

文章编号: 1673-9620 (2007) 02-0004-03

# 退火条件对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响<sup>\*</sup>

范利宁, 袁宁一, 李金华

(江苏工业学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在单晶硅 Si (100) 衬底上制备了 ZnO 薄膜, 研究了退火温度对 ZnO 结构和光学性能的影响。实验发现, 退火可以明显地改善 ZnO 薄膜的结构和光学性能。随着退火温度的升高, ZnO 薄膜的晶粒增大, 同时在室温下观察到明显的紫外发光现象, 其紫外 PL 谱峰值变强, 并有红移现象。

关键词: ZnO 薄膜; 溶胶-凝胶法; 光学性能; 退火温度

中图分类号: TB 43; O 552.6

文献标识码: A

## Influence of Annealing Temperature on Structure and Optical Properties of Zinc Oxide Films

FAN Li-ning, YUAN Ning-yi, LI Jin-hua

(Functional Materials Laboratory, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** ZnO films were fabricated by Sol-Gel method on (001) Si substrates. The influence of annealing temperature on structure and optical properties of ZnO films was investigated. Annealing could improve crystallization and optical properties of ZnO films evidently. With the annealing temperature increasing, the grain size became larger and ultraviolet emission was observed at room temperature. While annealing temperature was higher, PL peak was stronger and had a little red shift.

**Key words:** ZnO films; sol-gel method; optical properties; annealing temperature

ZnO 是一种 II-VI 族氧化物半导体, 室温下禁带宽度约为 3.37 eV, 是典型的直接带隙宽带半导体。具有优异的光学和电学性能, 结晶质量好的 ZnO 薄膜具有 c 轴择优生长, 可见光透射率高达 90%, 经掺杂后 n 型 ZnO 电阻率可低至  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{[1]}$ 。因 ZnO 的激子激活能达 60 meV, 比同是宽禁带材料的 ZnSe (20 meV) 和 GaN (21 meV) 都高出许多。这使得 ZnO 能有效工作于室温及更高温度, 理论上在室温下能实现紫外光的受激辐射。1997 年, 人们首次观察到室温下 400 nm 附近的光

泵浦紫外激光发射<sup>[2]</sup>, ZnO 成为继 GaN 之后新的短波长半导体材料的研究热点。

目前, 许多薄膜制备技术都可以用于 ZnO 薄膜的生长。有喷雾热解<sup>[3]</sup>、化学气相沉积<sup>[4]</sup>、磁控溅射<sup>[5]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>等。其中溶胶-凝胶法具有成膜均匀性好, 无需真空设备, 工艺简单等优点, 是一个用于薄膜性能基础研究的很好的方法。本文以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为前驱体, 采用溶胶-凝胶法在硅衬底上使用旋转-涂覆技术生长 ZnO 薄膜, 研究了热处理温度对 ZnO 薄膜的

\* 收稿日期: 2006-06-01

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2006042)

作者简介: 范利宁 (1976-), 女, 黑龙江嫩江人, 硕士研究生。

结构和光学性能的影响。

## 1 实验

实验主要是利用锌的可溶性无机盐或有机盐如  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  等, 在催化剂冰醋酸及稳定剂乙醇胺等作用下, 溶解于乙二醇单甲醚等有机溶剂中而形成溶液。前驱体、溶剂、催化剂以及稳定剂的选择关系到溶液的合成和薄膜的最终质量。本实验选择硝酸锌作为前驱体, 无水乙醇作为溶剂, 柠檬酸作为稳定剂。将一定摩尔的硝酸锌溶解于无水乙醇中, 再加入与硝酸锌等摩尔的柠檬酸, 用磁力搅拌器在  $40^\circ\text{C}$  下充分搅拌后, 形成锌离子浓度为  $0.7\text{ mol/L}$  的透明均质溶液。本实验所用试剂均为分析纯。

### 1.1 薄膜的制备

#### 1.1.1 衬底的清洗与亲水处理

将硅衬底在丙酮溶液中用超声波清洗, 再用 2 号液 ( $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 2$ ) 作亲水处理并且进一步清洗衬底, 后用去离子水清洗, 吹干后, 再在  $90^\circ\text{C}$  温度下烘烤  $20\text{ min}$  以驱除玻璃表面及微孔内存在的水汽。

#### 1.1.2 薄膜制备

薄膜制备采用旋转—涂覆技术制, 先在较低转速下 ( $500\text{ r/min}$ ) 旋转  $15\text{ s}$  匀胶, 然后在  $5000\text{ r/min}$  的转速下旋转  $50\text{ s}$  甩胶。退火过程为每涂完一层后, 放入快速退火炉 (RTP) 中进行分段退火,  $150^\circ\text{C}$  ( $5\text{ min}$ ) +  $350^\circ\text{C}$  ( $5\text{ min}$ ) + 结晶温度 ( $10\text{ min}$ ), 重复以上过程两次得到所需厚度的 ZnO 薄膜。结晶温度分别为  $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 薄膜的测试与分析

薄膜的紫外—可见光透射光谱用 UV—2450 紫外—可见光分光光度计测量, 薄膜的 XRD 图谱采用 (D/MAX—2500 VX) 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 Ka 射线, 工作条件为  $40\text{ kV}/100\text{ MA}$ ) 来测定, 用 FP—6500 荧光光谱仪来分析薄膜的光致发光特性。

## 2 测试结果与讨论

### 2.1 结构

图 1 给出经过不同温度退火的 ZnO 薄膜 X 射

线衍射谱。参照 X 射线粉末衍射卡片, 可确定  $2\theta$  为  $28.8^\circ$  处的峰为 ZnO 峰 (PDF #21—1486), 其他 ZnO 峰可从标准 XRD 的 PDF 卡片 36—1451 查出。薄膜在  $400^\circ\text{C}$  退火时主要出现的峰是 ZnO (002) 峰, 同时还有两个相对很弱的峰。当温度升高到  $500^\circ\text{C}$  时, 出现了另一个比较强的 ZnO 峰。随着温度的进一步升高, 新的 ZnO 结晶取向逐渐显现出来。当退火温度为  $600^\circ\text{C}$  时, 出现了 ZnO 的 (101)、(102) 和 (110)、(102) 晶向, 退火温度升高到  $800^\circ\text{C}$  时, ZnO 的 (100) 相出现。从图 1 中可看出随着退火温度的升高, 衍射角位于  $34.4^\circ$  附近的 ZnO (002) 面衍射峰强度明显增强, 并且其  $2\theta$  略微增加, 从  $34.40^\circ$  变到  $34.48^\circ$ 。

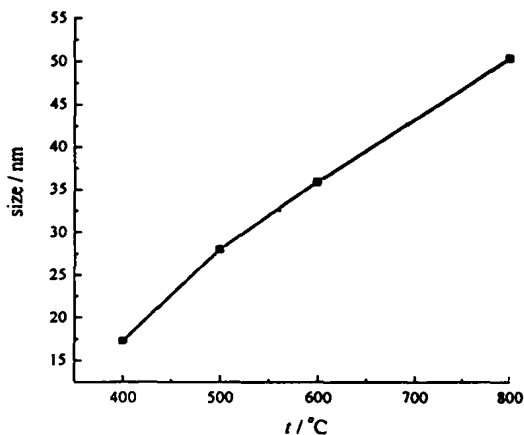


图 1 不同温度下退火的样品的 XRD 图

Fig 1 The XRD spectrum of samples annealed at different temperature

根据 Scherrer 公式  $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$ , 利用衍射峰的半高宽 (FWHM) 可估算出晶粒平均尺寸, 这里  $D$  代表平均晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线波长 ( $0.154\text{ nm}$ ),  $\theta$  为 Bragg 衍射角,  $\beta$  为衍射峰的半峰全宽。图 2 中给出了图 1 中对应于 ZnO (002) 衍射峰的晶粒尺寸的变化趋势, 这说明 ZnO 薄膜经退火后薄膜晶粒变大。其原因在于退火引起晶粒的逐渐长大, 使得样品的结晶质量提高。

### 2.2 光学性能

据文献 [8] 报道, ZnO 薄膜的室温光致发光 (PL) 谱通常在  $380\text{ nm}$  和  $510\text{ nm}$  附近出现两个荧光峰, 前者是与激子跃迁有关的荧光峰, 而后者一般被认为与薄膜中含有的氧空位或锌间隙等本征缺陷形成的深能级有关。用激发波长为  $250\text{ nm}$  的 Xe 灯为激发光源, 其 PL 谱如图 3 所示,  $400^\circ\text{C}$  下退

火的 ZnO 样品发光峰中心在 450 nm 和 468 nm 左右,这主要是薄膜在低温下退火,其结晶质量很差,存在较多缺陷,故认为这两处发光峰来自于电子从导带底到缺陷能级和缺陷能级到价带顶的跃迁。在 500 °C、600 °C 和 800 °C 温度下退火的 ZnO 样品的发光峰均在 375 nm 的紫外光附近,随着退火温度的升高,其发光峰出现红移现象即其禁带宽度变窄,并且在绿光波段处的发光峰逐渐减弱。

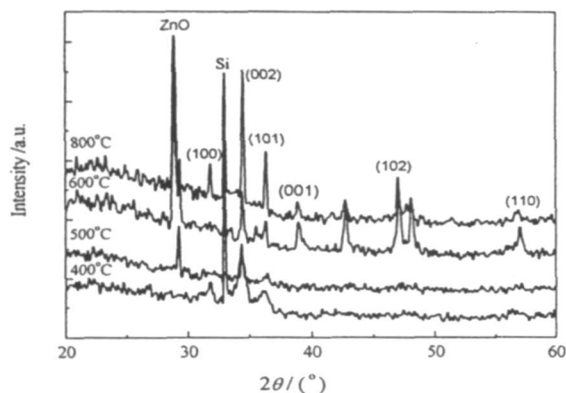


图 2 晶粒尺寸与退火温度的关系曲线

Fig 2 The dependence of grain size on annealing temperature

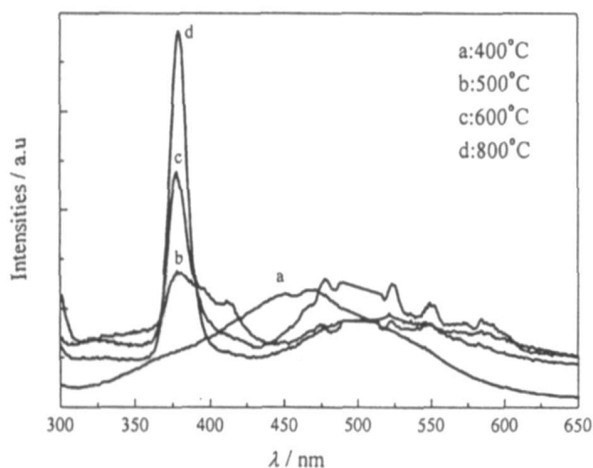


图 3 不同退火温度下样品的 PL 谱

Fig 3 The PL spectrum of samples annealed at different temperature

一般认为 ZnO 薄膜的紫外发光是源自带间跃迁和激子复合。带间跃迁的能量等于或大于禁带宽度;而激子发光其能量稍小于带隙。与带隙  $E_g = 3.37$  eV 对应的跃迁波长为 368 nm,波长略大于 368 nm 的紫外光有可能是激子发光,本实验所测发光峰在 375 nm 附近,应该是激子发光。随着退

火温度的升高,薄膜的紫外发光峰增强,这主要是由于热退火改善了薄膜的结晶质量,使薄膜的晶粒变大,降低了晶界密度,这将减少非辐射复合中心的数量,相应地增加辐射复合所占的比例,使辐射变强。随着退火温度的升高,紫外发射峰红移,产生这种现象的原因有待于进一步研究。

### 3 结 论

用 Sol-Gel 法在硅衬底衬底制备了 ZnO 薄膜,分析了退火温度对 ZnO 薄膜的结构和光学性能的影响。随着退火温度提高,ZnO 膜晶粒增大,室温下观察到明显的紫外发光现象,随着退火温度的提高,其 PL 谱峰值变强,并有红移现象。

#### 参考文献:

- [1] Shanthi S, Subramanian C, Ramasamy P. Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 197 (4): 858-864.
- [2] Bagnall DM, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optical pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. Applied Physics Letters, 1997, 70 (17): 2 230-2 232.
- [3] Lokhande B J, Patil P S, Up lane M D. Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization [J]. Material Letters, 2002, 57 (3): 573-579.
- [4] Purica M, Budianu E, Rusu E, et al. Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD) [J]. Thin Solid Films, 2002, 403-404: 485-488.
- [5] Ye Z Z, Chen H H, Liu R, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 1 015-1 020.
- [6] Shan F K, Shin B C, Jang S W, et al. Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (6): 1 015-1 018.
- [7] Bao D, Kuang A, Gu H. Sol-Gel derived c-axis oriented ZnO thin films [J]. Thin Solid Films, 1998, 312: 37-39.
- [8] Zhang X T, Liu Y C, Zhi Z Z, et al. High intense U-V luminescence of nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 240: 463-466.