

文章编号: 0253-2239(2004)11-1459-4

## In 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其特性研究\*

朋兴平 杨映虎 宋长安 王印月

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

**摘要:** 采用射频反应溅射技术在硅(100)衬底上制备了未掺杂和掺 In 的 ZnO 薄膜。掠角 X 射线衍射测试表明, 实验中制备的掺 In 样品为 ZnO 薄膜。用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和荧光分光光度计分别对两样品的结构、表面形貌和光致发光特性进行了表征, 分析了 In 掺杂对 ZnO 薄膜的结构和发光特性的影响。与未掺杂 ZnO 薄膜相比, 掺 In ZnO 薄膜具有高度的 C 轴择优取向, 同时样品的晶格失配较小, 与标准 ZnO 粉末样品之间的晶格失配仅为 0.16%; 掺 In ZnO 薄膜表面平滑, 表面最大不平整度为 7 nm。在掺 In 样品的光致发光谱中观察到了波长位于 415 nm 和 433 nm 处强的蓝紫光双峰, 对掺 In 样品的蓝紫双峰的发光机理进行了讨论, 并推测出该蓝紫双峰来源于 In 替位杂质和 Zn 填隙杂质缺陷。

**关键词:** 薄膜光学; ZnO 薄膜; In 掺杂; 光致发光谱; 射频反应溅射

中图分类号: TN304.2<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## Preparation and Study of Properties of Indium-Doped ZnO Films on Si Substrates

Peng Xingping Yang Yinghu Song Chang'an Wang Yinyue

(School of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 73000)

(Received 9 February 2004; revised 1 April 2004)

**Abstract:** Undoped and indium-doped zinc oxide films are deposited on Si substrates by radio frequency reactive sputtering technology. Glancing X-ray diffractometer (XRD) measurement indicated that In-doped sample is ZnO films. The structure, surfaces morphology and photoluminescent spectra of the sample are characterized by X-ray diffractometer, atomic force microscopy and fluorescent spectrophotometer, respectively. The effect of In-doping on the structure and photoluminescent properties of the films is analyzed. Compared with undoped ZnO film, In-doped ZnO film has highly c-axis oriented and the small lattice mismatch (0.16%). Surface of doped thin film is smooth and flat; the maximum roughness surface of sample is only 7nm. The blue-violet emission bi-peak locating at 415 nm and at 433 nm is observed in photoluminescence spectra of indium-doped ZnO films at room temperature. The mechanism of blue-violet emission bi-peak was discussed, and the blue-violet emission bi-peak is assigned to come from the In substitute impurity and Zn interstitial defects of ZnO.

**Key words:** thin film optics; ZnO films; In-doped; photoluminescence; radio frequency reactive sputtering

### 1 引 言

ZnO 薄膜是一种氧化物半导体材料, 室温下禁

带宽度为 3.37 eV, 它和研究热点的蓝光材料 GaN 同为六角铅锌矿结构, 有着相近的晶格常量和禁带宽度, 但 ZnO 的激子结合能(60 meV)比 GaN 的(21 meV)高, 理论上在室温下可实现紫外激发<sup>[1~3]</sup>。而 ZnO 薄膜的生长温度比 GaN 低一半, 热稳定性和化学稳定性也比 GaN 好。随着 ZnO 薄

\* 甘肃省自然科学基金(ZS011-A25-050-C)资助课题。

E-mail: pengxp@lzu.edu.cn

收稿日期: 2004-02-09; 收到修改稿日期: 2004-04-01

膜发光特性研究的不断深入,发现了许多不同波长的发光峰,特别是最近 401 nm 紫光峰<sup>[4]</sup>和 446 nm 蓝光峰<sup>[5]</sup>的出现,这使得 ZnO 有可能成为继 GaN 后又一种新的蓝光材料,因此研究 ZnO 薄膜发光特性有十分重要的意义。

我们采用射频反应溅射技术在硅衬底上制备了高度的 C 轴择优取向 In 掺杂 ZnO 薄膜,在光致发光光谱中观察到了波长位于 415 nm 和 433 nm 处强的蓝紫光双峰,并研究了 In 掺杂对 ZnO 薄膜的结构和发光特性影响。

## 2 实 验

本文采用射频反应溅射方法制备了未掺杂和掺 In 的 ZnO 薄膜,实验条件如下:溅射前预真空为  $5 \times 10^{-3}$  Pa,衬底为硅单晶(100),溅射靶是直径为 100 mm、纯度为 99.99% 的金属锌靶,我们将若干 In 片(纯度优于 99%)均匀地放置在锌靶上,In 片所占靶总面积的 3%,溅射反应气体为氩气(99.97%)和氧气(99.95%)的混合气,氧分压比为 0.4;衬底与靶间距 50 mm,衬底温度 400 °C;溅射功率为 100 W,溅射气压 1~3 Pa,溅射时间 1 h。

用掠角 X 射线衍射(XRD)图(Philips X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪, $\lambda=0.1542$  nm, $\theta=1^\circ$ )来分析薄膜的晶相;用  $\theta-2\theta$  X 射线衍射谱(Rigaku Dmax-2400 型 X 射线衍射仪,Cu  $K\alpha$ )来表征薄膜的择优取向;用原子力显微镜(AFM)测试了样品的表面形貌;光致发光谱是在 RF-5301 型荧光分光光度计上测量的,光谱的波长范围为 350~800 nm,激发光波长为 340 nm,所有测试都在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与形貌

图 1 为掠角方式测得掺 In 样品的 X 射线衍射图。图中在  $2\theta$  角为  $34.56^\circ$ 、 $47.71^\circ$ 、 $55.43^\circ$  和  $62.87^\circ$  处出现了衍射峰,这些衍射峰分别对应于 ZnO 薄膜的(002)、(102)、(110)和(103)晶面的衍射峰,没有硅衬底及  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$  的衍射峰<sup>[6]</sup>。In 掺杂样品的电阻率为  $1.6 \Omega \cdot \text{cm}$ ,比未掺杂样品的电阻率( $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ )低了三个数量级,因此我们推测实验中制备的掺杂样品为 ZnO 薄膜,In 是以杂质的形式存在于 ZnO 薄膜中。

为了比较样品的结晶状况,图 2 给出了未掺杂和掺 In 样品  $\theta-2\theta$  方式测得的 X 射线衍射图。两

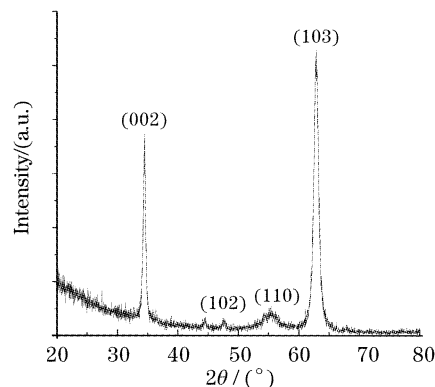


Fig. 1 Glancing XRD pattern of indium-doped ZnO thin film 样品均在  $2\theta$  角为  $34.48^\circ$  和  $69.43^\circ$  附近出现了强的 ZnO 薄膜(002)晶面和弱的 Si(004)晶面的衍射峰,除了掺 In ZnO 薄膜的 X 射线衍射图中 ZnO(004)衍射峰外,没有出现其他衍射峰,表明实验中制备出的两样品均具有 C 轴择优取向。In 掺杂 ZnO 薄膜(002)衍射峰的强度为未掺杂样品的 2.5 倍;同时 ZnO(002)和(004)峰都为 C 轴取向晶面的衍射峰,且 ZnO(004)峰为(002)衍射峰的次级衍射峰,表明掺 In 后有效地提高了薄膜的结晶质量,使样品的 C 轴取向更优。

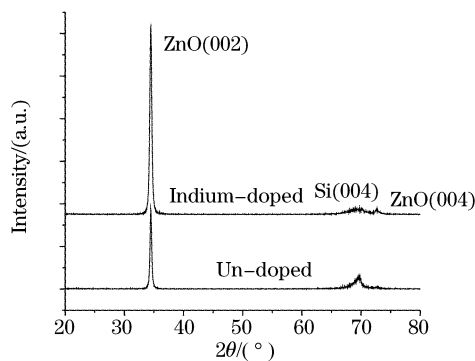


Fig. 2 The  $\theta-2\theta$  XRD patterns of undoped and indium-doped ZnO films

掺 In 样品的 ZnO 薄膜的(002)峰的  $2\theta$  角为  $34.48^\circ$ ,由布拉格公式可知掺 In 样品的晶格常量  $c$  为  $0.5198$  nm,与 ZnO ( $c_0=0.5207$  nm)之间的晶格失配 0.16%,掺 In 样品的晶格常量变小。由于 In 离子半径( $0.081$  nm)比 Zn 离子半径( $0.074$  nm)大,在薄膜生长过程中,In 将置换 ZnO 晶格中 Zn 的位置而成为替位杂质,同时由于 In 的价态为 +3 价,Zn 的价态为 +2 价,晶格间的库仑力作用增强,使得晶格常量  $c$  减小。

从样品的外观看,样品表面平滑。图 3 给出了未掺杂样品和掺杂样品的二维和三维原子力显微镜形貌图像。从图中可以看出未掺杂 ZnO 薄膜的颗

粒较大,都按一个方向排列,薄膜表面比较粗糙,表面最大不平整度为 22 nm[图 3(a)和图 3(b)];掺 In ZnO 薄膜的表面平滑,表面最大不平整度为 7 nm。在二维图中没有观察到单个颗粒,但其表面有规则块状的条纹[图 3(c)],结合其三维形貌图,薄膜中

的块状条纹应由多个颗粒构成,薄膜表面结构致密[图 3(c)和图 3(d)]。掺 In 后样品的表面平整度提高,颗粒排列致密,说明掺 In 改善了 ZnO 薄膜的结晶质量,这一结果与图 2 中 X 射线衍射谱所给出的结果是一致的。

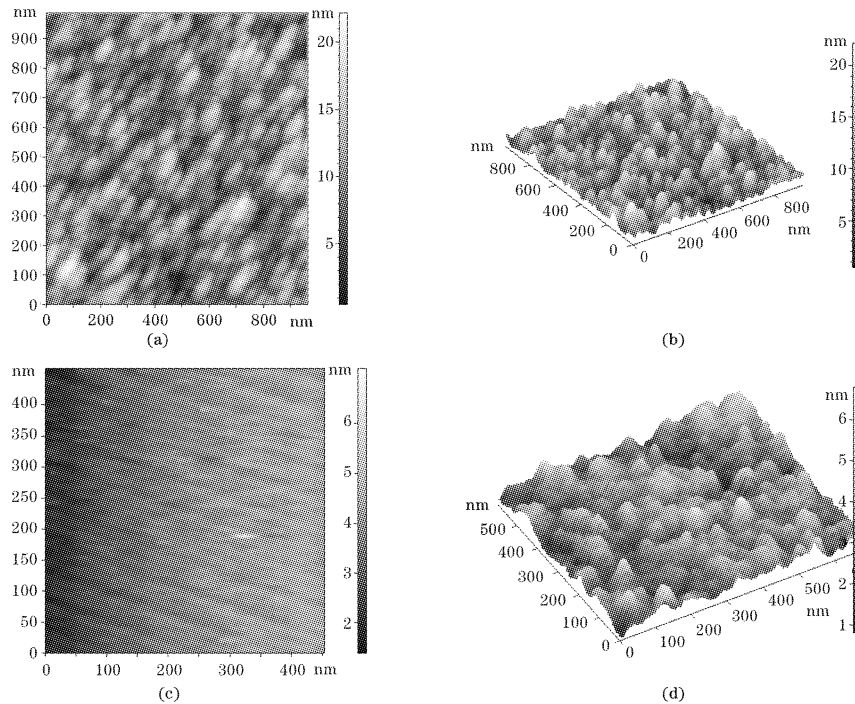


Fig. 3 The AFM images of undoped [(a) 2-D image, (b) 3-D image] and indium-doped [(c) 2-D image, (d) 3-D image] ZnO films

### 3.2 光致发光谱

图 4 给出了未掺杂和掺杂 ZnO 薄膜的光致发光(PL)谱。在未掺杂样品的光致发光谱中,在波长为 380 nm (3.26 eV) 处有一紫外发射峰,在波长 430 nm (2.88 eV) 处有一弱的蓝光发射峰;在掺杂

样品光致发光谱中,我们观察到了波长为 415 nm (3.0 eV) 和 433 nm (2.86 eV) 处强的蓝紫光双峰,双峰的半峰全宽约为 400 meV。在图 4 中没有出现 ZnO 薄膜的 510 nm 绿光峰和其他发光峰。

关于 ZnO 薄膜发光特性的研究有很多报道,一般主要观察到的发光峰有 380 nm 的近紫外发光峰和 510 nm 绿光峰<sup>[2,7~9]</sup>,大多数研究者认为 380 nm 的近紫外峰来源于带边激子跃迁,510 nm 处的绿光峰来源于氧空位。本实验中未掺杂 ZnO 薄膜光致发光谱的 380 nm 近紫外峰来源于带边激子跃迁,波长为 430 nm 蓝光峰的能量与徐彭寿等<sup>[10]</sup>利用 FP-LMTO 方法计算的 ZnO 薄膜中的缺陷能级中锌填隙缺陷能级与导带底间的能量差 2.9 eV 相近;而通过射频溅射法制备的 ZnO 薄膜,主要存在的缺陷为氧空位和锌填隙,氧空位为绿光的辐射中心,因此我们推测该蓝光峰来源于锌填隙缺陷。随着 ZnO 薄膜发光特性研究的不断深入,得到了许多不同波长的发光峰,并提出了不同的发光机理。如王卿璞等<sup>[5]</sup>观察到了 446 nm 的蓝光峰,认为其来源于

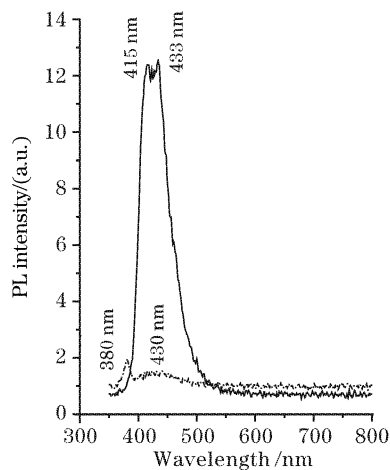


Fig. 4 The photoluminescence (PL) spectra of undoped (dash dot) and indium-doped (solid) ZnO films

氧空位缺陷; Jeong 等<sup>[4]</sup>在 6 K 的低温下观察到了 401 nm 的紫光峰, 认为该峰来源于锌空位缺陷; 在掺 In ZnO 薄膜的光致发光谱中出现强的蓝紫双峰的还是未见报道。掺 In 样品的蓝紫双峰中的 433 nm 蓝光峰与未掺杂样品的蓝光峰的波长相近, 我们认为该峰也来源于锌填隙缺陷。双峰中 415 nm 处的紫光峰在未掺杂样品中没有出现, 该峰可能与 In 掺杂所引入的 In 替位缺陷有关。我们认为: 在薄膜生长过程中, In 容易置换 ZnO 薄膜中 Zn 的位置而成为替位杂质, Zn 以填隙杂质存在于薄膜中, 这样掺杂 In 同时增加了 In 杂质缺陷和 Zn 填隙缺陷的浓度, 所以在掺杂样品的光致发光谱中观察到了强的 415 nm 和 433 nm 的蓝紫光双峰。

**结论** 本文采用射频反应溅射技术在硅衬底上制备了高度的 C 轴择优取向 In 掺杂 ZnO 薄膜。掺 In 样品表面平整, 结构致密, 表面最大不平整度为 7.5 nm, 晶格常量仅比标准样品小 0.16%, 表明掺 In 改善了薄膜的结晶质量。在掺杂样品的光致发光谱中首次观察到强的蓝紫发光双峰, 并推测出该双峰来源于 In 掺杂引入的 In 替位杂质和 Zn 填隙缺陷。

#### 参 考 文 献

- 1 Ryu M K, Lee S H, Jang M S *et al.*. Postgrowth annealing effect on structural and optical properties of ZnO films grown on GaAs substrates by the radio frequency magnetron sputtering technique. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**: 154~158
- 2 Xiong Deping, Zhang Xiqing, Wang Jing *et al.*. Optical properties of ZnO thin films on SiO<sub>2</sub> substrates deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(3): 179~181
- 3 Lai Tianshu, Wang Jiahui, Zhang Lili *et al.*. Mechanisms of blue and redluminescence of GaN films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(12): 1493~1496 (in Chinese)
- 4 Jeong S H, Kim B S, Lee B T. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 2625~2627
- 5 Wang Q P, Zhang D H, Xue Z Y *et al.*. Luminescence properties of ZnO films prepared by r. f. magnetron sputtering. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2003, **24**(1): 69~72 (in Chinese)
- 6 Minami T, Kakumu T, Takata S *et al.*. Preparation of transparent and conductive In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO films by radio frequency magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **A14**(3): 1704~1708
- 7 Wang J Z, Du G T, Wang X Q *et al.*. Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO thin films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(2): 178~180 (in Chinese)
- 8 Sunglae Cho, Jing Ma, Yunki Kim *et al.*. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 2761~2763
- 9 Vanheusden K, Warren W L, Seager C H *et al.*. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 7983~7990
- 10 Xu Pengshou, Sun Yuming, Shi Chaoshu *et al.*. Electronic structure of ZnO and its defects. *Science in China (Series A)* (中国科学 A 辑), 2001, **31**(4): 358~365 (in Chinese)