

射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光*

王卿璞 张德恒 薛忠营

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

摘要: 用射频磁控溅射法在硅衬底上沉积出具有良好的择优取向的多晶 ZnO 薄膜. 在室温下进行光致发光测量, 观察到明显的紫光发射(波长为 402nm)和弱的紫外光发射(波长为 384nm). 紫光发射源于氧空位浅施主能级到价带顶的电子跃迁; 紫外光发射则源于导带与价带之间的电子跃迁. 随着光激发强度的增加, 紫光发射强度超线性增强, 且稍有蓝移, 而紫外光发射强度则近似线性增加. 在氧气中高温退火后, 薄膜结晶质量明显提高, 紫光发射强度变弱, 紫外光发射相对增强.

关键词: ZnO 薄膜; 射频磁控溅射; Si 衬底; 光致发光

PACC: 6855; 8115C; 7855

中图分类号: TN304.2¹

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)02-0157-05

1 引言

近几年来, 由于蓝光和紫外光等短波长发光器件和激光器的巨大市场需求, 对直接宽带隙半导体材料的研究越来越受到人们的重视. 作为第三代半导体材料的典型代表, GaN 蓝光材料成为目前研究的热点. ZnO 和 GaN 同为六角纤锌矿结构, 有相近的晶格常数和禁带宽度. 与 GaN 相比, ZnO 具有较高的激子束缚能(约 60meV)^[1], 理论上在室温下即能实现紫外受激辐射, 因此, 对 ZnO 薄膜的紫外自发和受激辐射的研究引起了人们的特别兴趣^[2,3], ZnO 被认为是制造紫外光激光器的候选材料. 关于 ZnO 薄膜的发光研究大多数基于蓝宝石衬底, 而硅衬底的研究较少^[4,5]. 人们已经用多种方法在蓝宝石衬底上制备出具有良好发光特性的 ZnO 薄膜^[1,6], 其中用 MBE、MOCVD 方法生长 ZnO 薄膜具有单晶结构, 因此能得到强的受激辐射. 但 MBE、MOCVD 设备成本高, 不利于大面积推广应用. 而射频磁控溅射法具有设备简单、成本低、易操作和沉积时衬底温度低、薄膜的附着性好等优点, 如果能用

此方法在硅衬底上生长出高质量的 ZnO 薄膜, 再结合成熟的硅平面工艺即能制造出新的薄膜光学器件, 这将具有重要的意义. 本实验室长期研究 ZnO 薄膜的光电特性, 几年前我们就用表面氮掺杂的方法制备出具有快速紫外光响应的 ZnO 薄膜^[7], 最近我们又发现了 ZnO 薄膜的单色蓝光发射并研究了其发光机理^[8]. 关于硅衬底上 ZnO 薄膜的绿光发射带和紫外发射也已有文献报道^[9], 而对 ZnO 薄膜能产生强紫光发射则少有报道^[10,11]. 本文报道了用射频磁控溅射法在硅衬底上沉积多晶 ZnO 薄膜的室温光致紫光发射.

2 实验

ZnO 薄膜是在 JPGF-450 型射频磁控溅射系统中溅射一直径为 8cm, 纯度为 99.99% 的 ZnO 靶得到的. 靶与衬底之间的距离为 50mm. 用机械泵和分子泵组成的二级抽气系统可使系统的本底真空度达到 10^{-5} Pa. 为了补充 ZnO 薄膜中氧的不足, 采用氩气和氧气的混合物作为工作气体, 氩气和氧气的纯度均为 99.999%. 溅射时氩气和氧气压强分别为

* 国家自然科学基金(批准号: 60076006)和教育部博士点基金(批准号: 2000042204)资助项目

王卿璞 1963 年出生, 副教授, 博士研究生, 从事宽禁带半导体材料研究.

张德恒 1946 年出生, 教授, 博士生导师, 从事宽禁带半导体材料研究.

2002-05-02 收到, 2002-06-18 定稿

1.0Pa 和 1.4Pa, 溅射功率为 200W, 溅射时间 20min, 溅射时衬底没有故意加热. 薄膜的结构特性使用日本产 D/M AX-RA 型 X 射线衍射仪 (CuK α 辐射波长 0.154178nm) 测试; 薄膜的形貌结构是用美国产 Nanoscope IIIA-Multimode AFM 观察; 薄膜的发光特性是用 Edinburgh Analytical Instruments F900 型可见-紫外分光光度计测试, 它用 Xe 灯作为激发光源, 激发光波长为 300nm.

3 结果与讨论

图 1a 和 b 分别给出硅衬底一样品退火前后的 X 射线衍射图. 对退火前的样品, 其衍射谱上主要出现的是处于 34.296° 的 (002) 峰, 其半高宽 (FWHM) 为 0.4°, 除此之外还有处在 36.12° 非常弱的 (101)

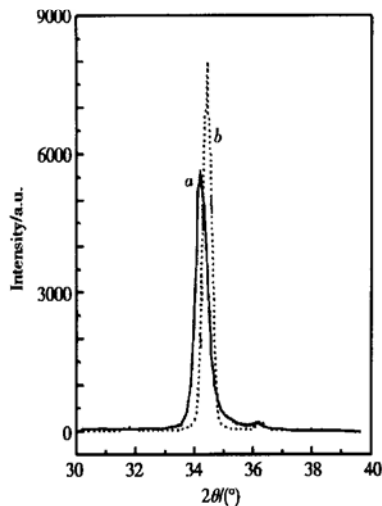


图 1 ZnO 样品退火前后的 X 射线衍射图 a: 退火前; b: 1000°C 退火

Fig. 1 X-ray spectra of ZnO films a: Unannealed; b: 1000°C annealed

峰. 这表明 ZnO 薄膜成多晶状态, 具有好的 c 轴垂直于衬底的择优取向. 当样品在氧气中经过 1000°C 1h 的退火后, 其 (002) 峰强度明显增加, 半高宽减小, 变得更加尖锐. 这说明 ZnO 薄膜经退火后薄膜晶粒变大, 晶粒间界减少, 其晶化质量提高.

退火前后样品的晶粒大小可以从原子力显微镜 (AFM) 图像看出. 图 2(a) 和 (b) 分别给出上述同样品退火前后的 AFM 形貌图像. 可以看出室温下生长的 ZnO 薄膜在退火前其晶粒较小, 约为 40nm,

晶粒直径大小不一, 有一定的分散性. 当薄膜经过 1000°C 1h 的高温退火后, 晶粒尺寸明显变大, 约为 70nm. 这说明薄膜的结构特性有所改善, 这一结果与利用 X 射线半峰宽度根据 Scherrer 公式所计算的结果是基本一致的.

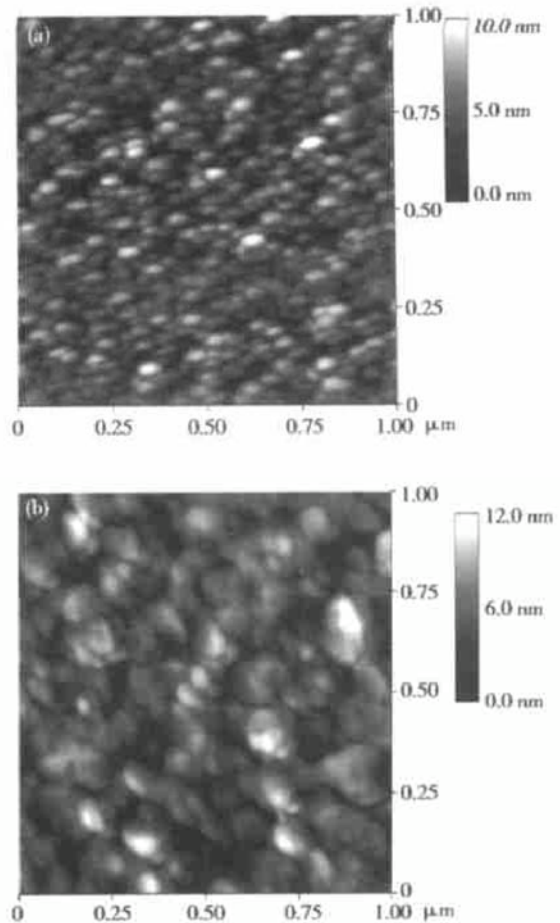


图 2 ZnO 薄膜样品退火前后的 AFM 形貌图像 (a) 退火前; (b) 退火后

Fig. 2 AFM images of ZnO films (a) Unannealed; (b) 1000°C annealed

在相同条件下我们在玻璃衬底上也沉积出了 ZnO 薄膜材料. 沉积出的薄膜具有光滑的表面, 与衬底结合得很好, 对于厚度为 1.5 μ m 的薄膜其透射率超过 85%. 由公式 $\alpha(h\nu) = A^0 (h\nu - E_g)^{1/2}$, 根据所测得的吸收谱可画出 ZnO 薄膜的吸收系数 α^2 与 $h\nu$ 关系曲线, 延长其直线部分与 $h\nu$ 轴相交, 其交点即是光学带隙 E_g , 结果由图 3 给出. 我们制备的 ZnO 薄膜带隙宽度 E_g 约为 3.192eV. 其 402nm (3.09eV) 的紫光辐射峰能量小于带隙 E_g 约 0.1eV.

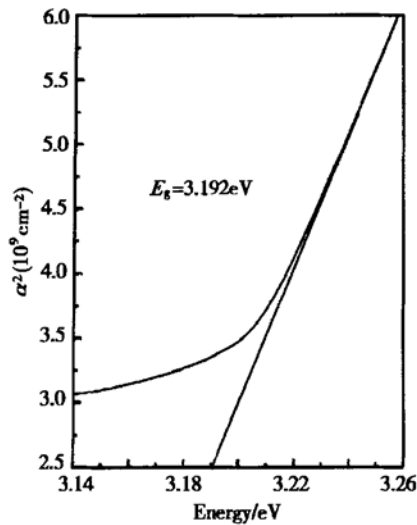


图 3 沉积在硅衬底上的 ZnO 薄膜的光学带隙

Fig. 3 Optical band gap of ZnO thin film deposited on a Si substrate

图 4 给出了刚沉积出的硅衬底 ZnO 薄膜样品在不同光强激发下室温光致发光(PL)谱, 插图中给出的数字表示激发光的相对光强. 在波长为 402nm

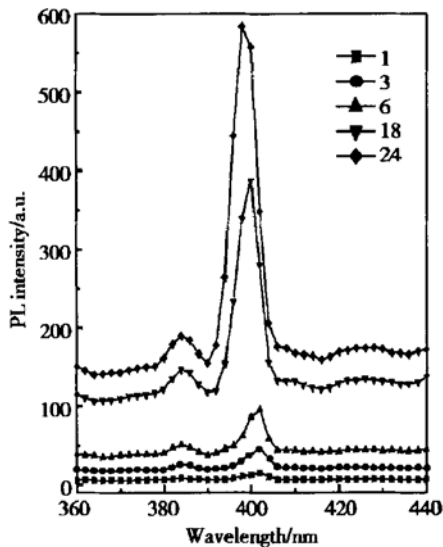


图 4 ZnO 薄膜样品在不同激发光强下的 PL 谱

Fig. 4 PL spectra of ZnO film when excited with different light intensity

(3.09eV) 处有一强的紫光发射峰, 在波长为 384nm(3.23eV)处还有一弱的紫外发射峰. 紫光发射峰的强度远大于紫外发射峰. 随着激发光强度的增加, 两个发光峰都明显增强. 图 5 给出了两个发光峰的强度与激发光强度之间的关系. 由图可以看出, 波长为 402nm 的紫光发射峰的强度与激发光强度

有一超线性的依赖关系, 而波长为 384nm 的紫外发射强度随激发光强度近似线性变化.

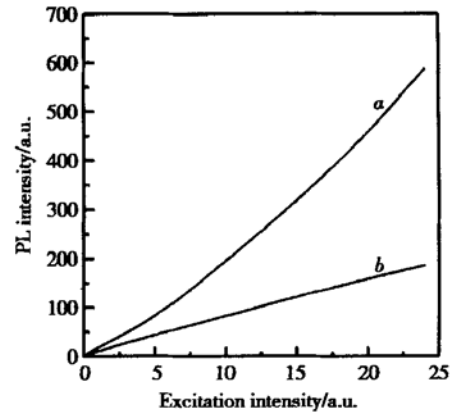


图 5 在室温下 ZnO 薄膜发光峰强度随激发光强度变化

a: 对应波长为 402nm 发光峰; b: 对应波长为 384nm 发光峰

Fig. 5 PL intensity changes of ZnO thin film with the increase of excitation light intensity at RT a: for wavelength 402nm; b: for wavelength 384nm

对于 ZnO 薄膜的紫光发射已有一些报道, 但发射出紫光的波长有所不同. Jin 等人^[10]报道了在室温下波长为 420nm(2.95eV)的紫光发射. 他们的样品是用脉冲激光沉积(PLD)法在蓝宝石(0001)衬底上生长的. 他们认为在 ZnO 薄膜的晶粒边界存在着距导带边不远的陷阱能级, 波长为 420nm 的紫光辐射对应于从这些陷阱能级到价带顶的辐射跃迁. Lin 等人^[4]报道了波长为 390nm(3.18eV)的紫光辐射, 他们的样品是用直流反应溅射法在硅衬底上沉积出来的. Fu 等人^[5]也发现他们用直流反应溅射法在硅衬底上沉积出 ZnO 薄膜经高温退火后出现波长为 392nm(3.16eV)的紫光发射. 他们认为这是由于带间辐射跃迁的结果. 叶志镇等人用直流磁控溅射法在硅衬底上制备出 ZnO 薄膜, 并在室温下观察到了紫外发射(3.3eV)和一绿光发射带(2.2~2.5eV)^[9]. 而对于波长为 402nm(3.09eV)的紫光辐射还未见报道. 我们认为这一紫光辐射来自于电子从氧空位浅施主能级到价带顶的跃迁. ZnO 有失去氧而变成非等化学配比的趋势, 无论用什么方法制备的 ZnO 薄膜总存在氧的不足. 虽然氧空位浅施主能级在能带中的确切位置还没有统一的意见, 但可以肯定的说, 这个能级非常靠近导带底. 因为 Zhang 等人^[12]制备的非外部掺杂的由氧空位浅施主的热激发作为载流子的 ZnO 薄膜的电阻率可低至 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 在氧空位浓度较大的情况下, 浅施主能

级形成一窄的能带. 被激发到浅施主的电子与价带的空穴复合, 出现近带边的紫光发射. 随着激发光强度的增加, 被激发到浅施主能级上的电子增多, 致使从浅施主能级上泄出的电子数目增加, 导致发射峰强度增强. 同时随着激发光强度的增加, 浅施主能带中能量较高的能级逐渐被载流子占据, 这些高能态的电子和价带空穴复合可发出更高能量的光子, 导致发光峰向高能方向稍有移动(蓝移). 波长为 384nm 的紫外发光峰则来自于电子从导带到价带的辐射跃迁. 导带和价带内的态密度很高, 虽然随激发光强度的增加更多的载流子被激发到导带, 但在弱激发情况下, 被激发到导带的载流子仍处于能带底, 因此载流子复合发出的光子能量不变.

上述紫光和紫外光的发光机制可通过样品退火前后光致发光谱的变化得到证实. 图 6 给出一样品退火前和在氧气中 1000°C 退火 1h 后的光致发光谱. 退火后紫光发光峰明显变弱而紫外发光峰变强. 正如前面所述, 在氧气中退火后样品的结构特性得以明显改善, 晶粒变大, 晶粒间界尺寸变小. 外界的氧与过剩的锌反应进入样品使氧空位减少, 这将导致禁带中的氧空位浅施主能级密度减小, 从而使氧空位浅施主能级到价带顶的电子跃迁引起的紫光发射减弱. 同时样品结构的改善会引起电子从导带到价带直接跃迁的几率增加, 从而使与之相对应的紫外发光变强.

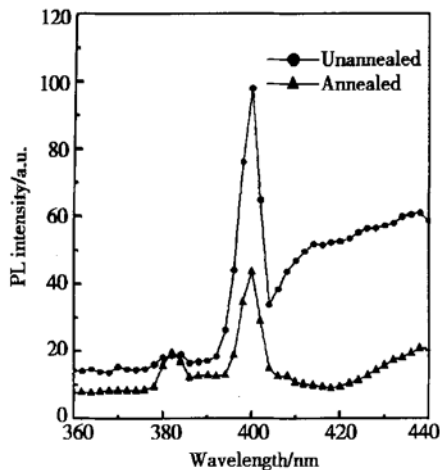


图 6 ZnO 薄膜样品退火前后 PL 谱

Fig. 6 PL spectra of ZnO films

4 结论

用射频磁控溅射法在硅衬底上制备出 c 轴择优

取向的多晶 ZnO 薄膜. 这些薄膜在室温下可发出强的紫光(波长为 402nm)和弱的紫外光(波长为 384nm). 前者随激发光强超线性增长, 后者随激发光强线性变化. 强的紫光发射可能来源于电子从氧空位形成的浅施主能级到价带顶上的跃迁, 而后者是电子从导带到价带跃迁的结果. 样品经过氧气中的高温退火后, 薄膜的结晶质量得以改善, 氧空位形成的浅施主能级密度减少, 紫光发射峰强度减弱, 紫外辐射相对增强.

参考文献

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3270
- [2] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 2230
- [3] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, et al. Random laser action in semiconductor powder. *Phys Rev Lett*. 1999. 82: 2278
- [4] Lin Bixia, Fu Zhuxi, Jia Yunbao. Green luminescence center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 943
- [5] Fu Zhuxi, Guo Changxin, Lin Bixia, et al. Cathodoluminescence of ZnO films. *Chin Phys Lett*, 1998, 15(6): 457
- [6] Bethke S, Pan H, Wessels B W. Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide. *Appl Phys Lett*, 1988, 72: 138
- [7] Zhang Deheng, Brodie D E. Fast photoresponse ZnO films deposited by RF bias sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1995, 16(10): 779(in Chinese) [张德恒, Brodie D E. 用射频偏压溅射制备的具有快速紫光响应的 ZnO 薄膜. *半导体学报*, 1995, 16(10): 779]
- [8] Xue Zhongying, Zhan Deheng, Wang Qingpu, et al. The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by RF magnetron sputtering. *Appl Surf Sci*, in pressing
- [9] 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]
- [10] Jin B J, Im S, Lee S Y. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2000, 366: 107
- [11] Han B. M Chang, S Kim. Chopping effect on the crystallinity of ZnO films prepared by a RF planar magnetron sputtering method. *Thin Solid Films*, 1999, 338: 265
- [12] Zhang D H, Brodie D E. Transparent conducting ZnO films deposited by ion-beam-assisted deposition. *Thin Solid Films*, 1992, 213: 109