

退火温度对 ZnO 薄膜结构和发光性能的影响*

温战华 王立 方文卿 蒲勇 罗小平 郑畅达 戴江南 江风益[†]

(南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 采用常压金属有机物化学气相沉积法在(0001) Al₂O₃ 衬底上生长出高质量 ZnO 单晶膜,在空气中进行了 710~860 °C 不同温度的退火处理.用 X 射线双晶衍射、光致发光法研究了退火温度对 ZnO 薄膜的结构、发光性能的影响. ZnO(002) 面 X 射线双晶扫描曲线的半高宽(FWHM) 随退火温度的升高变小,770 °C 后基本保持不变, ZnO(102) 面双晶扫描曲线的 FWHM 一直变小.770 °C 退火后 ZnO 样品 X 射线 θ -2 θ 扫描曲线中出现 ZnO₂(200) 衍射峰.同时,光致发光测试表明,随着退火温度升高,带边发光强度减弱,与深能级有关的绿带发光出现并逐渐增强.通过 ICP 刻蚀,去除退火后样品的表面层, θ -2 θ 扫描曲线中 ZnO₂(200) 衍射峰和 PL 谱中绿带发光均消失,表明 ZnO₂ 相和深能级缺陷在样品表面.

关键词: 金属有机物化学气相沉积; 氧化锌; X 射线双晶衍射; 光致发光谱

PACC: 6855; 7280E; 7865K

中图分类号: TN304. 2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)03-0498-04

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种六方结构直接宽禁带 - 族半导体材料,晶格常数 $a = 0.325\text{nm}$, $c = 0.521\text{nm}$,室温下禁带宽度约为 3.37eV ^[1]. ZnO 作为一种新型功能材料,具有多种优异的光学、电学、机械性能.由于 ZnO 具有 60meV 激子束缚能以及很强的紫外受激辐射,在短波长发光器件方面如 LEDs, LDs 具有很大的发展潜力^[2],成为继 GaN 后在宽禁带半导体领域又一研究热点.

目前,关于 ZnO 发光光谱和结构特性以及退火对它们的影响报道较多^[3~7],但仍有许多重要问题尚不明确.例如 ZnO 的发光光谱一般包含近紫外峰、绿光峰两个峰,近紫外峰来源一般认为是由自由激子跃迁所致;而绿光的来源仍没有形成统一观点,文献中归结为与 V_{O} , V_{Zn} , O_{Zn} , V_{O} 等有关的深能级发射^[8~10].另外,退火过程中,薄膜的结构和表面变化也不明了.在已报道的研究中,ZnO 的制备多采用激光脉冲法(PLD)、溅射法、分子束外延法

(MBE)、低压金属有机物化学气相沉积法(LP-MOCVD)等^[5,11~13].本文采用常压金属有机物化学气相沉积法(AP-MOCVD)外延生长 ZnO 单晶膜,并研究了在空气中不同温度退火对 ZnO 单晶膜的结构与发光性能的影响.

2 实验

实验采用自行研制的常压 MOCVD 系统,(0001) Al₂O₃ 为衬底,二乙基锌(Zn(C₂H₅)₂) 作 Zn 源,H₂O 作氧(O)源,N₂ 为载气外延生长 ZnO 单晶膜.生长前先通 H₂ 对石墨、衬底进行高温灼烧,然后采用二步外延生长法,在衬底上先长一层 ZnO 低温缓冲层,后在 600 °C 下外延 ZnO 薄膜^[14].将 ZnO 薄膜依次于 710,740,770,800,830 和 860 °C 在空气中退火 10min.最后对 860 °C 退火样品表面进行电感耦合等离子体(ICP)刻蚀.刻蚀工艺为:ICP 功率 500W,样品台射频功率 50W,三氯化硼(BCl₃) 20sccm,氩气(Ar) 3sccm,刻蚀时间 20min.用英国 BEDE 公司 QC200 XRD 仪测量双晶衍射,用 He-

* 国家高技术研究发展计划资助项目(批准号:2003AA302160)

温战华 男,1978 年出生,硕士,从事化合物半导体 ZnO 薄膜的研究.

[†] 本文通讯作者,Email:Jiangfy@vip.163.com

2004-03-04 收到,2004-05-21 定稿

Cd 激光的 325nm 线测 PL 谱,研究退火温度对样品晶体结构、发光性能的影响.

3 结果与讨论

退火前后的样品 X 光 θ - 2θ 双晶衍射曲线如图 1 所示,图中纵轴为对数坐标, a, b, c 分别为未退火、860 $^{\circ}\text{C}$ 退火、860 $^{\circ}\text{C}$ 退火后再刻蚀 20min 时样品的衍射曲线. 未退火样品 X 光 θ - 2θ 扫描曲线中除 ZnO (002) 面和 Al_2O_3 (006) 面衍射峰外并没有出现其他衍射峰. 这表明在 Al_2O_3 上外延生长出具有 c 轴取向的 ZnO 单晶膜. 710 和 740 $^{\circ}\text{C}$ 下退火的样品 X 射线 θ - 2θ 扫描曲线与未退火样品扫描曲线一样只存在 ZnO (002) 面和 Al_2O_3 (006) 面两个衍射峰(图中未画出). 但 770, 800, 830 和 860 $^{\circ}\text{C}$ 退火, 样品的 X 射线 θ - 2θ 扫描曲线除了 ZnO (002) 和 Al_2O_3 (006) 衍射峰外还出现了 ZnO_2 (200) 面衍射峰(图中仅绘出 860 $^{\circ}\text{C}$ 退火结果), 该峰的强度比 ZnO (002) 峰强度小三个数量级(退火温度升高, 峰强基本不变), 如图 1 (b) 所示. 图 1 (c) 是对 860 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品进行电感耦合等离子体刻蚀 20min 后的 θ - 2θ 扫描曲线, 图中 ZnO_2 (200) 面衍射峰的消失说明立方相 ZnO_2 只存在薄膜表面层. Fu 等人^[15] 曾报道过 650 $^{\circ}\text{C}$ 下 Si(111) 面上生长 ZnO 薄膜时出现 ZnO_2 . 但 Al_2O_3 衬底上生长的 ZnO 薄膜高温退火后出现 ZnO_2 现象还未见报道. 我们分析认为, 由于退火在空气中高温下进行, ZnO 薄膜表面 Zn 原子不断蒸发^[16], 同时表面不断吸附空气中的氧原子, 以至于表面 Zn/O 比不断变化, 并且这个过程随温度升高而加剧, 在 770 $^{\circ}\text{C}$ 以上导致了新相 ZnO_2 生成.

对退火前后的样品进行 X 射线双晶 (002) 面和 (102) 面的 ω 扫描(摇摆曲线), 其半高宽 (FWHM) 与退火温度的关系曲线如图 2 所示. 随着退火温度的升高样品 (002) 面的 FWHM 减小, 770 $^{\circ}\text{C}$ 后 FWHM 基本保持不变. (102) 面 FWHM 随退火温度的升高持续减小. Heying 等人^[17] 曾报道过 ω 扫描半高宽的影响因素, 认为 (002) 面 FWHM 主要受螺位错的影响. 而非对称 (102) 面 FWHM 受位错及应力综合性因素影响. 据此, 我们认为, 在 770 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 随着退火温度升高, 螺位错和刃位错均减少, 晶粒融合长大(晶粒平均直径约 $1\mu\text{m}$), 晶体质量提高, 因而 (002) 面和 (102) 面 FWHM 都减小, 770 $^{\circ}\text{C}$ 退火时螺位错降到最低. 此后, 升高退火温度, (002)

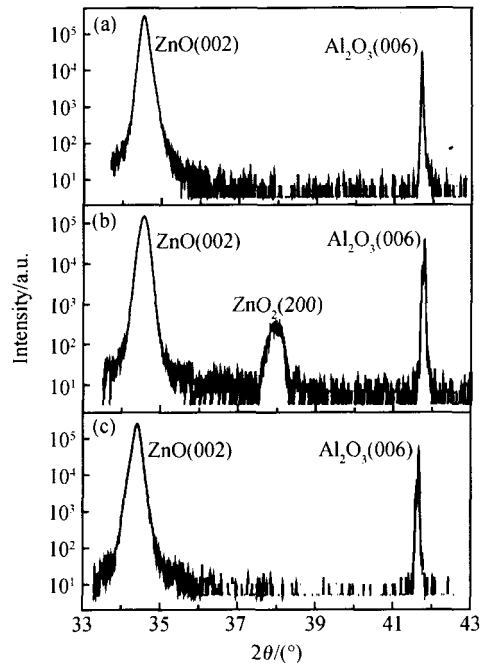


图 1 常压 MOCVD 生长的 ZnO 薄膜的 X 射线 θ - 2θ 扫描谱 (a) 未退火; (b) 860 $^{\circ}\text{C}$ 退火; (c) 860 $^{\circ}\text{C}$ 退火 + 刻蚀 20min
Fig. 1 X-ray θ - 2θ scan curve for ZnO films grown by AP-MOCVD (a) As-grown; (b) Annealed at 860 $^{\circ}\text{C}$; (c) Annealed at 860 $^{\circ}\text{C}$ and etched for 20min

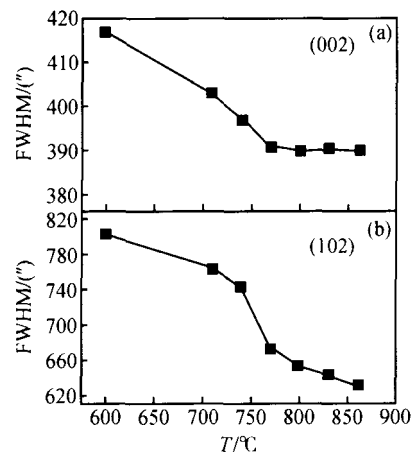


图 2 常压 MOCVD 生长的 ZnO 单晶膜 XRD 双晶 ω 扫描曲线的 FWHM 与退火温度的变化曲线 (a) ZnO(002) 面 ω 扫描 FWHM 变化曲线; (b) ZnO(102) 面 ω 扫描 FWHM 变化曲线
Fig. 2 Dependence of XRD ω -rocking curve FWHM on annealing temperature for ZnO grown by AP-MOCVD (a) ZnO(002); (b) ZnO(102)

面 FWHM 基本保持不变. 而非对称 (102) 面 FWHM 一直减小. 这一 ω 扫描结果也表明, 化学计量比的变化和 ZnO_2 的形成只是在外表面很薄的一

层,否则将导致扫描曲线的展宽.

图 3 是不同退火温度下 ZnO 样品的光致发光光谱.随着退火温度的升高,ZnO 近紫外发光减弱,与深能级有关的绿带发光增强.大多数研究认为近紫外峰来源于自由激子跃迁.对绿峰来源则有不同的观点,主要集中在氧空位(V_o)、锌空位(V_{Zn})和氧反位(O_{Zn})等.从我们的退火实验现象来看,绿峰并不是主要由氧空位造成.ZnO 外延生长过程容易产

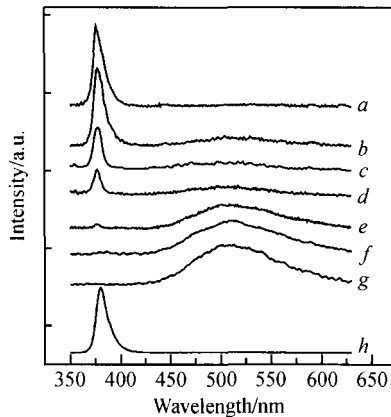


图 3 常压 MOCVD 生长的 ZnO 单晶膜在不同退火条件下的 PL 谱 a:未退火;b:710 退火;c:740 退火;d:770 退火;e:800 退火;f:830 退火;g:860 退火;h:860 退火+刻蚀 20min

Fig.3 PL spectra for single crystal ZnO films grown by AP-MOCVD a:As-grown;b:Annealed at 710 ;c: Annealed at 740 ;d:Annealed at 770 ;e:Annealed at 800 ;f:Annealed at 830 ;g:Annealed at 860 ;h: Annealed at 860 and etched for 20min

生 V_o ,但 600 条件下生长 ZnO 未退火发光光谱中没有观察到明显绿峰,而近紫外峰很强.随着退火温度的升高近紫外峰减弱,绿峰变强.由于 PL 反映的是样品表面 $1\mu\text{m}$ 以内的信息,同时 DXRD 的扫描结果也表明,薄膜体内晶体质量随退火温度升高不断变好.因此可以推断,绿峰的出现是因为样品的表面出现了大量的深能级缺陷.由于退火是在空气中进行的,表面最可能出现 Zn 的挥发和 O 的吸附过程,前面 X 射线衍射结果中 ZnO_2 相的出现也可以证明这一点.那么产生的深层能级缺陷就可能有: V_{Zn} , O_i 和 O_{Zn} 等,根据文献[9]给出的这三种缺陷的能级位置, O_i (2.28eV) 和 O_{Zn} (2.38eV) 能量与 PL 谱中绿光峰吻合,而 V_{Zn} (3.06eV) 偏差很远.同时 PL 谱中绿峰有不对称展宽现象,这种现象可能是单一深能级缺陷与存在应力的作用,也可能是材料中存在两种或以上深能级缺陷造成.从上述的分析来

看,这里的绿峰展宽可能是 O_i 和 O_{Zn} 共同作用的结果.样品经过 ICP 刻蚀后的发光光谱(如图 3 中 h 所示)只存在很强的近紫外峰,而绿峰消失,也说明 O_i 和 O_{Zn} 缺陷只存在于表面薄层内.

4 结论

在常压 MOCVD 系统中制备出高质量的 ZnO 单晶膜.通过在空气中不同退火温度处理后样品的 X 射线双晶衍射研究,发现随着退火温度升高,薄膜结晶性能变好,但高于 770 时样品表面出现立方相 ZnO_2 .样品的 PL 谱测试表明随退火温度的升高,样品表面形成深能级缺陷,导致了绿光峰的出现并不断增强,对样品进行 ICP 刻蚀,证实了深能级缺陷以及 ZnO_2 相存在于表面薄层.

参考文献

- [1] Klingshim C. The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation. *Phys Status Solidi B*,1975,71(2):547
- [2] Tang Z K,Wong G K L,Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films. *Appl Phys Lett*,1998,72(25):3270
- [3] Ye Zhizhen,Chen Hanhong,Liu Rong,et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*,2001,22(8):1015(in Chinese) [叶志镇,陈汉鸿,刘榕,等.直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. *半导体学报*,2001,22(8):1015]
- [4] Tomlins G W,Routborti J L,Mason T O,et al. Zinc self-diffusion,electrical properties,and defect structure of undoped,single crystal zinc oxide. *J Appl Phys*,2000,87(1):117
- [5] Ogata K,Sakurai K,Fujita S,et al. Effects of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE. *J Cryst Growth*,2000,214/254:312
- [6] Du Guotong,Wang Jinzhong,Wang Xinqiang,et al. Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD. *Vacuum*,2003,69:473
- [7] Shi W S,Agyeman O,Xu C N. Enhancement of the light emissions from zinc oxide films by controlling the post-treatment ambient. *J Appl Phys*,1996,91(9):5640
- [8] Bylander E G. Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide. *J Appl Phys*,1978,49:1188
- [9] Lin Bixia, Fu Zhuxi, Jia Yunbo, et al. The ultraviolet and green luminescence centers in undoped zinc oxide films. *Acta Physica Sinica*,2001,50(11):2208(in Chinese) [林碧霞,傅竹西,贾云波,等.非掺杂 ZnO 薄膜中紫外与绿色发光中心.物

- 理学报,2001,50(11):2208]
- [10] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Appl Phys Lett*, 1996, 68:403
- [11] Choopun S, Vispute R D, Noch W, et al. Oxygen-pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(25):3947
- [12] Shi W S, Agyeman O, Xu C N. Enhancement of the light emissions from zinc oxide films by controlling the post-treatment ambient. *J Appl Phys*, 2002, 91(9):5640
- [13] Bang K H, Hwanga D K, Jeonga M C, et al. Comparative studies on structural and optical properties of ZnO films grown on *c*-plane sapphire and GaAs(001) by MOCVD. *J Cryst Growth*, 2002, 243:151
- [14] Xiong Chuanbing, Fang Wenqing, Pu Yong, et al. Effect of growth temperature on properties of single crystalline ZnO films prepared by atmospheric MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(12):1628 (in Chinese) [熊传兵, 方文卿, 蒲勇, 等. 衬底温度对常压 MOCVD 生长的 ZnO 单晶膜的性能影响研究. *半导体学报*, 2004, 25(12):1628]
- [15] Fu Zhuxi, Lin Bixia, Zu Jie. Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2002, 402:302
- [16] Kobayashi A, Fujioka H, Ohta J, et al. Room temperature layer by layer growth of GaN on atomically flat ZnO. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43:L53
- [17] Heying B, Wu X H, Keller S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(5):643

Influence of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films *

Wen Zhanhua, Wang Li, Fang Wenqing, Pu Yong, Luo Xiaoping, Zheng Changda,
Dai Jiangnan, and Jiang Fengyi

*(Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices,
Nanchang University, Nanchang 330047, China)*

Abstract: Undoped ZnO single crystal films are deposited on *c*-plane sapphire substrates by atmosphere metal-organic chemical vapor deposition. Thermal annealing of ZnO thin films is carried out in air from 710 to 860 °C, and the effect of annealing on the structural and optical properties of ZnO films is characterized by DCXRD and PL spectra. The results show the full width at half maximum (FWHM) of ZnO(002) ω -rocking curve first decreases with annealing temperature up to 770 °C and then keep unchanged as annealing temperature further increasing. While the FWHM of (102) ω -rocking curve decreases with annealing temperature up to 860 °C. It is found by the X-ray θ -2 θ scan that the new phase ZnO₂ occurs at annealing temperature of 770 °C. Room-temperature photoluminescence spectra reveal that the band-edge emission becomes weaker and disappears at 860 °C; Meanwhile, the deep-level emission gets stronger with the annealing temperature increasing. The ZnO₂ phase and green band vanish in the θ -2 θ curve and the PL spectra respectively, as the surface layer of annealed ZnO is etched by ICP, which indicates ZnO₂ phase and the defects related to the green band emission only exist in the surface layer of ZnO films.

Key words: MOCVD; ZnO; XRD; PL

PACC: 6855; 7280E; 7865K

Article ID: 0253-4177(2005)03-0498-04

* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302160)

Wen Zhanhua male, was born in 1978, master candidate. He is engaged in research on semiconductor ZnO films.

Received 4 March 2004, revised manuscript received 21 May 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics