

The Influence of Annealing Process on the Crystal Structure, Stress and Optical Properties of ZnO:Ag

Zekai Chen*, Gengming Fu, Xuebin Yuan, Yuyang Huang

Key Laboratory of Semiconductors and Applications of Fujian Province, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen Fujian
Email: *chenzekaineu@163.com

Received: Apr. 23rd, 2020; accepted: May 11th, 2020; published: May 18th, 2020

Abstract

In this paper, the effects of annealing on the properties of Ag doped ZnO samples are studied. Ag doped ZnO samples are treated with rapid annealing process at 700°C for 20 minutes. The crystal structures of ZnO:Ag films are investigated by X-ray diffraction (XRD). And Raman spectra are performed to study the inside stress effect. The optical properties of samples are determined by photoluminescence spectrum (PL). The hexagonal wurtzite structure of ZnO remains after annealing, while there is a shift of the peak position of ZnO(0002), which may be caused by the lattice tensile stress released after Ag doping. In particular, two sharp peaks at 544 nm and 612 nm in ZnO:Ag samples are reduced after annealing.

Keywords

Zinc Oxide, Doped, Anneal, Photoluminescence

退火处理对ZnO:Ag样品的晶体结构、应力和光学性质的影响

陈泽凯*, 傅耿明, 袁学斌, 黄雨阳

厦门大学物理系, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 福建 厦门
Email: *chenzekaineu@163.com

*通讯作者。

文章引用: 陈泽凯, 傅耿明, 袁学斌, 黄雨阳. 退火处理对 ZnO:Ag 样品的晶体结构、应力和光学性质的影响[J]. 材料科学, 2020, 10(5): 321-326. DOI: 10.12677/ms.2020.105039

摘要

本文主要研究退火处理对ZnO:Ag样品相关性质的影响。在700 °C的条件下,对ZnO:Ag样品进行20 min的退火处理;利用X射线衍射仪(XRD)研究样品晶格结构的特性,拉曼光谱(Raman)研究样品内部的应力作用,光致发光谱(PL)研究样品的光学特性。经过退火处理后,样品六方纤锌矿结构得到了保持,ZnO(0002)晶向的峰位发生了偏移,Ag掺杂导致的晶格张应力得到释放。ZnO:Ag样品中544 nm和612 nm处的两个尖锐发光峰经过退火处理后减弱。

关键词

氧化锌, 掺杂, 退火, 光致发光

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二十一世纪是属于信息技术的时代,而半导体作为介于导体和绝缘体之间的一种材料,在电子、通信、光伏和照明等领域有着广泛的应用,宽禁带半导体材料得益于其短波长的特性,在短波长发光器件等领域受到了研究人员的极大关注[1]。氧化锌(ZnO)作为II-VI族化合物半导体中的一员,是优秀的直接带隙半导体材料,有着许多独特的优点。但由于本征缺陷的存在[2],难以制备高质量且稳定的P型ZnO,制约了ZnO的进一步发展[3][4][5]。实验中制备P型半导体的关键是要在ZnO中获得较浅的缺陷能级,相比V族元素,IA族元素的阳离子作为掺杂剂有更浅的受主能级[6]。然而对IA族元素来说,掺杂过程中更多的是作为间隙原子存在且固溶度不高,这极大地限制了掺杂效率[7]。之后Lee等人更进一步地提出,利用H与IA族元素共掺杂来提高受体的溶解度[8]。随着研究的继续进行,Yan等人认为IB族元素(Cu、Ag和Au)有着更低的自补偿效应,相比IA族元素更适合作为P型ZnO的掺杂元素[9],本次实验我们选取了Ag掺杂ZnO作为样品。

由于掺杂会对ZnO的晶格结构有所影响,在薄膜的后续处理方法中,退火是一个有效的方法来恢复晶格结构,消除残余应力以及内部缺陷,是改善样品各项性质的重要手段[8][9]。本项工作,我们使用RTP-300型快速热处理设备对样品进行退火并对退火后样品的各类性质进行表征,希望能为ZnO的掺杂工艺提供一定的指导。

2. 实验方法

本实验使用的是大小为 $5 \times 5 \times 0.5$ mm、结晶取向为(0001)的ZnO衬底。将样品先后用酒精和丙酮在室温下用超声波清洗器交替清洗三遍去除样品表面的杂质,每遍五分钟;之后用去离子水将表面的丙酮和酒精洗净并用干燥的氮气吹干。经过激光诱导处理后制备出ZnO:Ag样品,相关工艺参数为镀膜厚度50 nm,激光功率250 W。RTP-300型快速热处理设备对样品进行快速退火处理,退火温度为700 °C,退火时间为20 min。

3. 实验结果与分析

图 1 所示的是 ZnO:Ag 样品退火前后的 XRD 图谱。从图中可以看到 ZnO(0002)和 Ag(111)的晶面衍射峰,表明了退火前后样品保持了六方纤锌矿的晶格结构,部分 Ag 元素以间隙原子存在于样品中。相比退火前 34.53°的 ZnO(0002)晶面衍射峰,退火处理后样品(0002)晶面衍射峰的峰位右移了 0.09°,在 34.62°处,表明样品内部的应力得到了释放。根据六方纤锌矿结构的晶格常数计算公式:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

式中 d_{hkl} 为晶面间距, a 和 c 为晶格常数。Ag⁺, Zn²⁺的半径分别为 126 pm 和 76 pm, Ag 的掺入会使晶格常数增大,带来晶格畸变和损伤,退火处理可以给予杂质驱动能进行迁移,有效修复激光诱导掺杂带来的晶格损伤,缓解 Ag 替代 Zn 带来的张应力,提高样品的结晶质量,使衍射峰右移。退火引起峰位右移在半导体材料生长中很常见,例如解玉鹏等人就通过改变退火温度,成功得到了磷掺杂 ZnO 薄膜(002)峰位的右移,且随着温度从 450°C 升高到 850°C,其峰位随着退火温度的提高不断向右偏移[10]。

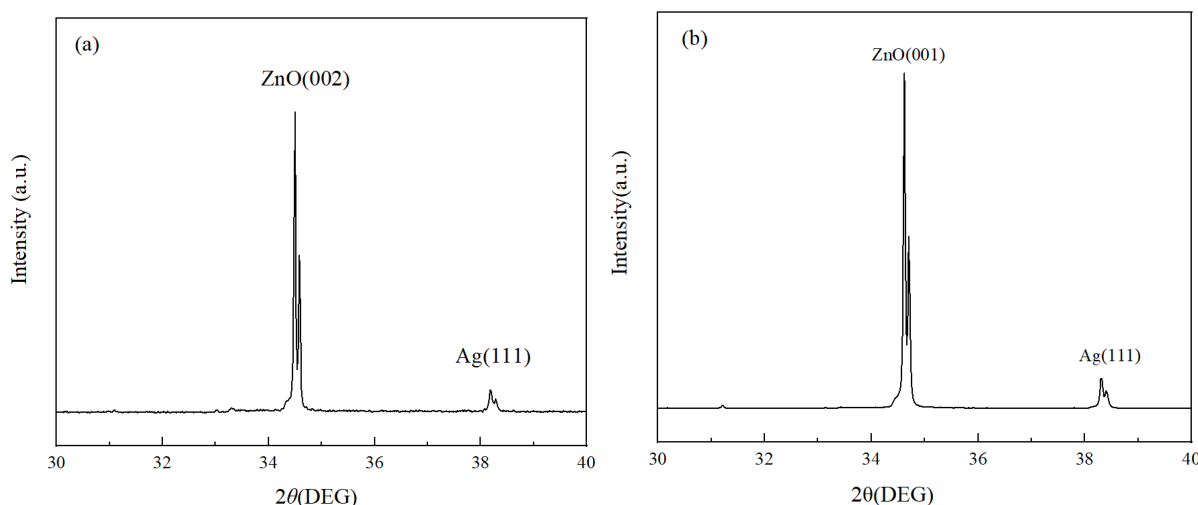


Figure 1. X-ray diffraction of ZnO:Ag sample (a) unannealed and (b) annealed at 700°C

图 1. ZnO:Ag 样品的 XRD 图谱, 在 700°C 的条件下(a) 退火前; (b) 退火后

为了更好的探究退火对于应力的影响,我们对退火前后的样品进行了 Raman 测试,如下图 2 所示。ZnO 是六方纤锌矿结构,属于 C_{6v}^4 空间群,每个晶胞包含四个原子,每个原子有三种振动模式,可以产生 12 支格波。其中光学波 9 支,声学波 3 支。光学声子的不可约表示为[11] [12]:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 1E_1 + 2B_1 + 2E_2 \quad (2)$$

式中, A_1 是沿 Z 轴的极化声子模, E_1 是沿 xy 方向的极化声子模, B_1 是红外和拉曼非活性的,无法在拉曼图谱中检测出来, E_2 是非极性声子模,具备拉曼活性。图中可以观测到 $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 。位于 438 cm^{-1} 附近的 $E_2(\text{high})$ 峰强度最大,这个模主要对应样品中的氧振动。这个峰位是六方纤锌矿 ZnO 的特征峰,峰位越强说明样品的结晶度越好,这表明随着样品六方纤锌矿晶格结构的稳定。局部放大图谱展示的区域在 400 cm^{-1} ~ 480 cm^{-1} 之间,退火前后 $E_2(\text{high})$ 的峰位分别为 439.0 cm^{-1} 和 439.8 cm^{-1} ,退火后样品 $E_2(\text{high})$ 声子模向高波数移动了 0.8 cm^{-1} 。通常, $E_2(\text{high})$ 声子模的偏移可以与应力联系起来,在压应力的作用下,会使 $E_2(\text{high})$ 声子模向高波数方向移动,反之,当表现为张应力时,则向低波

数方向移动。退火后样品 $E_2(\text{high})$ 模移至 439.8 cm^{-1} ，这表明退火后，薄膜中的张应力得到释放，Ag 掺杂导致张应力的晶格畸变，可以通过退火处理可以有效改善。两个样品都在 99.5 cm^{-1} 处出现了 $E_2(\text{low})$ 模，该模对应六方纤锌矿结构的 ZnO 中 Zn^{2+} 离子的晶格振动，会有较大的强度。

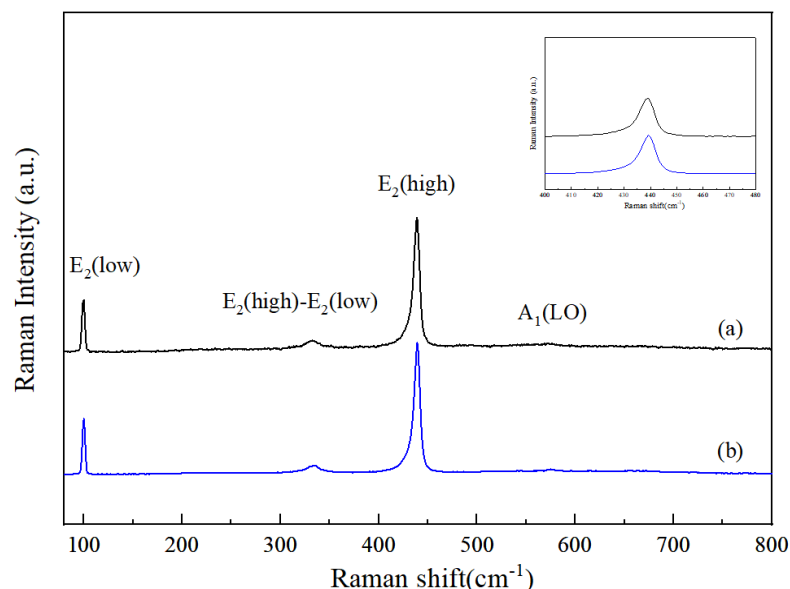


Figure 2. The Raman spectrum of ZnO:Ag sample (a) unannealed and (b) annealed at 700°C

图 2. ZnO:Ag 样品的 Raman 图谱, 在 700°C 的条件下 (a) 退火前 (b) 退火后

图 3 所示的是退火前后 ZnO:Ag 样品的光致发光谱。两个样品出现的紫外近带边发光峰的峰位分别为 383.3 nm 和 384.9 nm 。退火让样品的激子峰发生了红移 (1.6 nm)，样品结晶质量发生改变。退火后激子峰的强度相较于退火前得到了增强，这个现象在 Duan, Li [13] 和 In Soo Kim [14] 的实验中也有出现。他们认为未掺杂的 ZnO 薄膜中激子的浓度受限于空穴浓度，Ag 掺杂会带来更多的空穴使激子的浓度提高；更进一步的，Ag 掺杂 ZnO 会出现 Ag_2O 纳米团簇，纳米团簇相比一般的半导体材料在其表面或界面处有更多的空穴，因此， Ag_2O 纳米团簇与 ZnO 晶粒间的界面存在许多孔洞。ZnO 中电子的平均自由程短，库仑力大，很容易到达界面。给予量子束缚效应，可以形成大量的激子，激子跃迁引起紫外辐射增强。退火后，更多的 Ag 替位 Zn 形成 Ag_2O 引起了发光峰强度的增大。同时，ZnO:Ag 样品在 544 nm 和 612 nm 处出现的尖锐发光峰在经过退火处理后减弱。这两个发光峰在 Rahma Anugrahwidyya 等人的实验中出现，他们利用激光烧蚀法制备氧化锌/银纳米粒子时也得到了类似的峰位，该峰的存在与 Ag 浓度密切相关 [15]。 544 nm 的峰位主要是 ZnO:Ag 样品中费米能级和导带间的电子位移产生的， 612 nm 的峰位则归因于 Ag 充当了施主和掺杂剂导致了带隙的变化，和掺杂带来的内部缺陷和氧空位 [16]。退火处理后发光峰强度减弱，表明 ZnO:Ag 的晶格缺陷在退火过程中得到缓解，更多的 Ag 充当了施主和掺杂剂的作用。

4. 结论与展望

本文主要讨论了退火对于 Ag 掺杂 ZnO 样品的影响。结果表明，退火不会改变样品的晶格结构，经退火处理后的样品修复了掺杂带来的晶格损伤，并释放出材料中存在的张应力；退火后激子峰发生红移且强度增大， 544 nm 和 612 nm 处的尖锐发光峰强度减弱。在后续的工作中，我们会更进一步的探究 ZnO:Ag 样品的电学性质并对实验参数做出一定的优化，摸索出制备 P 型 ZnO 的可行之路。

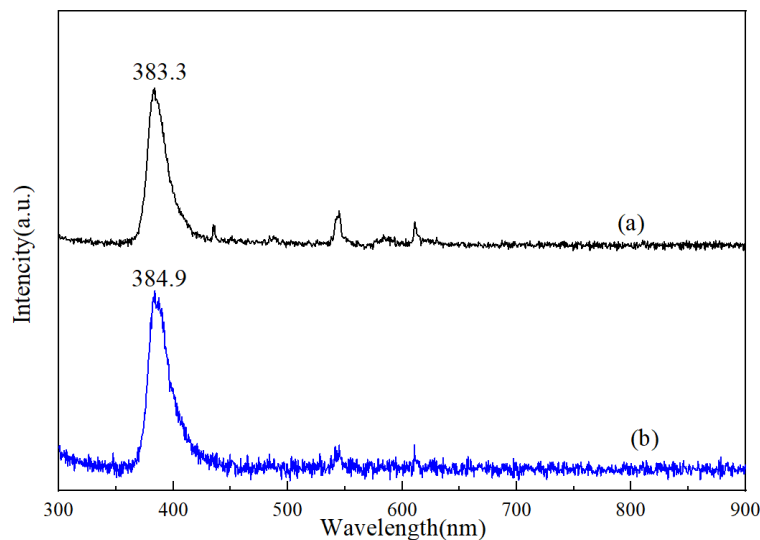


Figure 3. PL spectrum of ZnO:Ag sample (a) unannealed and (b) annealed at 700°C

图 3. ZnO:Ag 样品的 PL 谱, 在 700°C 的条件下 (a) 退火前 (b) 退火后

致 谢

感谢厦门大学相关学院的仪器测试平台。

参考文献

- [1] Kar, S., Pal, B.N., Chaudhuri, S., *et al.* (2006) One-Dimensional ZnO Nanostructure Arrays: Synthesis and Characterization. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 4605-4611. <https://doi.org/10.1021/jp056673r>
- [2] Look, D.C., Hemsky, J.W. and Sizelove, J.R. (1999) Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters*, **82**, 2552-2555. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2552>
- [3] Zhang, S.B., Wei, S.H. and Zunger, A. (2001) Intrinsic n-Type versus p-Type Doping Asymmetry and the Defect Physics of ZnO. *Physical Review B*, **63**, Article ID: 075205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205>
- [4] Lany, S. and Zunger, A. (2007) Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Physical Review Letters*, **98**, Article ID: 045501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.045501>
- [5] Patterson, C.H. (2006) Role of Defects in Ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$: A Hybrid Density-Functional Study. *Physical Review B*, **74**, Article ID: 144432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.144432>
- [6] Park, C.H., Zhang, S.B. and Wei, S.H. (2002) Origin of p-Type Doping Difficulty in ZnO: The Impurity Perspective. *Physical Review B*, **66**, Article ID: 073202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.073202>
- [7] Vidya, R., Ravindran, P. and Fjellvag, H. (2012) *Ab-Initio* Studies on Li Doping, Li-Pairs, and Complexes between Li and Intrinsic Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 123713. <https://doi.org/10.1063/1.4729774>
- [8] Lee, E.C. and Chang, K.J. (2004) Possible p-Type Doping with Group-I Elements in ZnO. *Physical Review B*, **70**, Article ID: 115210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115210>
- [9] Myers, M.A., Lee, J.H., Bi, Z.X., *et al.* (2012) High Quality p-Type Ag-Doped ZnO Thin Films Achieved under Elevated Growth Temperatures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**, Article ID: 229501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/14/145802>
- [10] 解玉鹏, 王显德. 退火温度对磷掺杂 ZnO 结构及电学性质的影响[J]. 大学物理实验, 2018, 31(6): 5-8.
- [11] 张树霖. 拉曼光谱学与低维纳米半导体[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [12] Cusco, R., Alarcon-Llado, E., Ibanez, J., *et al.* (2007) Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO. *Physical Review B*, **75**, Article ID: 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>
- [13] Duan, L., Lin, B., Zhang, W., *et al.* (2006) Enhancement of Ultraviolet Emissions from ZnO Films by Ag Doping. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 232110. <https://doi.org/10.1063/1.2211053>

- [14] Kim, I.S., Jeong, E.K., Kim, D.Y., *et al.* (2009) Investigation of p-Type Behavior in Ag-Doped ZnO Thin Films by E-Beam Evaporation. *Applied Surface Science*, **255**, 4011-4014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.117>
- [15] Anugrahwidya, R., Yudasari, N. and Tahir, D. (2020) Optical and Structural Investigation of Synthesis ZnO/Ag Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Liquid. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **105**, Article ID: 104712. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104712>
- [16] Sagadevan, S., Pal, K., Chowdhury, Z.Z., *et al.* (2017) Structural, Dielectric and Optical Investigation of Chemically Synthesized Ag-Doped ZnO Nanoparticles Composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **83**, 394-404. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4418-8>