

# 非掺杂 ZnO 薄膜中紫外与绿色发光中心\*

林碧霞<sup>1,2)</sup> 傅竹西<sup>1,2)</sup> 贾云波<sup>1)</sup> 廖桂红<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

<sup>2)</sup> 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2001 年 4 月 20 日收到)

用直流反应溅射方法在硅衬底上淀积了 ZnO 薄膜, 测量它们的光致发光(PL)光谱, 观察到两个发光峰, 峰值能量分别为 3.18 eV(紫外峰, UV)和 2.38 eV(绿峰). 样品用不同温度分别在氧气、氮气和空气中热处理后, 测量了 PL 光谱中绿峰和紫外峰强度随热处理温度和气氛的变化, 同时比较了用 FP-LMT 方法计算的 ZnO 中几种本征缺陷的能级位置. 根据实验和能级计算的结果, 推测出 ZnO 薄膜中的紫外峰与 ZnO 带边激子跃迁有关, 而绿色发光主要来源于导带底到氧错位缺陷( $O_m$ )能级的跃迁, 而不是通常认为的氧空位( $V_o$ )、锌填隙( $Zn_i$ )或锌空位( $V_{zn}$ )、氧填隙( $O_i$ ).

关键词: ZnO 薄膜, 热处理, 光致发光光谱, 缺陷能级

PACC: 7155, 7840, 7855

## 1 引 言

自从 1997 年发现 ZnO 薄膜的紫外光发射后, ZnO 光电子薄膜的研究受到越来越广泛的重视<sup>[1,2]</sup>. ZnO 是一种自激活的具有六方纤锌矿结构的晶体, 晶格常数为  $a = 0.3249\text{nm}$ ,  $c = 0.5207\text{nm}$ . 室温下的禁带宽度为 3.36 eV, 尤其是它具有很高的激子结合能(60 meV), 远大于 ZnSe(20 meV)和 GaN(21 meV)的激子结合能. 此外, ZnO 薄膜可以在低于 500°C 的温度下生长, 也比 ZnSe 和 GaN 的生长温度低得多. 这些优点使 ZnO 成为制备短波长光电子器件的优良材料. 所以, 研究 ZnO 薄膜的发光特性具有十分重要的意义.

目前, 已经有许多报道用不同方法在多种基片上生长出 ZnO 薄膜, 发光光谱一般都包含 380 nm 左右的近紫外峰和 520 nm 左右的绿峰, 也有人观察到蓝峰(约为 450 nm)和红峰(约为 600 nm). 对于近紫外发射, 大多数都认为其来源于带边的激子跃迁<sup>[3-5]</sup>. 而对绿色发光则有多种推测, 例如认为是由于氧空位( $V_o$ )、锌空位( $V_{zn}$ ), 或者锌填隙( $Zn_i$ )等本征缺陷造成的<sup>[6-8]</sup>.

本文研究了未经人为掺杂的 ZnO 薄膜在不同

温度、不同气氛中热处理后 PL 光谱的变化规律, 根据不同本征缺陷与热处理条件关系的理论分析, 并比较了对各种本征缺陷能级的计算结果, 最终推测出非故意掺杂 ZnO 薄膜中组成紫外和绿色发光中心的能级.

## 2 实 验

实验中所用 ZnO 薄膜是用直流反应溅射方法淀积在硅基片上的. 采用纯度为 99.99% 的金属锌做成直径为 5 cm 的靶; 反应气体为流量比为 1:1 的氩气/氧气混合气体; 生长时的溅射功率为 20 W, 溅射时间为 1 h, 基片温度为 300°C; ZnO 的膜厚控制在 200 nm 左右. 生长过程中没有进行人为的掺杂. 有关 ZnO 薄膜生长的详细介绍见文献[9]. 溅射后的 ZnO 薄膜样品切割成数小块, 分别在一个大气压的氧气、氮气和空气中加热到 850、950 和 1000°C 热处理 1 h.

用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪测量了样品的 X 射线衍射谱. 样品的光致发光(PL)光谱是在 850 型荧光分光光度计上进行的, 激发光波长为 210 nm, 发光光谱的波长范围为 300—600 nm, 测量温度为室温.

\* 国家自然科学基金(批准号: 59872037)及安徽省自然科学基金(批准号: 98641550)资助的课题.

### 3 结果与分析

图 1 比较了未经热处理和在氧气气氛中经 950℃ 热处理 1h 的两种样品的 X 射线衍射图. 未经热处理的样品仅显示出 ZnO(002) 衍射峰, 在氧气中 950℃ 热处理后也主要出现 ZnO(002) 衍射峰, 其次观察到很弱的 ZnO(100) 衍射峰. 不同条件下热处理的其余所有样品的 X 射线衍射谱都类似, 主要观察到 ZnO(002) 衍射峰, 说明实验中所用的样品均为沿 [001] 轴方向高取向的 ZnO 薄膜.

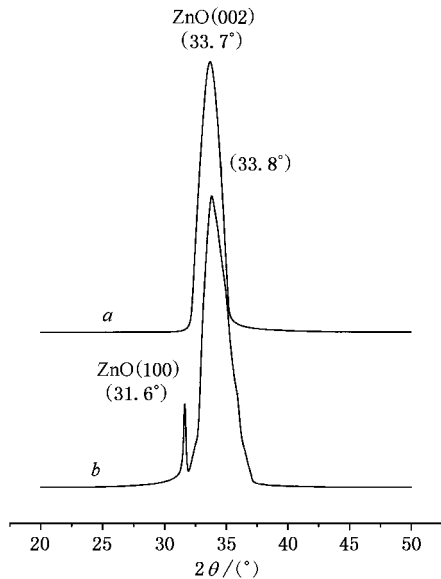


图 1 热处理前后 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱. 谱线 a 为处理前, 谱线 b 为在氧气气氛中 950℃ 退火 1h

对这些样品的 PL 光谱测量结果表明, 所有的样品都具有两个发光峰, 峰值能量分别为 3.18eV (紫外峰, UV) 和 2.38eV (绿峰), 但每个峰的强度随热处理条件不同而发生不同的变化. 图 2 示出温度为 950℃ 分别在一个大气压的氮气、空气和氧气中热处理 1h 的样品的 PL 光谱. 图 3(a) 和 (b) 分别是在一个大气压的纯氧气氛和一个大气压的空气中以不同温度 (850, 950 和 1000℃) 热处理的样品的 PL 光谱. 这些结果表明, 在相同的热处理温度下, 随热处理气氛中氧分压的增加, 紫外峰的强度略有增加, 而绿峰的强度增加非常明显, 在纯氧气氛中热处理的样品比纯氮气氛中热处理的样品紫外峰强度增加了 1/2, 而绿峰的强度增加了两倍. 在相同的氧气氛中, 随热处理温度的增加, 绿峰的强度急剧增加, 从 850℃ 时的相对强度 32 增加到 1000℃ 时的 549, 而紫外峰的强

度随热处理温度的变化较小, 增强不到一倍, 而且 950℃ 热处理后的强度比 850 和 1000℃ 热处理后的强度都略高.

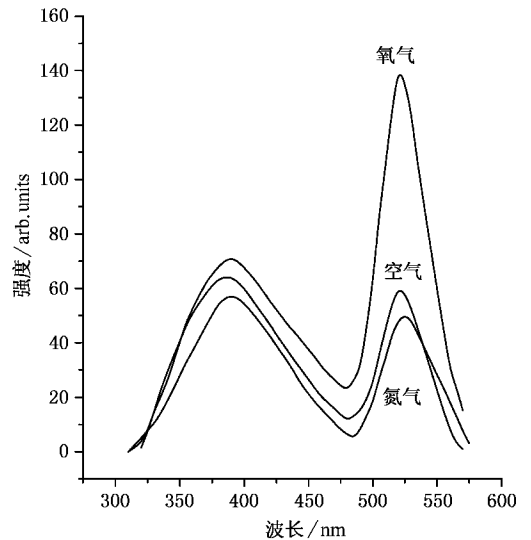


图 2 不同气氛中 950℃ 热处理后样品的 PL 光谱

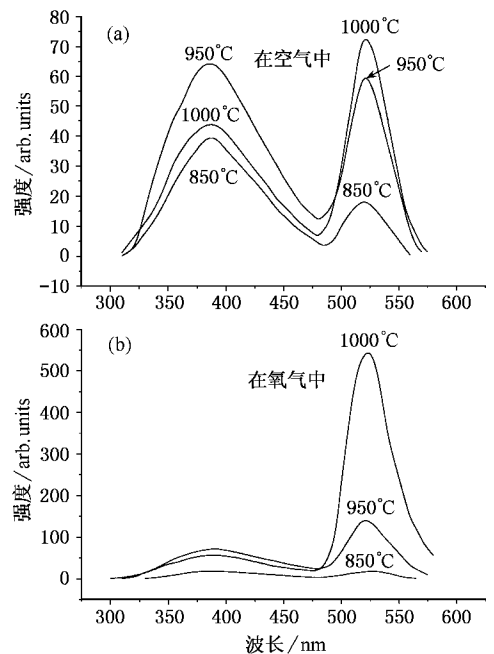


图 3 PL 光谱随热处理温度的变化

由于热处理条件直接影响 ZnO 中缺陷的种类和浓度, 因此推测 PL 光谱随热处理温度和气氛的变化与缺陷的变化有关. 非掺杂 ZnO 薄膜中的本征缺陷主要有氧空位 ( $V_O$ )、锌空位 ( $V_{Zn}$ )、氧填隙 ( $O_i$ )、锌填隙 ( $Zn_i$ ) 和氧错位 ( $O_{Zn}$ ) 等. 在 ZnO 薄膜生长过

程中不可避免地产生许多氧空位,成为占主导地位的本征缺陷.氧空位具有施主性质,因此生长后的 ZnO 薄膜一般为 n 型.较高的载流子浓度下会产生俄歇效应,使发光淬灭,这就是浓度淬灭,所以本文的样品在热处理前看不到发光.热处理过程在一定的温度范围内是一个再结晶的过程,它有助于减少缺陷.特别是在氧气氛中热处理可以大大减少 ZnO 中的氧空位,使样品的结晶更为完整,其结果有利于增强基于带边跃迁的光辐射.当温度过高时,由于锌和氧的热扩散或蒸发等原因使缺陷再度增加,样品的结晶状态变差,带边跃迁的光辐射也将随之变差.这一变化规律和我们观察到的 ZnO 薄膜紫外峰强度随热处理温度的变化规律相似.而且紫外峰的能量(3.18 eV)与 ZnO 禁带宽度(3.36 eV)相近,由此判断 ZnO 薄膜中的紫外光发射与带边激子跃迁有关.

绿峰的峰值能量 2.38 eV 远小于 ZnO 的禁带宽度 3.36 eV,它应该与本征缺陷位于禁带中的局域态有关.热处理过程中,这些缺陷与氧分压( $P_{O_2}$ )的关系可以用类化学反应方程式表示为

$$1/2 O_2 + V_o^{\times} = O_o^{\times} [V_o^{\times}] \propto P_{O_2}^{-1/2}, \quad (1)$$

$$1/2 O_2 = V_{zn}^{\times} + O_o^{\times} [V_{zn}^{\times}] \propto P_{O_2}^{1/2}, \quad (2)$$

$$Zn_i + 1/2 O_{(g)} = Zn_{zn} + O_o [Zn_i] \propto P_{O_2}^{-1/2}, \quad (3)$$

$$1/2 O_2 = O_i [O_i] \propto P_{O_2}^{1/2}, \quad (4)$$

$$1/2 O_{(g)} + V_{zn} = O_{zn} [O_{zn}] \propto P_{O_2}^{1/2} [V_{zn}], \quad (5)$$

式中  $[V_o^{\times}]$  和  $[V_{zn}^{\times}]$  是中性氧空位和锌空位的浓度  $[Zn_i]$ ,  $[O_i]$ ,  $[O_{zn}]$  分别是锌填隙、氧填隙和氧错位的浓度.由方程(1)和(3)可以看出热处理过程中氧空位和锌填隙的浓度随氧分压  $P_{O_2}$  的增加而减少.方程(3)~(5)表明其他三种缺陷的浓度都将随氧分压的增加而增加.特别是在热处理温度很高时,上述反应更为明显.绿色发光的强度随热处理气氛中氧分压的增加而增加,及随热处理温度增加而急剧增加的实验事实,其原因应该和上述三种缺陷有关.

Sun 等人<sup>[10]</sup>利用全势的线性多重轨道方法(full-potential linear muffin-tin orbital),即 FP-LMTO 方法,计算了 ZnO 中几种本征缺陷  $V_o$ ,  $V_{zn}$ ,  $O_i$ ,  $Zn_i$  和

$O_{zn}$  等的能级,图 4 是根据计算结果画出的能级图.计算结果表明从导带底到氧替位缺陷能级的能量差为 2.38 eV,正好与实验中观测到的绿峰的能量相等.而导带底到锌空位缺陷能级的能量差为 3.06 eV,远大于绿峰的能量;另外,虽然氧填隙能级与导带底的能级间隔(2.28 eV)也近似满足绿峰的跃迁能量,但在 ZnO 中氧离子半径为 0.14 nm,而锌离子半径只有 0.074 nm,半径较大的氧离子形成填隙的概率很小.根据上述分析,我们认为 ZnO 中的绿色发光中心主要来源于导带底到氧错位缺陷能级的跃迁.

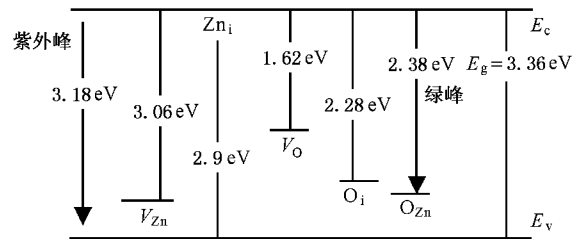


图 4 用 FP-LMT 方法计算的 ZnO 本征缺陷的能级

## 4 结 论

用直流反应溅射方法在硅基片上生长了非掺杂的 ZnO 薄膜,分别在一个大气压的氧气、空气和氮气中各用 850、950 和 1000℃ 热处理 1h.热处理前后的样品都具有沿 ZnO 晶体 c 轴方向的高取向.测量这些样品的 PL 光谱,观察到两个峰,分别为紫外峰(3.18 eV)和绿峰(2.36 eV).随热处理气氛中氧分压的增加,紫外峰强度略有增加,而绿峰的强度明显增加,紫外峰的强度随热处理温度的增加呈现先增加后降低的趋势,而绿峰的强度随热处理温度的增加而增加,尤其在氧气氛中处理时,绿峰的强度随热处理温度增加而增加的程度特别剧烈.根据 ZnO 薄膜的结晶状态和本征缺陷随热处理条件(氧分压和温度)的变化规律,并比较对 ZnO 中几种本征缺陷的能级计算结果,推测出紫外峰来源于 ZnO 带边激子跃迁,而绿峰则是由导带底到氧错位能级跃迁的结果.

- [ 1 ] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **70**( 1997 ), 2230.
- [ 2 ] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seeling, Q. H. Wang, R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **82**( 1999 ), 2278.
- [ 3 ] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Solid State Commun.*, **103**( 1997 ), 456.
- [ 4 ] S. Cho, J. Ma *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**( 1999 ), 2761.
- [ 5 ] C. X. Guo, Z. X. Fu, C. S. Shi, *Chin. Phys. Lett.*, **16**( 1999 ), 146.
- [ 6 ] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.*, **49**( 1978 ), 1188.
- [ 7 ] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **68**( 1996 ), 403.
- [ 8 ] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, *J. Luminescence*, **54**( 1992 ), 35.
- [ 9 ] Z. X. Fu, B. X. Lin, G. H. Liao, Z. Q. Wu, *J. Crystal Growth*, **193**( 1998 ), 316.
- [ 10 ] Y. M. Sun, Ph. D. Thesis, University of Science and Technology of China ( Hefei, 2000 ) ( in Chinese ) [ 孙玉明, 博士学位论文, 中国科学技术大学 ( 合肥, 2000 ) ].

## THE ULTRAVIOLET AND GREEN LUMINESCENCE CENTERS IN UNDOPED ZINC OXIDE FILMS\*

LIN BI-XIA<sup>1,2)</sup> FU ZHU-XI<sup>1,2)</sup> JIA YUN-BO<sup>1)</sup> LIAO GUI-HONG<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

( Received 20 April 2001 )

### ABSTRACT

Undoped ZnO films were deposited on Si substrates by DC reactive sputtering. The samples were annealed in air, pure O<sub>2</sub> ( 1atm ) and pure N<sub>2</sub> ( 1atm ) at 850°C, 950°C, 1000°C for 1h. The X-ray diffraction patterns of the as-deposited and annealed samples all have a widened diffraction peak of ZnO ( 002 ). It is evident that all the films we used are ZnO films with [ 001 ] orientation. The photoluminescence ( PL ) spectra of these samples include two emission peaks, centered at 3.18eV ( ultraviolet, UV ) and 2.38eV ( green ). It is found that the intensities of these peaks vary with annealing temperature and atmosphere. At same annealing temperature, the intensity of green peak increases evidently with the increase of oxygen partial pressure, and the intensity of UV peak is also increased somewhat. In the same atmosphere, the intensity of green peak enhances sharply with the increase of annealing temperature, but the intensity of UV peak increases slowly and approaches a maximum value at 950°C, then decreases as the annealing temperature increases.

We investigated the dependence of the crystallization and also the intrinsic defects in ZnO film, such as zinc vacancy  $V_{Zn}$ , oxygen vacancy  $V_O$ , interstitial zinc  $Zn_i$ , interstitial oxygen  $O_i$  and anti-sited oxygen  $O_{Zn}$  on the annealing conditions. Compared with the calculated data of these intrinsic defects, it is suggested that the UV radiation of ZnO is due to band-edge exciton transition, and the green emission corresponds to the transition from the bottom of the conduction band to the local level composed of oxide misplaced defects.

**Keywords** : ZnO films, annealing, photoluminescence, defect levels

**PACC** : 7155, 7840, 7855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.59872037 ) and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China ( Grant No.98641550 ).