 在布里渊区的 Γ 点共有 8 套光学声子振动模式, 即: $2A_1$ 、 $2B_1$ 、 $2E_1$ 和 $2E_2$, 在所有模式中, 只有 $2B_1$ 是拉曼戒模。通常 ZnO 的光学支对应的频率有 E_2 (low): 101 cm^{-1} , E_2 (high): 437 cm^{-1} , A_1 (TO): 380 cm^{-1} , A_1 (LO): 574 cm^{-1} , E_1 (TO): 407 cm^{-1} , E_1 (LO): 583 cm^{-1} 组成。而对于 c 轴择优生长的多晶 ZnO 来说, 由于拉曼散射选择定则, 只能观察到 A_1 (LO) 和 E_2 模^[29]。

图 6 所示为 4 个样品的常规拉曼谱。从中可以看出, 样品 A 因退火温度低, 生成的 ZnO 结晶性差, 未观察到明显的振动模; 样品 B、C、D 中均在 $100, 330, 437, 572 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现振动模, 分别对应于 E_2 (low)、 $2E_2$ (M) 多声子模式^[29]、 E_2 (high)

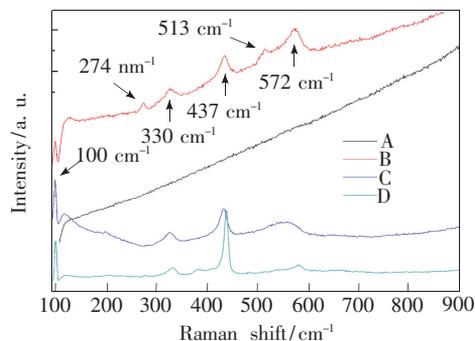


图 6 样品 A、B、C、D 的常规拉曼谱。

Fig. 6 Room-temperature Raman spectra of sample A, B, C and D, respectively.

和 $A_1(\text{LO})$ 声子模式。 $A_1(\text{LO})$ 声子模被认为与 V_0 和(或) Zn_i 以及包含 V_0 和(或) Zn_i 的复合缺陷有关,这表明样品 B、C、D 可能处于极度富锌状态,薄膜中存在大量的 V_0 和 Zn_i 缺陷,这与 XRD 和 PL 谱的分析结果相符。

$E_2(\text{high})$ 声子模是 ZnO 六方纤锌相的特征峰,由此进一步说明样品 B、C、D 均呈现 ZnO 纤锌矿结构。 $E_2(\text{high})$ 声子模与 ZnO 的结晶质量密切相关^[30],从图中可明显看到,随着退火束流增加, $E_2(\text{high})$ 声子模强度相对增大,表明薄膜的结晶质量越来越好,这与 XRD 谱及 SEM 图分析结果一致。在样品 B 中还观察到 2 个新的拉曼振动峰(分别位于 274 cm^{-1} 和 513 cm^{-1} 附近),已有学者对 N 掺入 ZnO 所引起的附加拉曼振动模式进行了较为详细的研究,一般认为 275 cm^{-1} 和 510 cm^{-1} 的拉曼峰为 N 替代 O 位所引起的局域

振动模^[31]。 513 cm^{-1} 的拉曼峰在样品 C、D 中并不明显,可能是由于其复合在临近的振动模中。

4 结 论

本文利用 sol-gel 法制备出 Li-N 共掺的 ZnO 前驱膜后,研究了电子束快速退火工艺对薄膜特性的影响。测试分析结果发现,随着退火束流的增加,退火温度升高,薄膜的结晶性和取向性变好,晶粒尺寸逐渐变大。当电子束束流高于 1.5 mA 之后,晶粒尺寸约为 60 nm ,样品呈现鲜见的六角 ZnO 和立方 ZnO 的混合多晶薄膜,且薄膜中发生 Si 热还原 ZnO 的反应,有金属 Zn 生成,ZnO: Zn 导致薄膜存在较强的绿光发射。光致发光谱 398 nm 附近的发光峰以及拉曼谱中 274 cm^{-1} 和 513 cm^{-1} 的振动峰分别表明元素 Li 和 N 已掺入 ZnO 晶格中。

参 考 文 献:

- [1] WANG H, ZHAO Y, WU C, *et al.*. Ultraviolet electroluminescence properties from devices based on n-ZnO/i-NiO/p-Si light-emitting diode [J]. *Opt. Commun.*, 2017, 395:94-97.
- [2] MSEDDE S, TEKELI F, NJEH A, *et al.*. Effect of initial stress on the propagation behavior of SAW in a layered piezoelectric structure of ZnO/Al₂O₃ [J]. *Mech. Res. Commun.*, 2016, 76:24-31.
- [3] 罗景庭, 钟鑫, 朱茂东, 等. ZnO 薄膜生长及声表面波性能研究 [J]. 深圳大学学报理工版, 2015, 32(1):17-24. LUO J T, ZHONG X, ZHU M D, *et al.*. Growth of ZnO thin film and its surface acoustic wave properties [J]. *J. Shenzhen Univ. Sci. Eng.*, 2015, 32(1):17-24. (in Chinese)
- [4] PALIWAL A, SHARMA A, TOMAR M, *et al.*. Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 250:679-685.
- [5] VITHOBA L. PATIL, SHARADRAO A, *et al.*. Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO₂ gas sensor via SILAR technique [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 239:1185-1193.
- [6] SHARMA V, KUMAR P, KUMAR A, *et al.*. High-performance radiation stable ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive electrode [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2017, 169:122-131.
- [7] ZHOU J, WU X Z, XIAO D B, *et al.*. Deposition of aluminum doped ZnO as electrode for transparent ZnO/glass surface acoustic wave devices [J]. *Surf. Coatings Technol.*, 2017, 320:39-46.
- [8] 余长林, 杨凯, 余济美, 等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(2):505-512. YU C L, YANG K, YU J M, *et al.*. Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica*, 2011, 27(2):505-512. (in Chinese)
- [9] ANDRADE G R S, NASCIMENTO C C, LIMA Z M, *et al.*. Star-shaped ZnO/Ag hybrid nanostructures for enhanced photocatalysis and antibacterial activity [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 399:573-582.
- [10] MBAMARA U S, OLOFINJANA B, AJAYI O O, *et al.*. Friction and wear behavior of nitrogen-doped ZnO thin films deposited via MOCVD under dry contact [J]. *Eng. Sci. Technol.*, 2016, 19(2):956-963.
- [11] KRÄMER A, ENGEL S, SANGIORGI N, *et al.*. ZnO thin films on single carbon fibres fabricated by pulsed laser deposition (PLD) [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 399:282-287.

- [12] YING M J, CHENG W, WANG X X, *et al.*. Surface-polarity-dependent ferromagnetism in arsenic-implanted ZnO films prepared by MBE[J]. *Mater. Lett.*, 2015, 144:12-14.
- [13] STEFAN M, GHICA D, NISTOR S V, *et al.*. Mn^{2+} ions distribution in doped sol-gel deposited ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 396:1880-1889.
- [14] KIM S, KIM C H, JEONG C H, *et al.*. Effect of energetic electron beam treatment on Ga-doped ZnO thin films [J]. *Cur. Appl. Phys.*, 2014, 14(6):862-867.
- [15] PARK C H, KIM S, KIM C H, *et al.*. Effect of energetic electron beam treatment on transparent conductive ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 548:263-269.
- [16] MINEMOTO T, NEGAMI T, NISHIWAKI S, *et al.*. Preparation of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 372(1-2):173-176.
- [17] HE G H, ZHOU B H, SHEN H, *et al.*. Photodetectors for weak-signal detection fabricated from ZnO: (Li,N) films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 412:554-558.
- [18] ZHANG Y Z, LU J G, YE Z Z, *et al.*. Effects of growth temperature on Li-N dual-doped p-type ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254(7):1993-1996.
- [19] 王德义, 高书霞, 李刚, 等. 溶胶-凝胶法制备 Li-N 双掺 p 型 ZnO 薄膜的结构、光学和电学性能 [J]. *物理化学学报*, 2010, 59(5):3473-3480.
WANG D Y, GAO S X, LI G, *et al.*. The structure, optical and electrical properties of Li-N dual-acceptor doped p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2010, 59(5):3473-3480. (in Chinese)
- [20] ZHOU D Z, LI B, WANG H L, *et al.*. Fabrication and electrical characterization of Li-N dual doped ZnO thin film transistor [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 305:474-476.
- [21] TIAN L J, ZHOU D Z, MA Y B, *et al.*. Effects of annealing temperature on the electrical characteristics of Li-N co-doped polycrystalline ZnO thin film transistors [J]. *Superlatt. Microstruct.*, 2017. (in Press)
- [22] 詹华瀚, 黄斌旺, 吴雅苹, 等. Si(001)衬底上闪锌矿 ZnO 的制备与分析 [J]. *发光学报*, 2010, 31(2):209-213.
ZHAN H H, HUANG B W, WU Y P, *et al.*. Growth and investigation of zinc blende ZnO on Si(001) [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, 31(2):209-213. (in Chinese)
- [23] 余超, 丘克强, 陈启元. 真空硅热还原氧化锌的热力学分析 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(6):1312-1318.
YU C, QIU K Q, CHEN Q Y. Thermodynamic analysis of silicothermic reduction zinc oxide in vacuum [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica*, 2011, 27(6):1312-1318. (in Chinese)
- [24] CAGLAR M, RUZGAR S. Influence of the deposition temperature on the physical properties of high electron mobility ZnO films by sol-gel process [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 644:101-105.
- [25] NAKAGAWA T, SAKAGUCHI I, MATSUNAGA K, *et al.*. Control of point defects and grain boundaries in advanced materials: optical properties and diffusion induced by Li doping in ZnO [J]. *Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2005, 232:343-347.
- [26] HUR T, JEEN G S, HWANG Y, *et al.*. Photoluminescence of polycrystalline ZnO under different annealing conditions [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 4(9):5787-5790.
- [27] 林碧霞, 傅竹西, 廖桂红. 氧化锌薄膜 Zn/O 比和发光性能的关系 [J]. *发光学报*, 2005, 26(2):225-228.
LIN B X, FU ZH X, LIAO G H. Effect of Zn/O on photoluminescence of ZnO on Si [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2005, 26(2):225-228. (in Chinese)
- [28] 张晓松, 李岚, 王达健. 热处理对 ZnO: Zn 荧光薄膜结晶性能的影响 [J]. *发光学报*, 2006, 27(2):206-210.
ZHANG X S, LI L, WANG D J. Crystal property of ZnO: Zn thin film improved by post-deposition heat treatment [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(2):206-210. (in Chinese)
- [29] 李万俊, 孔春阳, 秦国平, 等. p 型 ZnO: N 薄膜的拉曼及光电特性研究 [J]. *中国科学:物理学力学天文学*, 2012, 42(8):819-826.
LI W J, KONG CH Y, QIN G P, *et al.*. The investigation on Raman, optical and electrical properties of p-type ZnO: N film [J]. *Sci. Sinica Phys., Mech. Astronom.*, 2012, 42(8):819-826. (in Chinese)
- [30] ASMAR R A, ATANAS J P, AJAKA M, *et al.*. Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin films

fabricated by reactive electron beam evaporation [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 279(3):394-402.

- [31] KASCHNER A, HABOECK U, STRASSBURG M, *et al.*. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(11):1909-1911.



李艳丽(1988 -),女,河北承德人,博士研究生,2012年于河北工业大学获得学士学位,主要从事电子束制备薄膜材料方面的研究。

E-mail: liyanli@mail.iee.ac.cn



孔祥东(1966 -),男,山东济宁人,博士,副研究员,2005年于山东大学获得博士学位,主要从事电子束加工技术及应用方面的研究。

E-mail: slkongxd@mail.iee.ac.cn