

# 不同衬底上的 ZnO 薄膜紫外光致发光<sup>\*</sup>

张德恒 王卿璞 薛忠营

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2002 年 7 月 10 日收到, 2002 年 10 月 19 日收到修改稿)

用射频磁控溅射法在蓝宝石、硅和石英衬底上沉积出具有好的择优取向的多晶 ZnO 薄膜. 在 270 nm 波长的光激发下室温下可观察到显著的紫外光发射(波长为 356 nm)和较弱的蓝光发射(波长为 446 nm). 经高温退火后薄膜的结晶质量显著提高, 在蓝宝石、石英衬底上沉积的薄膜, 其积分发光强度分别增加了 7 倍和 14 倍. 而硅衬底上的膜发光强度增强不太显著. 紫外光发射源于电子的带间跃迁, 而蓝光发射是由电子从氧空位浅施主能级到价带顶的跃迁引起的.

关键词: ZnO 薄膜, 射频磁控溅射, 紫外发光, 退火

PACC: 6855, 8115C, 7855

## 1. 引 言

近年来, 由于蓝光和紫外光等短波长发光器件和激光器的巨大市场需求, 对直接宽带隙半导体材料的研究越来越受到人们的重视. 作为第三代半导体材料的典型代表, GaN 蓝光材料成为目前研究的热点. ZnO 和 GaN 同为六角纤锌矿结构, 有相近的晶格常数和禁带宽度. 与 GaN 相比, ZnO 具有较高的激子束缚能(约 60meV)<sup>[1]</sup>, 理论上在室温下即能实现紫外光的受激辐射, 因此对 ZnO 薄膜的紫外自发和受激辐射的研究引起了人们的特别兴趣. ZnO 被认为是制造紫外光激光器的重要半导体材料<sup>[2-5]</sup>. 具有强的受激辐射的 ZnO 薄膜已由一些研究者制备出来<sup>[1-5]</sup>. 文献上报道的 ZnO 发光薄膜大多是在蓝宝石衬底上生长的, 也有人尝试用硅作衬底材料<sup>[6-8]</sup>. 但尚未见用石英作衬底制备 ZnO 发光薄膜的报道. 人们已经用多种方法在蓝宝石衬底上制备出具有良好发光特性的 ZnO 薄膜<sup>[1-5]</sup>, 其中用 MBE, MOCVD 方法生长 ZnO 薄膜具有单晶结构, 因此能得到强的受激辐射. 但 MBE, MOCVD 设备成本高, 不利于大面积推广应用. 而射频磁控溅射法具有设备简单、成本低、易操作和沉积时衬底温度低、薄膜的附着性好等优点.

本研究尝试用蓝宝石、硅和石英作衬底材料用射频溅射方法制备 ZnO 发光薄膜, 研究所制备薄膜的发光特性, 并试图通过高温下在氧气中热退火改善薄膜的结构和发光特性.

## 2. 实 验

ZnO 薄膜是在一个 JPGF-450 型射频磁控溅射系统中制备的. 用机械泵和分子泵组成的二级抽气系统可使系统的本底真空达到  $10^{-5}$  Pa. 溅射用靶是一直径为 8cm 纯 ZnO 粉压制烧结的陶瓷靶, ZnO 粉纯度为 99.99%. 靶与衬底之间的距离为 50 mm. 分别选用蓝宝石、硅和石英作为衬底材料. 为了克服 ZnO 薄膜中氧的不足, 采用氩气和氧气的混合物作为溅射气体, 氩气和氧气的纯度均为 99.999%. 溅射时氩气和氧气压强分别为 1.0 Pa 和 1.4 Pa, 溅射功率为 200W, 溅射时间 20min. 溅射时衬底没有故意加热, 所以在溅射开始时衬底温度为室温, 由于粒子的轰击作用随着溅射的进行衬底的温度有所提高.

薄膜的结构使用日本产 D/M AX-RA 型 x 射线衍射仪(Cu K $\alpha$  辐射波长 0.154178nm)来测试的. 薄膜的形貌结构是用美国产 Nanoscope III A-Multimode AFM 来观察的. 薄膜的发光特性是用 Edinburgh An-

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 60076006)和教育部博士点基金(批准号 2000042204)资助的课题.

tical Instruments F900 型可见—紫外分光光度计测试的,它用 Xe 灯作为激发光源,激发光波长为 270 nm.

为了改善薄膜的结构和发光特性,对于三种衬底上制备的 ZnO 薄膜都进行了热退火.为了减少薄膜中氧空位缺陷,退火是在氧气中进行的,氧气的压强为  $1.01325 \times 10^5$  Pa,退火温度为 1000℃,退火时间是 1h.

### 3. 结果与讨论

用射频溅射法沉积出的 ZnO 薄膜具有光滑的表面,与衬底结合得很好,对于厚度为  $1.5\mu\text{m}$  的薄膜其透射率超过 85%.可由公式  $\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^2$  所测得的吸收谱画出 ZnO 薄膜的吸收系数  $\alpha$  的平方与  $h\nu$  关系曲线,延长其直线部分与  $h\nu$  轴相交,其交点即是光学带隙  $E_g$ . 我们制备的 ZnO 薄膜带隙宽度  $E_g$  约为 3.20 eV.

图 1 曲线 a,图 2 曲线 a 和图 3 曲线 a 分别给出在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的 ZnO 薄膜的 x 射线衍射谱.从衍射谱可看出在三种衬底上制备的 ZnO 薄膜都是具有六角密排结构的多晶薄膜,且具有  $c$  轴垂直于衬底的择优取向.对于在蓝宝石和硅衬底上生长的 ZnO 薄膜,其衍射谱中只出现(002)峰.而对于在石英衬底上制备的薄膜,除(002)峰外还有弱的(101)峰.这表明在蓝宝石和硅衬底上生长的 ZnO 薄膜具有很好的择优取向.薄膜中晶粒的尺寸可用 Scherrer 公式估计出,对于在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的薄膜其值分别为 18,26,21 nm.

热退火可显著地改善 ZnO 薄膜的结晶质量.薄膜在氧气中经 1000℃,1h 退火后,在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的薄膜的 x 射线衍射谱分别由图 1 曲线 b,图 2 曲线 b 和图 3 曲线 b 给出.可看出退火后其衍射峰强度明显增强,半高宽(FWHM)变窄.这说明 ZnO 薄膜经退火后薄膜晶粒变大,其晶化质量有很大提高.对于在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的 ZnO 薄膜退火后其晶粒尺寸分别增加为 49,32,26 nm.

值得注意的是样品经退火后其 XRD 的位置也发生了移动.在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的 ZnO 薄膜的其衍射峰的位置在退火前分别为  $34.54^\circ$ ,  $34.32^\circ$  和  $32.32^\circ$ ,而退火后其位置变成  $34.26^\circ$ ,  $34.53^\circ$ ,  $34.14^\circ$ .和标准 ZnO(002)峰的位置( $34.45^\circ$ )

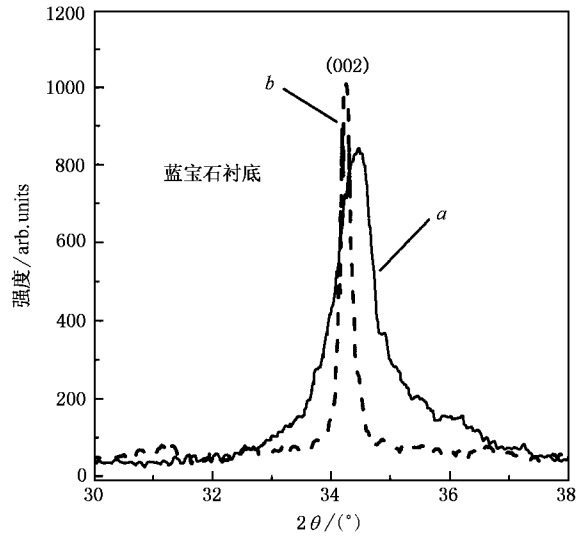


图 1 在蓝宝石衬底上制备的 ZnO 薄膜的 x 射线衍射图 曲线 a 为退火前,曲线 b 为退火后

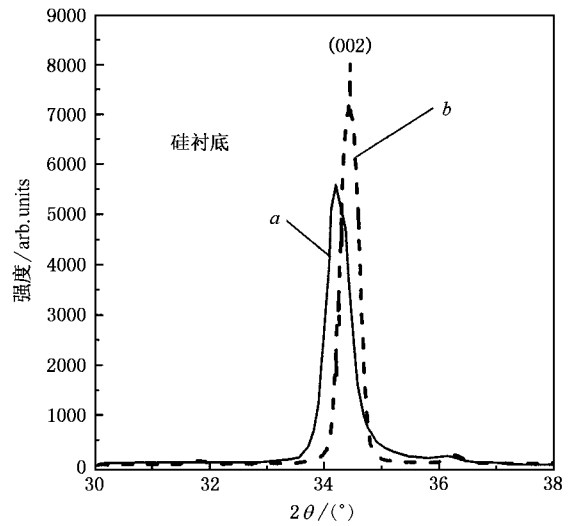


图 2 在硅衬底上制备的 ZnO 薄膜的 x 射线衍射图 曲线 a 为退火前,曲线 b 为退火后

相比都存在一定差异.这说明这些膜中在  $c$  轴方向都存在内应力.张应力使晶格常数变大,衍射峰向小角度方向移动,相反压应力使衍射峰向大角度方向移动.薄膜中存在内应力是一个普遍性的问题.经退火在蓝宝石衬底上制备的薄膜其内应力由压应力变为张应力,在硅衬底上制备的薄膜其内应力由张应力变为压应力,而在石英衬底上制备的薄膜退火前后都存在张应力.内应力的产生是一个复杂的问题.三种衬底上薄膜内应力的不同是由三种衬底和 ZnO 薄膜晶格失配的不同而引起的.

图 4 曲线 a,图 5 曲线 a 和图 6 曲线 a 分别给

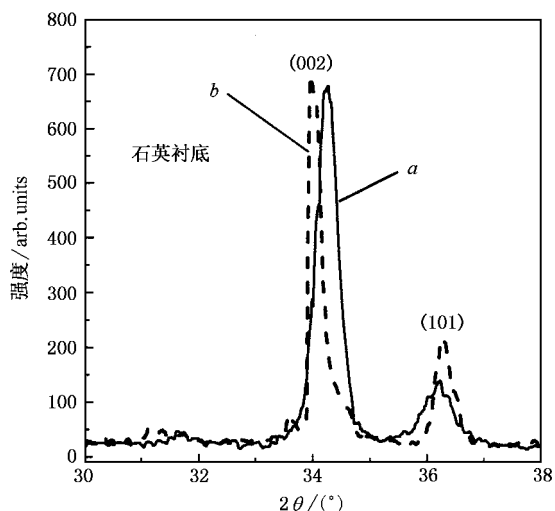


图 3 在石英衬底上制备的 ZnO 薄膜的 x 射线衍射图 曲线 a 为退火前, 曲线 b 为退火后

出在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的 ZnO 薄膜的光致发光谱。从图中可看出三种衬底上沉积的 ZnO 薄膜都呈现光致发光行为。其主要发光峰是波长为 356 nm (3.48eV) 的紫外峰。除此之外还有一波长为 446 nm (2.78 eV) 的蓝光峰。

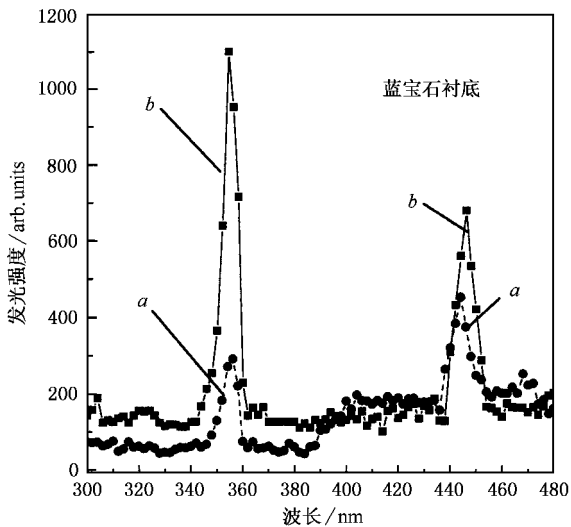


图 4 在蓝宝石衬底上制备的 ZnO 薄膜的 PL 谱 曲线 a 为退火前, 曲线 b 为退火后

热退火不但可改善 ZnO 薄膜的结构特性, 而且使其发光特性明显增强。图 4 曲线 b、图 5 曲线 b 和图 6 曲线 b 分别给出在蓝宝石、硅和石英衬底上制备的 ZnO 薄膜退火后的光致发光谱。可看出在不同衬底上生长的 ZnO 薄膜, 无论是紫外光峰还是蓝光峰, 在退火后都变得更强烈, 但紫外光峰增加得更加

显著。其中在石英衬底上制备的薄膜其紫外发光峰的积分强度增加了约 14 倍, 蓝宝石衬底上的薄膜积分发光强度增加了约 7 倍。通常人们用主发光峰和缺陷发光峰强度的比值来表征材料的发光性能。在石英和蓝宝石衬底上制备的薄膜经退火后这个比值足够大, 可认为在这两种衬底上制备的 ZnO 薄膜经高温退火可成为好的发光材料。强的紫外发光对于制造紫外光激光器是很有益的。发光峰的增强主要是因为热退火改善了薄膜的结晶质量, 使薄膜的晶粒变大, 缺陷减少。这将减少非辐射复合中心的数量, 相应地增加辐射复合所占的比例, 使辐射变强。

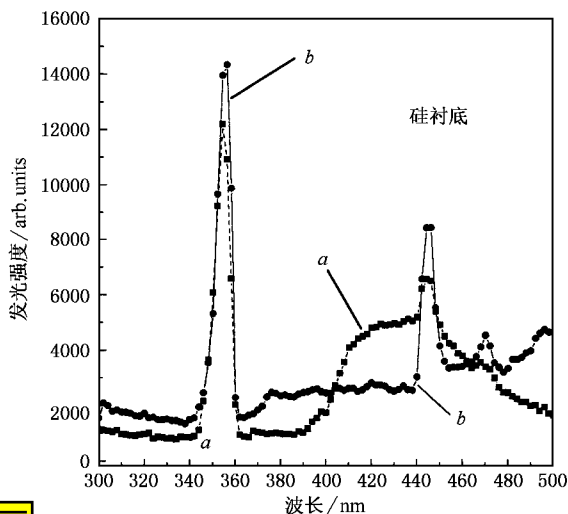


图 5 在硅衬底上制备的 ZnO 薄膜的 PL 谱 曲线 a 为退火前, 曲线 b 为退火后

ZnO 薄膜的紫外发光已被人们广泛研究, 其主

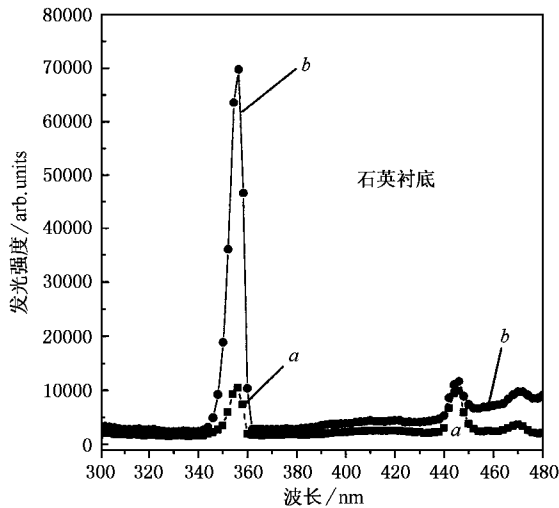


图 6 在石英衬底上制备的 ZnO 薄膜的 PL 谱 曲线 a 为退火前, 曲线 b 为退火后

要机理是带间跃迁和激子复合。ZnO 是直接带隙半导体材料,带间跃迁发出的光子能量等于或稍大于禁带宽度。而激子发光,其光子能量稍小于带隙。我们制备的 ZnO 薄膜,其禁带宽度为 3.20 eV,而发出紫外光光子的能量为 3.48 eV,其值大于禁带宽度。所以紫外发光对应于电子的带间跃迁。较强的光激发使电子和空穴的准费米能级分别进入导带和价带,电子准费米能级以上的电子和空穴准费米能级以下的空穴复合使发出光子的能量大于其禁带宽度。

我们已研究过蓝光的发光机理。我们发现蓝光的发光强度依赖于薄膜沉积过程中氧分压。随着氧分压的增加,薄膜的蓝光发射变弱。可得出氧空位是蓝光发射的根源<sup>[9]</sup>。氧空位在带隙中产生两个能级,

其浅施主能级在导带下 0.3—0.5 eV<sup>[10]</sup>。蓝光辐射来自于电子 ZnO 从浅施主能级到价带的跃迁。

## 4. 结 论

用射频磁控溅射法在蓝宝石、硅和石英衬底上都可沉积出具有好的择优取向的多晶 ZnO 薄膜。在 270 nm 波长的光激发下室温下可观察到紫外光(波长为 356 nm)和蓝光发射(波长为 446 nm)。经高温退火后薄膜的结晶质量显著提高,在蓝宝石、石英衬底上沉积的薄膜,紫外辐射显著变强。用射频溅射方法在蓝宝石、硅和石英衬底上都可制备出具有强的紫外光发射的 ZnO 薄膜,在蓝宝石、石英衬底上的薄膜经高温退火有很好的发光特性。

- [ 1 ] Tang Z K , Wong G K L and Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270  
 [ 2 ] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** , 2230  
 [ 3 ] Cao H , Zhao Y G , Ho S T *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2278  
 [ 4 ] Zu P , Tang Z K , Wang G K L *et al* 1997 *Solid State Commun.* **103** 459  
 [ 5 ] [ Zhang D H and Wang Q P 2001 *Physics* **30** 741 ( in Chinese ) ] 张

德恒、王卿璞 2001 物理 **30** 741 ]

- [ 6 ] Zhang G B , Shi C S , Han Z F *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 441  
 [ 7 ] Wu H Z , Xu X L , Qiu D J *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **17** 664  
 [ 8 ] Fu Z X , Guo C X , Lin B X *et al* 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 457  
 [ 9 ] Wang Q P , Zhang D H , Xue Z Y 2002 *Appl. Sur. Sci.* **201** 128  
 [ 10 ] Bethke S , Pan H and Wessels B W 1988 *Appl. Phys. Lett.* **72** 138

## Ultra violet photoluminescenc of ZnO films on different substrates \*

Zhang De-Heng Wang Qing-Pu Xue Zhong-Ying  
 ( School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China )  
 ( Received 10 July 2002 ; revised manuscript received 19 October 2002 )

### Abstract

Polycrystalline ZnO films with a good preferred orientation were deposited on sapphire , Si and quartz substrates by rf magnetron sputtering . A 356 nm Ultraviolet ( UV ) photoluminescence ( PL ) peak and a 446 nm blue peak were observed at room temperature when excited with 270 nm light . After high-temperature annealing in oxygen , the crystallinity of the films was improved . The intensity of the UV emission increased by 7 and 14 times , respectively , for the films on sapphire and quartz substrates respectively . We conclude that the UV emission originates from the inter-band transition of electrons and the blue emission is due to the transition of electrons from the shallow donor level of the oxygen vacancies to the valence band .

**Keywords :** ZnO films , rf magnetron sputtering , UV photoluminescence , annealing

**PACC :** 6855 , 8115C , 7855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60076006 ) and by the Doctoral Program Foundation of State Education Department ( Grant No. 2000042204 ) .