

## 磁控溅射制备 ZnO 薄膜的结构及发光特性研究

徐小丽<sup>1</sup>, 马书懿<sup>1\*</sup>, 陈彦<sup>2</sup>, 张国恒<sup>2</sup>, 孙小菁<sup>1</sup>, 魏晋军<sup>1</sup>

1. 西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070

2. 西北民族大学电子材料国家民委重点实验室, 甘肃 兰州 730030

**摘要** 采用射频反应磁控溅射法在玻璃衬底上制备出具有 *c* 轴高择优取向的 ZnO 薄膜, 利用 X 射线衍射、扫描探针显微镜及荧光分光光度法研究了生长温度对 ZnO 薄膜微观结构及光致发光特性的影响。结果表明, 合适的衬底温度有利于提高 ZnO 薄膜的结晶质量; 在室温下测量样品的光致发光谱 (PL), 观察到波长位于 400 nm 左右的紫光、446 nm 左右的蓝色发光峰及 502 nm 左右微弱的绿光峰, 随衬底温度升高, 样品的 PL 谱中紫光及蓝光强度逐渐增大, 同时, 绿光峰的强度也表现出一定程度的增强。经分析得出紫光应是激子发光所致, 而锌填隙则是引起蓝光发射的主要原因, 502 nm 左右的绿光峰应该是氧的深能级缺陷造成的。此外, 还测量了样品的吸收谱, 并结合样品吸收谱的拟合结果对光致发光机理的分析作了进一步的验证。

**关键词** ZnO 薄膜; 射频磁控溅射; X 射线衍射; 光致发光

**中图分类号**: O484 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2028-05

### 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、技术和材料的要求越来越迫切。人们不断寻找适合于短波长光电子器件制作的宽禁带半导体材料。自从 1997 年 Tang<sup>[1]</sup> 等发现 ZnO 薄膜具有紫外受激发射的性质以来, 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<sup>[2,3]</sup>。ZnO 是一种自激活半导体材料, 具有六角纤锌矿晶体结构, 室温下直接带隙宽度为 3.2~3.4 eV<sup>[4]</sup>, 激子束缚能高达 60 meV。ZnO 具有较高的化学、机械稳定性及优异的光电学特性, 在光发射二极管 (LED)、透明电极、蓝/紫光发射器件等方面具有广泛的应用<sup>[5]</sup>, 研究 ZnO 薄膜的发光特性具有十分重要的意义。

到目前为止, ZnO 薄膜可见光发射的来源仍存在较大争议<sup>[6-8]</sup>, 已有的研究表明氧空位 ( $V_O$ )、锌空位 ( $V_{Zn}$ )、锌填隙 ( $Zn_i$ ) 等薄膜内部的本征缺陷对 ZnO 薄膜的可见光发射有着重要影响, 但影响本征缺陷种类和浓度的因素则存在着多种推测, 如结晶质量和化学计量比等<sup>[7]</sup>, 具体的发光机理有待更深入的研究。目前, 已经有大量关于用不同方法在各种衬底上生长 ZnO 薄膜方面的报道<sup>[7,9-11]</sup>, 利用反应磁控溅射法

制备高质量 ZnO 薄膜的关键问题是了解薄膜生长过程中影响薄膜质量的主要工艺参数以及保证制备工艺的稳定性。由于反应溅射现象相当复杂, 目前尚无完整的溅射理论可以用来分析溅射现象, 多数学者一般是通过分析薄膜的微观状态、性能与工艺参数之间的关系探索最佳生长条件, 但缺乏比较系统的研究<sup>[12]</sup>。在众多工艺参数中, 我们发现衬底温度对 ZnO 薄膜的生长行为起着至关重要的作用, 影响着薄膜的结构及光学性能。

本文采用射频反应磁控溅射法在玻璃衬底上成功制备出了 *c* 轴高择优取向的 ZnO 薄膜, 研究了生长温度对 ZnO 薄膜微观结构及光学特性的影响, 报道了 400 nm 左右的紫光、446 nm 左右的蓝光发射, 并对其发光机理进行了分析。

### 1 实验

样品采用射频反应磁控溅射法在 JGP560B 型超高真空磁控溅射设备上制备。采用纯度为 99.99% 的金属 Zn 靶, 直径 60 mm, 厚度 4 mm; 玻璃衬底在制备前用甲苯、丙酮、乙醇及去离子水依次进行超声清洗 15 min, 清洗完毕用  $N_2$  气吹干迅速放入真空室。样品制备过程中真空室气氛为纯度优于 99.99% 的 Ar 和  $O_2$  的混合气体, 基片与溅射靶的间距为

收稿日期: 2007-03-01, 修订日期: 2007-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60276015), 甘肃省自然科学基金资助项目 (0710RJZA105) 和甘肃省高分子材料重点实验室开放基金项目 (KF-05-03) 资助

作者简介: 徐小丽, 1982 年生, 西北师范大学物电学院凝聚态物理研究所硕士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: syma@nwnu.edu.cn

50 mm。本底真空为  $2.5 \times 10^{-4}$  Pa，控制溅射过程中的工作压力为 0.75 Pa，Ar 和 O<sub>2</sub> 表观质量流量分别为 10 和 6 mL·min<sup>-1</sup>，基片温度分别控制在室温，150，250 及 350，样品依次记为 1，2，3，4 号。样品制备过程中射频溅射功率控制为 85 W，样品沉积时间 1 h。

薄膜的结构分析采用 BDX3200 型衍射分析仪 (Cu K<sub>α</sub>, λ = 0.154 06 nm) 在  $\theta$ -2 $\theta$  模式下进行，用 SPI3800N 型多功能扫描探针显微镜进行形貌表征。样品的 PL 谱采用 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测量，采用氙灯作激发源，激发光波长 320 nm。样品的吸收谱采用 Lambda 35 UV/Vis 光谱仪测量。所有测量在室温下完成。

## 2 结果及讨论

### 2.1 衬底加热对 ZnO 薄膜结构的影响

图 1 所示为不同衬底温度下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。其中曲线 (1) ~ (4) 分别对应于衬底温度控制在室温，150，250 及 350 时所制备样品的 XRD 谱，即依次对应 1 号、2 号、3 号、4 号样品。从衍射谱中可以看出，随着衬底温度从室温至 350 依次升高，(002) 衍射峰相对强度随衬底温度升高有很显著的增加，薄膜 c 轴择优取向变好，而当衬底温度超过 250 以后，(002) 峰相对强度变小，并且出现了其他晶向的衍射峰，文献 [13] 中也有类似的结果。我们认为这可能是因为玻璃衬底与 ZnO 薄膜的热膨胀系数不同，当衬底温度接近 350 时，薄膜表面出现了细微裂纹，表面粗糙度增大。Gupta [14] 等在关于 ZnO 薄膜高温退火的研究中观测到了这种裂纹的存在，这种细微裂纹的出现导致薄膜 c 轴取向性变差。

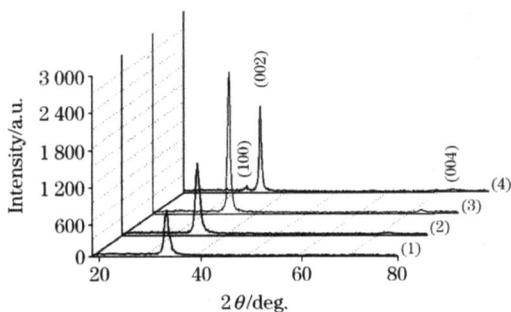


Fig 1 XRD patterns of ZnO films at different substrate temperatures

1: RT; 2: 150; 3: 250; 4: 350

图 2 所示为不同衬底温度下所制备样品 (002) 取向衍射峰的半高宽 (FWHM) 及晶粒尺寸随衬底温度的变化关系图。样品晶粒尺寸的计算采用 Scherrer 公式

$$d = 0.9 \lambda / \cos \theta$$

其中  $\lambda$  为 X 射线波长 (约 0.154 6 nm)， $\theta$  和  $\Delta 2\theta$  分别为布喇格衍射角及半高宽，计算所得的晶粒尺寸分为 7.78，8.67，13.65，17.36 nm。结合图 2 可以看出，随衬底温度从室温至 350 逐渐升高，(002) 衍射峰半高宽逐渐减小，晶粒随衬底温度的升高逐渐长大。当衬底温度较低时，溅射的锌

原子和氧原子在衬底上吸附后，由于原子的能量较低，无法迁移到能量最低的晶格位置，薄膜的缺陷较多，因此薄膜的 (002) 取向性较差，衍射峰相对强度较弱 [15]。衬底温度的升高为薄膜表面原子或分子的迁移提供了能量，衬底温度升高，原子获得足够的扩散激活能，迁移率增大，较为有序的占据晶格位置，使得具有较低表面能的晶粒由于温度升高得以长大，薄膜的结晶质量变好 [16, 17]，而当衬底温度接近 350 时，虽然晶粒尺寸进一步增大，但由于薄膜表面可能出现细微裂纹而导致薄膜的 c 轴取向性变差。

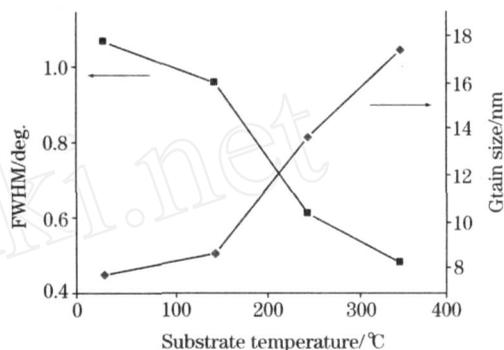


Fig 2 FWHM and grain size of ZnO films as a function of substrate temperature

图 3 所示为 SPI3800N 型多功能扫描探针显微镜测得样品的 AFM 图，其中上图为衬底加热 150 时所制备的样品，下图为衬底加热 350 时所制备的样品。可以看出，随衬底温度升高，晶粒尺寸增大，这与 XRD 对样品晶粒尺寸变化趋

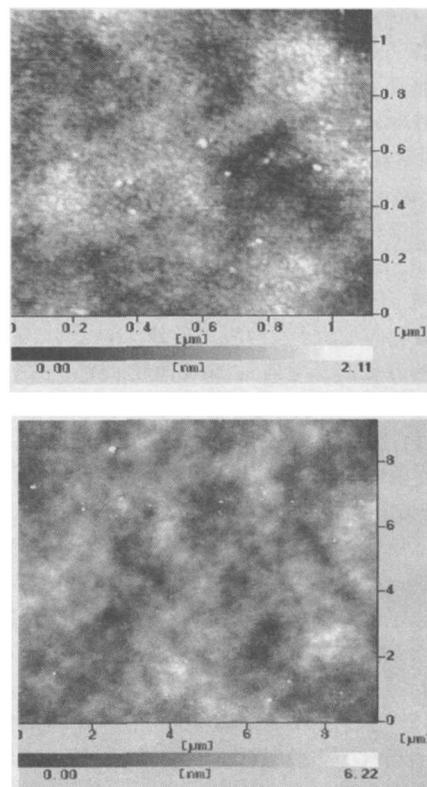


Fig 3 AFM microscopic of ZnO thin films

势的分析是相吻合的。

## 2.2 ZnO 薄膜的发光光谱分析

图 4 为不同衬底温度下所制备的 ZnO 薄膜的 PL 谱。图中 1~4 标注的谱线分别对应 1~4 号样品。从图中可以看出, 室温下制备的样品出现了波长位于 400 nm 较弱的紫光峰、446 nm 较强的蓝光峰以及 502 nm 左右极为微弱的绿光峰。随着衬底温度逐渐升高, 样品的 PL 谱中紫光及蓝光强度逐渐增大, 且前者强度变为远大于后者; 同时, 绿光峰的强度也有一定程度的增大。

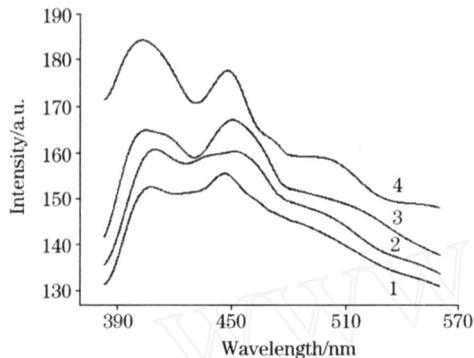


Fig. 4 Photoluminescence spectra of ZnO thin films at different substrate temperatures

到目前为止, ZnO 薄膜的 PL 谱有关强紫光发射峰的报道较少, 我们的样品存在较强的紫光发射, 且随制备时衬底温度的升高, 紫光峰强度明显增强。李伙全<sup>[18]</sup>等研究了射频磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移, 认为 400 nm 左右紫峰的存在与激子的存在有极大关系。由于光激发形成自由激子所需要的能量比激发自由电子从价带跃迁到导带需要的能量小, 以致自由激子复合发光的概率比带-带复合发光的概率大, 自由激子复合发光的强度也更强。我们的 1 号样品在室温下制备, 薄膜中微量 Ar 的存在导致晶格畸变, 此外, 薄膜的晶粒尺度较小, 这两个因素很可能导致衬底温度为室温时制备样品中的激子密度较低<sup>[7]</sup>, 进而使得紫峰强度较弱。随衬底温度升高, 薄膜中微量 Ar 的释放和晶粒长大有利于激子密度的增加, 使得紫峰的强度上升, 因此我们认为紫峰应是激子复合发光所致。

ZnO 的可见蓝光发射是 ZnO 薄膜研究中的一个热点问题。从图 4 可以看出, 我们所制备的样品均出现了 446 nm 左右的蓝光峰, 且随着样品制备时衬底温度的升高, PL 谱中蓝光峰强度表现出较明显的增强。用反应溅射制备 ZnO 薄膜时, 一般都会出现锌过剩而缺氧, 即易有过量的锌成为填隙原子<sup>[10]</sup>。徐彭寿<sup>[19]</sup>等利用全势能线性多重轨道方法计算了 ZnO 中  $V_o$  和  $Zn_i$  等几种本征缺陷能级的位置, 其中  $Zn_i$  缺陷能级与导带底间的能量差为 0.5 eV, 与观察到的 446 nm (2.78 eV) 左右蓝光峰的能量相近。结合以上分析, 我们认为图 4 中 446 nm 左右的蓝光峰可能来源于  $Zn_i$  缺陷到价带顶的跃迁。至于 PL 谱中蓝光峰强度的不断增大, 孙成伟<sup>[20]</sup>等人也研究了生长温度对磁控溅射制备 ZnO 薄膜的结晶特性和光学性能的影响, 其研究结果显示衬底温度低于 500 °C 时, 随衬底温度升高, 薄膜中的 Zn/O 比是趋于增大

的。这一研究结果也能很好的帮助我们解释图 4 所示 PL 谱中蓝光峰强度随衬底温度升高而不断增大的原因, 即蓝光峰强度的不断增大很可能是由于所制备样品中  $Zn_i$  原子的逐渐增多所造成的。

目前, 对于绿峰的起源问题仍存在着较大的争议<sup>[9]</sup>。从图 4 可以看出, 我们所制备的样品中均出现了 502 nm (2.47 eV) 左右较为微弱的绿光峰, 且随着衬底温度升高, 峰强增大。绿峰的峰值能量远小于 ZnO 的禁带宽度, 它应该与本征缺陷位于禁带中的局域态有关。在用反应磁控溅射法制备 ZnO 薄膜时, 一方面, 氧化锌薄膜可吸收氧来填充其中的氧空位, 使薄膜变得更加配比, 导致薄膜的光致发光峰强度变弱; 另一方面, 薄膜中解吸的氧会因为高温而进出, 薄膜中的锌和氧会变得更加不配比, 氧空位的密度会显著地增加, 由此导致光致发光峰的强度明显增强<sup>[21]</sup>。由以上分析, 估计 502 nm 左右的绿光峰与深能级氧空位有关。

为了从实验上对我们所作的分析作进一步的验证, 我们测量了 1~4 号样品的吸收谱, 分别通过拟合得到了样品的光学带隙值。拟合结果显示, 制备时衬底温度的变化对 ZnO 薄膜的光学带隙值不产生明显的影响。这里我们仅给出 2 号样品的吸收谱及相关拟合结果, 分别如图 5 和图 6 所示。确定 2 号样品的光学带隙时, 应用 Tauc 公式

$$h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

其中  $\alpha$  为吸收系数,  $A$  为常数,  $h\nu$  为普朗克常数,  $h\nu$  为光子能量,  $E_g$  为光学带隙。通过线性拟合  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  曲线上的  $\alpha = 0$  点可得到光学带隙  $E_g$ 。从拟合结果可以看出, 2 号样品的光学带隙约为 3.28 eV。另外, 从图 5 的吸收谱中可以看出,

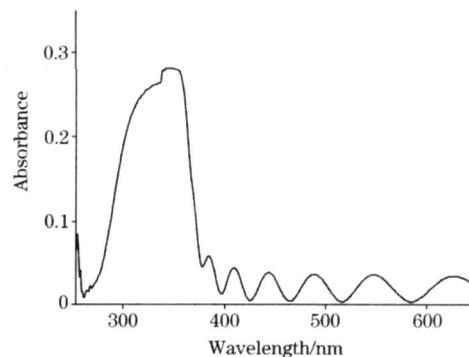


Fig. 5 Optical spectrum for ZnO film deposited at 150 °C

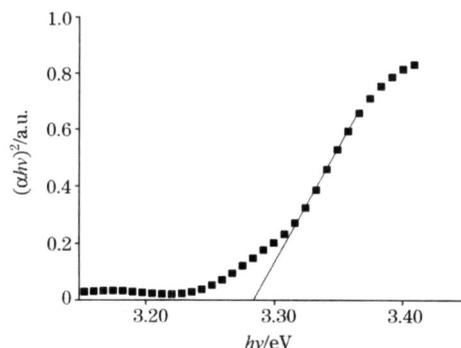


Fig. 6  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  of ZnO film

紫外区的吸收谱数据显示出劈裂峰和肩峰,这可能是由于 ZnO 晶体中金属锌作为间隙原子而导致晶格畸变<sup>[11]</sup>。此外过量 Zn<sub>i</sub> 原子的存在也很好的证实了我们关于样品 PL 谱分析中蓝光发射来源于 Zn<sub>i</sub> 的论断。另外,对于 502 nm (2.47 eV) 左右的微弱绿光峰,前文分析认为其发射与深能级氧空位有关, Vanheusden<sup>[22]</sup> 等的研究指出氧空位产生的深施主能级位于禁带中导带以下 0.8~0.9 eV 处,结合样品光学带隙的拟合值,也印证了我们关于绿光峰的分析是较为合理的。

### 3 结 论

(1) 用射频反应磁控溅射法在玻璃衬底上制备出具有 c

轴高择优取向的 ZnO 薄膜,研究了生长温度变化对 ZnO 薄膜微观结构及其光致发光特性的影响。结果表明,在 RT 到 350 °C 温度范围内,随衬底温度升高,所制备样品的半高宽逐渐减小,而晶粒尺寸则由 7.78 nm 逐渐长大至 17.36 nm。

(2) 在室温下测量样品的 PL 谱,观察到波长位于 400 nm 左右的紫光、446 nm 左右的蓝色发光峰及 502 nm 左右微弱的绿光峰,样品的 PL 谱中紫光及蓝光强度均逐渐增大,且前者强度变为远大于后者,同时,绿光峰强度也表现出一定程度的增大。经分析得出紫光应是激子发光所致,而 Zn<sub>i</sub> 则是引起蓝光发射的主要原因,502 nm 左右的绿光峰应该是 O 的深能级缺陷造成的。

### 参 考 文 献

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 3270.
- [2] SUN Ping, XIONG Bo, ZHANG Guo-qing, et al (孙萍, 熊波, 张国青, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 143.
- [3] SHANG Hong-kai, ZHANG Xi-qing, YAO Zhi-gang, et al (商红凯, 张希清, 姚志刚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 415.
- [4] Marotti R E, Giorgi P, Machado G, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 2356.
- [5] Ashour A, Kaid M A, El-Sayed N Z, et al. Appl. Surf. Sci., 2006, 252: 7844.
- [6] Lin Bi-xia, Fu Zhu-xi, Jia Yun-bo. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 943.
- [7] SUN Cheng-wei, LIU Zhi-wen, ZHANG Qing-yu (孙成伟, 刘志文, 张庆瑜). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2006, 55(1): 430.
- [8] PENG Xing-ping, YANG Yang, GENG Wei-gang, et al (朋兴平, 杨扬, 耿伟刚, 等). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2005, 26(4): 531.
- [9] Ramamoorthy K, Sanjeeviraja C, Jayachandran M, et al. Curr. Appl. Phys., 2006, 6: 103.
- [10] FU Zhu-xi, LIN Bi-xia, ZHU Jie, et al (傅竹西, 林碧霞, 祝杰, 等). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2001, 22(2): 119.
- [11] Lin Sushia, Huang Jowlay, Liib Dingfwu. Surf. and Coatings Technology, 2004, 176(2): 173.
- [12] LIU Zhi-wen, GU Jian-feng, FU Wei-jia, et al (刘志文, 谷建峰, 付伟佳, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2006, 55(10): 5479.
- [13] Gong Hengxiang, Wang Yinyue, Yan Zhijun, et al. Material Sci. Semicond. Process, 2002, 5: 31.
- [14] Gupta V, Mansingh A. J. Appl. Phys., 1996, 80(2): 1063.
- [15] Kim Kyoungkook, Song Jaehoon, Jung Hyungjin, et al. J. Appl. Phys., 2000, 87: 3573.
- [16] Yang Chengtao, Zeng Zeyu, Chen Zhu, et al. J. Cryst. Growth, 2006, 293: 299.
- [17] Kim Kwangsik, Kim Hyounwoo, Lee Chongmu. Mater. Sci. and Engineering B, 2003, 98: 135.
- [18] LI Huo-quan, NING Zhao-yuan, CHENG Shan-hua, et al (李伙全, 宁兆元, 程珊华, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2004, 53(3): 867.
- [19] XU Peng-shou, SUN Yu-ming, SHI Chao-shu, et al (徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等). Science in China (Series A) (中国科学 A 辑), 2001, 31(4): 1175.
- [20] SUN Cheng-wei, LIU Zhi-wen, QIN Fu-wen, et al (孙成伟, 刘志文, 秦福文, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2006, 55(3): 1390.
- [21] ZHANG Deheng. Materials Chemistry and Physics, 1996, 45: 248.
- [22] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. J. Appl. Phys., 1996, 79: 7983.

# Structure and Luminescence Properties of ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

XU Xiao-li<sup>1</sup>, MA Shu-yi<sup>1\*</sup>, CHEN Yan<sup>2</sup>, ZHANG Guo-heng<sup>2</sup>, SUN Xiao-jing<sup>1</sup>, WEI Jir-jun<sup>1</sup>

1. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

2. Key Laboratory of Electronic Materials of the State National Affairs Commission of P. R. China, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China

**Abstract** ZnO thin films with *c* axis preferred orientation were prepared on glass substrates by radio frequency co-reactive magnetron sputtering technique, and the effect of the substrate temperature on the microstructure and the luminescence properties of the ZnO thin films was studied by X-ray diffractometry (XRD), scanning probe microscopy (SPM) and fluorescence spectrophotometer. The XRD patterns of the four ZnO samples prepared at different substrate temperatures were measured by XRD. The figure which embodied the relation of full wave at half maximum (FWHM) and grain size of the four samples as a function of substrate temperatures was given out, too. It was concluded that the crystallization of the samples was promoted by appropriate substrate temperatures, the results consist with the AFM microscopic photos of the two samples. In addition, the photoluminescence (PL) spectra of the four samples were measured at room temperature. Violet peak located at about 400 nm, blue peak located at 446 nm and green peak located at about 502 nm were observed from the PL spectra of the four samples. With the rise of the growth temperature, the intensity of the violet peak and the blue peak increased sharply, and the intensity of green peak increased at the same time. It was concluded that the violet peak may correspond to the exciton emission, the blue peak was mainly attributed to the interstitial Zinc ( $Zn_i$ ) and the green emission peak must be related to the deep level defects of oxygen ( $V_o$ ) in the crystal of ZnO films. Absorption property of the samples were researched by UV spectrophotometer, and the absorption spectrum of the film deposited at 150 °C and the  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  of the ZnO thin film were given. From the absorption spectrum, it could be observed that the spectroscopic data in UV region showed split peak and shoulder peak. With analysis of the absorption spectrum of the sample deposited at 150 °C, it was proved that our analysis of the photoluminescence mechanism was reasonable.

**Keywords** ZnO thin film; RF magnetron sputtering; X-ray diffraction; Photoluminescence

(Received Mar. 1, 2007; accepted May 28, 2007)

\* Corresponding author