2010年6月

文章编号: 1000-7032(2010)03-0359-05

# 氮气氛中高温退火对 ZnO 薄膜发光性质的影响

钟 泽,孙利杰,徐小秋,陈小庆,邬小鹏,傅竹西 (中国科学技术大学物理系,安徽合肥 230026)

**摘要:**以二乙基锌和水汽分别作为锌源和氧源,用 LP-MOCVD 方法在 p 型 Si(100)衬底上生长了单一取向的 ZnO 薄膜。对得到的样品在氮气气氛中进行高温热处理,退火温度分别为 900,1 000,1 100 ℃。利用室温 PL 谱、XRD、AFM、XPS 等方法对样品的性质进行了研究。研究表明:(1)随着退火温度的升高,样品的结晶性质 也逐渐提高,从表面形貌观察到晶粒尺寸逐渐增大;(2)当退火温度从 900 ℃升高至1 000 ℃时,样品的光致 发光谱中可见光波段的发光强度有所减弱,而紫外波段的发光强度明显增强;当退火温度升高至1 100 ℃时,可见光波段的发光几乎完全被抑制,而紫外波段的发光强度急剧增强。分析认为,高温退火改善晶体结晶质 量的同时调制了样品的 Zn/O 比,氮气气氛下的热处理使得样品内的氧原子逸出,来自受主缺陷 O<sub>Zn</sub>的可见发 射随温度升高逐渐减弱,而当退火温度达到1 000 ℃以上时样品成为富锌状态,此时与施主缺陷 Zn<sub>i</sub> 有关的紫 外发射急剧增强。

关 键 词:氧化锌;薄膜;退火;光致发光;MOCVD
 中图分类号:0482.31
 PACS:78.55.Et
 PACC:7855
 文献标识码:A

### 1引言

工作在紫外波段的半导体光源在医药、净化、 长寿命光源、探测器以及高密度存储等方面有广 泛的需求<sup>[1~3]</sup>。ZnO 是一种Ⅱ-Ⅵ族宽禁带半导体 化合物,在室温下拥有3.3 eV 的禁带宽度和60 meV 的激子束缚能<sup>[4,5]</sup>,这使其在光电器件领域 的应用前景十分看好。本征 ZnO 的光致发光中 可见发射的来源已得到广泛的研究<sup>[6~11]</sup>,而其本 征缺陷对紫外发光的影响研究却较少。同时 ZnO 薄膜的性能受后期处理尤其是退火的影响较大, 目前许多的研究中退火温度限于1 000 ℃以 下<sup>[12,13]</sup>。本文对 MOCVD 生长的 ZnO 样品在氮 气氛中进行了1 000 ℃以上的高温退火,研究了 退火温度对 ZnO 薄膜中本征缺陷的影响,进而研 究了 ZnO 本征缺陷对其光致发光的影响。

## 2 实 验

使用 LP-MOCVD 方法,采用二乙基锌和水汽 分别作为锌源和氧源,在 p 型 Si(100) 衬底上生 长了 ZnO 薄膜。衬底在放入反应室之前使用有

机洗液超声清洗去除表面的有机污染,再用一定 比例的硫酸溶液清洗去除表面的无机污染,用氢 氟酸溶液浸泡除夫表面的氧化层,最后用夫离子 水洗净后用干燥的高纯氮气吹干放入反应室。反 应室压强控制在800 Pa,衬底温度设定为500 ℃。 二乙基锌和水汽由高纯氮气带入反应室后在衬底 表面反应生长出 ZnO 薄膜,反应方程式为: Zn(C,H<sub>5</sub>), + H<sub>2</sub>O == ZnO + 2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。将同一次生 长的薄膜样品切成几块,分别在1100,1000,900 ℃下氮气气氛中退火1h,退火时保持氮气流量为 1 L/h。对退火后的样品用原子力显微镜(AFM) 对表面形貌进行分析,利用 X 射线衍射(XRD)技 术对样品的晶体结构进行分析, X 射线源为 Cu Kα。通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析了样 品的成分比例。利用 I-V 曲线分析了样品中缺陷 浓度的变化。最后用 He-Cd 325 nm 激光为激发 源,分析了样品的室温光致发光(PL)性能。

## 3 结果与讨论

图 1 为不同样品的 X 射线衍射图。从图中 可见,除 Si(400)峰以外只有样品的 ZnO(002)峰

作者简介: 钟泽(1981-), 男, 黑龙江人, 博士, 主要从事 MOCVD 方法制备宽禁带半导体光电薄膜及其特性等方面的研究。

E-mail: zhongze@ mail. ustc. edu. cn, Tel: (0551)3601072

收稿日期: 2009-01-25;修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(50532070); 中科院知识创新方向性课题(KJCX3.5YW.W01)资助项目



图 1 不同退火温度样品的 XRD 图样

Fig. 1 XRD patterns of the samples annealed at different temperatures

及其二级衍射 ZnO(004)峰。这表明 ZnO 薄膜在 高温退火后均呈很好的 c 轴择优取向。

图 2 显示了样品的原子力显微镜图形,可以 看出在退火温度为 900 ℃时,样品表面颗粒较小 同时晶粒之间的分界较为明显,当退火温度升至 1 000 ℃时,晶粒尺寸变大,晶粒逐渐发生融合, 边界变得模糊,而当退火温度达到 1 100 ℃时,晶







粒明显大量融合,尺寸显著增大。表1列出了不 同温度下退火样品的晶粒尺寸和表面粗糙度。这 些结果表明,随着退火温度的升高,样品的结晶性 能有明显提高,但晶粒融合变大的同时也使得样 品表面的粗糙度随之增加。而高于1000℃的退 火温度,对于晶粒的融合有明显的促进。

表1 不同退火温度样品的晶粒尺寸和表面粗糙度

 
 Table 1
 RMS and crystal grain size of the samples annealed at different temperatures

退火温度(℃)	晶粒尺寸(nm)	表面粗糙度
900	32.23	6.2
1 000	68.86	13.8
1 100	92.47	19.322

图 3 为样品的 X 射线光电子能谱,图 3(a)中 位于 530 eV 的 O1s 峰对应样品中 O 原子的信号, 由于 ZnO 样品在空气中会被水汽、氧气等含氧杂 质污染,所以在 532 eV 附近观测到一个肩峰,对 整个 O1s 峰进行分峰拟合后由位于 530 eV 和 531.4 eV 的峰的积分面积标定出样品中的氧含 量<sup>[14,15]</sup>,而当退火温度达到 1 100 ℃时,含氧杂质 的肩峰强度变得与样品中氧原子的强度接近。分 析认为,此时的薄膜可能发生较剧烈的解吸附, ZnO 中氧原子大量流失。图 3(b)中位于 1 021 eV 的 Zn2p<sub>3/2</sub>峰对应薄膜中 Zn 原子的信号,对其 求积分面积可标定样品中锌的含量。求得样品的 锌氧比,列于表 2。

#### 表 2 不同退火温度下样品中锌氧含量比

Table 2 Zn/O composition ratio of the samples annealed at different temperatures

I	
退火温度(℃)	Zn/O 比
900	0.99
1 000	1.16
1 100	1.38

由表2可见,当退火温度为900℃时,样品的 锌氧比接近ZnO标准化学计量比1,而退火温度 升至1000℃以上之后,样品中的锌氧比显著增 大,这表明900℃的退火温度对样品中的锌氧比 有良好的调制作用,在此温度下的退火过程中, ZnO中的锌原子和氧原子逐渐达到化学计量比为 1的平衡状态。而当退火温度达到1000℃以后, 样品中氧原子的逸出速度将远超过锌原子的逸出



- 图 3 不同退火温度样品的 XPS 图谱(a) O1s 峰; (b) Zn2p<sub>3/2</sub>峰。
- Fig. 3 XPS spectra of the samples annealed at different temperatures, (a) O1s peaks; (b) Zn2p<sub>3/2</sub> peaks.

速度,这导致样品中锌含量明显高于氧含量。

因为 O<sub>Zn</sub>是受主缺陷, Zn<sub>i</sub> 是施主缺陷, 所以 ZnO 中缺陷的变化会影响样品的电学性质。因此,可以通过测量由 ZnO 薄膜与 Si 衬底组成的异 质结的 *I-V* 特性来判断 ZnO 中缺陷的变化。图 4 是样品的 *I-V* 曲线图, 图中正偏压代表 p 型 Si 基 片为正极 ZnO 薄膜为负极, 反之为负偏压。从图 中可见, 随着退火温度的升高, 样品的整流特性得 到改善。通常的未掺杂 ZnO 样品导电性表现为 n



图4 不同退火温度的 I-V 曲线



型,对于n型ZnO和p型Si组成的异质结构,如 果ZnO中施主浓度增加导致费米能级升高,将使 得ZnO/Si异质结的势垒变大,整流特性就会得到 改善。有研究认为ZnO中的n型导电性主要来 自非故意掺杂的锌填隙浅施主<sup>[16,17]</sup>。本实验中 观察到,随退火温度的升高ZnO中的锌含量增 加,而且异质结构整流特性改善。这些实验事实 说明高温退火样品中过量的锌占据填隙位置,形 成了锌填隙缺陷。

图 5 为样品的室温光致发光光谱。由图可 见,退火温度为900 ℃时,样品在紫外和可见波段 均有明显的发光,当退火温度升至1000 ℃时,薄 膜的可见发光被抑制,紫外发光则显著增强,当退 火温度继续升至1100 ℃时,薄膜的可见发光几 乎被完全抑制,而紫外发光相对于1000 ℃时又 有明显增强,紫外-可见发光强度比相对于900 ℃ 时增加了2个数量级以上。



图 5 不同退火温度样品的室温 PL 光谱



通过对单晶 ZnO 进行高温高压扩锌的样品 进行研究认为,室温下 ZnO 光致发光中的紫外发 射主要来自于锌填隙施主和自由激子的复合<sup>[18]</sup>。 而对于可见发光部分的研究认为,本征缺陷氧反 位是绿光发射的重要来源<sup>[19]</sup>。在本文的工作中, 900 ℃时样品中锌氧比接近1,此时样品中存在各 种本征缺陷,通常有 Zn<sub>i</sub>,V<sub>Zn</sub>,V<sub>0</sub>,O<sub>Zn</sub>,O<sub>i</sub>等,光谱 中来自受主氧反位的可见发光和与施主锌填隙有 关的紫外发光均比较明显,而当退火温度升高致 1 000 ℃以上时,ZnO 中的锌氧比随着氧原子大量 逸出而增加,富余的锌将更趋向占据填隙位形成 锌填隙,导致样品中锌填隙的浓度增加,同时氧原 子的大量逸出使得氧反位的浓度降低,这使得紫 外发光增强的同时可见发光被抑制。

#### 4 结 论

通过在氮气气氛中对 MOCVD 制得的 ZnO/Si 薄膜进行了不同温度的高温退火,研究了退火温 度对 ZnO 发光性能的影响。结果表明,退火温度 在 900 ℃时,样品中 Zn/O 比接近标准化学剂量 比1,此时紫外和可见发光均比较明显。而当退 火温度升至1000 ℃以上时,随着氧原子的大量逸 出,样品中 Zn/O 比逐渐升高,样品中 Zn<sub>i</sub> 的浓度升 高而 O<sub>Zn</sub>的浓度减小。由于自由激子和 Zn<sub>i</sub> 的复合 作用,样品的紫外发光增强。同时来自受主缺陷的 绿光发射减弱。紫外-可见发光比提高 2 个数量级。

#### 参考文 献:

- [1] Nakarmi M L, Nepal N, Lin J Y, et al. Photoluminescence studies of impurity transitions in Mg-doped AlGaN alloys [J].
   Appl. Phys. Lett., 2009, 94(9):091903-1-4.
- [2] Zhang F, Yang W F, Huang H L, et al. High-performance 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> films [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92(25):251102-1-3.
- [3] Yadav H K, Sreenivas K, Gupta V. Enhanced response from metal/ZnO bilayer ultraviolet photodetector [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90(17):172113-1-4.
- [4] Wang L J, Giles N C. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy [J]. J. Appl. Phys., 2003, 94(2):973-978.
- [5] Klingshirn C. The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation [J]. Phys. Status Solidi (b), 1975, 71(2):547-559.
- [6] Jeong S H, Kim J K, Lee B T. Effects of growth conditions on the emission properties of ZnO films prepared on Si(100) by rf magnetron sputtering [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2003, 36(16):2017-2020.
- [7] Singh R G, Singh F, Agarwal V et al. Photoluminescence studies of ZnO/porous silicon nanocomposites [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40(10):3090-3093.
- [8] Li Xiangping, Zhang Baolin, Dong Xin, *et al.* Study on the properties of ZnO films prepared by photo-assisted MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):139-143 (in Chinese).
- [9] Weng Zhankun, Liu Aimin, Liu Yanhong, et al. Photoluminescence and formation of ZnO thin films on n-InP(100) by electrodeposition [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2008, 29(2):283-288 (in English).
- [10] Li Aixia, Bi Hong, Liu Yanmei, et al. Structure and optical properties of (Cu, Co)-codoped ZnO thin films [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2008, 29(2):289-293 (in Chinese).
- [11] Ren Mingfang, Wang Hua, Xu Jiwen, et al. Influence of doping content and spattered by DC magnetron sputtering at room temperature [J]. Chin. Liq. Cryst. Displ. (液晶与显示), 2009, 24(1):52-56 (in Chinese).
- [12] Shelke V, Sonawane B K, Bhole M P, et al. Effect of annealing temperature on the optical and electrical properties of aluminum doped ZnO films [J]. J. Non-Crys. Soli., 2009, 355(14-15):840-843.
- [13] Bacaksiz E, Yilmaz S, Parlak M, et al. Effects of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO hexagonal pyramids [J]. J. Allo. Comp., 2009, 478(1-2):367-370.
- [14] Craciun V, Howard J M, Craciun D, et al. Oxygen trapping during pulsed laser deposition of oxide films [J]. Appl. Surf. Sci., 2004, 208-209:507-511.
- [15] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. Formation of Al-doped ZnO films by de magnetron reactive sputtering [J]. Mater. Lett., 2001, 48(3-4):194-198.
- [16] Oba F, Nishitani S R, Isotani S, et al. Energetics of native defects in ZnO [J]. J. Appl. Phys., 2001, 90(2):824-828.
- [17] Look D C, Hemsky J W, Sizelove J R. Residual native shallow donor in ZnO [J]. Phys. Rev. Lett., 1999, 82(12): 2552-2555.
- [18] Xu X Q, Lin B X, Sun L J, et al. Effect of Zn doping on ultraviolet emission of ZnO crystals [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42(8):085102-1-4.
- [19] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(7):943-945.

## Effect of High Temperature Annealing in Nitrogen on the Luminescence Property of ZnO Films

ZHONG Ze, SUN Li-jie, XU Xiao-qiu, CHEN Xiao-qing, WU Xiao-peng, FU Zhu-xi (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract**: ZnO film was deposited on p-type Si(100) substrate by an LP-MOCVD system using DEZ and H<sub>2</sub>O as zinc and oxygen sources, respectively. The film was cut into pieces and annealed in nitrogen at 900, 1 000, 1 100 °C, respectively. The XRD, AFM, XPS, *I-V* and PL properties were investigated. The results indicated that: (1) The crystalline quality of the samples are improved by the raising of annealing temperature, the size of crystal grains is increased; (2) When the annealing temperature increases from 900 °C to 1 000 °C, intensity of the UV emission of the samples is enhanced while the emission in visible region declined; When the annealing temperature raises up to 1 100 °C, the visible emission was suppressed completely and the UV emission is enhanced greatly. These results suggested that annealing at high temperature does not only improve the crystal quality of ZnO films but also controls the Zn/O composition ratio of the samples. A high temperature and nitride environment makes the O atoms escape from the films, the concentration of O<sub>Zn</sub> acceptors decreases, so that the visible emission decline. When the annealing temperature gets higher than 1 000 °C, the samples are in the Zn-rich state. The UV emission related to the Zn<sub>i</sub> donors is enhanced obviously.

Key words: ZnO film; annealing	ng; photoluminescence;	MOCVD	
CLC number: 0482.31	PACS: 78.55. Et	PACC: 7855	Document code: A