

文章编号: 1001-4322(2008)04-0657-04

## 衬底对原位氧化制备的 ZnO 薄膜 结构和光学性质的影响\*

张 军<sup>1,2</sup>, 谢二庆<sup>2</sup>, 谢毅柱<sup>1,2</sup>, 付玉军<sup>2</sup>, 邵乐喜<sup>1</sup>

(1. 湛江师范学院 物理科学与技术学院, 湛江 524048; 2. 兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

**摘 要:** 采用射频反应溅射法在不同衬底上制备  $Zn_3N_2$  薄膜, 然后对其原位氧化制备 ZnO 薄膜。利用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和光致发光谱(PL)等表征技术研究了不同衬底对 ZnO 薄膜的结晶特性和发光性能的影响。XRD 研究结果显示:  $Zn_3N_2$  薄膜在 500 °C 原位氧化 3 h 后完全转变为 ZnO 薄膜, 在玻璃和熔融石英衬底上制备的多晶 ZnO 薄膜无择优取向, 而单晶硅(100)衬底上的多晶 ZnO 薄膜具有较好的沿(002)方向的择优取向。PL 测试结果显示: 硅和熔融石英衬底上的多晶 ZnO 薄膜发光性能良好, 激子复合产生的紫外发光峰很强, 且半高宽较窄, 而来自于深能级发射的绿色发光峰很弱; 而玻璃衬底上的多晶 ZnO 薄膜发光性能较差。

**关键词:** ZnO 薄膜;  $Zn_3N_2$  薄膜; 原位氧化; 光致发光; 衬底

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A

ZnO 具有优异的光学和电学特性, 室温下 ZnO 的禁带宽度约为 3.37 eV, 激子束缚能约为 60 meV, 远远高于 ZnSe(22 meV), ZnS(40 meV) 和 GaN(25 meV) 等宽带半导体材料。这一特性使其在室温下可以产生很强的光致激子紫外发射, 有利于研制高效率发光二极管、UV 探测器、蓝紫光 LED 和 LD 等紫外波长光电器件<sup>[1-6]</sup>。另外, ZnO 可以与 MgO 或 CdO 形成合金, 合金的禁带宽度在 2.8~4.0 eV 范围内可调, 扩展了 ZnO 基发光材料的发光范围<sup>[7-10]</sup>。研制 ZnO 光电器件需要优质的 ZnO 基 p-n 结结构, n 型 ZnO 材料的制备工艺已经比较成熟, 但是制备优质 p 型 ZnO 材料仍然比较困难。这是因为 ZnO 中存在多种本征施主缺陷, 对受主掺杂有高度自补偿作用, 并且受主杂质固溶度低、受主能级深, 使得 ZnO 的 p 型掺杂很难实现<sup>[11-12]</sup>。选择合适的掺杂材料和适当的制备工艺成为克服这些困难的关键。Wang 和 Li 等分别利用直流溅射法和 CVD 法制备的氮化锌作为前驱体, 通过热氧化法制备出 p 型 ZnO<sup>[13-14]</sup>, 这种方法可以提供足够的活性氮掺杂源, 但是由于在  $Zn_3N_2$  的制备和氧化过程中出现氢和碳的污染, 样品的电阻率还是较高。

我们利用原位氧化  $Zn_3N_2$  法成功制备出电阻率较低的 p 型 ZnO, 由于是直接进行纯氧低压氧化, 避免了污染, 阻止了  $Zn_3N_2$  的水解反应, 从而提高了  $Zn_3N_2$  薄膜的质量<sup>[15]</sup>。在原位氧化法 ZnO 薄膜制备工艺中, 有高温氧化过程。在高温氧化过程中, 衬底要发生热扩散和形变现象, 从而影响样品的结晶质量。为了进一步完善这种 p 型 ZnO 制备工艺, 本文利用射频反应磁控溅射技术在不同衬底上制备  $Zn_3N_2$  薄膜, 然后通过对  $Zn_3N_2$  薄膜进行原位氧化制备 ZnO 薄膜。重点研究了不同衬底对薄膜结构和光学性能的影响。

### 1 实 验

采用 FJL560C 型超高真空多靶磁控溅射系统制备  $Zn_3N_2$  薄膜。反应室本底真空利用机械泵和分子泵抽至  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa, 射频频率为 13.56 MHz, 输入功率为 100 W。质量分数为 99.999% 金属锌靶的直径为 60 mm, 靶到衬底的距离为 60 mm。单晶硅片先在氢氟酸(质量分数 15%) 中煮沸 15 min 以除去表面氧化层, 然后和玻璃、熔融石英一样经过丙酮、乙醇、去离子水超声清洗后利用热空气吹干。沉积时基片的温度保持在 200 °C。工作气体为通过两个质量流量计通入真空室的高纯氮气(体积分数 99.999%) 和高纯氩气(体积分数 99.999%)。反应溅射前, 先通入  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的氩气(标况下), 调整真空阀门使反应室真空度为 2 Pa, 旋转挡板遮住基片, 利用氩等离子体溅射 30 min 清洗靶材表面的污染物。然后再通入  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  氮气(标况下), 调整真空阀门使反应室真空度为 2 Pa。移开挡板开始反应溅射, 射频功率为 100 W,  $N_2$  与 Ar 的流量比为

\* 收稿日期: 2008-01-02; 修订日期: 2008-03-03

基金项目: 广东省自然科学基金资助课题(31927); 湛江师范学院科研基金资助课题

作者简介: 张 军(1975—), 男, 讲师, 博士, 主要从事宽禁带半导体材料光电特性的研究; buzman@tom.com。

1 : 1, 在衬底温度为 200 °C 的条件下分别在玻璃、熔融石英、单晶硅片上制备样品, 反应溅射时间为 30 min。扫描电子显微镜观测结果显示样品的厚度大约为 400 nm。溅射完成后, 停止通入气体。然后把本底真空抽到  $10^{-4}$  Pa, 通入高纯氧气(体积分数 99.999%)使真空室的真空度为 1 000 Pa 并对前驱体进行氧化。氧化温度由安装在基片托后面的电热丝加热器和温度控制系统分别控制在 500 °C 和 550 °C, 氧化时间均为 3 h。

利用 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max-III C)和扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)表征了  $Zn_3N_2$  薄膜和 ZnO 薄膜的结构和表面特性。室温光致发光(PL)利用拉曼系统(HORIBA Jobin Yvon HR800)的 PL 光谱来分析表征, 激发光波长为 325 nm。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了在不同衬底上  $Zn_3N_2$  薄膜 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 所有样品都为多晶薄膜, 且衬底对薄膜的晶体结构有显著的影响。在相同制备条件下, 玻璃衬底上  $Zn_3N_2$  薄膜的(400)和(440)衍射峰很宽, 说明薄膜的结晶质量比较差, 而硅片和熔融石英上  $Zn_3N_2$  薄膜的结晶质量明显提高。另外, 硅片上  $Zn_3N_2$  薄膜有很强的(321)衍射峰, 说明沿该方向有择优生长的趋势。

热氧化是一个复杂的物质和结构的转化过程, 前驱体的结晶质量显著影响薄膜的性能。因此研究前驱体的晶体结构对 ZnO 薄膜性能的影响是十分必要的。选择不同的衬底制备前驱体, 然后在相同的氧化参数下制备 ZnO 薄膜, 分析其性质变化, 以此来选择最佳的衬底。图 2 给出了不同衬底上  $Zn_3N_2$  薄膜在相同氧化条件下形成的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 在 500 °C 氧化 3 h, 所有样品对应的  $Zn_3N_2$  衍射峰都从图谱中消失, 同时出现与 ZnO 对应的衍射峰, 这说明  $Zn_3N_2$  薄膜全部氧化为 ZnO 薄膜, 并且形成的 ZnO 薄膜都为多晶薄膜。从图 2 中也可发现, 前驱体的结晶质量对氧化后形成的 ZnO 的结晶质量有显著影响。通过与图 1 对比不难发现, 前驱体的结晶质量越好, 氧化后形成的 ZnO 薄膜的结晶质量就越好, 特别是单晶硅片上的样品在氧化后具有(002)方向的择优取向。

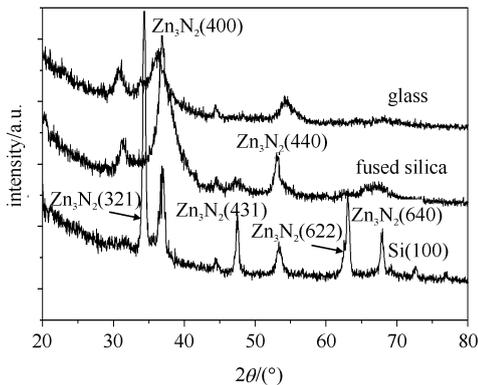


Fig. 1 XRD patterns of as-grown  $Zn_3N_2$  films on different substrates

图 1 不同衬底上  $Zn_3N_2$  薄膜的 X 射线衍射图谱

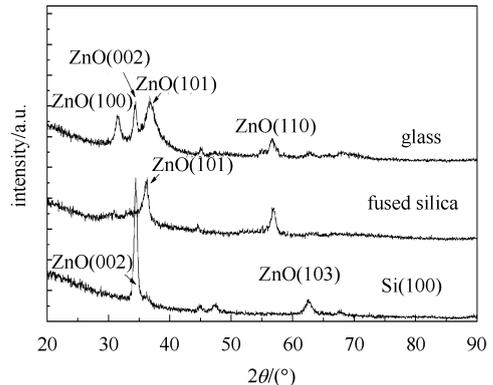
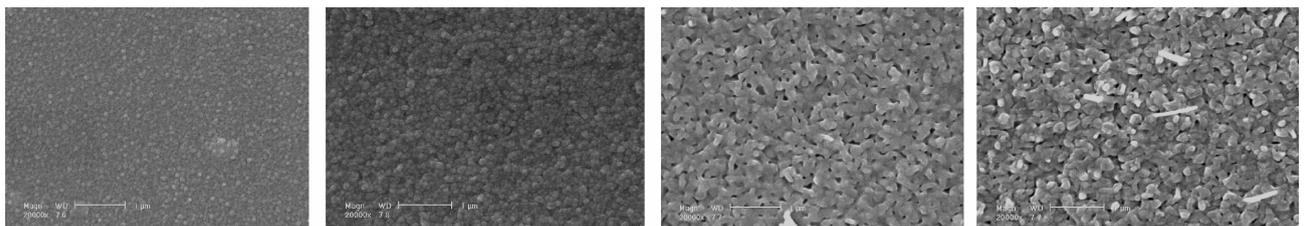


Fig. 2 XRD patterns of films on different substrates after 500 °C in situ oxidation

图 2 不同衬底上  $Zn_3N_2$  薄膜 500 °C 原位氧化后的 X 射线衍射图谱

图 3 给出在不同衬底上制备的前驱体在相同的氧化工艺下氧化后的 SEM 图。原位氧化后, ZnO 薄膜的表面形貌相比  $Zn_3N_2$  薄膜发生了明显的变化。从图 3 可以看出, 熔融石英衬底上的  $Zn_3N_2$  薄膜经氧化后, 薄



(a)  $Zn_3N_2$  films on fused silica glass (b) ZnO films on fused silica glass (c) ZnO films on glass slides (d) ZnO films on Si(100)

Fig. 3 SEM images of  $Zn_3N_2$  films on different substrates after in situ oxidation

图 3 不同衬底上  $Zn_3N_2$  薄膜 500 °C 原位氧化后的 SEM 图

膜的晶粒尺寸明显增大,大小很均匀,薄膜也很致密,结晶质量明显提高。单晶硅衬底上的样品表面颗粒增大,但是没有熔融石英衬底上的致密。玻璃衬底上的样品相互之间联合在一起,没有形成明显的颗粒,结晶质量比较差,与图 1 和图 2 中 XRD 的分析结果是一致的。SEM 图像与 XRD 的结果表明,在原位氧化法制备 ZnO 薄膜工艺中,衬底对薄膜质量的影响是很大的,主要原因是该工艺中有高温氧化过程。玻璃衬底的热稳定性较差,在高温氧化过程中势必要发生形变和热扩散现象,衬底物质向样品中扩散,从而影响样品的结晶质量。而熔融石英衬底和单晶硅片衬底热稳定性较好,在高温过程中扩散和形变现象不强烈,所以结晶质量较好。

衬底对样品结晶质量的影响,以及缺陷类型及浓度变化可以在样品的 PL 谱中观察到,图 4 为不同衬底的样品经 500 °C 原位氧化后样品的室温 PL 谱。从图 4 可以看出,玻璃衬底上的样品存在强度弱且半高宽很宽的紫外发光带和绿光发光带,这与 500 °C 高温下玻璃中的物质向 ZnO 薄膜中扩散和玻璃的受热形变有密切关系,这严重影响了样品的结晶质量和光致发光性能。对于石英和硅片上的样品,在 385 nm 附近发现显著的紫外发光峰,对应的光子能量为 3.24 eV,略小于本征 ZnO 的禁带宽度,可能为导带电子与受主能级间的跃迁或者为其它杂质相关的能级的跃迁所致。在 530 nm 附近还出现了对应于绿光波段的展宽峰,一般认为是由于薄膜生长过程中成分的非化学计量比或者掺杂原子引起的深能级缺陷造成的。最近的研究表明<sup>[13-14]</sup>,锌空位和氧空位对 530 nm 缺陷峰可能都有贡献,氧空位在 p 型 ZnO 中的形成能较低,结合以前电学性质的研究<sup>[15]</sup>,500 °C 氧化 3 h 样品表现为 p 型,所以这里的深能级缺陷峰应该来自于氧空位。在熔融石英衬底上,与近带边紫外发光的强度相比,深能级缺陷发光非常微弱,这说明在 500 °C 氧化温度下石英衬底比较稳定,生成的 ZnO 薄膜晶体质量较高,从而样品中的缺陷浓度较低,证明制备的薄膜具有良好的质量。在单晶硅片上,深能级缺陷发光较强,说明在 500 °C 氧化时,硅衬底上的样品质量没有石英衬底上的高。另外结合 SEM 图,我们可以发现硅衬底上的样品结构比石英衬底上的疏松,在氧化过程中,Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 分解产生的氮原子更容易从薄膜中扩散出来,而且由于采取的是低压氧化,没有足够的氧去填补氮的空缺,形成浓度较高的氧空位。

图 5 给出在熔融石英衬底上的样品 500 °C 和 550 °C 氧化温度下的 PL 谱,随着氧化温度的升高到 550 °C,ZnO 的紫外发射强度进一步增强,半高宽变窄,并且发光峰位发生红移。与此同时,位于 520 nm 附近与缺陷有关的发光峰也增强。自由激子的发光峰强度与深能级发光的强度相比明显降低。此现象可以理解为:温度升高,样品的结晶程度提高使紫外峰的强度增高,半高宽变窄。但是氧化温度升高导致 Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 分解加剧,氮扩散增强,氧气不足,样品中的氧空位缺陷浓度升高;受价带顶或导带底附近形成的缺陷能级影响,紫外发光峰发生明显的红移。

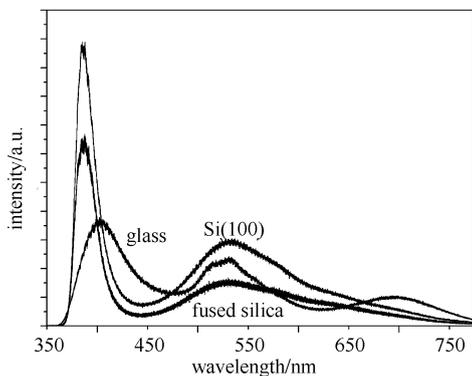


Fig. 4 PL spectra of films after 500 °C in situ oxidation on different substrates

图 4 不同衬底上 500 °C 原位氧化薄膜的光致发光光谱

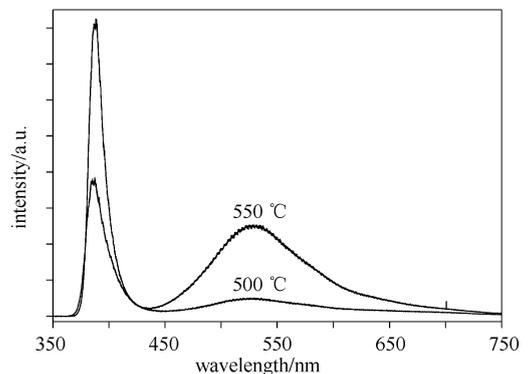


Fig. 5 PL spectra of films after 500 °C and 550 °C in situ oxidation on fused silica substrates

图 5 熔融石英衬底上的薄膜在 500 °C 和 550 °C 退火后的光致发光光谱

### 3 结 论

采用原位热氧化法在不同衬底上制备 ZnO 薄膜,衬底对 ZnO 薄膜晶体质量、电学性质和光学性质有很大的影响。实验证明,氧化温度为 500 °C 时,氧化 3 h 可以得到 ZnO 多晶薄膜。单晶硅片和熔融石英上样品的结晶质量比玻璃衬底上的样品的结晶质量要高。玻璃衬底上的样品存在强度弱且半峰宽很宽的紫外发光带和绿光发光带;在单晶硅片上,深能级缺陷发光较强,样品深能级缺陷浓度较高;在石英衬底上,与近带边紫外发光的强度相比,深能级缺陷发光非常微弱,生成的 ZnO 薄膜发光性能最高。另外,提高氧化温度,熔融石英上

样品中的缺陷浓度增高。

### 参考文献:

- [1] Service R F. Materials science: Will UV lasers beat the blues? [J]. *Science*, 1997, **276**:895-897.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**:3270-3272.
- [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**:1038-1040.
- [4] Rusu G I, Dicu M, Pirghie C, et al. Structural characterization and optical properties of ZnSe thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**:9500-9505.
- [5] Fazzio M, Caldas J, Zunger A. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3d impurities in heteropolar semiconductors[J]. *Phys Rev B*, 1984, **30**:3430-3435.
- [6] Katz O, Garber V, Meyler B, et al. Anisotropy in detectivity of GaN Schottky ultraviolet detectors: Comparing lateral and vertical geometry [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**:347-349.
- [7] Park W I, Yi G C, Jang H M. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.49$ ) thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**:2022-2024.
- [8] Gai Y Q, Yao B, Wei Z P. Effect on nitrogen acceptor as Mg is alloyed into ZnO [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**:062110.
- [9] Zhang X Q, Shang H K, Teng X Y, et al. Lasing action of high quality ZnO thin film deposited by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Chin Phys*, 2005, **14**:1205-1208.
- [10] Zhang X J, Ma H L, Li Y X, et al. The optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films[J]. *Chin Phys*, 2006, **15**:2385-2389.
- [11] Zhang S B, Wei S H, Zunger A A. Phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II - IV and I - III - VI<sub>2</sub> compounds [J]. *J Appl Phys*, 1998, **83**:3192-3197.
- [12] Kobayashi A, Sankey O F, Dow J D. Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors; AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO [J]. *Phys Rev*, 1983, **28**:949-954.
- [13] Wang C, Ji Z G, Liu K, et al. p-Type ZnO thin films prepared by oxidation of  $Zn_3N_2$  thin films deposited by DC magnetron sputtering [J]. *J Crystal Growth*, 2003, **259**:279-281.
- [14] Li B S, Liu Y C, Zhi Z Z, et al. Optical properties and electrical characterization of p-type ZnO thin films prepared by thermally oxidizing  $Zn_3N_2$  thin films[J]. *J Mater Res*, 2003, **18**:8-13.
- [15] 张军, 谢二庆, 付玉军, 等. 原位氧化  $Zn_3N_2$  制备 p 型 ZnO 薄膜的性能研究[J]. 物理学报, 2007, **56**:4914-4917. (Zhang J, Xie E Q, Fu Y J, et al. Study of p-Type ZnO thin films prepared by In Situ oxidation of  $Zn_3N_2$ . *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**:4914-4917)

## Effects of substrate on ZnO thin films prepared by in situ oxidation of $Zn_3N_2$

ZHANG Jun<sup>1, 2</sup>, XIE Er-qing<sup>2</sup>, XIE Yi-zhu<sup>1, 2</sup>, FU Yu-jun<sup>2</sup>, SHAO Le-xi<sup>1</sup>

(1. School of Physical Science and Technology, Zhanjiang Normal Universtiy, Zhanjiang 524048, China;

2. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** ZnO thin films on various substrates were prepared by in situ oxidation of RF sputtered  $Zn_3N_2$  films. The structural and photoluminscent properties of ZnO films were measured by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL). XRD results showed that  $Zn_3N_2$  films had been completely transformed into ZnO films after in situ oxidization at 500 °C for 3 h. The films on glass and fused silica glass substrates had no preferential orientation while the films on Si (100) substrates exhibited (002)axis preferred orientation. PL measurements showed that ZnO films on Si (100) and fused silica glass substrates possessed good photoluminscent properties with strong near band edge excitonic UV emission and weak defect-related deep-level emission in the visible region. The films on glass substrates exhibited poor photoluminscent properties.

**Key words:** ZnO films;  $Zn_3N_2$  films; In situ oxidation; Photoluminescence; Substrate