

Электрические, оптические и фотолюминесцентные свойства пленок ZnO при термическом отжиге и обработке в водородной плазме

© Х.А. Абдуллин⁺, М.Т. Габдуллин⁺, Л.В. Гриценко^{*}, Д.В. Исмаилов⁺, Ж.К. Калкозова⁺, С.Е. Кумеков^{*}, Ж.О. Мукаш^{*}, А.Ю. Сазонов^{*}, Е.И. Теруков[■]

⁺ Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ),
Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050000 Алматы, Казахстан

^{*} Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
050013 Алматы, Казахстан

^{*} University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo,
Ontario, Canada

[■] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: skumekov@mail.ru

(Получена 18 января 2016 г. Принята к печати 25 января 2016 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции и оптического поглощения, электрические свойства пленок ZnO, выращенных методом MOCVD и гидротермальным методом, при термических обработках и плазменной обработке в водородной атмосфере. Показано, что адсорбция кислорода на границах зерен, происходящая при отжиге в окислительной атмосфере, определяет электрические свойства пленок. Отжиг в вакууме улучшает электрические свойства образцов после деградации, вызванной отжигом на воздухе, обработка в водородной плазме пассивирует поверхностные состояния на границах зерен. Интенсивность собственной фотолюминесценции после плазменной обработки тем выше, чем больше количество кислорода, адсорбированного на поверхность зерен во время отжига на воздухе. Поверхностные состояния, включающие атомы водорода и кислорода, ответственны за появление интенсивной полосы собственной фотолюминесценции.

1. Введение

Возможность варьирования в широких пределах электрическими параметрами полупроводникового оксида цинка, широкая запрещенная зона (~ 3.37 эВ), большая энергия экситона, низкая стоимость материала, биологическая совместимость и экологичность оксида цинка делают его важным материалом для создания приборных структур, таких как различные датчики, биосенсоры, прозрачные тонкопленочные транзисторы, пьезоэлектрические приборы, солнечные элементы и др. [1–9]. Оксид цинка и материалы на его основе находят широкое применение в качестве проводящих и прозрачных оксидных слоев (TCO — transparent conductive oxide) с высокой прозрачностью в видимой области спектра, хорошей электропроводностью и более низкой стоимостью, чем пленки из оксида олова, легированного фтором, и оксидов инди — олова [10].

В поликристаллических пленках ZnO определяющее влияние на свойства материала могут оказывать состояния на границах зерен. Разработка методов управления свойствами ZnO с помощью различных технологических обработок, таких как отжиг в окислительной, восстановительной и инертной атмосферах, в вакууме, которые могут изменять свойства оксида цинка, является весьма актуальной.

В настоящей работе приведены результаты по исследованию люминесцентных, оптических и электрических

свойств пленок ZnO, синтезированных MOCVD и гидротермальным методом, и изменению свойств пленок ZnO при термическом отжиге в окислительной атмосфере и в вакууме, при плазменной водородной обработке.

2. Методика эксперимента

В работе использованы два вида образцов ZnO: готовые TCO пленки ZnO(B) на стеклянных подложках, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (MOCVD–ZnO), и пленки оксида цинка, синтезированные гидротермальным методом (HT–ZnO). Пленки MOCVD–ZnO на стеклянных подложках размером 100×100 мм разрезались на образцы размером около 10×10 мм, разброс электрических параметров образцов, полученных из одной пластины, не превышал $\sim 5\%$.

В случае гидротермального синтеза осаждение оксида цинка осуществляли на стеклянную либо кремниевую подложку. Предварительно на подложку золь-гель методом наносился затравочный слой ZnO. Гидротермальный синтез пленок HT–ZnO проводился во фторопластовом стакане в водном растворе нитрата цинка и гексаметилентетрамина ($C_6H_{12}N_4$) при перемешивании с помощью магнитной мешалки с нагревом при температурах $90–95^\circ C$ в течение 1–2 ч. Для получения пленок ZnO–HT, легированных бором или алюминием,

в рабочий раствор количественно добавлялась борная кислота (H_3BO_3) либо хлорид алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$). Концентрация бора либо алюминия в ростовом растворе составляла 0,5 и 1 ат%.

Отжиг образцов на воздухе и в вакууме проводился в трубчатой кварцевой печи с внутренним диаметром 24 мм. Для создания вакуума (~ 4 Па) использован форвакуумный насос. Обработка образцов в водородной плазме проводилась в кварцевом реакторе, оснащённом боковыми фланцами KF25 для откачки и для подачи в объём реактора рабочего газа. Водород подавался через игольчатый натекаль, откачка осуществлялась форвакуумным насосом, давление контролировалось вакуумметром. Плазма создавалась в разряде ёмкостного типа на частоте 27,12 МГц. Обработка велась при фиксированном давлении газа в реакторе (~ 60 Па) и мощности ВЧ-генератора ~ 15 Вт. Специальный нагрев образцов при плазменной обработке не применялся.

Морфология образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа (SEM) Quanta 200i 3D FEI, спектры оптического пропускания в диапазоне 190–1100 нм измерены на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследованы на спектрофотометре CaryEclipse (Agilent) в диапазоне длин волн 300–850 нм при возбуждении импульсной ксеноновой лампой через полосовой фильтр FF01-292/27-25 (Semrock) с полосой пропускания 27 нм вокруг центральной длины волны 292 нм. Перед входной щелью спектрофотометра устанавливался краевой фильтр BLP01-325R-25 (Semrock) с границей пропускания 325 нм для отсеки рассеянного излучения от ксеноновой лампы. Концентрация и подвижность носителей, удельное сопротивление пленок исследованы при комнатной температуре в четырехзондовой конфигурации Ван-дер-Пау на установке HMS-3000 (Escoria) с магнитостатическим магнитом 0,55 Т.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана типичная морфология пленок MOCVD–ZnO и HT–ZnO. Пленки MOCVD–ZnO, которые имели толщину 1,6 мкм, плотные и состоят из пирамид. Пленки ZnO–HT толщиной около 1–2 мкм состоят из слившихся кристаллических стержней. Исследования методом рентгеновской дифракции (XRD) показали, что преимущественная ориентация кристаллитов в пленках, синтезированных MOCVD и гидротермальным методом, соответственно (110) и (002). Морфология поверхности пленок не изменялась в ходе проведенных в настоящей работе технологических обработок, так же как и размеры кристаллитов, определенные методом XRD.

На рис. 2 показано изменение подвижности свободных носителей (1) и удельного сопротивления (2) в серии образцов MOCVD–ZnO, имеющих исходные электрические характеристики при комнатной температуре:

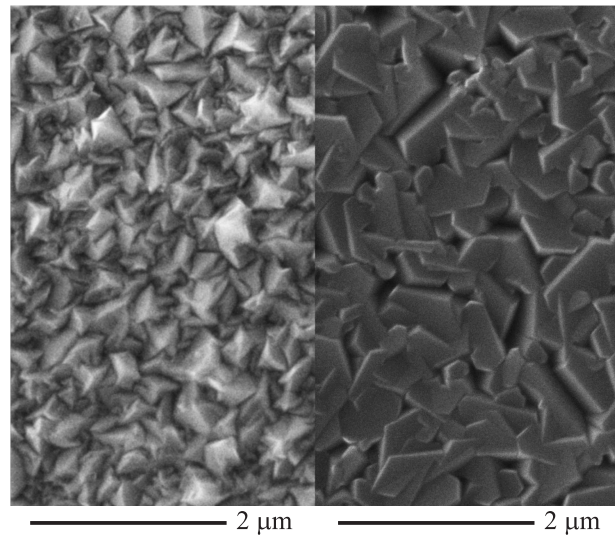


Рис. 1. SEM снимки поверхности пленок ZnO, синтезированных методом MOCVD (слева) и гидротермальным методом (справа).

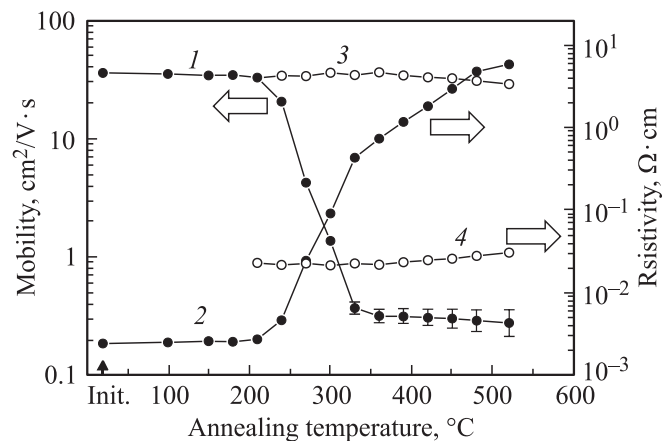


Рис. 2. Изменение подвижности электронов проводимости (1) и удельного сопротивления (2) в серии образцов MOCVD–ZnO при изохронном (30 мин) отжиге на воздухе и последующем отжиге тех же образцов в вакууме при температуре 450°C/30 мин (3 — подвижность, 4 — удельное сопротивление).

$n = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 35 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\rho = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, при отжиге на воздухе. Каждый образец был подвергнут отжигу при определенной температуре в течение 30 мин. После отжига на воздухе электрические параметры слабо меняются до температур $\sim 200^\circ\text{C}$, затем подвижность носителей, измеренная при комнатной температуре, начинает быстро уменьшаться с ростом температуры отжига, удельное сопротивление растет, концентрация носителей меняется значительно слабее. Как видно из рис. 2, рост удельного сопротивления происходит более чем в 2000 раз в интервале температур отжига 200–520°C. На участке 230–340°C

рост происходит по активационному закону с энергией активации ~ 1.33 эВ. На том же участке отжига падение подвижности хорошо описывается активационной зависимостью с энергией активации 1.18 эВ.

Из поведения электрических характеристик образцов можно сделать вывод, что при отжиге возникает сильное рассеяние носителей, основной причиной которого в поликристаллических пленках ZnO является рассеяние на границах зерен из-за обогащения границ зерен кислородом. Адсорбированный кислород создает области объемного заряда, которые затрудняют протекание тока через образец. Рассеяние носителей резко возрастает при понижении концентрации носителей [11]. Это является причиной значительного падения подвижности носителей.

Также при отжиге в условиях избытка кислорода в *n*-ZnO могут вводиться компенсирующие акцепторные центры, например вакансии цинка V_{Zn} , которая, как известно, является дефектом акцепторного типа [12,13]. Наблюдаемое нами резкое падение подвижности носителей при температурах отжига 220 – 300°C хорошо совпадает с результатами работы [14], где наблюдался отжиг вакансий цинка в интервале температур 230 – 330°C . Поэтому компенсация мелких доноров бора при диффузии вакансий цинка с поверхности, где имеется избыток кислорода, также может дать дополнительный вклад в рассеяние носителей и в уменьшение концентрации свободных носителей.

Проведено исследование влияния отжига в вакууме на электрические и оптические характеристики образцов MOCVD–ZnO. Обнаружено, что отжиг в вакууме ~ 4 Па образцов, прошедших предварительный отжиг на воздухе, приводит к значительному восстановлению электрических характеристик. Из рис. 2 видно, что во всех образцах, предварительно отожженных на воздухе в интервале 200 – 520°C , при вакуумном отжиге происходит восстановление подвижности носителей от уровня ~ 0.3 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ до исходного значения (~ 35 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). При вакуумном отжиге происходит стабилизация значения удельного сопротивления образцов на уровне $2 \cdot 10^{-2}$ $\text{Om}\cdot\text{cm}$ и концентрации свободных носителей на уровне $\sim 7 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} независимо от температуры предварительного отжига на воздухе.

Восстановление подвижности носителей при отжиге в вакууме может быть следствием термической десорбции кислорода, захваченного на границы зерен при предварительном отжиге на воздухе. Кроме того, при откачке форвакуумным насосом на поверхность образца попадают молекулы масла, разложение которых на каталитически активной поверхности оксида цинка может инициировать карботермическое восстановление оксида цинка, создавая избыток цинка. Заметим, что фотоиндуцированное восстановление поверхности ZnO органическими молекулами продемонстрировано в работе [15], при этом происходит обмен кислородом с окружающей средой. Эти процессы влияют на целостность поверх-

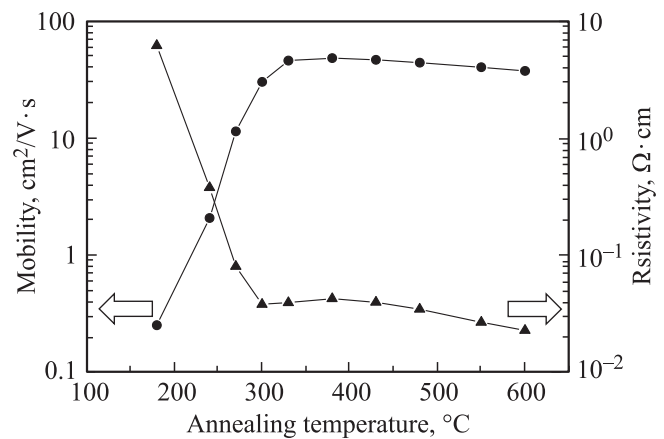


Рис. 3. Изменение удельного сопротивления и подвижности электронов проводимости в образце НТ–ZnO (Al), выращенном гидротермальным методом, при изохронном (30 мин) отжиге в вакууме. Концентрация алюминия в ростовом растворе 0.5 ат.%

ности ZnO и играют важную роль в электрической проводимости ZnO.

Таким образом, в случае отжига в масляном вакууме восстановление органическими молекулами оксида цинка до металла будет создавать избыток атомов цинка в приповерхностной области и соответственно часть атомов цинка может диффундировать в глубь пленки. В результате возможно образование в ZnO кислородных вакансий и межузельных атомов цинка из-за избытка металла. Заметим, что длительная вакуумная обработка приводила к заметному уменьшению толщины пленок НТ–ZnO, по-видимому, вследствие восстановления ZnO и испарения металла.

Неполное восстановление высокой исходной концентрации носителей при вакуумном отжиге ($450^\circ\text{C}/30$ мин) может быть вызвано взаимодействием межузельных атомов цинка, которые генерируются при таком отжиге, с примесными атомами бора и переводом последних в межузельное положение. В результате часть атомов бора становится электрически неактивной, однако сохраняется высокая подвижность носителей. Эффект межузельного расположения избыточных атомов бора, приводящий к понижению эффективности легирования и к компенсации, обсуждается в работе [16].

В поликристаллических образцах НТ–ZnO, выращенных гидротермальным методом, наблюдалось высокое удельное сопротивление сразу после синтеза. Существенного улучшения электрических параметров можно добиться при отжиге НТ–ZnO в вакууме, как показано на рис. 3. После активирующего отжига в вакууме ($600^\circ\text{C}/30$ мин) электрические параметры образцов были стабильными и составили для образцов НТ–ZnO (0.5% Al) $n = 7.4 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} , $\mu = 37.5$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\rho = 2.3 \cdot 10^{-2}$ $\text{Om}\cdot\text{cm}$, для НТ–ZnO (1% В) $n = 4.5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} , $\mu = 25.2$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\rho = 5.5 \cdot 10^{-2}$ $\text{Om}\cdot\text{cm}$.

Можно предположить, что во время гидротермального роста ZnO на границах зерен формируется избыток кислорода, что вызывает сильное рассеяние носителей на межзеренных границах и оказывает компенсирующее действие на мелкие доноры бора или алюминия. Вакуумный отжиг, приводящий к десорбции кислорода и создающий межузельные атомы цинка, приводит к повышению подвижности носителей. Заметим, что, в отличие от образцов, легированных алюминием или бором, в нелегированных образцах НТ–ZnO, выращенных гидротермальным методом, хорошие электрические параметры ($n = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 25 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\rho = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) также достигались после вакуумного отжига, однако параметры были нестабильными, и хранение образцов на воздухе в течение нескольких дней приводило к деградации характеристик и переходу в состояние с высоким удельным сопротивлением.

Исследованы спектры оптического пропускания и оптической плотности в диапазоне длин волн 300–1100 нм исходных пленок MOCVD–ZnO и при отжиге 100–500°C на воздухе, в атмосфере азота и в вакууме. Оптическое пропускание исходных образцов составляло 60–85% в диапазоне 450–1100 нм и не менялось при отжиге.

Обнаружено, что при отжиге на воздухе оптическое поглощение вблизи фундаментального края не меняется до температур отжига 200°C, а затем монотонно растет при увеличении температуры отжига. В то же время при отжиге в вакууме или в инертной атмосфере оптическое поглощение при энергиях вблизи ширины запрещенной зоны сначала падает после отжига 100 и 150°C, а затем начинает расти.

Определена зависимость энергии, соответствующей фиксированному значению оптического поглощения $\alpha = 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, от температуры отжига в вакууме и в потоке азота. Эта зависимость хорошо коррелирует с зависимостью уровня Ферми от температуры отжига для этих же образцов, вычисленной из холловских данных. Поэтому можно сделать вывод, что причиной изменения оптического поглощения вблизи края фундаментального поглощения при отжиге является изменение уровня Ферми.

Исследованы спектры ФЛ образцов MOCVD–ZnO и НТ–ZnO, подвергнутых термическому отжигу на воздухе с последующей плазменной обработкой в водородной атмосфере. Термический отжиг вызывает уменьшение интенсивности собственной ФЛ вблизи края поглощения (near-band-edge emission — NBE), интенсивность примесной ФЛ через глубокие уровни (deep-level-emission DLE) при отжиге образцов сначала тоже падает, а затем несколько вырастает, при этом положение максимума полосы DLE сдвигается с 580 до 615 нм. На вставке рис. 4 показано изменение интенсивности полос NBE и DLE в образцах НТ–ZnO при отжиге на воздухе.

Плазменная обработка в водородной атмосфере значительно увеличивает интенсивность NBE (рис. 4) и полностью пассивирует полосу DLE. Эффект плазменной

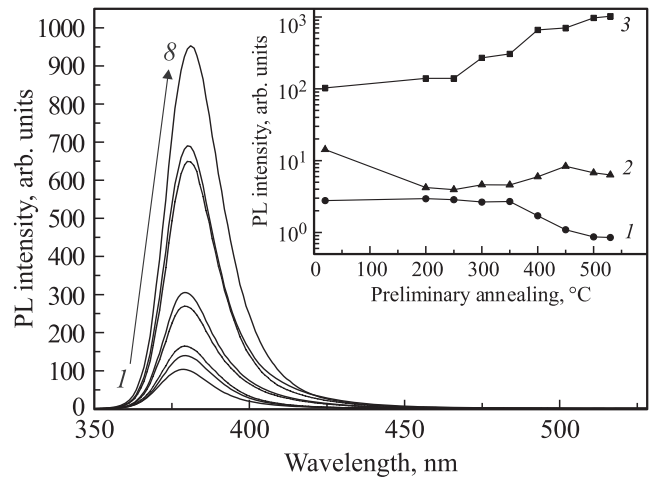


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов НТ–ZnO(B) после обработки в водородной плазме при комнатной температуре в течение 4 мин в зависимости от предварительного отжига (30 мин) на воздухе: 1 — исходный образец, 2 — 200, 3 — 250, 4 — 300, 5 — 350, 6 — 400, 7 — 450, 8 — 500°C. На вставке — зависимость интенсивности NBE (1) и DLE (2) ФЛ от температуры отжига на воздухе, 3 — интенсивность полосы NBE после H-обработки в зависимости от температуры предварительного отжига.

обработки заметен уже при времени обработки 30 с, и за время обработки около 5 мин интенсивность полосы NBE выходит на насыщение. Плазменная обработка в водородной атмосфере проводилась без применения специального нагрева образцов. Мониторинг температуры образцов во время плазменной обработки показал, что температура постепенно повышается во время обработки за счет микроволнового поглощения, но не превышает 70°C за время 10-минутной обработки.

Как видно из рис. 4, интенсивность полосы NBE после водородной обработки зависит от температуры предварительного отжига образцов, выращенных гидротермальным методом: чем выше температура отжига на воздухе, тем выше интенсивность NBE. Оптимальной температурой предварительного 30-минутного отжига для достижения максимальной интенсивности NBE являлся диапазон 400–500°C.

Такие же результаты были получены для образцов, выращенных методом MOCVD. На рис. 5 показано изменение спектров ФЛ с увеличением длительности предварительного отжига при 280°C. Можно сделать вывод, что интенсивность NBE после плазменной обработки в водороде растет с ростом количества кислорода, адсорбированного на поверхности зерен во время предварительного отжига.

Отжиг на воздухе с последующей плазменной обработкой позволяет увеличить интенсивность полосы NBE по сравнению с обработанными в плазме без предварительного отжига — на 2 порядка, а по сравнению с исходными образцами примерно на 3 порядка.

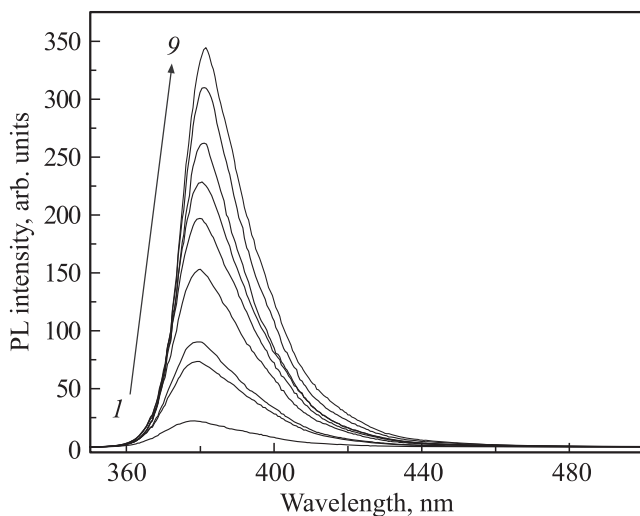


Рис. 5. Спектры ФЛ образцов MOCVD–ZnO после обработки в водородной плазме при комнатной температуре в течение 4 мин: 1 — исходный, 2 — предварительный отжиг на воздухе при 280°C в течение 5 мин, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 40, 6 — 80, 7 — 180, 8 — 360, 9 — 720 мин.

Важно отметить, что водородная обработка образцов, прошедших предварительный отжиг на воздухе, приводит также к восстановлению подвижности носителей с $\sim 0.3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ до исходного значения и уменьшению удельного сопротивления с уровня $\sim 10\text{--}100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ до $\sim 0.05\text{--}0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Следовательно, водород пассивирует поверхностные состояния, созданные адсорбированным на межзеренных границах кислородом во время предварительного отжига на воздухе. Поэтому логично предположить, что именно эти пассивированные состояния, включающие атомы водорода и кислорода на поверхности границ зерен ZnO, ответственны за появление интенсивной полосы собственной ФЛ после отжига на воздухе с последующей кратковременной обработкой в водородной плазме.

4. Заключение

Таким образом, в работе исследованы электрические свойства тонких пленок ZnO, выращенных методом MOCVD и гидротермальным методом. Исследовано изменение электрических свойств пленок оксида цинка при термических обработках в окислительной атмосфере и в вакууме, при плазменной обработке. Падение электропроводности при отжиге в окислительной атмосфере происходит главным образом за счет уменьшения подвижности носителей и связано с рассеянием на заряженных границах зерен. Отжиг в вакууме повышает подвижность свободных носителей заряда и концентрацию носителей, что позволяет значительно улучшить электрические свойства и восстановить электропроводность после деградации, вызванной окислительным тер-

мическим отжигом. Такой эффект связан с десорбцией кислорода и формированием избыточных атомов цинка.

Обнаружено, что предварительная термическая обработка образцов MOCVD–ZnO и HT–ZnO на воздухе значительно повышает эффект влияния обработки в водородной плазме на увеличение интенсивности собственной ФЛ. Степень увеличения интенсивности ФЛ зависит от температуры и длительности предварительного отжига на воздухе. Этот эффект отсутствует при проведении предварительного отжига в вакууме, где наблюдается даже противоположное влияние температуры предварительного отжига на интенсивность ФЛ после плазменной обработки. Можно сделать вывод, что интенсивность NBE после плазменной обработки в водороде растет с ростом количества кислорода, адсорбированного на поверхности зерен во время предварительного отжига. Логично предположить, что именно пассивированные состояния, включающие атомы водорода и кислорода на поверхности границ зерен ZnO, ответственны за появление интенсивной полосы NBE после отжига на воздухе с последующей кратковременной обработкой в водородной плазме.

Список литературы

- [1] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar. A Review. *Nano-Micro Lett.*, **7** (2), 97 (2015).
- [2] Mitsunaki Yano, Kazuto Koike, Kazuya Mukai, Takayuki Onaka, Yuichi Hirofuji, Ken-ichi-Ogata, Sigeru Omatu, Toshihiko Maemoto, Shigehiko Sasa. *Phys. Status Solidi A*, **211** (9), 2098 (2014).
- [3] Liu Xingqiang, Miao Jinshui, Liao Lei, Hu Weida. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 1201 (2014).
- [4] В.Б. Капустянык, М.Р. Панасюк, Б.И. Турко, Ю.Г. Дубов, Р.Я. Сэркиз. *ФТП*, **48** (10), 1430 (2014).
- [5] М.А. Ширяев, А.Н. Баранов. *Наносистемы: физика, химия, математика*, **4** (1), 90 (2013).
- [6] А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Грузинцев. *ФТП*, **47** (2), 216 (2013).
- [7] S.Y. Park, B.J. Kim, K. Kim, M.S. Kang, K.H. Lim, T.I. Lee, Y.S. Kim. *Adv. Mater.*, **24**, 834 (2012).
- [8] M. Grundmann, H. Frenzel, A. Lajn, M. Lorenz, F. Schein, von H. Wenckstern. *Phys. Status Solidi A*, **207**, 1437 (2010).
- [9] T. Hirao, M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, H. Hokari, M. Yoshida, H. Ishii, M. Kakegawa. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **55** (11), 3136 (2008).
- [10] Y. Liu, Y. Li, H. Zeng. *J. Nanomaterials*, **13**, 9 (2013).
- [11] A. Bikowski, K. Ellmer. *J. Appl. Phys.*, **116**, 143 704 (2014).
- [12] A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **76**, 165 202 (2007).
- [13] A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 126501 (2009).
- [14] F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, G.C. Farlow. *Phys. Rev. B*, **72**, 085 206 (2005).
- [15] R. Gurwitz, R. Cohen, I. Shalish. *J. Appl. Phys.*, **115**, 033 701 (2014).
- [16] K. Ellmer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 3097 (2001).

Редактор Г.А. Оганесян

The electrical, optical and photoluminescence properties of ZnO films upon thermal annealing and treatment in hydrogen plasma

Kh.A. Abdullin⁺, M.T. Gabdullin⁺, L.V. Gritsenko^{*},
D.V. Ismailov⁺, Zh.K. Kalkozova⁺, S.E. Kumekov^{*},
Zh.O. Mukash^{*}, A.Y. Sazonov[•], E.I. Terukov[■]

⁺ National nanotechnology laboratory of open type (NNLOT), Kazakh National University after alFarabi, 050000 Almaty, Kazakhstan

^{*} Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpaev, 050013 Almaty, Kazakhstan

[•] University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo, Ontario, Canada

[■] Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The electrical properties (concentration, carrier mobility, resistivity) and spectra of the optical absorption and photoluminescence of the ZnO films grown by the MOCVD method and the hydrothermal method were studied upon annealing in air and vacuum environment, as well as upon hydrogen plasma treatment. It is shown that the annealing in oxidizing atmospheres leads to a decrease of conductivity mainly due to a decrease in carrier mobility. Annealing in vacuum increases the mobility and concentration of free charge carriers, and restores the electrical conductivity after degradation caused by thermal oxidation annealing. The treatment in hydrogen plasma also helps to restore the electrical characteristics of ZnO samples. It was found that preliminary annealing greatly affects the subsequent treatment in hydrogen plasma. The intensity of the photoluminescence (PL) depends on temperature of preliminary annealing: the higher the temperature of pre-annealing in air in the range of from 200 to about 500°C, the higher the intensity of the photoluminescence after the treatment in hydrogen plasma.