

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0178-03

退火对 ZnO 薄膜结构及发光特性的影响*

王金忠 杜国同 王新强 闫 玮 马 燕 姜秀英 杨树人 高鼎三

(吉林大学电子工程系光电子联合重点实验室, 长春 130023)

Liu Xiang Cao Hui Xu Junying Chang R P H

(Material Research Center, Northwestern University, U. S. A.)

摘要: 生长在蓝宝石 C 面上的 ZnO 薄膜是通过等离子体金属有机物化学汽相沉积方法获得的, 由其 X 光衍射得知, 生长过程中分段退火和最后退火在薄膜中分别引入了张应力和压应力。通过对样品光致发光光谱研究表明: 分段退火样品在 380 nm 附近出现了单一激子发射峰, 而最后退火样品却出现了与应变有关的 Γ_5 和 Γ_6 两激子发射峰, 同时在这两者的光致发光光谱中与深能级有关的荧光峰都未出现。

关键词: 等离子体金属有机物化学汽相沉积; 半高宽; 光致发光光谱

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

1 引 言

ZnO 是具有纤锌矿晶体结构的直接宽带隙半导体材料, 室温带隙约为 3.37 eV。它具有多种优良的物理性能, 是一种多功能材料, 在声表面波^[1,2]、透明电极^[3,4]、光电器件^[5]、蓝光器件^[6]等方面都有较大的应用潜力, 尤其是在高质量 ZnO 薄膜中室温紫外激射的实现^[7-10], 使这一领域倍受科研人员的重视。ZnO 薄膜的光学性能受生长和处理工艺参数的影响, 尤其是退火工艺, 因此研究退火对 ZnO 薄膜光学性质的影响具有重要意义。

本文通过 X 光衍射(XRD)和光致发光光谱对 ZnO 薄膜进行表征, 研究了退火对 ZnO 薄膜光学性质的影响。

2 实 验

实验所用设备是等离子体金属有机物化学汽相沉积系统, 源材料采用二乙基锌(DEZ)和 O₂, 载气用氩气。反应室先用机械泵抽真空后再用分子泵抽至 33×10^{-4} Pa 时, 开始加热使反应室升温到 600 °C, 然后通微量氧气(5 cm³/s)使真空度降至 106.4 Pa, 开始打开微波源(需预热), 先在 300 W 左右起辉, 起辉后

逐渐抽真空同时逐渐加微波功率直到功率至 900 W, 这时控制一定的真空度。接着通源 DEZ 开始在蓝宝石的(001)面上生长 ZnO 薄膜, 生长速度通过源二乙基锌的流量大小来控制。薄膜退火的具体步骤是: 关闭 DEZ 源, 把衬底撤离生长区, 同时使生长区升温到 700 °C(升温 5 分钟)后, 再把衬底推到生长区恒温退火一定时间后, 然后再撤离生长区同时使生长区降温到 600 °C(降温 5 分钟)接着再打开二乙基锌源开关把衬底推到生长区继续生长薄膜。各薄膜的生长和退火条件如表 1 所示, 其厚度由台阶仪测得, 各样品厚度约在 0.5 μm 左右。

Table 1. Growing conditions of A, B and C samples

sample	growing conditions
A	growing temperature: 600 °C, DEZ flow: 1.50 cm ³ /s, oxygen flow: 5 cm ³ /s, gas pressure: 0.665 Pa, growing time: 40 min
B	annealing for 10 min at last, the other condition is same as the above
C	annealing one time per 13 min during the growing process, the other condition is same as the above

3 结果与讨论

未退火、最后退火和分段退火样品分别简称为 A、B 和 C, 其 X 光衍射谱如图 1 所示。在 2θ 分别为 34.35°、34.30°和 34.60°附近都出现了较强的 ZnO(002)衍射峰, 这表明我们在蓝宝石 C 面上生长出了 c 轴取向的 ZnO 薄膜。A 样品在(002)峰旁边还出现了较低的 ZnO(101)衍射峰, 有人认为该峰与薄膜中

* 国家自然科学基金(69896260、59910161983 和 69777005)和吉林省科学基金资助课题。

E-mail: laserlab@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 2000-12-29; 收到修改稿日期: 2001-04-19

含有较多的氧缺陷有关^[11]，而退火后 (101) 衍射峰消失 (002) 衍射峰明显增强。对于 B、C 样品，其衍射峰半高宽分别为 0.15° 和 0.30°，而且两者的衍射谱中都出现了 ZnO 的 (004) 二次衍射峰，这表明退火使薄膜 c 轴取向增强、薄膜质量得到了大幅度提高，从而生长出了高质量的 ZnO 薄膜。由布拉格方程通过计算知，对于 A、B、C 样品，薄膜的晶格常数 c 分别为 0.52096 nm、0.52242 nm 和 0.51804 nm。

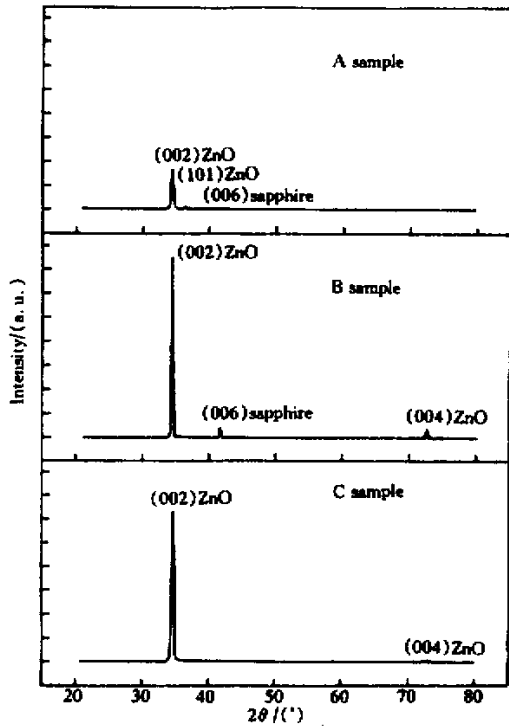


Fig. 1 XRD spectra of the samples

如假定晶格畸变前后晶胞的体积不变，则可推出 $a' = a \sqrt{c'/c}$ (a 、 c 为 ZnO 体单晶晶格常数， a' 、 c' 为生长薄膜的晶格常数)。因此，通过上式并结合由 X 光衍射测得的薄膜晶格常数 c' ，可判断出薄膜水平方向 A 样品含有轻微的压应力，B 样品含有较大的压应力，而 C 样品却含有张应力。对于 A 样品中的应力可认为其来源于薄膜与衬底间的晶格失配，这与文献报道相一致。对于 B、C 样品中的不同类型应力，初步认为是在退火过程中，薄膜中的晶粒不断长大使晶格失配产生的压应力与退火时薄膜中的晶界间隙融合、晶粒内的氧空位移向表面消失、间隙锌移向表面与氧结合使薄膜收缩产生的张应力竞争的结果。根据我们的实验结果可知，在最后一次退火的样品中，薄膜主要呈现出压应变，而在分段多

次退火的样品中，薄膜主要呈现出张应变。

据文献报道，ZnO 薄膜的光致发光谱大都在 380 nm 和 510 nm 附近出现两个荧光峰，前者是与激子跃迁有关的荧光峰，而后者一般被认为与薄膜中含有的氧空位或间隙锌等本征缺陷形成的深能级有关^[12-14]，其中评价 ZnO 中结构缺陷浓度大小的方法就是比较近带边与深能级荧光发射强度的大小。对于利用金属有机物化学汽相淀积^[15]和分子束外延^[16]两种方法生长的 ZnO 薄膜，室温下与激子和深能级有关的两荧光峰强度之比分别为 1 和 20。利用本方法生长的 B 和 C 样品的光致发光谱如图 2 所示，由图可知，在 380 nm 附近两者都出现了与激子有关的荧光峰，而在 510 nm 附近没有荧光峰出现，这意味着与深能级发射有关的缺陷浓度可以忽略。同时可看出 B 样品的荧光峰由两部分组成，分别在 377.0739 nm 和 382.7019 nm，我们认为这是在应变薄膜中才出现的 Γ_5 和 Γ_6 自由激子跃迁荧光峰^[17]。这表明我们利用等离子体金属有机物化学汽相淀积方法生长出了近似于化学计量比的高质量 ZnO 薄膜。

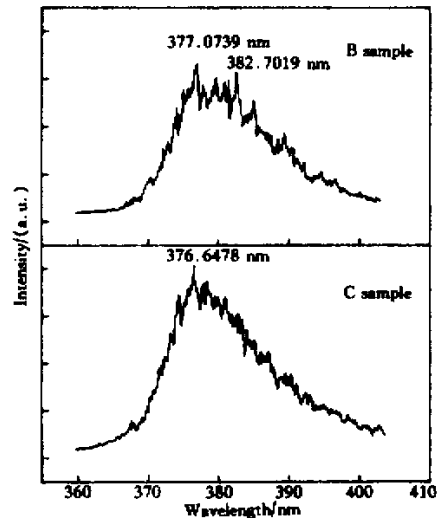


Fig. 2 PL spectra of B and C samples

结论 1) ZnO 薄膜在蓝宝石 C 面的生长过程中分段退火在薄膜中引入了张应力而最后一次退火却引入了压应力。

2) 最后退火样品的光致发光光谱在 380 nm 附近出现了 Γ_5 和 Γ_6 两种自由激子跃迁荧光峰，而分段退火样品只有单一的荧光峰。

参 考 文 献

- [1] Carlotti G , Socino G. Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films. *Appl. Phys. Lett.* , 1987 , **51** (23) : 1889 ~ 1891
- [2] Koike J , Shimoe K , Ieki H. 1.5 GHz Low-loss surface acoustic wave filter using ZnO/sapphire substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1993 , **32** (5B) : 2337 ~ 2340
- [3] Igasaki Y. Epitaxial growth of aluminum-doped zinc oxide films on (11 $\bar{2}$ 0) oriented sapphire substrates. *J. Crystal Growth* , 1992 , **166** (3 A) : 357 ~ 363
- [4] Srikant V , Sergio V , Clarke D R. Epitaxial aluminum-doped zinc oxide thin films on sapphire : I , Effect of substrate orientation. *J. American Ceramic Society* , 1995 , **78** (7) : 1931 ~ 1934
- [5] Kobayashi K , Matsubara T , Matsushima S *et al.* . Preparation of ZnO films on sapphire (0112) substrates by low-pressure organometallic chemical vapour deposition. *J. Mater. Sci. Lett.* , 1996 , **15** (5) : 457 ~ 459
- [6] Minegishi K , Koiwai Y , Kikuchi Y *et al.* . Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1997 , **36** (11A) : 1453 ~ 1455
- [7] Tang Z K , Wong G K L , Yu P *et al.* . Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **72** (25) : 3270 ~ 3272
- [8] Chen Y , Bagnall D M , Zhu Z *et al.* . Growth of ZnO crystal thin films on *c*-plane (0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxial. *J. Cryst. Growth* , 1997 , **181** (1 2) : 165 ~ 169
- [9] Bagnall D M , Chen Y , Zhu Z *et al.* . Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **70** (17) : 2230 ~ 2232
- [10] Segawa Y , Ohtomo A , Kawasaki M *et al.* . Growth of ZnO thin films by laser MBE : Lasing of exciton at room temperature. *Phys. Stat. Sol.* , 1997 , **202** (2) : 669 ~ 672
- [11] Ianno N J , McConville L , Shaikh N *et al.* . Characterization of pulsed laser deposited zinc oxide. *Thin Solid Films* , 1992 , **220** (1 2) : 92 ~ 99
- [12] Spanhel L , Anderson M A. Semiconductor clusters in the sol-gel process : Quantized aggregation , gelation and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *J. Am. Chem. Soc.* , 1991 , **113** (8) : 2826 ~ 2833
- [13] Studenikin S A , Golego N , Cocivera M. Fabrication of green and orange photo luminescent , undoped ZnO films using spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* , 1998 , **79** (4) : 2287 ~ 2294
- [14] Vanheusden K , Warren W L , Seager C H *et al.* . Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.* , 1996 , **79** (10) : 7983 ~ 7990
- [15] Bethke S , Pan H , Wessels B W. Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.* , 1988 , **52** (2) : 138 ~ 140
- [16] Chen Y , Bagnall D M , Koh H Jn *et al.* . Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on *c*-plane sapphire : Growth and characterization. *J. Appl. Phys.* , 1998 , **84** (7) : 3912 ~ 3918
- [17] Reynolds D C , Look D C , Jogai B *et al.* . Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO. *J. Appl. Phys.* , 2000 , **88** (4) : 2152 ~ 2153

Effects of Annealing on the Structure and Photoluminescence of ZnO Thin Films

Wang Jinzhong Du Guotong Wang Xinqiang Yan Wei Ma Yan Jiang Xiuying
Yang Shuren Gao Dingsan

(Department of Electronic Engineering and Key Laboratory on Integrated Optoelectronics ,
Jilin University , Changchun 130023)

Liu Xiang Cao Hui Xu Junying Chang R P H

(Material Research Center , Northwestern University , U. S. A.)

(Received 29 December 2000 ; revised 19 April 2001)

Abstract : ZnO films have been grown on *C*-plane sapphire substrate with the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method. By using the X-ray diffraction (XRD) and calculation , it is found that there is tensile strain in the sample annealed for many times during the growing process , and compressive strain in the sample which is annealed only one time after growth. The photoluminescence spectra show that there is only one emitting peak at around 380nm for the sample annealed for many times and two peaks for the sample annealed for one time after growing.

Key words : plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition ; X-ray diffraction ; photoluminescence