

退火温度对 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响^{*}

孙成伟 刘志文 张庆瑜[†]

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116024)

(2005 年 4 月 28 日收到 2005 年 6 月 6 日收到修改稿)

采用反应射频磁控溅射法在 Si(100) 基片上制备了高 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜,研究了退火温度对 ZnO 薄膜的晶粒尺度、应力状态、成分和发光光谱的影响,探讨了 ZnO 薄膜的紫外发光光谱和可见发光光谱与薄膜的微观状态之间的关系. 研究结果显示,在 600—1000℃ 退火温度范围内,退火对薄膜的织构取向的影响较小,但薄膜的应力状态和成分有比较明显的变化. 室温下光致发光光谱分析发现,薄膜的近紫外光谱特征与薄膜的晶粒尺度和缺陷状态之间存在着明显的对应关系,而近紫外光谱随退火温度升高所呈现的整体峰位红移是各激子峰相对比例变化的结果. 此外,研究结果显示,薄膜的可见发光光谱对退火温度极为敏感.

关键词: ZnO 薄膜, 退火, 光致发光, 射频反应磁控溅射, 可见光发射

PACC: 6855, 7840, 7855

1. 引 言

氧化锌作为新一代的宽带半导体,具有广泛的应用,如 ZnO 薄膜可以制成表面声波谐振器^[1],压电器件^[2], GaN 蓝光薄膜的过渡层^[3]以及太阳能电池的透明导电膜和过渡层^[4]等. ZnO 具有纤锌矿晶体结构,禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能为 60 meV,可以实现室温下的激子发射. 自从 1997 年 Tang 等人^[5]报道了 ZnO 薄膜的光抽运近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点.

目前,已经有大量关于用不同方法在各种衬底上生长 ZnO 薄膜方面的报道^[6-10],研究的重点主要是 ZnO 薄膜的光致发光现象. ZnO 薄膜的光致发光光谱(PL)一般包含两部分:近紫外光谱和可见光发光带. 对于近紫外发射,大多数都认为其来源于自由激子跃迁^[12-15],而对于可见光的发射一般认为是由薄膜内部本征缺陷造成的^[6,16-18],包括氧空位,锌空位,锌填隙,氧填隙和氧错位,但影响本征缺陷种类和浓度的因素则存在着多种推测,如结晶质量和化学剂量比等. 还有人认为可见光的发射与杂质 Cu 有关^[19],但具体的发光机理还无定论.

本文采用反应射频磁控溅射方法在硅衬底上成功制备了高 c 轴择优取向的氧化锌薄膜. 研究了薄膜的微观结构、晶粒尺度、应力状态和薄膜成分随退火温度的变化规律,并对不同温度退火后的紫外发射光谱和可见光光谱解谱分析. 本文的研究目的是探讨薄膜的结晶状态、缺陷状态和薄膜成分等因素对光致荧光的影响.

2. 实 验

ZnO 薄膜的制备是在 JGPG-450 型超高真空磁控溅射设备上采用射频反应溅射方式完成的. 磁控溅射靶是直径为 60 mm 的金属锌靶,纯度优于 99.99%. 反应溅射的气体为纯度优于 99.99% 的 Ar 和 O₂ 混合气体, Ar 和 O₂ 表观质量流量分别为 20 sccm 和 19 sccm. ZnO 薄膜的生长基片为 n 型(100)取向的单晶 Si 片,厚度为 420 μm,电阻率 2—4 Ω/cm. 溅射前对基片 Si 进行处理,方法为将 Si 片放入丙酮、乙醇、去离子水中各超声波清洗 5 min;在 H₂SO₄ + H₃PO₄ (体积比 = 3:1) 的溶液中浸泡 20 h;用 5% 的 HF 酸腐蚀 2 min,去离子水冲洗后 N₂ 气吹干快速放入真空室. 基片与溅射靶的间距为 70 mm,射频溅射

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50240420656)资助的课题.

[†] E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

功率为 100 W,衬底温度为 750 °C,沉积时间 2h,沉积的薄膜厚度约为 400 nm.在薄膜的制备过程中,本底真空为 4.0×10^{-4} Pa,工作气压为 0.5Pa,基片台以 4.8°/s 自转以保证沉积薄膜的均匀性.沉积的 ZnO 薄膜在空气环境中进行了不同温度的退火处理.退火温度范围为 600—1000 °C,退火时间为 2h.退火后的样品自然冷却至室温.

薄膜的结构表征主要采用 X 射线衍射(XRD)分析和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察.XRD 是在 D/MAX-2400 衍射分析仪($\text{CuK}\alpha, \lambda = 0.15418\text{nm}$)上进行的.HRTEM 观察是在 Philips Tecnai F30 上进行的.此外,还利用电子探针(EPMA-1600)对不同退火温度下的薄膜成分进行了分析.光致发光光谱测量是在室温下完成的,采用 He-Cd 激光器作为激发源,激光波长为 325nm,发光光谱波长范围为 350—750nm.利用 Peak Fitting Module 7.0 软件对光致发光光谱进行拟合分析处理.

3. 结果与分析

3.1. 结构与成分分析

图 1 是未退火和经 900 °C 退火 2h 的 ZnO 薄膜典型的 XRD 谱.从图中可以看出,无论是未退火的样品还是退火后的样品均只有 ZnO 的(002)和(004)衍射峰,表明薄膜具有良好的 c 轴取向.我们发现在 600—1000 °C 范围内,退火温度对 ZnO 薄膜的晶体取向基本没有影响,不同退火温度下的 XRD 谱均只有 ZnO 的(002)和(004)衍射峰.但是仔细分析发现:不同退火温度下 ZnO 薄膜的 XRD 半峰宽(FWHM)略有不同,薄膜退火后的(002)衍射峰的 FWHM(最小 0.17°)均小于未退火薄膜(0.23°),这说明退火改善了 ZnO 薄膜的结晶质量.为了进一步分析退火对结

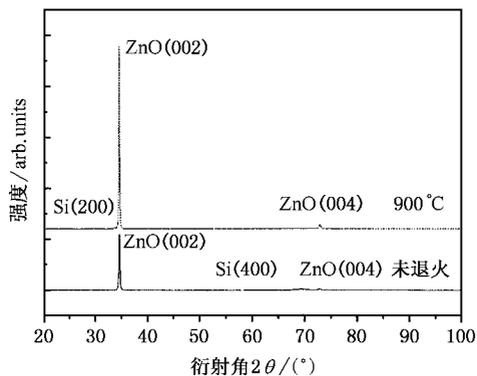


图 1 退火前后 ZnO 薄膜的 XRD 谱

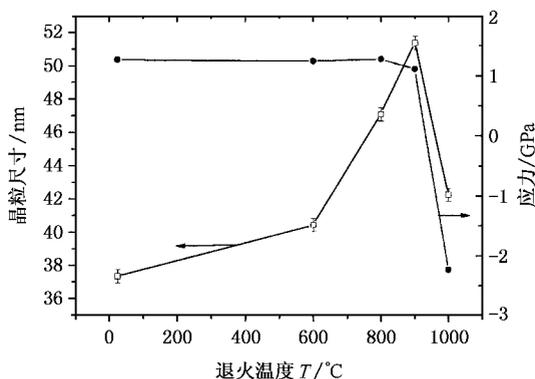


图 2 晶粒尺寸及应力随退火温度变化关系

晶质量的影响,我们利用 Sherrer 公式^[11]对 ZnO 薄膜的晶粒进行了简单估算.图 2 是通过 Sherrer 公式计算的晶粒尺寸随退火温度的变化关系.从图中可以看出,在 900 °C 退火温度以下,薄膜的晶粒尺寸随退火温度增加而单调上升.说明在退火温度低于 900 °C 时,随退火温度的升高,薄膜的结晶性能略有改善.当温度高于 900 °C 时,(002)峰的 FWHM 有所宽化,说明薄膜的结晶质量可能变差.

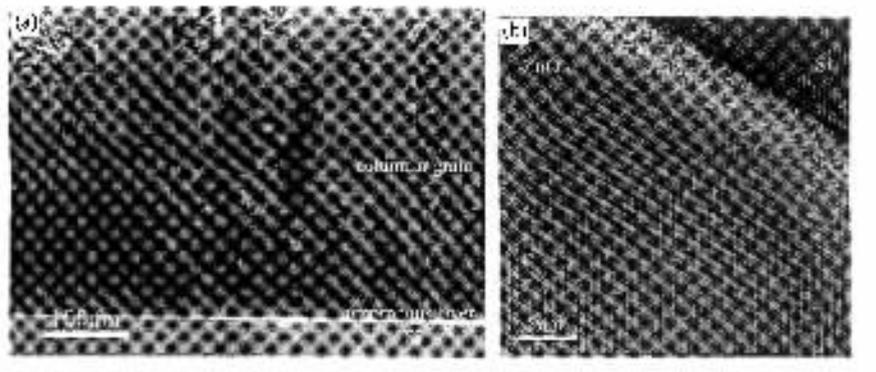


图 3 未退火样品横截面的(a)透射电镜照片和(b)高分辨透射电镜照片

为了确认 Sherrer 公式估算的可靠性和进一步了解 ZnO 薄膜的结晶性能,我们利用电子显微镜对 ZnO 薄膜进行了截面分析.图 3(a)和(b)分别给出了未退火样品截面的透射电镜照片和高分辨透射电镜照片.从图 3(a)可以看到,从界面到表面的绝大部分区域内, ZnO 薄膜呈现柱状晶结构.柱状晶的直径在 30 nm 左右,与 Sherrer 公式估算的结果基本一致.同时,图 3(b)的 HRTEM 像显示, ZnO 薄膜在膜基界面处已经相当完整.柱状晶 ZnO 与 Si 基体之间的界面很窄,过渡层在 3 nm 左右.根据电子显微镜分析结果,我们认为, ZnO 晶粒尺度随退火温度变化幅度较小的原因主要与薄膜高 c 轴取向的柱状晶结构有关.我们对 ZnO 薄膜的平面电子显微镜观察发现,沉积温度为 750℃ 时的 ZnO 薄膜尽管呈高 c 轴取向,但柱状晶之间的平面取向关系是随机分布的.因此,在薄膜的退火过程中,柱状晶之间的合并长大相对比较困难,退火只能导致局域调整晶粒之间的界面状态和薄膜与基体界面附近的成核区域的晶粒尺寸.

通过对 XRD 谱进行仔细分析发现,退火导致 ZnO 薄膜的衍射峰发生了一定的位移,说明薄膜的 c 轴晶格常数发生了变化.晶格常数的变化在一定程度上反映了薄膜的应力状况,为此,我们根据下面的薄膜应力公式对 ZnO 薄膜的应力进行了估计^[20]:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})c - c_0}{2c_{13}c_0} = -233 \frac{c - c_0}{c_0} (\text{GPa}), \quad (1)$$

式中 c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} 为 ZnO 晶体的弹性常数,其中 $c_{11} = 208.8 \text{ GPa}$, $c_{33} = 213.8 \text{ GPa}$, $c_{12} = 119.7 \text{ GPa}$, $c_{13} = 104.2 \text{ GPa}$; c 和 c_0 分别是 ZnO 薄膜和完整晶体 c 轴的点阵常数.利用(1)式计算的薄膜应力随退火温度的变化如图 2 所示.从图中可以看到,在退火温度低于 900℃ 时, ZnO 薄膜中一直呈拉应力,且在数值上变化不大;当退火温度升至 1000℃ 时, ZnO 薄膜中的应力状态由拉应力变为压应力,且在数值上发生较大变化.

为了了解退火对薄膜成分的影响、揭示导致薄膜应力状态变化的原因,我们利用电子探针针对不同退火温度的薄膜进行了成分分析.图 4 是电子探针给出的 ZnO 薄膜中 Zn/O 原子数比随退火温度的变化关系.需要指出的是,尽管电子探针对于轻元素的定量存在一定的偏差,特别是对导电性能较差的样品

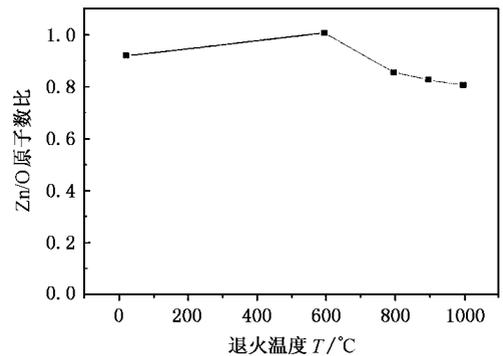


图 4 Zn/O 原子数比随退火温度的变化关系

定量不是很准确,但是电子探针的分析结果还是可以在一定程度上反映薄膜成分的变化趋势.从图中可以看出,退火温度高于 600℃ 时, Zn/O 原子数比随退火温度升高有比较明显的下降.结合薄膜应力随退火温度的变化规律,我们认为,高温退火可能导致空气中的 O 向 ZnO 薄膜中扩散,形成 O 填隙原子,从而导致 O 含量的增加,缓解薄膜的拉应力;当温度达到 1000℃ 时,过多的 O 填隙原子导致薄膜应力状态从拉应力转变成压应力.同时,我们注意到,薄膜成分的变化与薄膜应力的变化并不完全一致,说明在薄膜 O 含量增加的同时,可能存在着晶格上的氧离子和锌离子离位现象,即原子脱离晶格位置形成空位和填隙原子,从而导致 1000℃ 时填隙原子的激增,进而使得薄膜应力状态发生了显著变化.

3.2. 光致发光特性

我们利用 325 nm He-Cd 激光器作激发源,研究了 350—750 nm 波长范围内的光致发光光谱.我们发现,未退火处理和退火后的 ZnO 薄膜均具有紫外发光.在退火温度为 900℃ 时紫外发光最强.与紫外发光不同, ZnO 薄膜的可见发光带(415—620 nm)与退火温度之间有着明显的依赖关系.我们只在 800℃ 和 900℃ 两个退火温度下观察到了可见光发光,而且 800℃ 退火的样品的可见光发光远远强于 900℃ 退火的样品.

图 5 是几个典型温度条件下的紫外发光光谱,从图中可以看出,光谱呈多峰特征,并且随退火温度的增加发光谱变得复杂.为了进一步了解紫外发光机理,我们对近紫外发光光谱进行了分峰处理,如图 5 所示.从分峰结果上看,未退火样品只有 3.28 eV, 3.22 eV 和 3.19 eV 三个发光峰.随退火温度增加,又出现了 3.16 eV 和 3.09 eV 的发光峰.同时,我们注

意到 3.28 eV 的发光峰与 3.22 eV 的发光峰强度比随退火温度的增加而下降,而 3.16 eV 和 3.22 eV 的强度比随退火温度的增加而增加,因此,紫外发光谱随退火温度的提高所出现的整体红移现象实际上是各紫外峰之间的相对强度变化的结果.此外,我们注意到,在 1000℃ 时,各紫外发光峰的峰位均出现约 0.01 eV 的蓝移.

目前,人们对室温下 ZnO 薄膜的紫外发光机理主要持两种观点.一种观点认为 ZnO 的紫外发光是 ZnO 中自由激子(FX)的贡献^[5,21,22]以及单光学声子辅助自由激子跃迁(FX-LO)和双光学声子辅助自由激子跃迁(FX-2LO).另一种观点认为:室温下 ZnO 的紫外发光是束缚在杂质和缺陷产生的局域态上激子的贡献^[23,24].Hamby 等人^[22]的实验结果表明缺陷

产生的局域态对激子的束缚能量在 10—20 meV 之间,因此室温下很难观测到束缚激子.结合我们的实验结果 3.28 eV, 3.22 eV 和 3.16 eV 发光峰之间间距相等,约为 60 meV,与考虑室温影响后的 LO 声子能量相吻合.所以,我们认为这些近紫外发光峰应该是自由激子跃迁产生的,其中 3.28 eV, 3.22 eV 和 3.16 eV 发光峰分别来源于 FX、FX-LO 和 FX-2LO.而 1000℃ 时的发光峰蓝移可能与薄膜的应力状态有关.薄膜应力状态从拉应力转变成压应力,使得薄膜的晶格常数发生了变化,从而改变了能带间隙,进而导致发光峰的蓝移.另外,根据 Bagnall 等人^[25]的实验结果 3.18 eV 发射峰是由自由激子间的非弹性碰撞散射产生的.Jeong 等人^[26]的结果表明 3.09 eV 附近的紫峰来源于锌空位.

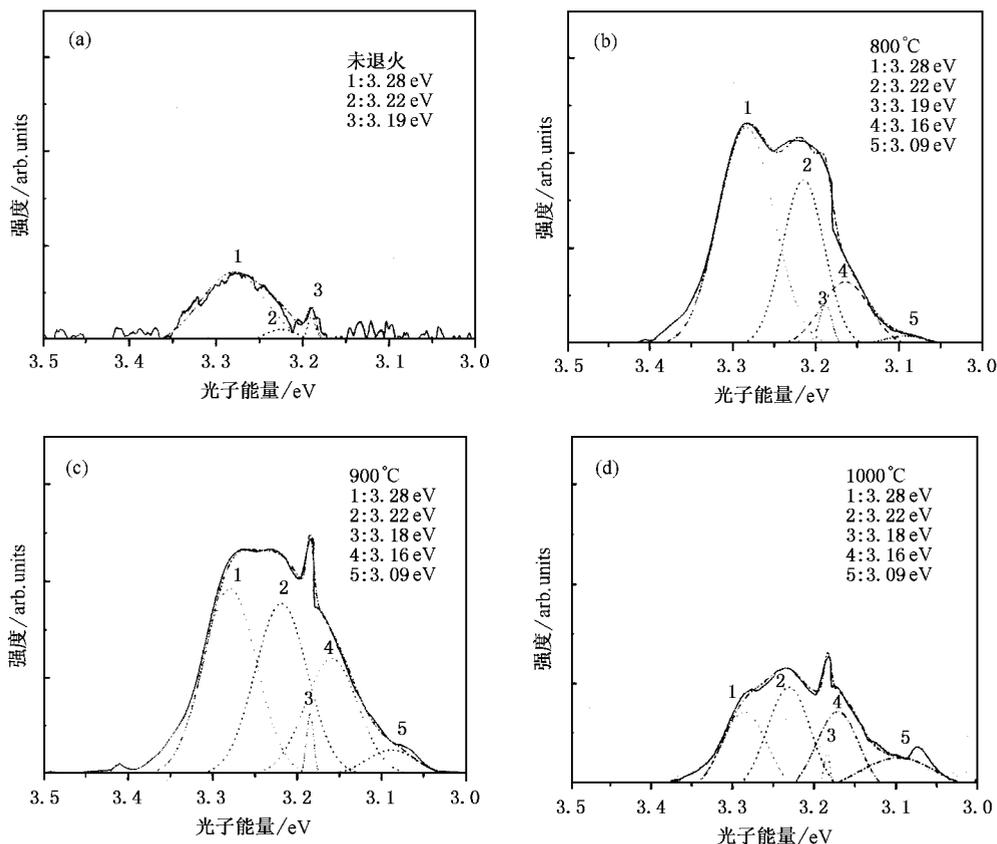


图 5 不同退火温度下样品的近紫外 PL 谱

的存在所导致的晶格畸变和晶粒尺度较小可能是导致激子密度低的重要因素.随着退火温度的增加,紫外发光谱逐渐展宽,发光强度也明显增加,LO 声子辅助激子跃迁峰的相对强度增加显著,这说明薄膜中微量 Ar 的释放和晶粒尺度长大有利于激子密度的增加,而激子密度的增加又导致激子与晶格之间

的关系随退火温度的变化趋势上看,ZnO 薄膜的紫外发光强度及各激子峰的相对比例可能与晶粒尺度和缺陷状态有关.在未退火的紫外发光谱中,发光强度比较弱,主要是能量为 3.28 eV 的 FX 激子峰,这说明此时薄膜中激子的密度比较低,而薄膜中微量 Ar

相互作用的增强;当退火温度达到 1000℃ 时,紫外发光强度下降可能与薄膜中氧含量的增加和离子离位的增加有关.一方面,缺陷密度增加有可能导致激子密度的下降以及非辐射跃迁过程增加.另一方面,氧含量和离子离位的增加以及薄膜的晶粒尺度下降,使得激子密度降低.此外,通过比较不同作者的实验结果(如表 1 所示),我们注意到 ZnO 的 FX 跃迁能量与制备条件之间也有一定的关系.Chen 等人^[27,28]制备的 ZnO 薄膜的晶粒尺度比较大,其激子能级较宽,而 Kim^[29]等人制备的 ZnO 纳米线的尺度与我们制备的柱状晶的尺度很相近,激子能级宽度也相同.

表 1 不同方法制备的 ZnO 室温自由激子峰峰位

制备方法/温度/℃	紫外峰位置 E/eV	
Chen 等人 ^[27]	P-MBE/720	3.31
Chen 等人 ^[28]	P-MBE/600	3.29
Kim 等人 ^[29]	热氧化法/500	3.28
本工作	磁控溅射/750	3.28

ZnO 的可见发光问题是 ZnO 薄膜研究中的另一个热点.对于可见发光带的产生通常认为是由氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙和氧错位造成的^[6,16-18].图 6 是我们在 800℃ 退火条件下获得的可见发光光谱及按高斯分布进行分解的结果.从分峰结果上看,可见发光光谱主要由 2.81 eV、2.65 eV 和 2.42 eV 三个发光峰组成.我们发现 ZnO 薄膜的可见光发射谱对退火温度的依赖性很强.在退火温度为 800℃ 时,可见发光光谱的强度很强;当退火温度升至 900℃ 时,可见发光强度明显降低,而其他退火温度下,均未观察到明显的可见发光谱.

目前,对于 2.42 eV 附近的绿峰起源问题存在着较大的争议.Vanheusden 等人^[30]的实验指出 2.42 eV 的绿峰是由单价氧离子空位造成的.Garces 等人^[19]认为是杂质 Cu 造成的绿光发射.Dijken 等人^[31]的结果表明,导带附近的电子到禁带中心不含电子的氧空位跃迁可以产生绿光,而 Lin 等人^[6]的结果支持氧空位产生了绿光发射.此外,Liu 等人^[18]认为绿光是由锌空位产生的,而 Li 等人^[32]的实验表明绿光发射可能与表面状态有关.我们的实验结果表明,可见发光仅存在于一个比较小的温度范围,且与 Vanheusden 等人^[30]的实验结果是非常符合的.根据王卿璞等人^[33]的结果,2.81 eV 的蓝峰可能是由于氧空位形成的浅施主能级上的电子跃迁到价带的结果.而 2.65 eV 的峰已有文献报道^[33],但准确发光

机理仍不清楚.

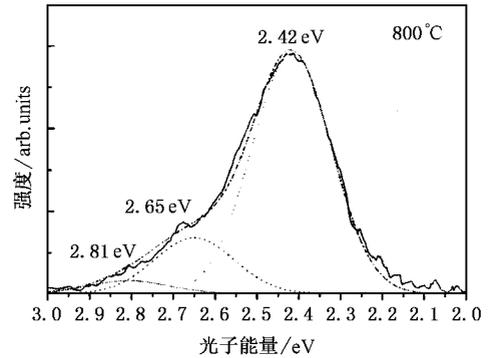


图 6 800℃ 退火后样品的可见光发射

结合薄膜的微观结构和成分分析,我们认为退火温度主要是通过改变薄膜中缺陷种类及浓度而影响着 ZnO 薄膜的可见发光特性.对于特定的缺陷发光类型,缺陷浓度是决定其可见发光主要因素,过高的缺陷浓度将导致荧光淬灭.因此,ZnO 薄膜的可见光发射不仅与退火温度有关,而且其可见发光特性随退火温度的变化规律与薄膜的初始状态有关.正是这一原因导致不同作者的实验结果之间会存在一定的差异,如方泽波等人^[34]和 Kang 等人^[35]的实验得到可见光发射强度随退火温度的升高而减弱.林碧霞等人^[36]的结果表现出随退火温度的升高可见光发射强度先增后减.

4. 结 论

1. 在 600—1000℃ 范围内,退火温度对 ZnO 薄膜的晶体取向基本没有影响.在 900℃ 退火温度以下,薄膜的晶粒尺寸随退火温度增加而单调上升.当温度高于 900℃ 时,薄膜的结晶质量变差.

2. 在退火温度低于 900℃ 时,ZnO 薄膜呈拉应力,且在数值上变化不大;当退火温度升至 1000℃ 时,ZnO 薄膜中的应力状态由拉应力变为压应力,且在数值上发生较大变化.

3. 近紫外发光峰主要是自由激子跃迁产生的,其中 3.28 eV、3.22 eV 和 3.16 eV 发光峰分别来源于 FX、FX-LO 和 FX-2LO.而 1000℃ 时的发光峰蓝移与薄膜的应力状态有关.ZnO 薄膜的紫外发光强度及各激子峰的相对比例与晶粒尺度和缺陷状态有关.

4. ZnO 薄膜的可见发光光谱主要由 2.81 eV、2.65 eV 和 2.42 eV 三个发光峰组成.可见光发射谱对退火温度的依赖性很强.

- [1] Ono S , Kiyotaka K , Hayakawa S 1977 *Wave Electronics* **3** 35
- [2] Krupanidhi S B , Sayer M 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 3308
- [3] He H B , Fan Z X , Yao Z Y , Tang Z S 2000 *Science in Chin. Series E* **30** 127 [in Chinese] 贺洪波、范正修、姚振钰、汤兆胜 2000 *中国科学(E 辑)* **30** 127]
- [4] Nakada T , Tomoyuki K , Mise T *et al* 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** Part2 (5A) L499
- [5] Tang Z K , Wong G K L , Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [6] Lin B , Fu Z , Jia Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [7] Wang J Z , Du G T , Zhang Y T *et al* 2004 *J. Cryst. Growth* **263** 269
- [8] Qiu D J , Wu H Z , Chen N B , Xu T N 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 582
- [9] Qiu D J , Wu H Z , Xu X L , Chen N B 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1714
- [10] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1484 [in Chinese] 张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 *物理学报* **52** 1484]
- [11] Cullity B D 1978 *The Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley Reading MA) p102
- [12] Wang Y G , Lau S P , Lee W H *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 354
- [13] Kang H S , Kang J S , Kim J W *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1246
- [14] Hur T B , Jeon G S , Hwang Y H *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5787
- [15] Zhao D X , Liu Y C , Shen D Z , Lu Y M , Zhang L G , Fan X W 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5605
- [16] Bylander E G 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1188
- [17] Vanheusden K , Seager C H , Warren W L *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403
- [18] Liu M , Kitai A H , Mascher P 1992 *J. Lumin.* **54** 35
- [19] Garces N Y , Wang L , Bai L , Giles N C , Halliburton L E , Cantwell G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 622
- [20] Wang Y G , Lau S P , Lee H W *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1597
- [21] Wang L J , Giles N C 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 973
- [22] Hamby D W , Lucca D A , Klopstein M J *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3214
- [23] Ohashi N , Sekiguchi T , Aoyama K *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3658
- [24] Koyama T , Chichibu S F 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7856
- [25] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1038
- [26] Jeong S H , Kim B S , Lee B T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2625
- [27] Chen Y F , Tuan N T , Segawa Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1469
- [28] Chen Y , Bagnall D M , Koh H J *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912
- [29] Kim T W , Kawazoe T , Yamazaki S *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3358
- [30] Vanheusden K , Seager C H , Warren W L *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403
- [31] Dijken A V , Meulenkaamp E , Vanmaekelbergh D , Meijerink A 2000 *J. Lumin.* **90** 123
- [32] Li D , Leung Y H , Liu Z T *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1601
- [33] Wang Q P , Zhang D H , Xue Z Y , Chen S H , Ma H L 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 69 [in Chinese] [王卿璞、张德恒、薛忠营、陈寿花、马洪磊 2003 *发光学报* **24** 69]
- [34] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q , Xu D Y , Hang C M , Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 [in Chinese] 方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、王印月 2003 *物理学报* **52** 1748]
- [35] Kang H S , Jeong S , Pang S S , Shim E S , Lee S Y 2003 *Mater Sci. Eng. B* **102** 313
- [36] Lin B X , Fu Z X , Jia Y B , 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]

Influence of annealing temperature on the microstructure and photoluminescence of ZnO films^{*}

Sun Cheng-Wei Liu Zhi-Wen Zhang Qing-Yu[†]

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beam , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 28 April 2005 ; revised manuscript received 6 June 2005)

Abstract

ZnO thin films with strong *c*-axis preferred orientation have been successfully deposited on Si(100) substrate at 750°C by using reactive radio frequency magnetron sputtering. The influence of annealing temperature ranging from 600 to 1000°C on the microstructure and photoluminescence (PL) properties of ZnO films was investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence measurement at room temperature. The XRD and TEM results show that the grain size of ZnO film increases and the residual stress in the film is tensile and remains constant at about 1 GPa with the increase of annealing temperature below 900°C. After annealed at 1000°C, the grain size decreases and the residual stress in the film changes into compressive with the value about -2 GPa. The PL spectra of the ZnO films show two emission bands, namely that originating from ultraviolet (UV) exciton transition and the visible defect photoluminescence. The intensity of UV PL spectrum and the relative intensity of different exciton emission are dependent on the grain size and defects in the ZnO film. The red shift of UV PL spectrum results from the change of the relative intensity of different exciton emission with annealing temperature. The visible PL spectrum is sensitive to the change of annealing temperature. The relationship between PL spectra and microstructure and defects in the films is discussed.

Keywords : ZnO films , annealing , RF magnetron , radio frequency magnetron sputtering , photoluminescence

PACC : 6855 , 7840 , 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50240420656).

[†] E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn