

退火对多晶 ZnO 薄膜结构与发光特性的影响^{*}

方泽波 龚恒翔 刘雪芹 徐大印 黄春明 王印月[†]

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2002 年 5 月 14 日收到, 2002 年 10 月 31 日收到修改稿)

用射频反应溅射法在 Si(111) 衬底上制备了 *c* 轴取向的多晶 ZnO 薄膜, 通过不同温度的退火处理, 研究了退火对多晶 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响. 由 x 射线衍射得知, 随退火温度的升高, 晶粒逐渐变大, 薄膜中压应力由大变至出现张应力. 光致发光测量发现, 样品在 430nm 附近有一光致发光峰, 峰的强度随退火温度升高而减弱, 联合样品电阻率随退火温度升高而逐渐变大的测量及能级图, 推测出 ZnO 薄膜中的蓝光发射主要来源于锌填隙原子缺陷能级与价带顶能级间的跃迁.

关键词: ZnO 薄膜, 退火, 光致发光, 射频反应溅射

PACC: 7155, 7855

1. 引 言

ZnO 是具有纤锌矿晶体结构的直接宽带隙半导体, 室温带隙宽度约为 3.37eV. 它具有低介电常数、高化学稳定性及优异的光电特性, 是一种多功能材料, 在发光器件^[1,2]、非线性光学器件^[3,4]等领域有重要的应用. 同时, *c* 轴取向较好、应力较小的高质量 ZnO 薄膜其压电性能很好, 而被广泛应用于声表面波器件^[5,6]中. 因此, 近年来 ZnO 薄膜的研究倍受关注. 由于 ZnO 薄膜的性能受生长和后处理工艺参数的影响, 尤其是退火工艺, 因此研究退火对 ZnO 薄膜性质的影响具有重要意义.

本文通过 x 射线衍射(XRD)和光致发光(PL)光谱等对 ZnO 薄膜进行表征, 研究了退火对 ZnO 薄膜结构和光学特性的影响. 结合电阻率的测量, 进一步研究了峰值在 430nm 附近发光的来源.

2. 实 验

ZnO 薄膜是用 JS-450 射频溅射台制备的. 溅射靶是纯度优于 99.99% 的金属锌(Zn). 溅射气体为 O₂ 与 Ar 混合气(O₂ 与 Ar 的纯度分别为 99.95% 和

99.97%), 氧分压比 $R = P_{O_2} / (P_{O_2} + P_{Ar}) = 0.4$. 射频溅射功率为 150W, 衬底为 Si(111), 衬底与靶间距为 50mm, 衬底温度为室温, 沉积时间为 60min, 沉积的薄膜厚度约为 150nm. 为了消除样品制备时不同生长参数对样品的影响, 我们把同一块样品分成 1cm × 1cm 的若干小块, 分别在空气中进行 250℃、600℃ 和 800℃ 退火处理. 退火时间均为 60min. 退火后样品自然冷却到室温, 降温速度约为 1.8K/min. 之后用 D/max-2400 衍射分析仪(CuKα, λ = 0.15405nm)对样品进行 XRD 分析. 样品的光致发光光谱是在 SHIMADZU 型荧光分光光谱仪上进行的. 激发光波长为 345nm, 发光光谱的波长测量范围为 390—600nm. 样品的电阻率由四探针法测得. 上述测量均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 结构分析

图 1 给出未退火和不同温度退火 ZnO 薄膜的 XRD 谱, 不难看出, 所有样品都具有良好的 *c* 轴取向^[7]. 随退火温度逐步增加到 600℃, ZnO(002) 衍射峰的强度显著增强. 同时由图 2 知, 样品的晶粒尺寸

^{*} 甘肃省自然科学基金(批准号 ZS011-A25-050-C)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangyy@lzu.edu.cn

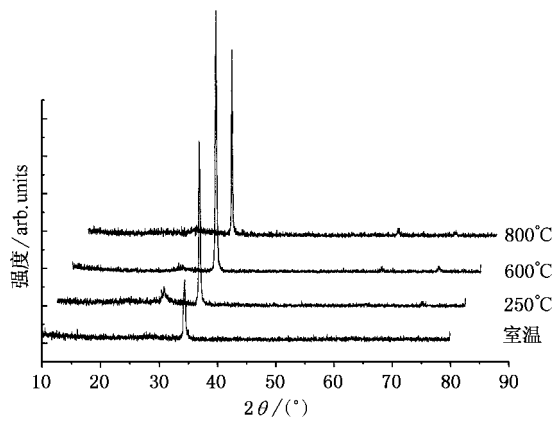


图 1 不同退火温度样品的 XRD 谱图

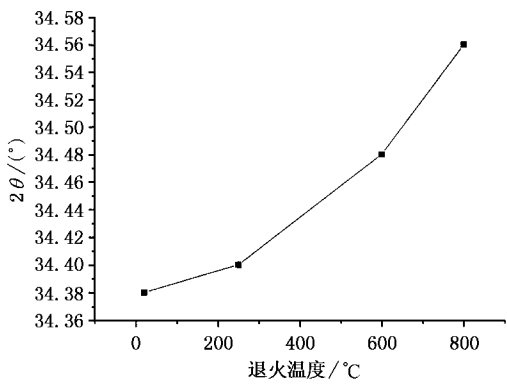


图 3 样品 XRD 峰位随退火温度的变化

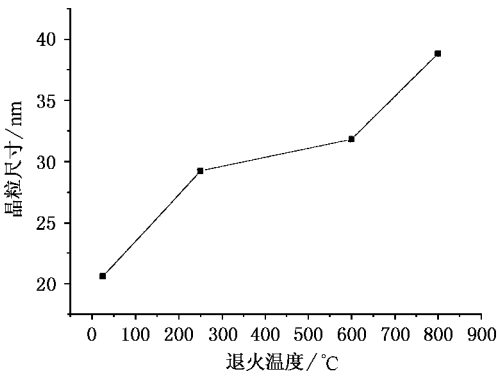


图 2 样品晶粒尺寸随退火温度的变化

随退火温度的升高单调上升.样品的晶粒尺寸是用 Sherrer 公式 ($D = K\lambda / W \cos \theta$) 计算得到.这说明在退火温度低于 600℃ 时,随退火温度的升高,样品的取向性和结晶度都明显变好.一般认为这与薄膜中氧空位和锌填隙原子缺陷减少有关^[8,9].当温度达到 800℃ 后,虽然退火可以使晶粒尺寸进一步增大,但 ZnO (002) 衍射峰的强度明显下降.我们认为可能是退火温度过高以后薄膜开始发生重结晶,这会使表面粗糙度变大,且有微观裂纹出现,使得衍射峰强度明显下降.

图 3 为衍射峰位置随退火温度变化的曲线.由此可以研究样品的应力状况.当退火温度低于 600℃ 时,样品 (002) 峰的 2θ 位置较无应力粉末样品的 (002) 峰 ($2\theta = 34.44^\circ$) 低,由布拉格方程可知:样品表现出垂直于 C 轴的压应力.随退火温度的升高,样品 (002) 峰的 2θ 位置逐步增大且向粉末样品的 (002) 峰靠近.这说明随退火温度的升高,应力得到了逐步释放.但是当退火温度超过 (含) 600℃, ZnO

(002) 衍射峰的位置大于粉末样品的值.这表明样品中压应力变成了垂直于 C 轴的张应力.对于不同的应力类型,我们认为是在退火过程中,薄膜中晶粒不断长大使晶格失配产生的压应力与退火时薄膜中的晶粒间界融合、晶粒内的氧空位移向表面消失、锌填隙原子移向表面与氧结合使薄膜收缩产生的张应力竞争的结果.由上看出,从减小应力的角度出发,400℃ 左右的退火更好,可以获得几乎无应力的 C 轴取向的多晶 ZnO 薄膜.

3.2. 发光性质

由图 4 可见,光致发光光谱上出现了峰位为

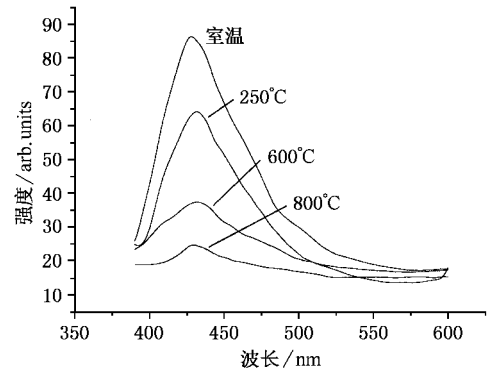


图 4 不同退火温度样品的光致发光光谱

430nm 的蓝光发射.这与一般的报道 ZnO 薄膜的光致发光光谱在 380^[10,11]和 510nm^[12]附近出现两个荧光峰不同.文献^[13]中引用 Sun 等人利用全势能线性多重轨道 (FP-LMTO) 方法,计算了 ZnO 中几种本征缺陷: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_{2n}) 等的能级,图 5 为根据计算结果画出的能级图.从图 5 可知,锌间隙缺陷能级

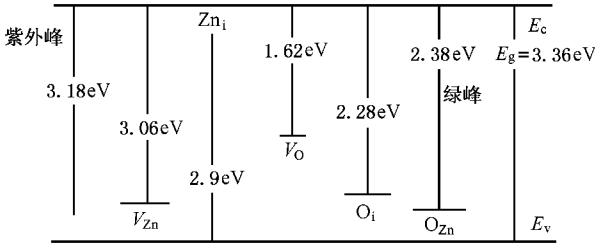


图 5 用 FP-LMTO 方法计算的 ZnO 本征缺陷的能级图

到价带顶能级的能量差为 2.9eV ,这与我们实验中观测到的蓝峰的位置 430nm(2.89eV)一致. ZnO 中氧离子半径为 0.14nm ,而锌离子半径只有 0.074nm. 由于半径较大的氧离子形成填隙的概率很小 ,薄膜中易于形成锌填隙原子缺陷. 因此 ,我们认为 ZnO 中蓝光发射主要来源于锌填隙原子缺陷能级与价带顶能级间的跃进. 从图 4 中还可看出随空气中退火温度的升高 ,发光峰的相对强度逐渐变弱 ,而峰位几乎不变 ,特别是温度达到 600℃后 ,ZnO 几乎不再发光. 我们认为主要原因是由于随退火温度的升高 ,锌

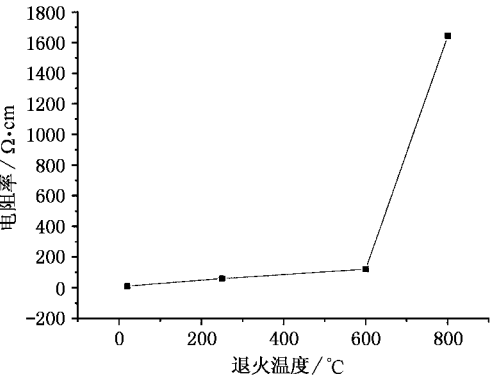


图 6 样品电阻率随退火温度的变化

填隙原子移向表面与氧结合 ,使锌填隙原子的浓度减小 ,加之锌的熔点很低 ,达到 600℃后 ,锌填隙原子在移向表面的同时还要被蒸发 ,使锌填隙原子浓度发生显著降低.

由图 6 可知 ,ZnO 薄膜电阻率随空气中退火温度的升高而增加 ,这与其他研究者一致^[14]. 当温度低于 600℃时 ,电阻率随退火温度的增加 ,几乎呈线性缓慢增加. 但是 800℃退火样品的电阻率突然增大了十几倍. 我们认为主要原因是在 600℃前 ,随退火温度的升高 ,氧空位和锌填隙原子逐渐移向表面与氧结合 ,使电阻率逐渐变大. 而温度过高时可能还有微观裂纹出现 ,这与薄膜的发光峰强度随退火温度升高而减弱相一致 ,这进一步说明了样品在 430nm 附近的发光来源于锌填隙原子缺陷能级与价带顶能级间的跃迁. 从峰位在 430nm 处的光致发光而言 ,室温沉积不退火为好 ,不过 ,通过退火处理研究了该光致发光的来源.

4. 结 论

用射频反应溅射法在 Si(111)衬底上制备了 C 轴取向的多晶 ZnO 薄膜 ,通过不同温度的退火处理 ,研究了退火对多晶 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响. 由 XRD 得知 ,随退火温度的升高 ,晶粒逐渐变大 ,薄膜中压应力由大变小至出现张应力. 从分析中我们认为适当的退火有助于 ZnO 薄膜结构的改善及应力的释放. 样品在 430nm 附近有一光致发光峰 ,峰的强度随退火温度升高而减弱 ,考虑样品电阻率随退火温度升高而逐渐变大的测量及能级图 ,推测出 ZnO 薄膜中的蓝光发射主要来源于锌填隙原子缺陷能级与价带顶能级间的跃迁.

[1] Vanheusden K , Seager C H , Warren W L , Tallant D R , Caruso J , Hampden-Smith M J and Kodas T T 1997 *J. Lumin.* **75** 11

[2] Yang Z K , Yu P , Wong G L , Kawasaki M , Ohtomo A , Koinuma H and Segawa Y 1997 *Solid State Commun.* **103** 459

[3] Koch M H , Timbrell P Y and Lamb R N 1995 *Second. Sci. Technol.* **100** 1523

[4] Li J F , Yao L Z , Cai W L and Mo J M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1623 (in Chinese) 李剑锋、姚连增、蔡维理、牟季美 2001 物理学报 **50** 1623]

[5] Carlotti G and Socino G 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1889

[6] Koike J , Shimoe K and Ieki H 1993 *Japan. J. Appl. Phys.* **32** 2337

[7] Sato H , Minami T , Miyata T and Takata S 1994 *Thin Solid Films* **65** 246

[8] Spanhel L and Anderson M A 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 2826

[9] Studenikin S A , Golego N and Cocivera M 1998 *J. Appl. Phys.* **79** 2287

[10] Lee G H , Yamamoto Y , Kurogi M and Ohtsu M 2001 *Thin Solid Films* **386** 117

[11] Guo L et al 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2901

[12]

Liu S M , Liu F Q , Zhang Z H , Guo H Q and Wang Z G 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 2307 [in Chinese] 刘舒曼、刘峰奇、张志华、郭海清、王占国 2000 物理学报 **49** 2307]

2208 (in Chinese] 林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]

[13]

Lin B X , Fu Z X , Jia Y B and Liao G H 2001 *Acta Phys . Sin .* **50**

[14] Nunes P , Fortunato E and Martins R 2001 *Thin Solid Films* **383** 277

Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO films ^{*}

Fang Ze-Bo Gong Heng-Xiang Liu Xue-Qin Xu Da-Yin Huang Chun-Ming Wang Yin-Yue
(Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)
(Received 14 May 2002 ; revised manuscript received 31 October 2002)

Abstract

Highly oriented polycrystalline ZnO films have been prepared by rf actively sputtering technique . We have investigated the structural and optical properties of ZnO films . x-ray diffraction was employed to analyze the influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films . The grain size increases with annealing temperature . The shift of the diffraction peak position from its normal powder value was observed . The photoluminescence (PL) spectra of these samples consist of one emission peak centred at 2.9eV . The intensities of PL peaks decrease with increasing annealing temperature . We propose that the emission comes from the interstitial Zn .

Keywords : ZnO films , annealing , photoluminescence , rf actively sputtering
PACC : 7155 , 7855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No . ZS011-A25-050-C) .