

900°C 空气退火对 L-MBE 生长的 ZnO 薄膜 发光特性的影响*

王 东^{1,†} 张景文¹ 韩 峰¹ 张新安^{1,2} 毕 臻¹ 边旭明¹ 侯 洵¹

(1 西安交通大学陕西省信息光子技术重点实验室, 西安 710049)

(2 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

摘要: 采用激光分子束外延法在蓝宝石衬底(0001)上生长了高度 *c* 轴择优取向的高质量 ZnO 薄膜, 在空气中对生长的薄膜进行 900°C 退火处理, 并对退火前后样品的结晶质量、发光特性采用 X 射线衍射(XRD)、变温光致发光(PL)研究. 退火处理后的 ZnO 薄膜(0002)面 XRD θ -2 θ 扫描曲线强度明显增强. 在光致发光实验中, 观测到薄膜分别在 3.352, 3.309 和 3.237eV 附近有 3 个明显的近紫外发光峰, 分别对应自由激子发射、中性施主或受主束缚激子 I_0 及其声子伴线 1LO. 随着温度升高, 峰位逐渐向长波方向移动(即所谓“红移”), 半高宽(FWHM)逐渐展宽; 在发光谱中, 来自于晶体缺陷的深能级(DL)区发光强度极小.

关键词: 激光分子束外延; ZnO; 退火; 光致发光; 激子

PACC: 7855D; 7865J; 8140E

中图分类号: O472+.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0293-03

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种六方纤锌矿结构直接带隙的 II-VI 族化合物半导体材料, 室温下禁带宽度约为 3.37eV^[1]. ZnO 由于其优良的光学、电学和机械性能, 近年来成为继 GaN 等 III-V 族化合物材料后, 国内外研究的热点. ZnO 体材料具有 60meV 的激子束缚能, 其自由激子可以在室温(26meV)下存活, 因此能实现高温激子发射^[2]. ZnO 薄膜的光致发光谱主要有两个发光峰, 即近带边(NBE)的紫外发光峰和位于可见光区的深能级(DL)发光峰. 前者被认为主要来自于激子跃迁, 后者一般被认为是来源于薄膜材料本征点缺陷^[3~5], 如锌间隙、氧间隙、氧空位和锌空位等.

退火工艺是半导体材料改性的一种常见方法. 目前对于 ZnO 薄膜材料的退火研究有很多报道, 可以看出退火对于薄膜的结晶性能、电学性能和发光性能都有显著的影响. 不同的退火条件, 使半导体内的晶格原子重新进行排布, 消除薄膜内的应力和缺陷, 提高薄膜的纯度^[6]. ZnO 薄膜的退火气氛常有: 真空、空气、氧气、氮气及混合气氛等, 其对于 ZnO 薄膜发光性能的作用有相当大的差异性.

本文主要针对激光分子束外延法在高真空下

(10^{-3} Pa)生长 ZnO 薄膜 Zn 和 O 比例失衡(主要是缺 O)的特点, 采用空气气氛在较高温度下对生长的 ZnO 薄膜进行退火处理, 并对退火前后薄膜的结晶性能和发光性能进行了较为系统的研究.

2 实验

采用自行研发的国产激光分子束外延系统(L-MBE), 本底真空为 10^{-6} Pa; 衬底为进口 *c* 面蓝宝石 Al_2O_3 , 生长前经过酸腐蚀, 超声清洗, 再用高纯氮气吹干; 靶材为进口高纯 ZnO 靶, 纯度为 99.995%; 生长时衬底温度为 750°C, 生长气氛为高纯氧气, 纯度 99.995%, 氧气流量 20sccm, 通入氧气后真空度为 10^{-3} Pa. 外延生长高度 *c* 轴择优取向的 ZnO 薄膜 300nm.

薄膜结晶性能表征是用 Philips 公司 PW3040 型高分辨 X 射线衍射仪. 发光性能表征采用 Lambda Physik 公司 COMPEX-102 型准分子激光器(KrF)为激发光源, 激发波长 248nm, 激发功率密度为 200kW/cm²; 变温设备采用 Janis 公司 CCS-300R 型低温保持器; 光谱探测采用 Ocean Optics 公司的 HR-2000 型光纤光谱仪, 波长响应范围为 200~650nm.

退火处理是在青岛海迪威克公司的 HDC-

* 高等学校博士点基金(批准号:20030698008)和河南省杰出人才创新基金(批准号:0421001500)资助项目

† 通信作者. Email: chankwang@mail.xjtu.edu.cn

2006-11-26 收到, 2006-12-11 定稿

8000A 型程控扩散炉中进行的. 退火温度为 900℃, 退火气氛为空气, 退火时间 1h. 退火后的薄膜采用日本理学电机公司 RIGAKU D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪测试结晶性能, 发光性能表征手段与退火前相同.

3 结果与讨论

3.1 退火对薄膜结晶性能的影响

图 1 为 900℃ 空气退火前后的 XRD $2\theta-\omega$ 扫描结果. 从图中可以看出, 退火前后样品均具有良好的 c 轴择优取向. 经过空气退火后, ZnO(0002) 面的衍射峰强度明显增加, 同时 FWHM 变窄. 利用谢乐公式可求得样品退火前后的最大晶粒尺寸分别为 34 和 51nm, 说明空气退火促进了晶粒尺寸的增加.

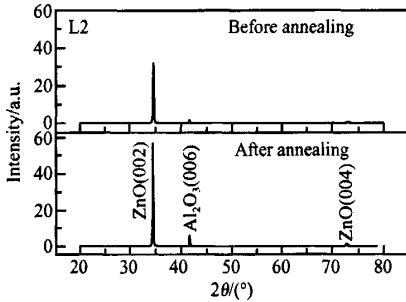


图 1 空气退火前后样品的 XRD $\omega-2\theta$ 扫描曲线

Fig. 1 $\omega-2\theta$ scan curves of the sample before and after air-annealing

图 2 为样品在 900℃ 退火前后的 ZnO(0002) ω 摇摆曲线结果. 从图中可以看出, 900℃ 空气退火后的样品的 (0002) 衍射峰 FWHM 与退火前相比均有大幅的下降, 表明薄膜中的螺位错密度经退火处理后明显减少.

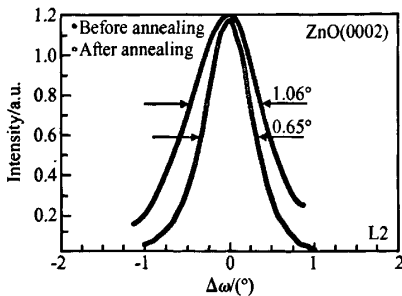


图 2 空气退火前后样品的 ZnO(0002) 面的 XRD ω 摇摆曲线
Fig. 2 ω rocking curves of the ZnO(0002) sample before and after air-annealing

3.2 退火对薄膜发光性能的影响

图 3 所示为该样品 10K 低温下 900℃ 空气中退火 1h 前后的光致发光谱 (PL). 可以看出, 在退火处理前, 样品发光强度很低, 大约只有 25(a. u.) 左右, 而且发光峰只有 3.237eV 处的近带边 (NBE) 发射, 其近带边发射与深能级发射 (DLE) 强度比值约为 4 : 1; 当样品 900℃ 空气中退火 1h 后, 发光谱中主峰 (3.309eV 处) 发光强度增加约为 600(a. u.), 而其主发射峰与深能级发射峰强度比值约为 100 : 1, 可见退火后 ZnO 薄膜样品的本征缺陷得到很大程度的修复. 因非平衡生长所带来的热失配和晶格失配引起的各种应力也得到相应释放, 其材料的纯度也大大改善, 因此发光性能得到显著提高.

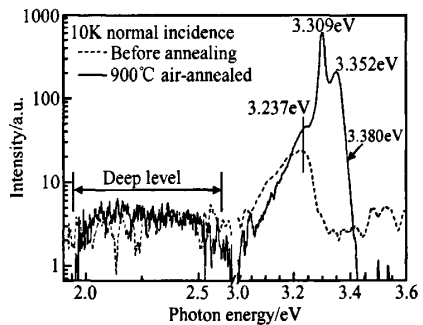


图 3 退火前后 ZnO 薄膜在 10K 低温时的光致发光谱
Fig. 3 Photoluminescence spectra of the ZnO thin film before and after air-annealing at 10K

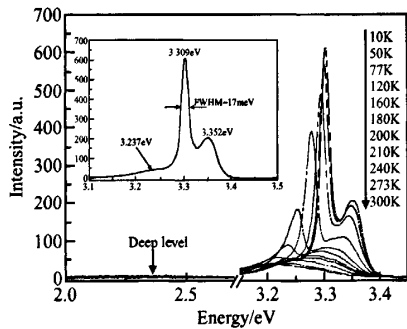


图 4 900℃ 空气退火 1h 后 ZnO 薄膜的变温光致发光谱 插图为 10K 低温下光致发光谱.

Fig. 4 Temperature-dependent photoluminescence spectra of the ZnO thin film after air-annealing at 900℃ for 1h The inset is the photoluminescence spectrum at 10K.

从图 4 中可以看出, 该样品在 900℃ 空气退火 1h 后, 光致发光谱发光强度明显增强. 并且随着温度从 10K 升高到 300K (RT), 两个主发光峰的强度

逐渐减小,而位置则向长波方向移动(即“红移”现象).插图是该样品在 10K 低温时的光谱,图中近紫外区的光致发光峰有 3 个,分别位于 3.352,3.309 和 3.237eV 处,我们分析 3.352eV 处的发光峰应该来自于自由激子 $FX_B^{n=1}$;而其余两个发光峰 3.309 和 3.237eV 之间能量相差约 72meV,可能来自中性施主或受主束缚激子 I_0 及其 LO 声子伴线 $1LO^{[2]}$. 主发光峰的 FWHM 仅为 17meV,说明高温空气退火降低了空位氧的缺陷浓度,使得残余应力大大减小,从而改善了样品的发光性能.

4 结论

采用激光分子束外延法在蓝宝石衬底上外延生长了高质量的高度 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜,然后在 900°C 对样品进行空气退火处理.在比较退火前后样品 XRD 图样中衍射强度和衍射峰半高宽后,我们发现退火后样品晶粒尺寸增大,应力得到较好的释放,结晶质量大大提高.在样品退火后变温光致发光谱中,我们观测到很强的来自于束缚激子的近紫外发射峰(3.309eV),其半高宽仅有 17meV,和极弱的深能级发射峰.表明 900°C 空气退火对于 ZnO 薄膜发光性能具有极为显著的改善.

参考文献

- [1] Klingshim C. The luminescence of ZnO under high one- and two- quantum excitation. *Phys Status Solid B*, 1975, 71 (2): 547
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3270
- [3] 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]
- [4] Chen Y, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization. *J Appl Phys*, 1998, 84: 3912
- [5] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. *J Cryst Growth*, 1998, 184/185: 605
- [6] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Optical properties of ZnO crystals containing internal strains. *Journal of Luminescence* 1999, 82: 173
- [7] Jung Y S, Choi W K, Kononenko O V, et al. Luminescence of bound excitons in epitaxial ZnO thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*, 2006, 99: 013502

Effect of 900°C Air Annealing on Luminescence Properties of ZnO Thin Film by L-MBE*

Wang Dong^{1,*}, Zhang Jingwen¹, Han Feng¹, Zhang Xin'an^{1,2}, Bi Zhen¹,
Bian Xuming¹, and Hou Xun^{1,2}

(1 Key Laboratory of Photonics Technology for Information, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 School of Physics and Photoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: High quality preferred (0002) orientation ZnO thin films are grown on c-plane Al_2O_3 substrates by L-MBE. The samples are annealed in the air at 900°C. By comparing X-ray diffraction and photoluminescence spectra of the annealed with unannealed sample, we find that the crystalline quality and luminescence performance of the annealed samples are improved greatly. The thermal photoluminescence spectra indicates that there are three near band emitting (NBE) ultraviolet emitting peaks at 3.352, 3.309 and 3.237eV, which are respectively due to free excitonics emitting, a exciton bounded to a neural impurity of I_0 and it's first LO phonon replica. With rising temperature, the location of the luminescence peak shifts to the long-wave ('red shift'), the full wave at half maximum (FWHM) increases; the luminescence intensity of deep level emitting (DLE) is very weak.

Key words: L-MEB; ZnO; annealing; photoluminescence; excitonic

PACC: 7855D; 7865J; 8140E

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0293-03

* Project supported by the Doctoral Fund of Ministry of Education of China (No. 20030698008) and the Outstanding Figure Innovation Fund of Henan Province (No. 0421001500)

† Corresponding author. Email: chankwang@mail.xjtu.edu.cn

Received 26 November 2006, revised manuscript received 11 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics