

# 射频磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移

李伙全 宁兆元 程珊华 江美福

(苏州大学物理科学与技术学院薄膜材料江苏省重点实验室 苏州 215006)

(2003 年 4 月 15 日收到 2003 年 6 月 2 日收到修改稿)

利用射频磁控溅射法在 n 型单晶硅衬底上制备了 ZnO 薄膜. 通过改变源气体中氩气和氧气的流量比制备了具有不同化学计量比的 ZnO 薄膜, 并且将它们在真空中作了加热后处理来研究 ZnO 薄膜的光致发光特性. 这些在常温衬底上沉积的薄膜可发出强的蓝光, 其峰会随氧流量的减少而发生红移. 从导带底到锌缺陷形成的受主能级之间的跃迁可能是产生蓝光发射的原因.

关键词: ZnO 薄膜, 光致发光, 退火, 蓝光发射

PACC: 6800, 7855, 8140G

## 1. 引言

ZnO 薄膜是一种宽禁带( $E_g = 3.3\text{eV}$ )直接带半导体, 它的激子结合能(60meV)比 GaN 高许多, 因此可能是一种优异的发光材料. ZnO 薄膜的制备方法多种多样, 如直流反应溅射法<sup>[1-3, 6, 7, 17]</sup>、射频磁控溅射法<sup>[4, 8, 9]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[10]</sup>、反应蒸发法<sup>[5, 11, 13]</sup>、化学合成法<sup>[16]</sup>、溶胶沉淀法<sup>[18]</sup>等. Lin 等人曾经报道使用直流反应溅射法制备的 ZnO 薄膜有两个光致发光(PL)中心: 390nm 左右的紫峰和 520nm 左右的绿峰<sup>[1, 2]</sup>. 他们指出, 紫峰可能来源于激子复合发光, 而绿峰来源于氧和锌空位等本征缺陷. 薄膜中的缺陷种类和浓度决定于制备方法和工艺条件<sup>[1-4, 6, 7, 9, 12]</sup>. 为了研究氧缺陷和锌缺陷对其发光特性的影响, 本文采用射频磁控溅射法制备了 ZnO 薄膜, 并且使用两种方法来改变薄膜中的氧缺陷和锌缺陷浓度, 一是在制备时调节 Ar/O<sub>2</sub> 流量比; 二是对其在缺氧的真空环境下作退火处理. 制备时的氧分压和退火处理都会影响 ZnO 薄膜的化学计量比, 从而改变薄膜中的氧缺陷和锌缺陷浓度. ZnO 薄膜的 PL 光谱测量结果表明, 氧缺陷和锌缺陷浓度的变化导致了薄膜 PL 中心峰位的漂移.

## 2. 实验安排

采用 JGP-560D 型磁控溅射仪制备 ZnO 薄膜, 射

频率为 13.5MHz, 输入功率为 300W. 纯度为 99.99% 的 ZnO 靶的直径为 5.2cm, 靶到衬底的距离为 4cm, 沉积时硅基片的温度为室温. 选用的源气体是氧气和氩气的混合物, 溅射时的工作气压为 2Pa. 固定氩气的流量为 5sccm, 在 Ar:O<sub>2</sub> 分别为 5:20, 5:10, 5:5 时制备的样品标号依次为 A, B, C; 纯氩气下制备的样品标号为 M, 纯氧气下制备的样品标号为 N. 所有样品的沉积时间都是 30min. 使用台阶仪测试以上样品的厚度约为 550nm. 在纯氧环境下制备 4 块样品的标号依次为 a, b, c, d, 并对 b, c, d 三块样品做了真空加热后处理, 退火温度分别为 150, 300 和 450℃, 保温时间都是 45min.

利用 Hitachif-4010 型荧光分光计测试样品的 PL 光谱, 激发光源为功率为 150W 的氙灯, 激发波长为 230nm, 测试的波长范围为 300—650nm.

## 3. 结果与讨论

不同方法制备的 ZnO 薄膜的 PL 中心的峰位有所不同. Lin 等人使用直流反应溅射锌靶在 300℃ 硅基片上制备了 ZnO 薄膜<sup>[1, 2]</sup>, 并且在空气中作了 900℃ 后处理. 这些样品的 PL 光谱中存在两个发光带: 一个是峰值波长位于 390nm 的占优势的强而尖锐的紫光带, 另一个是峰值波长位于 520nm 的较弱的绿光带.

图 1 为使用射频溅射 ZnO 靶在几种 Ar:O<sub>2</sub> 流量

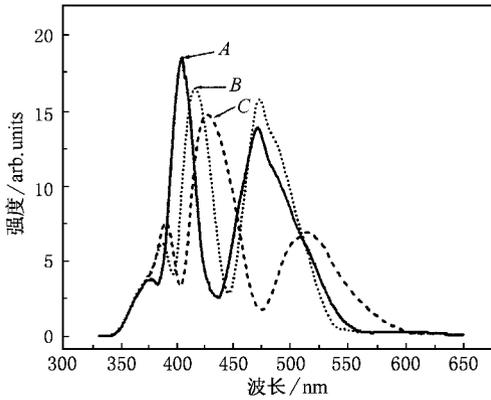


图1 改变 Ar/O<sub>2</sub> 流量比制备 ZnO 薄膜的 PL 光谱 谱线 A 的 Ar:O<sub>2</sub> = 5:20, 谱线 B 的 Ar:O<sub>2</sub> = 5:10, 谱线 C 的 Ar:O<sub>2</sub> = 5:5

比下制备的 ZnO 薄膜样品的 PL 光谱图. 在较小氧流量 Ar:O<sub>2</sub> = 5:5 时制备的样品 C 的 PL 光谱图中有三个主要的发光带, 峰值波长分别位于 390, 420, 510nm 的近紫外发光带、紫光带和绿光带. 它的近紫外发光带低而弱, 紫光带强而尖锐占据优势, 而绿光带粗而宽. 这与直流反应溅射法制备的 ZnO 引起的薄膜的 PL 光谱较接近<sup>[2]</sup>. 但是在增加了氧流量后制备的样品 A 和 B 的 PL 光谱发生了变化, 绿光带消失, 出现了峰值波长位于 470nm 左右的强而尖锐的蓝光带, 而且原来分别位于 420 和 390nm 的紫峰和近紫外峰也分别向短波方向移到 400 和 375nm. 大量文献都指出, 近紫外发光峰是源于导带和价带之间的带-带跃迁, 而紫峰是源于自由激子复合<sup>[1-4, 6, 7, 11, 13]</sup>. 由于光激发形成自由激子所需要的能量比激发自由电子从价带跃迁到导带需要的能量小, 因此自由激子复合发光的概率比带-带复合发光的概率大, 自由激子复合发光的强度也更强. 激子的存在与发光体的结晶状态密切相关, 在结晶差的固体中存在的大量缺陷和杂质会造成激子的淬灭. 我们的样品都是在室温下制备的, 缺陷较多因而激子浓度低, 其紫峰较弱. 随着制备时氧流量的增加, 薄膜中的缺陷有所减少, 激子浓度也随之增加, 使得紫峰的强度上升. 样品 B 和 C 的氧流量比样品 A 低, 它们的氧原子和锌原子的个数比会比样品 A 更加偏离标准化学计量比, 从而可能导致样品 B 和 C 中发光带尾的存在<sup>[14, 15]</sup>. 带-带复合和自由激子复合的发光中心也分别从带边态移向带尾态, 使近紫外光和紫光的发光能隙变小, 波长变长. 绿峰的峰值能量为 2.4eV, 远小于 ZnO 的禁带宽度 3.3eV, 它应该

与本征缺陷位于禁带中的局域态有关. 在 ZnO 薄膜中氧空位构成施主能级, 锌空位构成受主能级, 绿峰应该来自施主和受主能级之间的跃迁. 在低氧流量下制备的样品 C 中含有较多的氧空位缺陷, 它的 PL 光谱有明显的绿峰, 当增加氧流量后会使得氧空位缺陷减少, 锌空位缺陷增加, 施主和受主能级之间的跃迁受到抑制, 从而使制备的样品 A 和 B 的绿峰消失. 但是由导带底到受主能级之间的跃迁会得到增强, 它们的能量差约为 2.6eV, 形成了强的蓝光带发射.

使用 ZnO 靶溅射沉积薄膜时, 锌和氧原子的溅射率不同, 一般而言, 锌原子的溅射率高于氧原子的溅射率. 因而在纯氩气氛中溅射沉积的 ZnO 薄膜往往缺氧. 也就是存在氧空位等缺陷. 当在源气体中适当添加氧气后, 可促进薄膜的氧化, 从而降低氧缺陷浓度, 使薄膜从缺氧状态转化为标准化学计量比状态. 当加入过量氧气后, 又可能导致锌缺陷浓度增加<sup>[12]</sup>. 从上述关于不同氧流量下制备的 ZnO 薄膜 PL 峰位和峰强的演变分析, 表明 ZnO 薄膜的 PL 特性确实受到氧缺陷或者锌缺陷等本征缺陷的影响. 在低氧流量下制备的缺氧薄膜的 PL 谱图存在峰值波长位于 510nm 左右的绿光带, 这主要是由于薄膜中有大量的氧缺陷存在. 随着氧流量的增加, 氧缺陷浓度逐渐降低, 由于氧缺陷而产生的绿光带的强度会降低直到消失, 同时可能使薄膜中锌缺陷的浓度增加, 从而在样品 B 和 C 的 PL 光谱中出现峰值波长位于 470nm 左右的蓝光带.

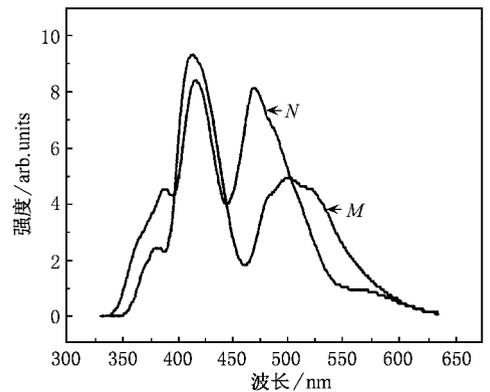


图2 改变源气体制备的 ZnO 薄膜的 PL 光谱 谱线 M 源气体为氩气, 谱线 N 源气体为氧气

为了进一步验证上述的分析, 我们分别在纯氩环境和纯氧环境下制备了样品 M 和 N. 图 2 为 M 和 N 两块样品的 PL 光谱. 缺氧环境下制备的样品

*M* 的 PL 光谱具有类似于样品 *C* 的特征,它有三个分离的发光带:近紫外光带、紫光带和绿光带,且紫光占优势.而富氧环境下制备的样品 *N* 的 PL 光谱则与样品 *A* 和 *B* 类似,除近紫外光带和紫光带,还有一个强的蓝光带.

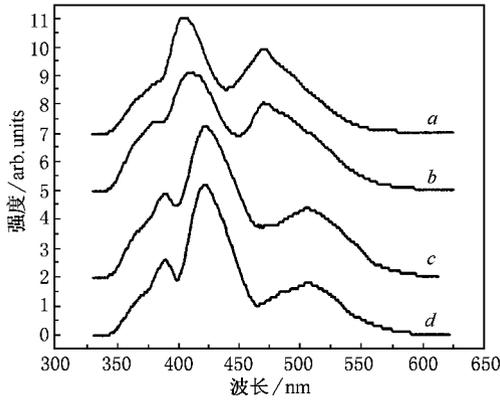


图3 不同温度下真空退火后处理的 ZnO 薄膜的 PL 光谱  
谱线 *a* 为未退火,谱线 *b* 为 150°C 退火,谱线 *c* 为 300°C 退火,  
谱线 *d* 为 450°C 退火

为了进一步验证本征缺陷对发光中心的影响,我们对 ZnO 薄膜作了真空后处理.图 3 给出没有后处理的样品 *a* 和经过真空加热后处理的样品 *b*, *c* 和 *d* 的 PL 光谱图.样品 *b*, *c* 和 *d* 的退火温度分别为 150, 300 和 450°C.样品 *a* 的 PL 光谱主要有三个主要的发光带:峰值波长分别位于 375, 400, 470nm 的近紫外发光带、紫光带和蓝光带.样品 *b* 的 PL 光谱与样品 *a* 的 PL 光谱很类似,这表明经过 150°C 低温后处理没有改变薄膜中的缺陷分布,但是在较高温度下处理过的样品 *c* 和 *d* 的 PL 光谱发生了明显的变化.近紫外峰和紫峰变得尖锐.这是由于加热后处理使得薄膜的结晶状态得到了明显的改善.

图 4 给出 4 个样品的 XRD 谱图.从图 4 可见,经过后处理的样品 *c*, *d* 的(002)峰变得高而尖锐,(100)(101)峰变弱,这表明加热后处理使得 ZnO 薄膜的择优取向变强,结晶状态得到改善,它有利于促进带-带跃迁和激子复合的发生.图3中另外一个

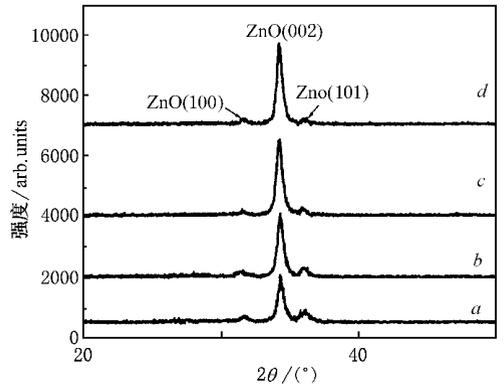


图4 不同温度下真空退火后处理的 ZnO 薄膜 XRD 谱图  
谱线 *a* 为未退火,谱线 *b* 为 150°C 退火,谱线 *c* 为 300°C 退火,  
谱线 *d* 为 450°C 退火

值得关注的是后处理使得蓝峰明显地向长波方向移动,变成了绿峰.它的发光特性类似于上面叙述的在低氧流量下制备的样品 *c*.这表明,在缺氧环境下的加热后处理使薄膜中增加了氧和锌的本位缺陷能级之间的跃迁.这主要是由于样品在真空下退火,随着退火温度的增加, ZnO 薄膜中的氧原子可能逃逸,从而使 ZnO 薄膜中的氧缺陷浓度升高.

## 4. 结 论

本文使用射频磁控溅射法制备了 ZnO 薄膜,通过改变源气体中 Ar/O<sub>2</sub> 流量比以及加热后处理来改变 ZnO 薄膜中氧缺陷和锌缺陷浓度,研究了它们对 ZnO 薄膜 PL 特性的影响.结果显示,在高氧流量下制备的 ZnO 薄膜的 PL 光谱主要是峰值波长分别位于 400, 470nm 的强的紫光带和蓝光带.在低氧流量下制备的 ZnO 薄膜,以及在纯氧环境下制备的薄膜经过 300 和 450°C 的真空后处理以后,其 PL 光谱主要是峰值波长分别位于 420, 510nm 的强的紫光带和较弱的绿光带.通过调制薄膜中氧和锌的本征缺陷的浓度以及结晶状态,可以获得发出蓝光或绿光的 ZnO 薄膜.

[1] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B and Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 [in Chinese] 林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208 ]

[2] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B and Liao G H 2001 *Chin. J. Luminescence* **22** 16 [in Chinese] 林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001

发光学报 **22** 167 ]

[3] Shi C S, Fu Z X, Guo C X, Ye X L, Wei Y G, Deng J, Shi J Y and Zhang G B 1999 *J. Electron. Spectros. Related Phenom.* **101-103** 629

[4] Zhang Y T, Du G T, Liu D L, Wang X Q, Ma Y, Wang J Z, Yin J

- Z, Yang X T, Hou X K and Yang S R 2002 *J. Cryst. Growth* **243** 439
- [ 5 ] Chen S J, Liu Y C, Ma J G, Zhao D X, Zhi Z Z, Lu Y M, Zhang J Y, Shen D Z and Fan X W 2002 *J. Cryst. Growth* **240** 467
- [ 6 ] Xu X L, Guo C X, Qi Z M, Liu H T, Xu J, Shi C S, Chong C, Huang W H, Zhou Y J and Xu C M 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 57
- [ 7 ] Fu Z X, Lin B X, Liao G H and Wu Z Q 1998 *J. Cryst. Growth* **193** 316
- [ 8 ] Lu Y M, Hwang W S, Liu W Y and Yang J S 2001 *Mater. Chem. Phys.* **72** 269
- [ 9 ] Xue Z Y, Zhang D H, Wang Q P and Wang J H 2002 *Appl. Surf. Sci.* **195** 126
- [ 10 ] Mitra A and Tareja P K 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2025
- [ 11 ] Wu H Z, Qiu D J, Cai Y J, Xu X L and Chen N B 2002 *J. Cryst. Growth* **245** 50
- [ 12 ] Kohan A F, Ceder G and Morgan D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [ 13 ] Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, Lee H J, Shim H W, Suh E K and Lee C J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **363** 134
- [ 14 ] Xu X L, Lau S P, Chen J S, Chen G Y and Tay B K 2001 *J. Cryst. Growth* **223** 201
- [ 15 ] Xu X L, Lau S P, Chen J S, Sun Z, Tay B K and Chai J W 2001 *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **4** 617
- [ 16 ] Yang X J, Shi C S and Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 [ in Chinese ] 杨秀健、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871 ]
- [ 17 ] Sun X, Xiong G, Fu Z X and Wu Z Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 855 [ in Chinese ] 孙 霞、熊 刚、傅竹西、吴自勤 2000 物理学报 **49** 855 ]
- [ 18 ] 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 ]

## Photoluminescence centers and shift of ZnO films deposited by rf magnetron sputtering

Li Huo-Quan Ning Zhao-Yuan Cheng Shan-Hua Jiang Mei-Fu

( School of Physical Science and Technology, Key Laboratory of Film Materials, Jiangsu Province, Suzhou 215006, China )

( Received 15 April 2003 ; revised manuscript received 2 June 2003 )

### Abstract

ZnO films deposited by rf magnetron sputtering with different stoichiometries were made by varying Ar/O<sub>2</sub> flow rate during the depositions, and annealed in vacuum. The photoluminescence measurements show that the films have strong blue emission. As O<sub>2</sub> gas flow decreases, the blue emission peak moves to long wavelength side. The blue emission may correspond to the electron transition from the bottom of the conduction band to the acceptor level composed of zinc defects.

**Keywords** : ZnO films, photoluminescence, annealing, blue emission

**PACC** : 6800, 7855, 8140G