

退火对用 PLD 法制备 ZnO 薄膜的发光影响

魏显起, 王勇杰, 张 仲

(济南大学 物理科学学院, 山东 济南 250022)

摘要:用脉冲激光沉积(PLD)方法在 Si(111)和蓝宝石衬底上制备的氧化锌薄膜,在不同的退火温度和不同的退火氛围中进行了退火处理.退火温度及退火氛围对 ZnO 薄膜的结构和发光特性的影响用 X 射线衍射(XRD)谱和光致发光谱进行了表征.实验结果表明,随着退火温度的提高,ZnO 薄膜的压应力减小,并向张应力转化.在不同的退火温度退火的薄膜的光致发光谱表明,随着退火温度的提高,薄膜的紫外发射逐渐增强,缺陷发射逐渐减小.在不同退火条件下的退火实验表明,在蓝宝石衬底上、氧气氛围中退火的薄膜,在 700℃ 时呈现无应力,紫外发射强度对可见发射强度的比例最大.

关键词:PLD; ZnO 薄膜; 应力; 晶体结构; 光致发光谱

中图分类号:O 469 **文献标识码:**A

Effect of annealing on optical properties of ZnO thin films

WEI Xian-Qi, WANG Yong-Jie, ZHANG Zhong

(School of Physics, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Zinc oxide thin films fabricated on si (111) and sapphire substrates by pulsed laser deposition (PLD) were annealed at different temperatures and in different ambient, respectively. The effects of annealing temperature and annealing ambient on structural and optical properties of ZnO thin films have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra. The experimental results show that with the increase of annealing temperature the compressive stress of ZnO thin films is decreased and shifted towards strain stress. PL spectra of ZnO thin films annealed at different temperature indicate that the UV emission is increasing with increasing annealing temperature, and the visible emission is decreasing. The results annealed at various conditions show that the thin film annealed on sapphire substrate at 700℃ in oxygen ambient possesses a small strain stress and the highest ratio of UV emission to visible emission.

Key words: PLD; ZnO thin film; stress; crystal structure; photoluminescence spectra

PACS: 81.05.-t, 68.55.Jk, 42.70.-a

引言

ZnO 是一种直接和宽带隙(在室温下为 3.37eV)半导体材料,在常温下的激子束缚能为 60meV. 在各类电子和短波光学器件方面有广泛的应用,特别在制备低激发能激光方面具有很大的优越性^[1~3],是近几年国内外研究的热点.为了制备性能良好的器件,首先要制备高质量、低缺陷浓度的 ZnO 薄膜.近年来,许多报告显示了在各种生长条件下,通过脉冲激光沉积可以在硅,砷化镓,蓝宝石,玻璃和石英衬底上制备高质量的氧化锌薄膜^[4,5].然而,由于在氧化锌和衬底间大的晶格和热失配,高的

生长温度,不同的生长条件会导致生成物的高的应力和高缺陷密度,进而破坏氧化锌薄膜的结构及其它特性.我们以前的工作中,系统的研究了生长温度、激光能量、氧压等对薄膜的结构和发光特性的影响,已经制备出高度取向的氧化锌薄膜^[6~8].退火是进一步提高薄膜结构,释放薄膜应力,提高发光强度的重要的技术手段.有研究人员对 ZnO 薄膜的应力进行了研究^[9~11],但较少研究应力与薄膜发光的关系.在本论文中,我们通过对薄膜的退火,系统地研究了退火温度、不同的退火条件对薄膜结构、应力和发光的影响.

1 实验

本研究退火的薄膜为在以前的工作中制备好的 ZnO 薄膜^[6,7]. 选取的样品为通过脉冲激光(波长为 1064nm, 重复频率 10 赫兹, 时间为 10 纳秒/脉冲)沉积技术在 400℃ 温度下、蓝宝石和 Si(111) 衬底上制备的 ZnO 薄膜. 退火温度为 400 ~ 800℃, 退火氛围分别为真空、氮气和氧气. 真空退火在沉积室中进行, 真空度设为 10^{-3} Pa. 在扩散炉中(型号: L4513 II-2/QWZ) 分别进行氮气、氧气退火处理, 氮气、氧气流量都为 800cm³/分钟, 所有的退火时间为 20 分钟. 样品的结构特性通过 Rikagu D/max-rB 型 X 射线衍射仪, 用波长为 0.15418nm 的铜 K α 射线辐射来表征. 光致发光(PL) 谱使用 Edinburgh 分析仪, F900 型紫外-可见光谱仪进行了测量, 分辨率为 0.1nm. 激发光源为 Xe 灯, 激发波长为 280nm.

2 结果和讨论

2.1 Si 基 ZnO 在氮气中退火

图 1 显示了在 Si(111) 衬底上制备的 ZnO 薄膜在氮气中从 400℃ 到 800℃ 退火样品的 XRD 谱. 样品的结构参数在表 1 中给出. 从 XRD 图看出, 经过退火后的薄膜有较好的 c 轴取向, 且随着退火温度的提高薄膜的 c 轴取向趋好. 从表 1 看出, 随着退火温度的提升薄膜的 XRD(002) 幅度显著的升高, 半高全宽(FWHM) 逐渐减小. 这说明通过退火 ZnO 薄膜的结晶进一步提高. 另外, (002) 取向峰位随着退火温度提高向高角度移动, 表明薄膜的应力随着退火温度的改变而改变. 应力值的计算

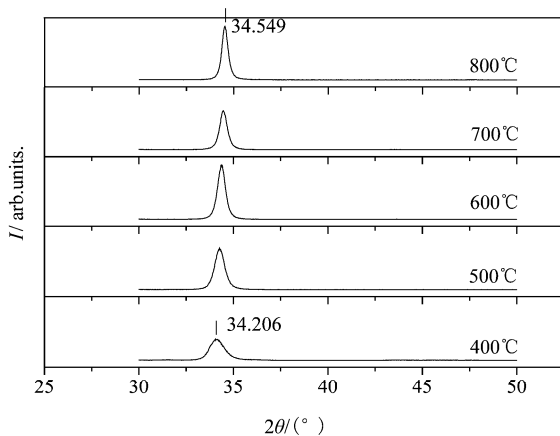


图 1 在 N₂ 中、不同温度下退火 ZnO 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD spectra of ZnO thin films annealed at different temperature in N₂ ambient

公式如下^[12]

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c - c_0}{c_0} = -453.6 \times 10^9 \frac{c - c_0}{c_0} \quad (1)$$

这里 c_{ij} 是弹性常量, c_0 是无应力下的氧化锌在 (002) 方向的晶格常量, c 是氧化锌薄膜的晶格常数. 从表 1 的 X 射线衍射参数对应力的计算结果表明, 在不同退火温度下退火的氧化锌薄膜呈现出不同的应力值. 薄膜应力在 700℃ 时由压应力转为较小的张应力.

表 1 在不同的退火温度下退火 ZnO 薄膜的结构参数
Table 1 Structural parameters of ZnO thin films annealed at different temperature

Annealing temperature / °C	2theta / °	Intensity / arb. units	FWHM / °	d / a. u	Stress σ / 10^9Nm^{-2}
400	34.206	9831	0.733	2.6226	-3.59
500	34.303	14686	0.580	2.6137	-2.39
600	34.376	19440	0.435	2.6064	-0.76
700	34.485	14001	0.416	2.6005	0.26
800	34.549	18802	0.239	2.5961	1.03

研究表明, 压应力是由于随着晶粒的提升 ZnO 薄膜和衬底之间的晶格失配产生的; 薄膜和衬底之间的热膨胀系数的不同也会产生压应力^[13,14]. 张应力来自于薄膜的表面收缩. 这种表面收缩是在生长或退火过程中点缺陷和面缺陷的消除引起的. 一般的在用 PLD 法沉积时形成的点缺陷如: 锌填隙和氧空位, 氧填隙和锌空位等. 这些缺陷的移除特别是空穴、空洞在晶界和薄膜表面的湮灭均会导致薄膜体积的收缩而产生张应力. 另外, 原子排列的有序化一般总伴随着组织的致密化产生张应力. 薄膜应力是这两种应力的宏观呈现. 在 Si 衬底的 ZnO 薄膜中, Si 衬底的热膨胀系数大于 ZnO 薄膜的热膨胀系数, 这一热应力表现为压应力. 上述结果表明 ZnO 薄膜随着退火温度的升高、薄膜结晶的增加, 缺陷逐渐减小. 因此, 从应力释放的角度 600℃ 退火是较合适的.

图 2 给出了在不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光谱. 观测到中心在约 371nm 和 465nm 的两个发射峰. 王等人通过射频磁控溅射法, 在不同的衬底上沉积的 ZnO 薄膜的 PL 谱也发现由两部分组成: 一个是在紫外区域(365nm) 的近带边(NBE) 发射峰; 另一个是位于(466nm) 的深能级发射^[15]. 大多

数研究表明,近带边发射是由导带到价带的电子跃迁或自由激子复合产生的.前期的研究中,通过能级分析得出,位于(466nm)的蓝光发射是由锌填隙原子的跃迁产生的,最可能发生在从施主能级锌填隙(Zn_i)到受主能级锌空位(V_{zn})之间^[7].也有研究提出该发射来源于氧空位^[6,15].从紫外发射峰可观察到,随着退火温度的提高,UV 发射增强,到 600℃ 时达到最强.另外,紫外发射峰随着退火温度的提高发生了明显的红移. H. S. Kang 等人的研究表明,应力的变化可引起薄膜带隙的改变^[16].表 1 的应力表明,随着退火温度的提高,应力逐渐减小.因此 ZnO 的带隙会逐渐减小,相应地在发光谱中观测到了 UV 发射峰的红移.

2.2 Si 基 ZnO 在真空中退火

图 3 显示了在硅(111)衬底上制备的 ZnO 薄膜,在真空中从 400℃ 到 800℃ 退火样品的 XRD 谱.样品的结构参数在表 2 中给出. XRD 图中 28.36° 和 58.83° 的峰为 Si 衬底的衍射峰,另一单一峰为 ZnO (002) 衍射峰.随着退火温度的升高,薄膜的 c 轴取向单调增强.随着退火温度的提升薄膜的 XRD (002) 幅度单调升高,半高全宽(FWHM)逐渐减小.这说明通过退火 ZnO 薄膜的结晶逐步提高.从表 2 可看出,(002) 取向峰位逐渐向高角度移动,表明薄膜的应力随着退火温度的改变而改变.计算得出的整个退火薄膜皆呈现压应力,且压应力随着退火温度的升高逐步减小.

通过与在氮气中退火的薄膜的 XRD 的半高宽和应力的呈现值对比,发现在真空中退火的薄膜的半高宽普遍较大,(002) 衍射角普遍较小,应力较大.我们分析,真空中退火的薄膜的晶化不如在 N_2

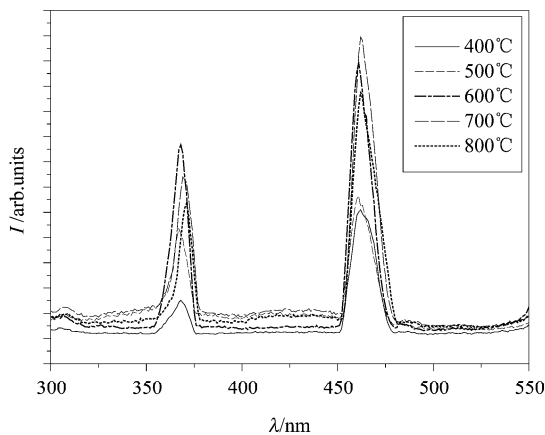


图 2 在 N_2 、不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光谱
Fig. 2 PL spectra of ZnO thin films annealed at different temperature in N_2 ambient

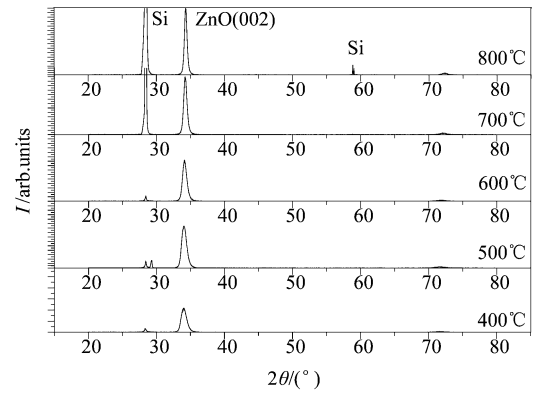


图 3 在真空中、不同温度下退火 ZnO 薄膜的 XRD 谱
Fig. 3 XRD spectra of ZnO thin films annealed at different temperature in vacuum

表 2 在不同的退火温度下退火 ZnO 薄膜的结构参数
Table 2 Structural parameters of ZnO thin films annealed at different temperature

Annealing temperature /°C	2theta/°	Intensity /arb. units	FWHM/°	d/a. u	Stress σ / $10^9 Nm^{-2}$
400	34.040	10549	1.230	2.6316	-5.16
500	34.040	18809	1.230	2.6316	-5.16
600	34.100	18055	0.870	2.6271	-4.37
700	34.200	25817	0.690	2.6197	-3.08
800	34.300	29916	0.540	2.6112	-1.60

中退火的薄膜的结晶好.这表明在退火炉中退火较真空中退火更充分,薄膜有序化程度更高,薄膜缺陷去除更充分.

图 4 给出了在真空中不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光谱.观测到的 371nm 紫外发射和 465nm 的蓝光发射峰的位置未变.随着退火温度的提高,UV 发射逐渐增强,到 800℃ 时达到最强.另

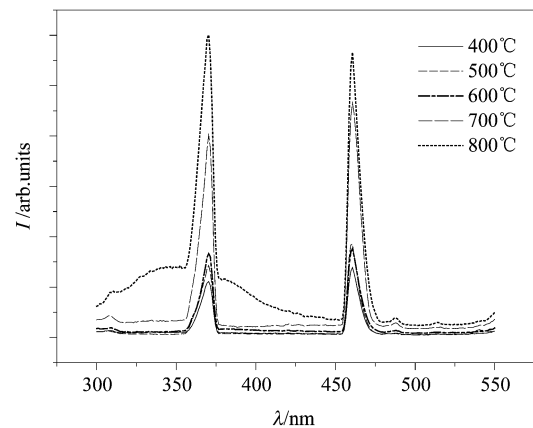


图 4 在真空中、不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光谱
Fig. 4 PL spectra of ZnO thin films annealed at different temperature in vacuum

外,紫外峰随着退火温度的提高未发生明显的移动.表明此时带隙未发生明显的改变.此时应力的改变,晶格热失配的贡献要大于缺陷去除.所观察到的 465nm 也呈现了随温度升高的趋势,这在氮气中退火的 PL 谱中也看到此现象.如前面的分析,此发射最可能发生在从施主能级锌填隙 (Zn_i) 到受主能级锌空位 (V_{zn}) 之间,而在氮气和真空中退火由于缺乏氧的补充,皆有可能提升氧空位和锌空位的浓度,造成 465nm 的跃迁的提升.

2.3 蓝宝石基 ZnO 在氧气中退火

为了研究不同的衬底及不同的退火氛围对发光的影响,选取了生长于蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜在氧气中进行了退火.图 5 给出了退火氛围在氧气中退火的 ZnO 薄膜的 XRD 谱.样品的结构参数在表 3 给出.从 XRD 图和表 3 的 ZnO(002) 峰的参数可以看出,此时峰位移动不明显. ZnO(002) 峰的幅度在 600℃ 最高,半高宽最小,而且从 600℃ 及以上温度退火的 XRD 峰的半高宽不再改变,表明在 600℃ 时结晶较好.表 3 的应力表明,600℃ 及以上温度退火薄膜的应力几乎为零.这说明,退火 ZnO 薄膜与蓝宝石晶格失配较小,较小的退火温度即可获得结晶较好及应力较小的薄膜.一般的,衬底的晶格结构对晶体的结构和外延薄膜的取向生长及应力有重要的影响.衬底和薄膜的晶格结构的不同会导致薄膜的开裂,脱落或起皱.衬底和薄膜的相似的晶格结构有益于获得高质量的薄膜.氧化锌薄膜和硅(111)衬底的晶格失配度是 19%,而与蓝宝石的是 8%.由于晶格失配较小,较易在蓝宝石衬底上获得结晶质量较好的氧化锌薄膜.综合对比上述在 3 种情况下的退火薄膜 XRD 的半高全宽、应力呈现,显然在蓝宝石衬底、氧气中退火薄膜的结构是最好的.

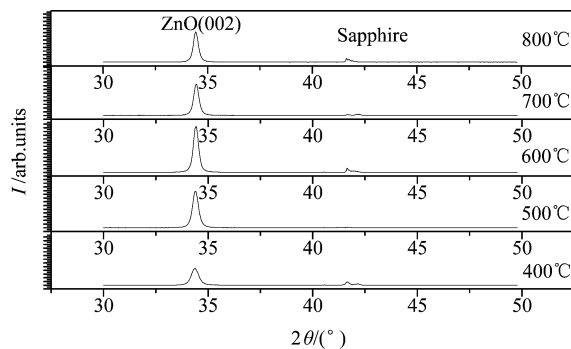


图 5 在不同温度下退火 ZnO 薄膜的 XRD 谱
Fig. 5 XRD spectra of ZnO thin films annealed at different temperature

表 3 在不同的退火温度下退火 ZnO 薄膜的结构参数
Table 3 Structural parameters of ZnO thin films annealed at different temperature

Annealing temperature /°C	2theta/°	Intensity /arb. units	FWHM/°	d/a. u	Stress σ / 10^9Nm^{-2}
400	34.360	8887	0.540	2.6078	-1.01
500	34.400	19279	0.450	2.6049	-0.51
600	34.420	23989	0.420	2.6034	-0.24
700	34.440	16288	0.420	2.6020	0
800	34.440	15603	0.420	2.6020	0

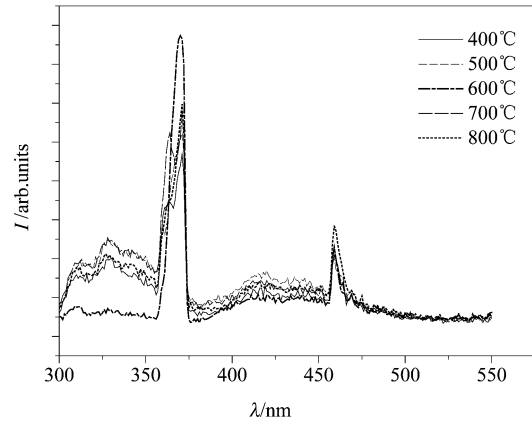


图 6 在氧气中、不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光谱
Fig. 6 PL spectra of ZnO thin films annealed at different temperature in O_2 ambient

图 6 显示了在蓝宝石衬底上、氧气中不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光谱.观测到随着退火温度的提高,位于 371nm 处的紫外发射增强,到 600℃ 时达到最强. UV 发射在退火温度 400 和 500℃ 时发生了明显的红移,在 600 ~ 800℃ 温度时红移不明显.一般来讲, ZnO 的紫外发射可分为两类:(1)电子从导带到价带的辐射跃迁,(2)激子复合引起的发光,包括自由激子复合、束缚激子复合、双激子复合等.本研究中,观察到的 UV 在 371nm 的发射峰是电子从导带到价带的辐射跃迁或自由激子复合产生的;而在退火温度 700℃ 时观察到在 363nm 处的另一 UV 峰.分析认为此峰位于高能级,应为束缚激子或双激子复合引起的^[14].一般来讲,由于激子湮灭现象,这种发射较难观测到.本研究只在 400 和 700℃ 温度时观测到这种发射峰. 300 ~ 350nm 之间的宽峰应该由表面晶粒间的散射引起,具体原因将进一步研究.在 465nm 处观测到可见发射.465nm 的蓝光发射峰的幅度明显比 371nm 的紫外发射低的多,表明此时缺陷较低,薄膜质量较高.在 PLD 方法制备 ZnO 薄膜的过程中,较低的生长压力比较容易形成氧空位,

并且大部分缺陷以氧空位存在. 因此,形成的薄膜容易形成富锌结构. 在真空和 N_2 中退火虽然可改善晶格结构,但却更容易加大氧的丢失形成大的氧缺陷,进一步加大化学配比的偏离. 在氧气中退火,一方面充足的热能较充分的去除薄膜内的点缺陷,另一方面氧的补充显著的降低了氧缺陷,使薄膜的质量明显提高. UV 发射增强,缺陷发射降低.

3 结论

通过在 Si(111) 和蓝宝石衬底上的氧化锌薄膜的退火处理,对退火温度和退火条件对氧化锌薄膜发光的影响进行了系统的研究. 在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 、 N_2 中退火薄膜的研究表明, 600°C 左右是薄膜从张应力到压应力的转换点. 薄膜的 UV 发射增强并产生了红移. 在蓝宝石衬底、氧气中的退火 ZnO 薄膜的研究表明,在氧气中退火薄膜有较小的张应力,能获得更好的结构、较强的发光.

REFERENCES

- [1] STUDENIKIN S A, COCIVERA, KELLNER W, *et al.* Band-edge photoluminescence in polycrystalline ZnO film [J]. *J. Lumin.*, 2000, **91**:223—232.
- [2] SERVICE R F, Will UV Lasers Beat the Blues? [J]. *Science*, 1997, **276**:895—895.
- [3] LIANG W Y, YOFFE A D, Transmission Spectra of ZnO Single Crystals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**:59—62.
- [4] BENTES L, AYOUCI R, SANTOS C, *et al.* ZnO films grown by laser ablation with and without oxygen CVD[J]. *Superlattice. Microst.* 2007, **42**:152—157.
- [5] TRIPATHI S, CHOUDHARY R J, TRIPATHI A, *et al.* Studies of effect of deposition parameters on the ZnO films prepared by PLD[J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2008, **266**: 1533—1536.
- [6] LIU M, WEI X Q, ZHANG Z G, *et al.* Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO film[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**:4321—4326.
- [7] WEI X Q, MAN B Y, Structural and optical properties of ZnO thin films fabricated on sapphir substrate by PLD[J]. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2007, **21**(11):1851—1860.
- [8] ZHANG Z G, ZHOU F, WEI X Q, *et al.* Effects of oxygen pressures on pulsed laser deposition of ZnO films[J]. *Physica E*, 2007, **39**:253-257.
- [9] SUN Xian-Kai, LIN Bi-Xia, ZHU Jun-Jie, *et al.* Studies on the strain and its effect on defects in heteroepitaxial ZnO films prepared by LP-MOCVD method [J]. *Acta Physica Sinica* (孙贤开,林碧霞,朱俊杰等, LP-MOCVD 异质外延 ZnO 薄膜中的应力及对缺陷的影响. *物理学报*), 2005, **54**(6):2899—2903.
- [10] LI Jun-Hong, XU Lian, XIE Shu. Research on the Orientation and Stress of ZnO Films with Different Thickness [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics* (李俊红,徐联,解述. 不同厚度 ZnO 薄膜取向和应力的研究. *压电与声光*), 2009, **31**(2):234—236.
- [11] CHANG Chun-Rong, LI Zi-Quan, XU Yun-Yun, *et al.* Effect of annealing on surface morphology and residual stress of sputtered ZnO thin film[J]. *Journal of Functional Materials and Devices* (常春荣,李子全,徐芸芸,等. 退火对溅射 ZnO 薄膜的形貌和内应力的影响. *功能材料与器件学报*), 2006, **12**(2):96—98.
- [12] LIM W T, LEE C H, Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **353**:12—15.
- [13] KING S L, GARDENIERS J G E, BOYD I W, Pulsed-laser deposited ZnO for device applications[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **96—98**:811—818.
- [14] RASTOGI A C, DESU S B, HATTACHARYA P B, *et al.* Effect of Strain Gradient on Luminescence and Electronic Properties of Pulsed Laser Deposited Zinc Oxide Thin Films [J]. *J. Electronceram.*, 2004, **13**:345—352.
- [15] WANG Q P, ZHANG D H, MA H L, *et al.* Photoluminescence of ZnO films prepared by r. f. sputtering on different substrates[J]. *Appl. Surf. Sci.* 2003, **220**:12—18.
- [16] KANG H S, KANG J S, KIM J W, *et al.* Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films[J]. *J. Appl. Phys.* 2004, **95**:1246—1250.