

文章编号: 1001-4322(2007)08-1390-05

退火及超声处理对 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响*

徐东然, 肖效光, 王长征, 张一清, 张 栋, 高学喜, 刘云龙

(聊城大学 物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

摘 要: 利用对向靶射频磁控溅射系统在 Si(100) 衬底上制备了 ZnO 薄膜, 并对其进行了退火和超声处理。采用 XRD, AFM 和光致发光谱对其结构、表面形貌和性能进行了分析。结果表明: 沉积态 ZnO 薄膜(002) 择优取向稍差, 尺寸较小, 表面粗糙度较大。随退火温度的升高, 颗粒粒径增大, 样品的取向性和结晶度都明显变好, 应力状态由压应力转变为张应力, 粗糙度降低。超声处理缓解了薄膜中的张应力, 晶粒尺寸更趋增大; 用波长为 280 nm 的激发光激发薄膜时, 沉积态薄膜无发光峰存在; 随着退火温度升高, 出现了一个 378 nm 的紫外峰和一个 398 nm 的紫峰; 紫外峰峰值强度随退火温度升高不断增强, 而紫峰的峰位随退火温度升高基本不发生变化, 峰值强度增强; 700 °C 退火后的薄膜经超声处理后, 发光谱中出现了峰值波长为 519 nm 的绿色发光带。

关键词: ZnO 薄膜; 退火处理; 超声处理; 光致发光; 对向靶; 磁控溅射

中图分类号: O472.3; O484.4 **文献标识码:** A

作为新一代的宽禁带半导体材料, ZnO 薄膜可以制成 GaN 蓝光薄膜的过渡层、表面声波谐振器、透明导电膜以及压电器件等, 并且有望替代 GaN 开发出紫外、绿光、蓝光等多种发光器件。因此研究 ZnO 薄膜的发光特性具有重要的意义, 引起了人们的广泛关注^[1-3]。

目前, ZnO 薄膜研究的重点之一是高质量 ZnO 薄膜的制备问题。人们已经探索了多种薄膜合成技术, 如激光分子束外延(LMBE)^[4]、脉冲激光沉积(PLD)^[5-6]、溶胶-凝胶(sol-gel)^[7]和射频磁控溅射^[8-10]等方法, 成功地在蓝宝石、玻璃、石英以及单晶 Si 等衬底上制备出高质量本征以及掺杂 ZnO 薄膜。与其他衬底材料相比, 硅是一种廉价的衬底材料, 同时也是半导体材料生长的常用衬底, 因此在单晶硅衬底上生长 ZnO 薄膜与目前的半导体工艺兼容, 有利于光电集成。在各种薄膜合成技术中, 射频磁控溅射法具有设备简单、成本低、易操作、沉积的薄膜致密度高、沉积时衬底温度低以及与衬底材料之间的附着性好等优点。但是传统的射频磁控溅射装置中, 靶材和衬底材料对向放置, 靶材的刻蚀不均匀, 利用率低; 同时溅射产生的高能粒子加大了对薄膜的轰击。本文采用对向靶射频磁控溅射装置制备了(002) 择优取向的 ZnO 薄膜, 并对薄膜进行退火和超声处理, 测量了薄膜的光致发光谱, 研究了其发光特性随退火温度及超声处理的变化。

1 实 验

利用北京中科科仪生产的 FF-200/1200 型对向靶射频磁控溅射系统制备 ZnO 薄膜, 其原理如图 1 所示^[11]。两个纯度为 99.99% 的 ZnO 靶材相对放置, 靶间距为 100 mm, 衬底材料为(100) 取向的 Si 片, 溅射前对基片 Si 进行处理, 方法是先将 Si 片先放入丙酮、乙醇中各超声波清洗 30 min, 去离子水冲洗后 N₂ 吹干, 快速放入溅射室。溅射室背底真空为 4.5×10^{-4} Pa; 溅射气体采用 Ar 和 O₂ 的混合物, 纯度均为 99.999%; 溅射时 Ar 和 O₂ 压强分别为 0.3 Pa 和 0.6 Pa, 溅射功率为 100 W, 衬底温度为 200 °C, 沉积时间均为 3 h。

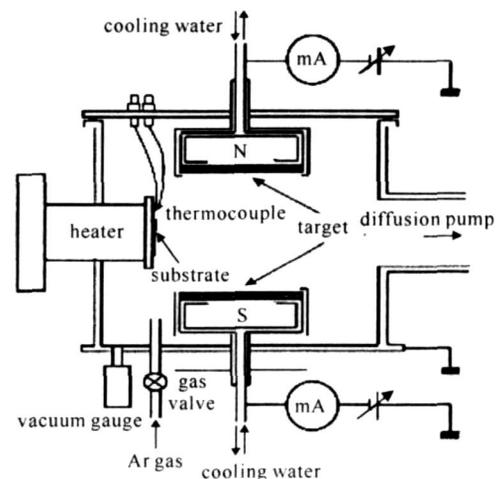


Fig. 1 Schematic diagram of facing target radio frequency magnetron sputtering system
图 1 对向靶射频磁控溅射系统示意图

* 收稿日期: 2006-11-10; 修订日期: 2007-07-01
基金项目: 国家自然科学基金资助课题(60571062); 山东省自然科学基金资助课题(2005ZX11)
作者简介: 徐东然(1981—), 男, 山东聊城, 硕士, 主要从事薄膜功能材料研究; dongranxu@126.com。

由于沉积态薄膜具有氧空位等缺陷,且发光性能较差,为了改善 ZnO 薄膜的结构和发光特性,将薄膜在空气中进行了退火处理,退火温度分别为 400、500、600 和 700 ℃,升温速度为 150 ℃/h,保温时间为 1 h。退火后的样品随炉冷却到室温。为了探讨超声处理对 ZnO 薄膜发光特性的影响,把经 700 ℃ 高温退火的 ZnO 薄膜样品浸入乙醇溶液中浸泡 30 h,然后超声处理 1 h,再将 ZnO 薄膜样品取出室温晾干。利用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)(Cu K 辐射,波长 0.154 18 nm)进行结构测试。采用上海爱建公司产 AJ - a 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面形貌。采用 Edinburgh Instruments FL S920 型荧光分光光度计测试样品的室温光致发光谱(PL),光源为 450 W 氙灯。为了降低散射光对发光谱的影响,在光电倍增管(PMT)前放置了 345 nm 的高通滤光片。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 2 为沉积态和不同温度退火以及超声处理后 ZnO 薄膜的 XRD 谱。由图 2 可以看出,沉积态 ZnO 薄膜 C 轴择优取向稍差,随退火温度升高,择优取向明显改善。图 3 为 ZnO(002) 衍射峰半高宽度(FWHM)随退火温度的变化。由图 3 可以发现,沉积态样品 FWHM 较大,薄膜结晶性较差;随退火温度升高,FWHM 单调减小,(002) 择优取向增强。这说明随着退火温度的升高,样品的取向性和结晶质量都明显变好。从晶体生长动力学的角度来看,在衬底加热的情况下,吸附于衬底上的 Zn、O 原子得到充分的能量,扩散距离增加,于是很容易运动到表面能密度最低、结晶生长较快的(002)晶面上并参与结晶。这样(002)晶面不断生长,而其它晶面的生长却受到抑制,最终使得(002)晶面完全占有与衬底平行的平面,亦即形成呈 C 轴择优取向的 ZnO 薄膜。在退火过程中,晶体内部和表面的原子通过热运动到达格点位置,降低了薄膜中氧空位和锌填隙原子缺陷^[7]的浓度,使部分晶粒间的晶界消失,生成大的晶粒,于是样品 C 轴择优取向性更趋明显化。结合图 2,3 可以发现,与 700 ℃ 高温退火的薄膜相比,经 700 ℃ 高温退火并超声处理的(002)衍射峰 FWHM 进一步降低,但由于在超声过程中加剧了薄膜晶格的振动,产生了氧空位,使得出现了 ZnO(100) 衍射峰,但强度较(002)衍射峰小得多。

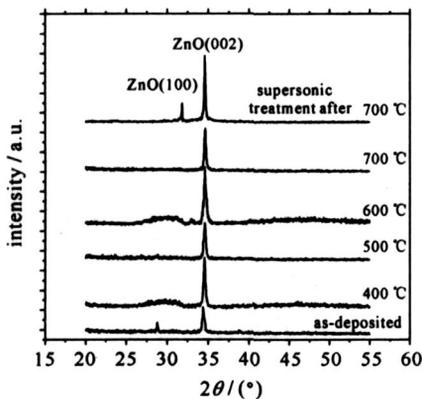


Fig. 2 XRD patterns of as-deposited, annealed and supersonically treated ZnO films

图 2 沉积态和不同温度退火以及超声后处理的 ZnO 薄膜 X 射线衍射图

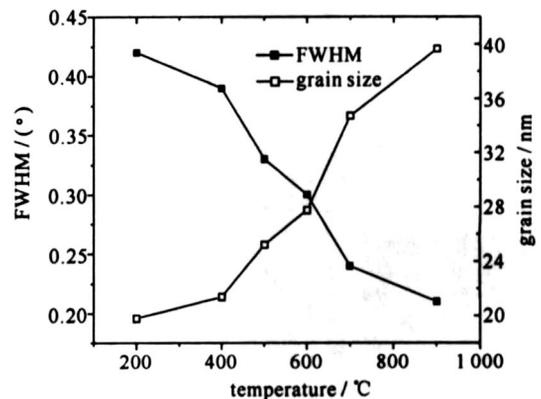


Fig. 3 FWHM and grain size of samples vs annealing temperature and supersonic treatment

图 3 样品 FWHM 和晶粒尺寸随退火温度和超声处理的变化图

不同温度退火及超声处理时样品中 ZnO 晶粒的平均尺寸为^[12]

$$D = 0.9 / B \cos \theta \tag{1}$$

式中: D , B 和 θ 分别为晶粒平均尺寸、X 射线波长(0.154 nm)、ZnO(002) 衍射峰半高宽度和布拉格衍射角。计算结果如图 3 所示。由图 3 可以发现,随退火温度升高,颗粒平均尺寸增加,变化范围约为 20 ~ 40 nm,并且经超声处理后,样品的晶粒尺寸显著增大。

通过对图 2 分析发现,退火和超声处理均导致 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。对于 ZnO(002) 衍射峰,C 轴晶格常数 c 为

$$c = 2d \tag{2}$$

式中: d 为(002)晶面间距,可以由布拉格公式($2d \sin \theta = \lambda$)求得。根据式(2)计算可得到不同条件下的晶格常数

c , 结果如图 4 所示。由图 4 可以发现随退火温度增加, 晶格常数 c 单调减小, 而超声处理使得 c 又趋增大。这使得 ZnO 薄膜晶格常数 c 与完整晶体的晶格常数 c_0 存在着差异, 导致薄膜内部存在着应力。薄膜应力为^[12]

$$= \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \frac{c - c_0}{c_0} = - 233 \frac{c - c_0}{c_0} \tag{3}$$

式中: $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}$ 为 ZnO 晶体的弹性常数, 其中 $c_{11} = 208.8 \text{ GPa}$, $c_{12} = 119.7 \text{ GPa}$, $c_{13} = 104.2 \text{ GPa}$, $c_{33} = 213.8 \text{ GPa}$; $c_0 = 0.52054 \text{ nm}$ 。根据(3)式计算了不同退火温度及超声处理后 ZnO 薄膜的应力, 结果如图 4 所示。从图 4 可看到, 沉积态 ZnO 薄膜呈压应力, 但当样品经 400 退火后, 薄膜压应力转变为张应力, 并且随退火温度升高, 张应力逐渐增强, 这与方泽波等人^[13]的实验结果十分相符。其原因是由于在 Si 衬底上直接沉积 ZnO 薄膜, 薄膜和衬底间会由于巨大的晶格失配产生很大的压应力, 而在退火过程中, 薄膜晶粒粒径的增大缓解了晶格失配产生的压应力, 随着退火温度升高, 大量晶粒间界融合、晶粒内的氧空位移向薄膜表面消失等因素使薄膜收缩, 产生了大的张应力, 所以薄膜内残余应力状态会由于退火处理产生压应力到张应力的转变, 并随退火温度升高, 张应力增加。而超声处理使得薄膜样品中晶格振动加剧, 产生了氧空位, 抑制了薄膜收缩, 有效地缓解薄膜的张应力。

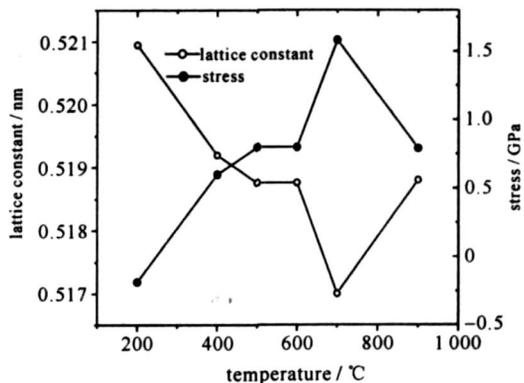


Fig. 4 Lattice constant and stress of samples vs annealing temperature and supersonic treatment
图 4 样品晶格常数和应力随退火温度和超声处理的变化图

2.2 形貌分析

图 5 为样品在沉积态、500 和 700 高温退火后的 AFM 形貌图像。由图 5 可以看到, 200 衬底温度下生长的 ZnO 薄膜晶粒呈现比较规则的岛状, 在大范围内生长均匀致密, 尺寸较小, 约为 20 nm, 表面粗糙度较大, 约为 6 nm; 而经 500 高温退火后, 粗糙度降低, 约为 4 nm; 700 高温退火后, 岛状生长更趋明显化, 同时粗糙度已降至 3 nm。

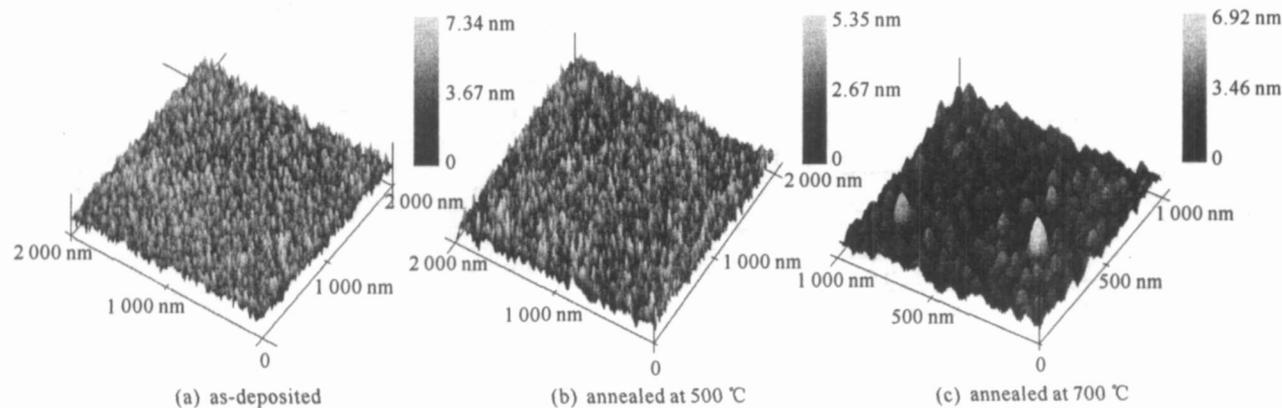


Fig. 5 AFM images of ZnO films
图 5 ZnO 薄膜样品沉积态、500 及 700 高温退火后的 AFM 形貌图

2.3 光致发光特性

为了探讨 ZnO 薄膜的发光性能, 对其进行了光致发光谱研究。首先测量了其激发光谱, 由 Synchro Map 曲线得知样品在 398 nm 处有强的发射, 故选 398 nm 为接收光波长进行激发光谱测量, 其结果如图 6 所示。由图 6 可以观察到, 波长为 398 nm 的发射光出现了一个波长为 280 nm 的激发峰, 峰值强度较强, 半高宽 (FWHM) 较窄。由此选择 280 nm 的最优激发光波长激发, 测量沉积态、不同退火温度以及超声处理后 ZnO 薄膜的光致发光谱, 结果如图 7 所示。由图 7 可以发现, 沉积态薄膜无发光峰存在, 随着退火温度的升高在 378 nm 附近出现了一个强的紫外峰, 峰值强度随退火温度升高而增加; 同时样品均出现一个 398 nm 强的紫峰, 其峰值强度亦随退火温度升高而有所增加, 但峰位基本不变; 所有退火样品的光致发光谱中无绿光带产生, 但 700 退火的样品经超声处理后在 519 nm 左右出现了很强的绿光带。

ZnO 薄膜中的本征缺陷主要有氧空位 (V_o)、锌空位 (V_{zn})、氧填隙 (O_i)、锌填隙 (Zn_i) 和氧错位 (O_{zn}) 等。

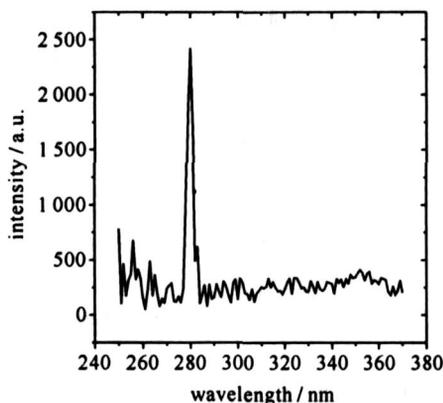


Fig. 6 Excitation spectra of ZnO thin film

图 6 ZnO 薄膜的激发光谱

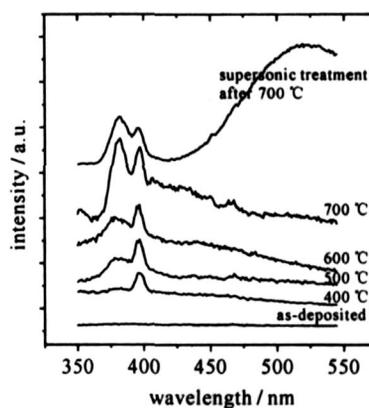


Fig. 7 Photoluminescence spectra of ZnO thin films treated by annealing and supersonic

图 7 ZnO 薄膜退火和超声处理后的光致发光谱

在 ZnO 薄膜溅射生长过程中,不可避免地会产生许多氧空位,成为占主导地位的本征缺陷。氧空位具有施主性质,因此生长后的 ZnO 薄膜一般为 n 型。较高的载流子浓度下会产生俄歇效应,使发光淬灭,所以本文的样品在高温退火处理前看不到发光。由于高温退火处理直接影响 ZnO 薄膜中缺陷的种类和浓度,因此光致发光谱随退火温度的变化与缺陷的变化有关^[5-7,14]。高温退火处理在一定的温度范围内是一个再结晶的过程,有助于减少缺陷;在空气氛围中进行高温退火可以大大减少 ZnO 中的氧空位,使样品的结晶更为完整,其结果有利于增强基于带-带跃迁的光辐射,而紫外发光峰是源于导带和价带之间电子的带-带跃迁^[8],于是就使得 378 nm 附近的紫外峰发射强度随退火温度升高而增加。

398 nm 的紫峰是源于 ZnO 中的自由激子复合发光而产生的^[9,14]。ZnO 中存在激子,激子的结合能大约为 60 MeV,完全可以在室温下存在。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。但激子的存在与 ZnO 的结晶状态密切相关,在结晶差的样品中存在的大量缺陷和杂质会造成激子的淬灭。缺陷较多,因而激子浓度低,其紫峰强度较弱。随退火温度升高,缺陷浓度降低,随之激子浓度升高,于是紫峰强度增强。

对于 ZnO 样品,700 °C 退火后无绿光带产生,但经超声处理后却出现了强而宽的绿带。目前,对于 ZnO 薄膜绿光可见发射机制已提出了多种模型^[5,14-15]。研究者普遍认为 510 nm 左右的绿光发射与 ZnO 晶体中的氧空位(V_O)缺陷有关^[9,14-15]。样品经过 700 °C 高温退火后,其缺陷已很少,薄膜中 Zn、O 原子百分数之比已经基本上呈标准化学计量比,很难产生绿光带。而对于 700 °C 退火后再进行超声处理的样品,当将其浸泡在乙醇溶液中进行超声振荡时,乙醇分子会向薄膜内部扩散,将热能传递给膜内的晶格,增加了晶格振动的剧烈程度。在晶格振动加剧到一定程度时,晶格中的氧就会脱离格点的束缚成为自由氧,并伴随超声的振动脱离晶体,最终导致大量氧空位的产生,因而出现了峰值波长为 519 nm 的绿色发光带。该结果与袁艳红等人^[16]得到的结论基本一致。

3 结 论

本文利用对向靶射频磁控溅射系统制备了一系列 ZnO 薄膜,并对其进行了退火和超声处理。XRD 测试结果表明,沉积态薄膜(002)择优取向稍差,随退火温度增加,样品的取向性和结晶度都明显变好,并且薄膜应力状态由压应力转变成张应力。同时在光致发光谱中观察到:沉积态无发光峰存在;随着退火温度升高,出现了一个 378 nm 紫外峰和一个 398 nm 的紫峰。紫外峰峰值强度随退火温度升高而增强,而紫峰随退火温度升高峰位基本不变,其峰值强度亦随退火温度升高有所增强。700 °C 退火处理后的薄膜经超声处理加剧了薄膜晶格振动,使样品中产生了氧空位,出现了峰值波长为 519 nm 的绿色发光带。

致 谢 感谢聊城大学董瑞新教授在 AFM 测量方面、蒲锡鹏教授在 XRD 测量方面提供的大量帮助和有益探讨。

参考文献:

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE[J]. *J Crystal Growth*, 1998, **184-185**:605-609.

- [2] 王旭东,何世禹,杨德庄. 电子辐照对 ZnO/ K₂SiO₃ 型热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2001, **13**(4):431-435. (Wang X D, He S Y, Yang D Z. Dependence of ZnO/ K₂SiO₃ thermal control coating optical characteristics upon electron exposure. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, **13**(4):431-435)
- [3] Ög Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. *J Appl Phys*, 2005, **98**(4):041301.
- [4] Makino T, Isoya G, Segawa Y, et al. Optical spectra in ZnO thin films on lattice-matched substrates grown with laser-MBE method[J]. *J Crystal Growth*, 2000, **214-215**:289-293.
- [5] Jin B J, Bae S H, Lee S Y, et al. Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition[J]. *Mater Sci Eng B*, 2000, **71**(1):301-305.
- [6] Kang H S, Kang J S, Pang S S, et al. Variation of light emitting properties of ZnO thin films depending on post-annealing temperature[J]. *Mater Sci Eng B*, 2003, **102**(1):313-316.
- [7] 徐自强,邓宏,谢娟,等. 退火对 ZnO:Al 薄膜光致发光性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(1):169-172. (Xu Z Q, Deng H, Xie J, et al. Effect of annealing on photoluminescence of ZnO:Al thin films prepared by sol-gel method. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(1):169-172)
- [8] Wang Q P, Zhang D H, Xue Z Y, et al. Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, **201**:123-128.
- [9] Wang Q P, Zhang D H, Xue Z Y, et al. Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering[J]. *Optical Materials*, 2004, **26**(1):23-26.
- [10] Kim D, Shimomura T, Wakaiki S, et al. Photoluminescence properties of high-quality ZnO thin films prepared by an RF-magnetron sputtering method[J]. *Phys B*, 2006, **376-377**:741-744.
- [11] Hayashi Y, Kondo K, Murai K, et al. ZnO-SnO₂ transparent conductive films deposited by opposed target sputtering system of ZnO and SnO₂ targets[J]. *Vacuum*, 2004, **74**(3-4):607-611.
- [12] Hong R J, Shao J D, He J, et al. Influence of buffer layer thickness on the structure and optical properties of ZnO thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, **252**(8):2888-2893.
- [13] 方泽波,龚恒翔,刘雪芹,等. 退火对多晶 ZnO 薄膜结构与发光特性的影响[J]. 物理学报, 2003, **52**(7):1748 - 1751. (Fang Z B, Gong H X, Liu X Q, et al. Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO films. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(7):1748-1751)
- [14] Xu X L, Guo C X, Qi Z M, et al. Annealing effect for surface morphology and luminescence of ZnO film on silicon[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, **364**:57-63.
- [15] Zhang Y T, Du G T, Liu D L, et al. Crystal growth of undoped ZnO films on Si substrates under different sputtering conditions[J]. *J Crystal Growth*, 2002, **243**:439-443.
- [16] 袁艳红,侯洵,高恒. 超声处理对 ZnO 薄膜光致发光特性的影响[J]. 物理学报, 2006, **55**(1):446-449. (Yan Y H, Hou X, Gao H. Effect of ultrasonic treatment on ZnO film photoluminescence. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(1):430-436)

Influence of annealing and supersonic treatments on structure and photoluminescence of ZnO films

XU Dong-ran, XIAO Xiao-guang, WANG Chang-zheng, ZHANG Yi-qing,
ZHANG Dong, GAO Xue-xi, LIU Yun-long

(School of Physics Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: A series of ZnO thin films were deposited on silicon (100) substrate by facing target radio frequency magnetron sputtering system, and were annealed and supersonically treated. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and photoluminescence (PL) spectrum. XRD results show that the as-deposited film has less preferential C-axis orientation, while increasing the annealing temperature gets preferential C-axis orientation better. The grain size of the sample becomes larger and the residual stress changes from compress stress to tensile stress with the increase of the annealing temperature. The PL spectrums indicate that there is no emission for the as-deposited film at room temperature. As the annealing temperature increases, both a 378 nm ultraviolet (UV) peak and a 398 nm violet peak are observed, the intensity of ultraviolet peak and violet peak increase gradually. There is no green emission for films annealed at various temperatures but for ZnO film annealed at 700 °C. After supersonic treatment there appears a strong and wide green emission band due to the fact that lots of oxygen vacancies occur in ZnO film.

Key words: ZnO thin films; Annealing; Supersonic treatment; Photoluminescence; Facing target; Magnetron sputtering