

热处理参数对溶胶-凝胶法制备 氧化锌薄膜特性的影响^{*}

宋永梁 季振国[†] 刘 坤 王 超 向 因 叶志镇

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

(2003 年 4 月 11 日收到 2003 年 5 月 21 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶旋涂法在 Si(111) 衬底上生长了 ZnO 薄膜,并用荧光光谱、原子力显微镜和 XRD 对 ZnO 薄膜样品进行了分析.结果表明,溶胶-凝胶旋涂法制备的 ZnO 薄膜为纤锌矿结构,其 *c* 轴取向程度与热处理温度有很大的关系.当热处理温度小于 550℃ 时,氧化锌薄膜在室温下均有较强的紫外带边发射峰,而可见波段的发射很弱;当热处理温度高于 550℃ 时,可见波段发射明显增强.对经过不同时间热处理的 ZnO 薄膜样品分析表明,氧化锌薄膜的荧光特性及表面形貌与热处理时间也有很大关系.时间过短可见波段的发射较强,但时间过长会导致晶粒发生团聚,导致紫外发射峰强度减弱.

关键词: ZnO 薄膜, 光致发光

PACC: 7855E, 7840G, 7360F

1. 引 言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料,具有六角形纤锌矿结构,室温下晶格常数 $a = 0.32496\text{nm}$, $c = 0.52065\text{nm}$,禁带宽度约 3.30eV ^[1,2].与氮化镓相比,氧化锌具有原材料来源丰富、价格低廉、无毒等优点.掺铝的 ZnO 具有较高的导电性能,可以作为透明导电电极.氧化锌还具有较大的激子束缚能($\sim 60\text{meV}$),可实现室温下的紫外受激辐射^[3].因此, ZnO 是一种很有前途的紫外光电子器件材料,极具开发和应用价值.

目前,许多薄膜制备技术可以用于 ZnO 薄膜的生长,包括有喷雾热解(spray pyrolysis)^[4]、化学气相沉积(CVD)^[5,6]、磁控溅射(magnetron sputtering)^[7]、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)^[8]、溶胶-凝胶法(sol-gel)^[9]、分子束外延(molecular beam epitaxy)^[10,11]、直流反应溅射(DC reactive sputtering)^[12]、射频溅射(RF sputtering)^[13]等. sol-gel 具有成膜均匀性好,与衬底附着力强,易于原子级掺杂,可精确控制掺杂水平等优点,而且无需真空设

备,工艺简单,可获得理想厚度和组分的薄膜,正受到薄膜研究人员的广泛注意.本文采用溶胶-凝胶法在 p 型 Si(111) 衬底上使用旋转涂覆技术生长了 ZnO 薄膜,并研究了成膜过程中热处理温度及时间对 ZnO 薄膜性能的影响.

2. 实 验

溶胶-凝胶制备氧化锌薄膜所用的原料主要是锌的可溶性无机盐或有机盐如 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等.在催化剂冰醋酸及稳定剂乙醇胺等作用下,溶解于乙二醇甲醚等有机溶剂中而形成溶液.溶胶-凝胶法制备薄膜时前驱体、溶剂、催化剂以及稳定剂的选择关系到薄膜的质量.本实验选择二水合乙酸铕 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体,乙二醇甲醚[2-methoxyethano]作为溶剂,乙醇胺[monoethanolamine]作为稳定剂.将一定质量的二水合乙酸铕溶解于乙二醇甲醚中,再加入与二水合乙酸铕等摩尔的乙醇胺,在 60℃ 经 1 h 的充分搅拌后,形成锌离子浓度为 0.75mol/l 的透明均质溶液.

实验采用旋转涂覆技术制备薄膜,衬底为清洗

^{*} 国家重点基础研究专项(No. G2000 0683-06)和国家自然科学基金重大项目(批准号 90201038)资助的课题.

[†] E-mail: mse-jizg@ dial. zju. edu. cn

后的 2 英寸直径的 p 型 Si(111) 硅片,先在较低转速下向衬底滴加配置好的溶液,然后在 5000r/min 的旋转速度下转 20s. 制备的湿膜在 150℃ 预处理大约 20min,以薄膜的颜色不再变化为准.为了保证各样品的可比性,每组样品来自同一硅片.按设定的温度及时间进行热处理.实验制备了 9 个样本,分成两批.第一批样品在 350—550℃ 下处理 2 h,温度分别为 350℃、419℃、476℃、514℃、538℃、550℃.第二批样品在 400℃ 下经过不同的时间处理,时间分别为 1 h、2 h、3 h.

用日立的 F-4500 荧光分光光度计测试了 ZnO 薄膜的光致发光(PL)谱,激发波长为 350nm.用日本 Rigaku Rotaflex D/max-rAX 光衍射仪对样品进行了 XRD 测试,x 射线源为 $\text{CuK}\alpha$,测试的角度范围(2θ)为 30°到 60°.用日本 SeiKo 公司的 SPI38000N SFM (TIPPING MODE)观察了样品的表面形貌.

3. 结果与讨论

3.1. 热处理温度对 ZnO 薄膜的影响

用 x 射线衍射仪对在不同温度下热处理 2 h 的 ZnO 薄膜样品进行晶体结构测量,获得衍射图,如图 1 所示.在 x 射线衍射图中可以观察到 (100)、(101)、(002) 的衍射峰.(002) 的衍射峰强度先升高后降低,当热处理温度为 514℃ 时,样品的衍射峰最强;(100)、(101) 的衍射峰强度基本上没有变化.与标准粉末样品的衍射图相比,ZnO 薄膜具有(002)晶面的择优取向.由此可知,我们用溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜为六角晶系结构,并且沿(002)晶面择优取向生长,即沿纤锌矿结构 c 轴取向生长^[14].

图 2 是经过不同温度热处理 2 h 后的 ZnO 薄膜光致发光(PL)谱,热处理温度分别为 350℃、419℃、476℃、514℃、538℃、550℃.由图可知,样品在吸收边附近均有较强的紫外发射峰,基本上无可见波段发光.紫外发射的强度与热处理温度有关,但是发射峰峰位基本上不随温度的变化而变化.

众所周知,ZnO 有三组主要的光致发光峰^[15,16]: 380nm 左右的紫外带边发射峰、510nm 左右的绿色发射和 650nm 左右的红色发射.普遍认为绿色和红色发射与 ZnO 晶格中的 O 空位和填隙 Zn 离子有关^[17].ZnO 薄膜基本上以紫外带边发射峰为主,可观察到在较低温度时 ZnO 薄膜没有深能级发射.比

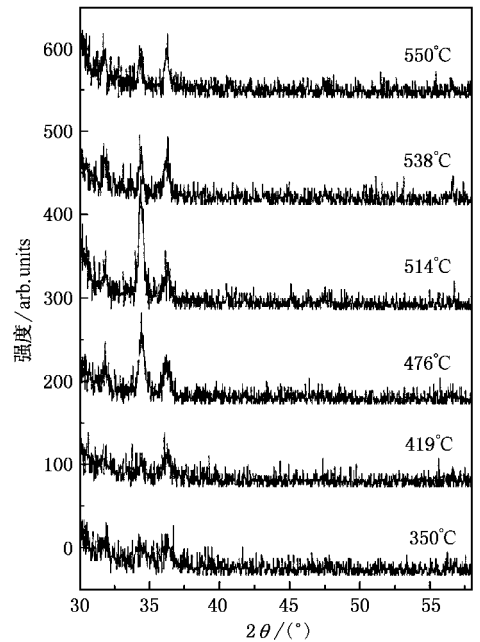


图 1 在不同温度下热处理 2h 的 ZnO 薄膜 x 射线衍射图

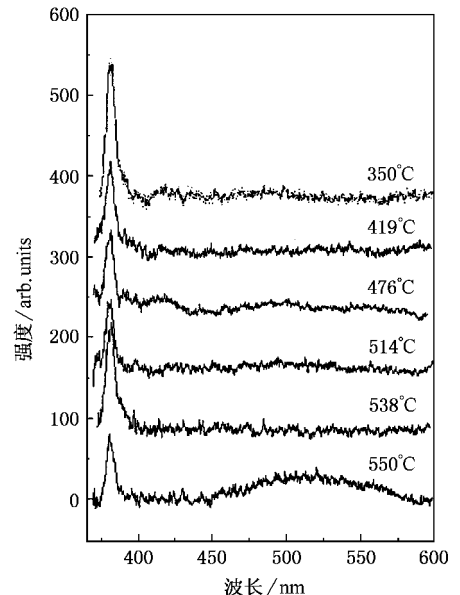


图 2 在不同温度下热处理 2h 后 ZnO 薄膜的 PL 谱

较经过不同高温热处理的 ZnO 薄膜 PL 谱曲线,可知随着热处理温度升高紫外发射峰强度先降低再升高然后又降低,并且当 550℃ 时出现深能级发射.深能级发射的出现我们认为是因为过高的热处理温度引起了 ZnO 薄膜中缺陷的产生.因此,ZnO 薄膜的热处理温度应低于 550℃.样品在紫外区有较强的光致发光发射,表明带间跃迁占了主导地位,同时也说

明了薄膜的质量与结晶状态都很好。

比较图 1 和图 2 可知,PL 谱中 ZnO 薄膜的紫外发射峰强度与取向性好坏没有一定的联系.但是在 ZnO 薄膜中的点缺陷是深能级发射出现的原因。

3.2. 热处理时间对 ZnO 薄膜的影响

图 3 是在 400℃ 经过不同时间热处理后的 ZnO 薄膜光致发光(PL)谱,热处理时间分别为 1h,2h,3h.由图可知,热处理时间为 1h 时,样品在吸收边附近有很弱的紫外发射峰,并且在可见波段可以观察到较强的深能级发射.热处理时间为 2h 时,样品在吸收边附近有较强的紫外发射峰.热处理时间为 3h 样品虽无可见波段的发射,但是吸收边附近的紫外发射带强度减弱。

图 4 是在 400℃ 经过不同时间热处理后的 ZnO 薄膜 AFM 表面形貌像,热处理时间分别为 1h,2h,3h.由图 4 可知,经过 1h,2h,3h 热处理后的 ZnO 薄膜颗粒大小无明显变化,颗粒的平均尺寸基本上在 70nm 左右,但是经过 3h 热处理后的 ZnO 薄膜颗粒

发生团聚.这可能是与图 3 中热处理时间为 3h 时紫外发射峰强度变弱相关联。

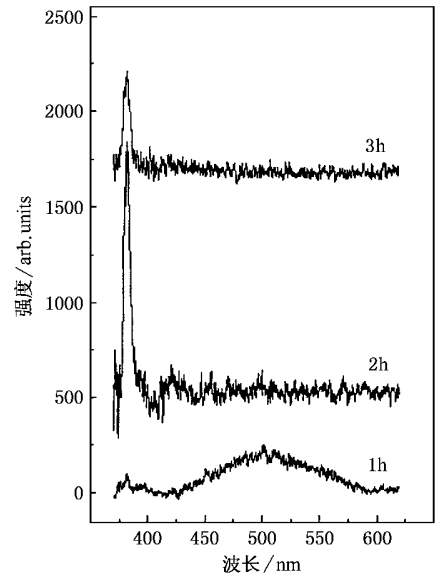


图 3 在 400℃ 经过不同热处理时间处理后的 ZnO 薄膜 PL 谱

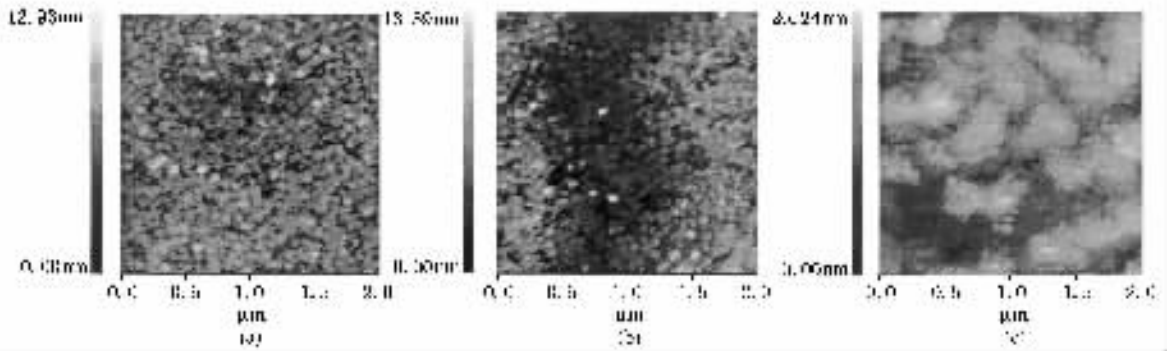


图 4 在 400℃ 经过不同时间热处理后的 ZnO 薄膜 AFM 表面形貌像 (a)1h (b)2h (c)3h

4. 结 论

采用溶胶-凝胶法和旋转涂覆技术在 p 型 Si (111) 衬底上生长了 c 轴取向的 ZnO 薄膜.在 350—550℃ 的温度范围内经过两小时热处理后的 ZnO 薄膜的光致发光(PL)谱中均可观测到较强的紫外带边发射峰.温度过高(550℃)或热处理时间过短时会出现

出现对应氧空位或间隙锌原子的深能级发射,热处理时间过长则会导致的 ZnO 薄膜内颗粒发生团聚,紫外发射峰减弱.实验结果表明,溶胶-凝胶法制备的薄膜在室温下有很好的光致发光特性.光致发光特性不但与热处理温度有关,也与热处理时间有关,只有控制好合适的热处理温度及热处理时间才能得到比较好的光致发光性能。

[1] Srikant V and Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447
 [2] King S, Gardeniers J G E and Boyd I W 1996 *Appl. Surface Sci.* **96-98** 811

[3] Jin B J, Bac S H, Lee S Y and Im S 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **71** 301
 [4] Eberspaohler C, Fahrenbruch A L and Bube R H 1986 *Thin Solid*

- Films* **136** 1
- [5] Ogawa M F ,Natsume Y ,Hirayama T ,Sakata H 1990 *J. Mater. Sci. Lett.* **9** 1351
- [6] Natsume Y ,Sakata H ,Hirayama T and Yanagida H 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 4203
- [7] Malinoska D D 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **52** 59
- [8] King S L *et al* 1996 *Appl. Surface Sci.* **96-98** 811
- [9] Bao D ,Gu H *et al* 1996 *Ferroelectrics* **186** 211
- [10] Johnson M A L ,Fujita S ,Rowland *et al* 1996 *J. Electronic Materials* **25**(5)855
- [11] Kang H B ,Nakamura K ,Yoshida K *et al* 1997 *Appl. Phys.* **36**(7B) L933
- [12] 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]
- [13] Zhang D H 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1321 (in Chinese) [张德恒 1995 物理学报 **44** 1321]
- [14] Nunes P ,Malic A *et al* 1999 *Vacuum* **52** 45
- [15] Vanheusden K ,Seager C H *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68**(3)403
- [16] Look D C ,Reynolds D C *et al* 1999 *Materials Science and Engineering B* **66** 30
- [17] Bagnall D M ,Chen Y F *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **184/185** 605

Influences of processing parameters on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating *

Song Yong-Liang Ji Zhen-Guo Liu Kun Wang Chao Xiang Yin Ye Zhi-Zhen

(State Key Laboratory for Silicon Materials ,Zhejiang University ,Hangzhou 310027 ,China)

(Received 11 April 2003 ; revised manuscript received 21 May 2003)

Abstract

Zinc oxide films were prepared on Si(111) substrates by sol-gel spin-coating technique. Structure, photoluminescence and surface morphology of ZnO thin films processed at various temperatures and times were investigated. Results showed that ZnO thin films showed a hexagonal wurtzite structure, and the extent of *c*-axis orientation was dependent on the processing temperature. All the thin films emitted strong band to band UV emission without defects related visible emissions at room temperature when the processing temperature was below 550°C. When the processing temperature exceeded 550°C, a strong emission band appeared in the visible region. Results also showed that the photoluminescence spectrum was dependent not only on the processing temperature but also on the processing time. Long time(3 hours) processing resulted in the aggregation of ZnO grains in the film and a lower band to band emission in the photoluminescence spectrum.

Keywords : ZnO thin film , photoluminescence

PACC : 7855E , 7840G , 7360F

* Project supported by the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China(Grant No. G 2000 0683-06) and by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 90201038).