

不同退火温度对 ZnO:In 薄膜的结构及光电特性影响

徐庆 张萍 张红

(重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

摘要: 在室温条件下采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备了高质量的 ZnO:In 薄膜。并且研究了不同退火温度对 ZnO:In 薄膜的结构、光电性能的影响, 结果显示薄膜的晶粒大小随着退火温度的升高而增大, 同时薄膜的载流子浓度随着退火温度的升高而降低, 薄膜光学带隙也随着退火温度的升高而减小, 第一性原理计算结果表明间隙锌原子在 ZnO:In 薄膜中的迁移势垒为 0.90eV。间隙锌原子的受热溢出是薄膜光学带隙减小和载流子浓度降低的主要原因。

关键词: 退火; ZnO:In 薄膜; 间隙锌; 第一性原理计算

DOI: 10.3969/j.issn.1671-6396.2015.02.008

1 引言

ZnO 是 II-VI 族直接宽带隙化合物半导体, 呈六方纤锌矿结构, 具有禁带宽度大 (室温下为 3.37eV), 激子束缚能高 (60meV) 等特点, 因此在蓝/紫外发光二极管 (LED)、激光器 (LD) 以及紫外探测器等短波长光电子器件领域有着巨大的应用潜力^[1]。通常, 通过掺杂 Al、Ga、In 等施主元素来提高 ZnO 材料的导电性能^[2-4]。在众多的掺杂元素中 In 由于其离子半径与锌离子半径相差较小, 且有较大的电负性而经常被认为是一种有效的掺杂剂^[5]。

制备 ZnO 薄膜的方法有很多种, 其中本文所选用的射频磁控溅射是一种有效的方法, 主要是基于其具有操作简单, 易于控制成膜的面积, 且沉积温度低等优点。众所周知, 薄膜的质量和性能除了与制备方式有很大的关系, 也与后期的退火有着密切的联系。为了研究后期退火温度对薄膜的影响, 本文采用射频磁控溅射在石英衬底上制备了高质量的 ZnO:In 薄膜。借助霍尔测试 (HALL)、透射谱、原子力显微镜 (AFM) 和第一性原理计算等手段研究了不同退火温度对 ZnO:In 薄膜结构及光电特性的影响。

2 实验

采用射频磁控溅射技术在石英玻璃衬底上沉积 ZnO:In 薄膜。以纯度为 99.99% 的 ZnO:In (In 占原子比为 1.5%) 陶瓷靶, 在溅射气体 Ar 为 40:0 (sccm), 本底真空度为 8.0×10^{-4} Pa, 工作气压为 1Pa 的环境下溅射时间为 40min 的情况下制备了 ZnO:In 薄膜。利用 AMBIOS XP-1 型台阶仪器测的薄膜厚度约为 800nm, 最后在高纯氩气 (99.999%) 氛围下退火 30min, 温度分别为 450、600、700、750 度 (未退火薄膜 ZnO:In 的标记为 As-dep)。用 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪测试了不同退火温度下的电学性质。用日立 U-4100 双光束紫外可见分光光度计在 200-800nm 的范围内测量了薄膜的透射与吸收光谱。ZnO:In 薄膜的表面形貌用 CSPM-4000 原子力显微镜测得。

3 结果与讨论

3.1 结构性质

图 1 给出了退火前的 ZnO:In 薄膜与经过不同温度退火后的 ZnO:In 薄膜的 AFM 结构图。所有的样品显示良好的均匀性而且均没有出现裂缝。虽然 AFM 不是一个直接衡量实

际粒度的测试图像, 但是结果显示随着退火温度的升高, 薄膜的晶粒表现出明显的演变规律。ZnO:In 薄膜的颗粒大小随着退火温度的升高变得更大, 特别当退火温度为 750 度时, 尤其明显 (见图 1 (e) 和 1 (j)), 这是由于原子有足够的扩散活化能去占据晶格中的积极有利的位置。

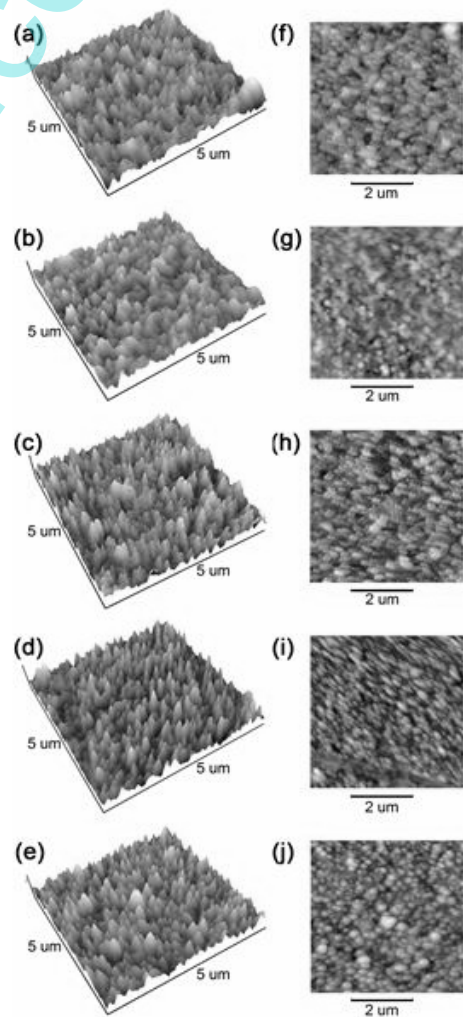


图 1 ZnO:In 薄膜的 AFM 图
(a)(f)未退火; (b)(g)退火温度为 450 度; (c)(h)退火温度为 600 度; (d)(i) 退火温度为 700 度; (e)(j) 退火温度为 750 度。

3.2 光学性质

3.2.1 透射谱

图 2a 给出了经过不同退火温度后的 ZnO:In 薄膜的透射谱, 图 2b 显示了 ZnO:In 薄膜的透射率随着退火温度升高而变化的规律, 从图 2b 中可以看出当退火温度为 600 度时, 薄膜的透射率达到最高的 82%, 这是因为此时的退火温度使得薄膜的结晶性与取向性都变的最好, 从而使得透射率得到大大地提高。

3.2.2 吸收谱

我们知道直接带隙半导体氧化锌薄膜的光学吸收系数 α 和光子能量 $h\nu$ 及光学带隙 E_g 的关系为: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$,

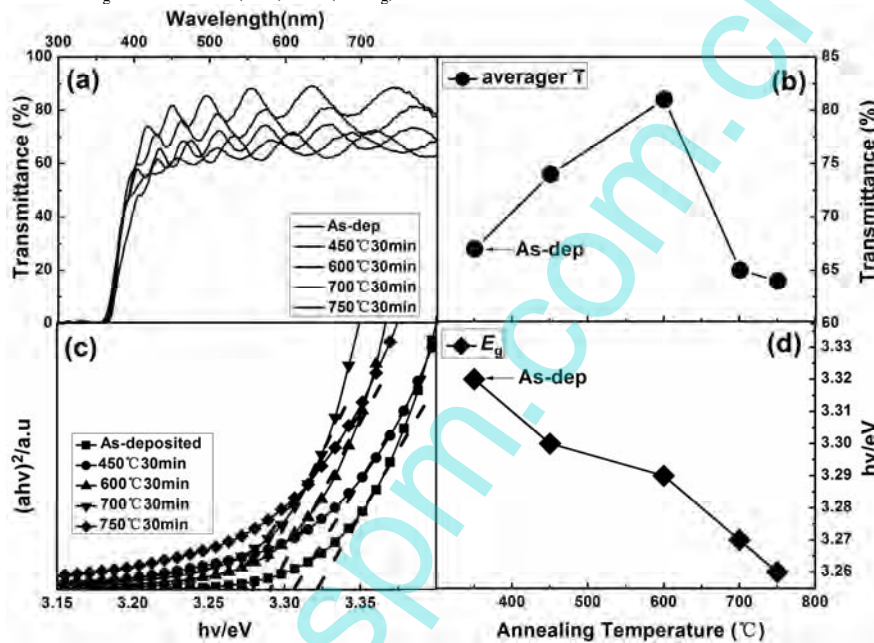


图 2 (a) 退火前后 ZnO:In 薄膜的光学透射谱; (b) 退火前后 ZnO:In 薄膜可见光范围的平均透射率; (c) ZnO:In 薄膜退火后的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的特性曲线图; (d) ZnO:In 薄膜退火后的光学带隙 E_g 。

3.3 电学性质

表1给出了在不同退火温度下 ZnO:In 薄膜的电学性质。从表中我们可以发现未经退火处理的样品的载流子浓度大于所有退火后的样品, 同时发现 ZnO:In 薄膜的载流子浓度随着退火温度的升高而降低。我们认为是薄膜中的间隙锌原子(Zn_i)会随着退火温度的升高而逃逸出薄膜表面, 这也就是说主要为薄膜贡献载流子浓度的 Zn_i 在减少, 进而使得薄膜中的载流子浓度随之降低。特别注意的是, 当退火温度达到 700 度时, 薄膜的载流子浓度降低了两个数量级, 这时表明薄膜中大量的 Zn_i 都已经溢出了薄膜。这也暗示着 Zn_i 是一个容易受热迁移的本征缺陷, 这在文章后面的第一性原理计算中也得到了验证。

表 1 ZnO:In 薄膜退火前后的电学性能

T-pa (°C)	Carrier concentration (cm^{-3})	Hall mobility (cm^2/Vs)	Resistivity ($\Omega \cdot cm$)
As-dep	-1.343E+20	9.365	3.373E-3
450 °C	-3.351E+19	11.140	2.241E-3
600 °C	-2.123E+19	5.243	2.654E-3
700 °C	-4.651E+17	2.631	1.765E-1
750 °C	-3.142E+17	1.782	3.312E+0

A 是一个常数, 从而可以求出光学带隙 E_g 的大小^[6]。图 2c 给出了退火温度与 ZnO:In 薄膜的光学带隙 E_g 之间的关系。图 2d 推算了 ZnO:In 薄膜在经过不同退火温度后的光学带隙 E_g 的具体数值, 从中可以看出随着退火温度的升高, ZnO:In 薄膜光学带隙 E_g 在减小。这一结果与 B-M 效应符合的很好, 即薄膜中载流子浓度的减少会导致光学带隙的减小, 这一结果与彭等人的研究结果相一致^[7]。由此我们推断 ZnO:In 薄膜的光学带隙 E_g 随退火温度的升高而减小的原因是由于薄膜中的载流子在减少。这一推断也符合文章后面电学特性的变化规律。

4 第一性原理计算

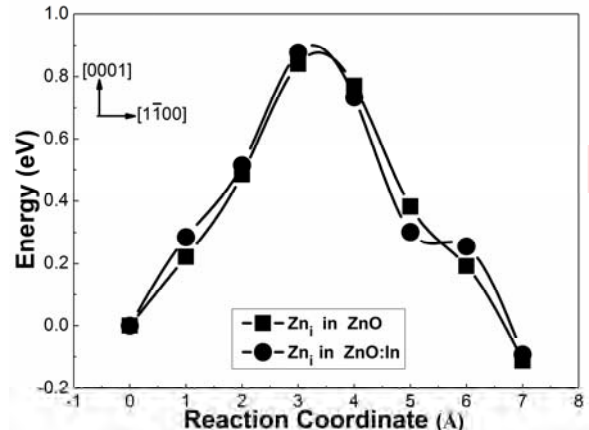


图 3 ZnO 晶格与 ZnO:In 晶格中 Zn_i 的迁移示意图和迁移势垒的计算结果

为了弄清楚 Zn 间隙原子随着退火温度的变化在 ZnO:In 薄膜中的迁移情况, 我们采用 Vasp 软件包模拟计算了 Zn_i 在 ZnO:In 晶格中迁移势垒, 同时也计算了 Zn_i 在 ZnO 晶格

中迁移势垒便于对比。取96个原子的正方超原胞,能量截断半径取400 eV, k 点积分采用2*2*2的 Monkhorst pack 网格。交换关联泛函,采用 GGA(PW91)。使用 CI-NEB 的方法计算迁移路径和势垒。力的收敛标准是0.01 eV。我们先来看看 Zn 间隙的原子构型。在纤锌矿型结构中,有两个间隙位置,分别是四面体间隙和八面体间隙,四面体间隙并不稳定,很容易弛豫到八面体间隙,因此我们只考虑八面体间隙,计算发现在 ZnO:In 的晶体中, Zn 八面体间隙可以沿 c 轴迁移到下方位置或上方近邻的八面体间隙位置,需要克服约0.90eV 的迁移势垒,同样在 ZnO 晶体中,所需要克服约0.83eV 的迁移势垒,两者势垒相差很小。这表明无论是在 ZnO 薄膜中还是在 ZnO:In 的薄膜中, Zn_i 都是很容易发生迁移的。因此,说明在我们退火过程中, ZnO:In 薄膜中的 Zn_i 随着退火温度的升高,很容易迁移至薄膜表面从而脱离薄膜体系,这就很好的解释了电学性质中薄膜载流子随退火温度变化的规律。

5 结论

本文采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备了高质量的 ZnO:In 薄膜。同时深入研究了不同退火温度对于 ZnO:In 薄膜的结构,光电学性质的影响,结构表明薄膜晶粒的大小随着退火温度的升高而变大,当退火温度为 600 度时,薄膜在可见光区域的平均透射率最高,达到 82%。薄膜的光学带隙 E_g 随着退火温度的升高而减小。薄膜的载流子浓度也随着退火温度的升高而降低。最后通过第一性原理计算发现 Zn_i 在薄膜中的迁移势垒较低,这表明在 ZnO:In 薄膜 Zn_i 很容

易受热而溢出薄膜表面,这也正是 ZnO:In 薄膜的光学带隙减小与载流子浓度降低的主要原因。

参考文献

- [1] D.C. Look. Recent advances in ZnO materials and devices. Mater. Sci. Eng. B., 2001,80:383-387.
- [2] T. Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. Semicond. Sci. Technol., 2005,20:S35.
- [3] Park J.B, S.H. Park, P.K. Song. Electrical and structural properties of In-doped ZnO films deposited by RF superimposed DC magnetron sputtering system. J. Phys. Chem. Solids., 2010,71:669-672.
- [4] D.C. Look. Progress in ZnO materials and devices. J. Electron. Mater., 2006,35:1299-1305.
- [5] S.J. Pearson, D.P.N. Orton, K. Ip, Y.W. Hoe, and T. Steiner, Mater. Sci. 50 (2005) 293.
- [6] A. Sarkar, S. Ghaudhuri, A.K. Pal, Thin Soild Films 204 (1991) 255.
- [7] L.P. Peng, L.Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, et al. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of In-doped ZnO thin films. J. Alloys. Compd., 2009,484:575-579.

[作者简介] 徐庆(1990—),江苏高淳人,硕士,研究方向为宽带隙薄膜材料。

(上接第 2 页)

Study on the Simplified Mechanical Model of Interlayer in Salt Caverns Gas Storage

TANG Hai-jun¹, DAI Xin¹, ZHAO Zhi-cheng²

(1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Jiangsu Oilfield Company, Yangzhou 225009, China; 2. Petroleum Engineering College of Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: We established a simplified mechanical model of interlayer and solved it by bending theory of tapered, unsymmetric beam based on the characteristics of small deflections and collapsing of interlayer in salt caverns gas storage. Stress distribution rules were analyzed by this model. Distribution characteristics of various stress component in sections of interlayer were computed combined with engineering examples. The result was in accordance with that of bending theory of thin plates with small deflections, and it was independent of elastic modulus and poisson ratio. This simplified computing method was provided for mechanics analysis of interlayer in salt caverns gas storage.

Keywords: Gas Storage; Solution-mined Salt Caverns; Interlayer; Stress Distribution