

# In 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光学特性的影响<sup>\*</sup>

朋兴平 王印月 方泽波 杨映虎

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

**摘要:** 通过射频反应溅射法在硅衬底上制备了具有 *c* 轴择优取向和小晶格失配的 In 掺杂 ZnO 薄膜. 在室温下测量样品的光致发光 (PL) 光谱, 观察到波长位于 415nm (3.02eV) 和 430nm (2.88eV) 附近的蓝紫发光双峰. 研究了不同 In 掺杂量对 ZnO 薄膜的结构和发光特性的影响. 当 In 片面积为靶总面积的 3% 时, 样品具有高度的 *c* 轴择优取向和较小的晶格失配 (0.16%); 同时在 PL 谱中观察到波长位于 415nm (3.02eV) 和 433nm (2.86eV) 处的强蓝紫光双峰.

**关键词:** ZnO 薄膜; In 掺杂; 光致发光谱; 射频反应溅射

**PACC:** 6855; 6160; 7855E

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)04-0711-05

## 1 引言

随着信息领域科学技术的飞速发展, 对蓝光和紫外光波段器件及其技术和材料的要求越来越迫切. 人们不断寻找适合于短波光电子器件制作的宽禁带半导体材料, ZnSe<sup>[1]</sup> 和 GaN<sup>[2]</sup> 蓝光材料的出现引起了大家的广泛重视. 1997 年 Tang<sup>[3]</sup> 等人发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的性质, 使得 ZnO 薄膜很快成为继 ZnSe 和 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点.

ZnO 是一种自激活半导体材料, 在室温下其直接带隙宽度为 3.37eV. 激子束缚能为 60meV, 这比同是宽禁带材料的 ZnSe (20meV) 和 GaN (21meV) 都高出许多<sup>[4]</sup>. ZnO 薄膜的熔点为 1975℃, 具有很高的热稳定性和化学稳定性. ZnO 薄膜可以在低于 500℃ 的温度下获得, 较 GaN, SiC 和其它 III-V 族半导体宽禁带材料制备温度低很多. 这些特点使 ZnO 具备了作为室温短波长光电子材料的必备特征, 因此研究 ZnO 薄膜的发光特性具有十分重要的意义. 文献中所报道 ZnO 薄膜的发光主要是由带间跃迁和激子复合引起的紫外辐射, 而掺 In ZnO 薄膜能产

生蓝紫光辐射的报道很少. 我们采用射频磁控溅射法在硅衬底上成功制备出了 *c* 轴择优取向的 In 掺杂 ZnO 薄膜, 并研究了 In 掺杂量对薄膜的结构和发光特性的影响.

## 2 实验

本文采用射频反应溅射方法制备了不同 In 掺杂量的 ZnO 多晶薄膜, 实验条件如下: 溅射前预真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 衬底为硅单晶 (100); 以直径为 100mm 纯度为 99.99% 的锌靶为靶材, 将若干纯度优于 99% 的 In 片 (面积为 2mm × 2mm) 均匀地放置在锌靶上. 溅射反应气体是体积比为 3:2 的氩气 (99.97%) 和氧气 (99.95%) 的混合气, 溅射功率 100W; 衬底与靶间距为 50mm, 衬底温度为 400℃; 溅射气压 1~3Pa, 溅射 1h. 在 In 片所占靶总面积分别为 2%, 2.5%, 3% 和 3.5% 时制备了 In 掺杂 ZnO 薄膜, 并将四个样品分别标记为 A 样品、B 样品、C 样品和 D 样品.

用掠角 X 射线衍射仪 (Philips X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,  $\lambda = 0.1542\text{nm}$ ,  $\theta = 1^\circ$ , Cu K $\alpha$ ) 来分析薄膜的晶相; 用  $\omega$ -2 $\theta$  X 射线衍射谱

<sup>\*</sup> 甘肃省自然科学基金资助项目 (批准号: ZS011-A25-050-C)

朋兴平 男, 1970 年出生, 博士研究生, 从事 ZnO 薄膜的制备及特性研究.

王印月 女, 1939 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体薄膜材料的研究.

2004-09-09 收到, 2004-11-10 定稿

(Rigaku Dmax-2400 型 X 射线衍射仪, Cu K $\alpha$ ) 来表征薄膜的择优取向; 在 RF-5301 型荧光分光光度计上测量了薄膜的光致发光谱, 激发光波长为 340nm 光谱的波长范围为 350~800nm, 所有测试都在室温下进行。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构分析

图 1 为掠角方式测得的不同 In 掺杂浓度 ZnO 薄膜的 XRD 图。在  $2\theta$  为 34.42°, 47.54° 和 62.87° 附近均出现了衍射峰, 它们分别对应 ZnO 薄膜的 (002), (102) 和 (103) 衍射峰; 另外, 图中还出现了弱的 ZnO 薄膜的 (100), (101), (110) 和 (112) 衍射峰, 其中 (002) 和 (103) 衍射峰较强。在图中没有观察到和 In 相关的  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$  衍射峰<sup>[5,6]</sup>, 以及硅衬底的衍射峰。因此我们认为实验中所制备的样品为 ZnO 多晶薄膜, In 可能以杂质的形式存在于 ZnO 薄膜中。

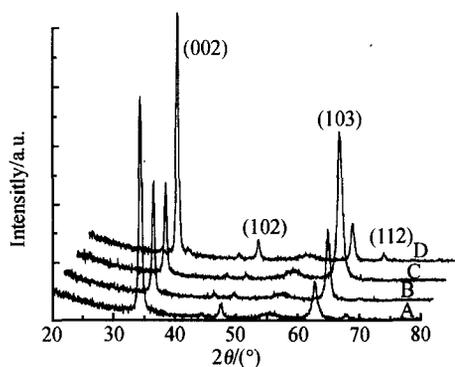


图 1 In 掺杂 ZnO 薄膜的掠角 X 射线衍射图

Fig. 1 Glancing angle X-ray diffraction patterns of In-doped ZnO films

图 2 为用  $\omega$ -2 $\theta$  方式测得的样品的 X 射线衍射图。所有样品在  $2\theta$  为 34.43° 附近出现了 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰, 这表明实验中制备的掺 In 样品均具有  $c$  轴择优取向。

A, B, C 和 D 四样品的 (002) 衍射峰  $2\theta$  和全峰半宽分别为: 33.90°, 34.48°, 34.48° 和 34.38°; 0.447°, 0.282°, 0.376° 和 0.306°。由 Scherrer 公式  $L = \frac{0.94}{\cos \theta}$  ( $\theta = 0.1542\text{nm}$ , 为衍射峰的全峰半宽, 为衍射角) 可计算上述样品的晶粒尺寸, 它们的晶粒

尺寸分别为 19, 31, 23 和 28nm; 由 Bragg 公式可算出四个样品的晶格常数分别为 0.5298, 0.5198, 0.5198 和 0.5213nm。其中 B, C 和 D 三样品的晶格常数与 ZnO 的晶格常数  $a_0$  (0.5207nm) 很接近, 而 A 样品的晶格常数与 ZnO 的晶格常数相差较大。四样品的晶格失配分别为 1.75%, 0.16%, 0.16% 和 0.4%。B 和 C 样品的晶格常数比标准 ZnO 的晶格常数小; A 和 D 的晶格常数比标准 ZnO 的晶格常数大。实验表明适量的 In 掺杂可以获得晶格失配小的 ZnO 薄膜。

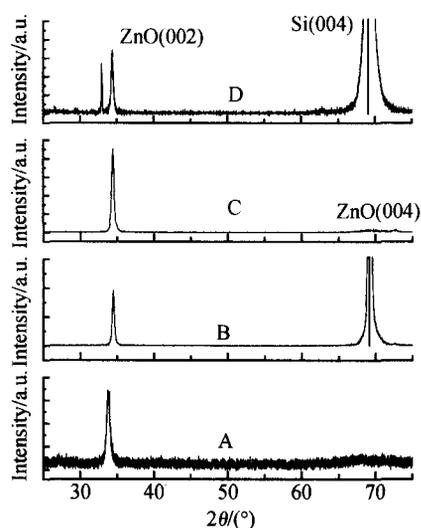


图 2  $\omega$ -2 $\theta$  方式测得的 In 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2  $\omega$ -2 $\theta$  XRD patterns for indium-doped ZnO thin films

由于硅衬底和 ZnO 薄膜的晶格常数及热膨胀系数不同<sup>[7]</sup>, 因此不易在硅衬底上生长出高质量的 ZnO 薄膜。为了得到高质量的 ZnO 薄膜样品, 有的研究者在硅衬底上生长缓冲层<sup>[8]</sup>来减小硅和 ZnO 薄膜之间的晶格失配; 或者对薄膜进行后退火处理来减少 ZnO 薄膜晶体内的缺陷<sup>[9]</sup>, 从而获得结晶质量好的 ZnO 薄膜。Yoshida 等人<sup>[6]</sup>在 In 掺杂量小于 3% 时在玻璃衬底上制备出了晶格常数小、 $c$  轴择优取向的 ZnO 薄膜, 而我们通过掺 In 就可以在硅衬底上获得结晶质量好的 ZnO 薄膜。这是因为 In 离子半径 (0.081nm) 比 Zn 离子半径 (0.074nm) 大, 在薄膜生长过程中, In 容易置换 ZnO 晶格中 Zn 的位置而成为替位杂质; 同时, In 离子为 +3 价, Zn 离子为 +2 价, In 替位使得 ZnO 晶体内晶格之间的库仑力增强, 在一定程度上减小了薄膜与衬底之间的晶

格失配;同时由于 ZnO (002) 晶面的表面能密度最低<sup>[10]</sup>,在生长过程中(002)晶面不断长大,而其他晶面的长大却受到抑制,薄膜呈择优取向,因此制备出了高质量的 ZnO 薄膜。

从图 2 中可以看出,当 In 面积为靶总面积的 2.5% 和 3% 时,(002) 峰强度较强,样品的取向性好;而当 In 面积为 2% 和 3.5% 时,(002) 峰强度变弱,且 In 面积为 3.5% 时的 XRD 谱中还出现了 (103) 峰,两样品的取向性变差,表明适量的 In 掺杂可以增强 ZnO 薄膜的择优取向,从而提高薄膜的结晶质量。图 4 给出了 (002) 峰强度随 In 面积变化的关系图。In 面积为 3% 时,虽然全峰半宽(0.376°)较大,晶粒尺寸较小,但是 ZnO (002) 衍射峰最强,还出现了 ZnO (004) 峰,(002) 和 (004) 峰均为 ZnO 薄膜 c 轴取向晶面的衍射峰,且 (004) 峰为 (002) 晶面的次级衍射峰,没有出现 ZnO 其他晶面的衍射峰,表明该样品的 c 轴取向最优,结晶质量最好。

### 3.2 发光光谱分析

图 3 给出了 In 掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱。A 样品发射峰的强度很弱;在 B 样品 PL 谱中观察到了波长位于 380nm 处弱的紫外峰及波长位于 415nm (3.0eV) 和 430nm 处强的蓝紫双峰;C 样品的 PL 谱中,在 415nm 和 433nm (2.86eV) 处出现了强的蓝紫双峰;在 D 样品的 PL 谱中观察到了波长位于 415nm 和 430nm 处的蓝紫双峰。除此之外,图 3 中没有出现绿光峰和其他发光峰。

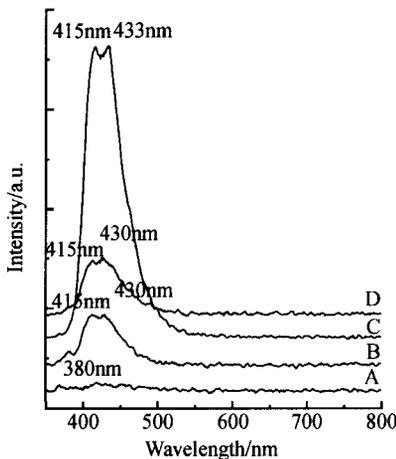


图 3 In 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescent spectra of In-doped ZnO films

对于 ZnO 薄膜发光特性的研究有很多报道,一般观察到的发光峰主要有 380nm 处的近紫外发光峰和 510nm 处的绿光峰<sup>[10-12]</sup>,大多数研究者认为 380nm 的近紫外峰来源于带边激子跃迁,而 510nm 处的绿光峰来源于氧空位。最近,王等人<sup>[13]</sup>观察到了 446nm 处的蓝光峰,认为其来源于氧空位缺陷; Jeong 等人<sup>[14]</sup>在 6K 的低温下观察到了 401nm 的紫光峰,认为该峰来源于锌空位缺陷。我们认为掺 In ZnO 薄膜的 PL 谱中的蓝紫发射双峰来源于 In 掺杂所引入的 In 替位杂质和锌空位 ( $V_{Zn}$ ) 缺陷。徐彭寿等人利用全势能线性多重轨道方法<sup>[15]</sup>计算了 ZnO 中氧空位 ( $V_O$ ),  $V_{Zn}$ , 氧填隙 ( $O_i$ ), 锌填隙 ( $Zn_i$ ) 和氧错位 ( $O_{Zn}$ ) 等几种本征缺陷能级,其中  $V_{Zn}$  缺陷能级与导带底间的能量差和  $Zn_i$  缺陷与价带顶间的能量差分别为 3.06eV 和 2.9eV,这与我们观察到的 415nm (3.0eV) 左右和 430nm (2.89eV) 左右的蓝紫光双峰的能量相近,该双峰可能来源于  $V_{Zn}$  和  $Zn_i$  缺陷。在薄膜生长过程中,In 置换 ZnO 薄膜中的 Zn 成为替位杂质,是以施主杂质存在的,  $Zn_i$  也是施主杂质,而图中蓝紫双峰的强度随 In 片所占比例的增加而变强,In 替位杂质的浓度增加的同时,  $Zn_i$  的浓度不会增加,为了保持薄膜的电中性,  $V_{Zn}$  可以作为 In 替位补偿性的受主杂质而存在,并随着 In 替位杂质的浓度增加而增加,由于  $V_{Zn}$  缺陷的电子跃迁到导带底间的能量差与双峰中紫光峰的 415nm (3.0eV) 的能量相符,因此我们认为蓝紫双峰中的紫光峰可能来源于  $V_{Zn}$  缺陷,蓝光峰则来源于 In 替位杂质缺陷。图 4 给出了蓝紫发射双峰的强度随 In 片面积的变化关系,当 In 面积小于 3% 时,发光峰

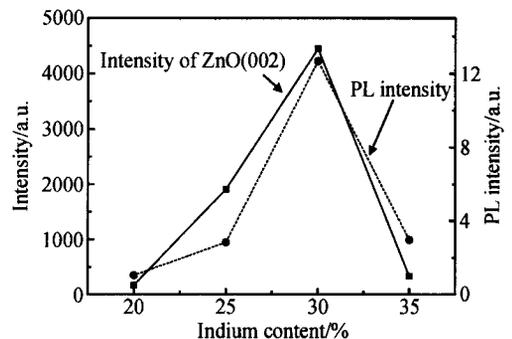


图 4 ZnO 薄膜 (002) 衍射峰强度和蓝紫双峰强度随 In 片面积的变化关系

Fig. 4 Intensity of (002) peak and intensity of blue-violet emission bi-peak for ZnO films versus various percent area of indium slices

的强度随 In 片面积的增加而增强; In 面积为 3% 时, 蓝紫双峰达到最强, 其强度为面积 2.5% 和 3.5% 样品蓝紫双峰的 7 倍; In 面积大于 3% 时, 发光峰的强度减弱. 在薄膜生长过程中, 适量 In 掺杂可以同时增加 In 替位杂质和  $V_{Zn}$  缺陷的浓度, 所以 PL 谱中观察到了强度几乎相同蓝紫光双峰.

## 4 结论

采用射频反应溅射法在硅衬底上制备了 In 掺杂 ZnO 多晶薄膜, 薄膜具有  $c$  轴择优取向和小的晶格失配. 薄膜的择优取向随着 In 片面积的增加而变化, 适量的 In 掺杂有助于高质量 ZnO 薄膜的生长.

在样品的 PL 谱中出现了强的蓝紫光双峰, 两峰的强度相同, 推测该蓝紫双峰来源于 In 掺杂所引入的 In 替位杂质和  $V_{Zn}$  缺陷.

当 In 面积为 3% 时, 样品的  $c$  轴择优取向最优, 晶格失配仅为 0.16%, 同时在样品的光致发光谱中出现了波长位于 415nm 和 433nm 处强的蓝紫双峰. 高质量的蓝紫光 ZnO 薄膜的制备, 对基于 ZnO 薄膜的蓝紫光器件的研制具有重要的意义.

## 参考文献

- [ 1 ] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M, et al. Blue-green laser diodes. *Appl Phys Lett*, 1991, 59:1272
- [ 2 ] Nakamura S, Takashi M, Masayuki S. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1994, 64:1687
- [ 3 ] 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, 72:3270
- [ 4 ] 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
- [ 5 ] Minami T, Kakumu T, Takata S, et al. Preparation of transparent and conductive  $In_2O_3$ -ZnO films by radio frequency magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol A*, 1996, 14(3):1704
- [ 6 ] Miki-Yoshida M, Paraguay-Delgado F, Estrada-Lopez W, et al. Structure and morphology of high quality indium-doped ZnO films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 2000, 376:99
- [ 7 ] Gawlak C J, Aita C R. Stress relief of basal orientation zinc oxide thin films by isothermal annealing. *J Vac Sci Technol A*, 1983, 1(2):415
- [ 8 ] Fu Zhuxi, Lin Bixia, Guo Changxin, et al. Luminescent spectrum of ZnO films deposited on Si substrates. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20:827 (in Chinese) [傅竹西, 林碧霞, 郭常新, 等. 氧化锌半导体薄膜的发光光谱特性. *半导体学报*, 1999, 20:827]
- [ 9 ] L ūJianguo, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Influence of postdeposition annealing on crystallinity of zinc oxide films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24:729 (in Chinese) [吕建国, 叶志镇, 黄靖云, 等. 退火处理对 ZnO 薄膜结晶性能的影响. *半导体学报*, 2003, 24:729]
- [ 10 ] 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, 22:1015 (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, 22:1015]
- [ 11 ] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanism behind green photo-luminescence in ZnO phosphor powders. *J Appl Phys*, 1996, 79:7983
- [ 12 ] Lin Bixia, Fu Zhuxi, Jia Yunbo, et al. The ultraviolet and green luminescence centers in undoped zinc oxide films. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50:2208 (in Chinese) [林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 等. 非掺杂 ZnO 薄膜中紫外与绿光发光中心. *物理学报*, 2001, 50:2208]
- [ 13 ] Wang Q P, Zhang D H, Xue Z Y, et al. Luminescence properties of ZnO films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Chin J Lumin*, 2003, 24(1):69 (in Chinese) [王卿璞, 张德恒, 薛忠营, 等. 射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜的发光特性. *发光学报*, 2003, 24(1):69]
- [ 14 ] Jeong S H, Kim B S, Lee B T, et al. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio frequency magnetron sputtering on the growth ambient. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:2625
- [ 15 ] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. Electronic structure of ZnO and its defects. *Science in China (series A)*, 2001, 44(9):1174

## Effect of Indium Content on Structural and Photoluminescent Properties of Doped ZnO Thin Films \*

Peng Xingping, Wang Yinyue, Fang Zebo, and Yang Yinghu

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

**Abstract:** Indium-doped zinc oxide films with  $c$ -axis preferred orientation and small lattice mismatch are deposited on silicon substrates by RF co-reactive sputtering. A blue-violet photoluminescent bi-peaks located at about 415nm and 430nm are observed when excited with 340nm light at room temperature. The effect of In doping on the structural and photoluminescent properties of ZnO thin films is investigated. It is found that the sample has a highly  $c$ -axis orientation and small lattice mismatch (0.16%) and a stronger blue-violet emission bi-peak at 415nm and 433nm in PL spectra when the percentage area of indium slices is 3%.

**Key words:** ZnO films; In-doped; photoluminescence; RF co-reactive sputtering

**PACC:** 6855; 6160; 7855E

**Article ID:** 0253-4177(2005)04-0711-05

---

\* Project supported by Natural Science Foundation of Gansu Province, China (No. ZS001-A25-050-C)

Peng Xingping male, was born in 1970, PhD candidate. He is engaged in research on ZnO thin films and devices.

Wang Yinyue female, was born in 1939, professor. She is engaged in research on semiconductor thin films and devices.

Received 9 September 2004, revised manuscript received 10 November 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics