

L-MBE 法生长 ZnO 薄膜的退火研究^{*}

杨晓东^{1,2,3}, 张景文^{2**}, 王东², 毕臻², 侯洵^{1,2,4}

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)
(2 西安交通大学 信息光子技术省重点实验室, 西安 710049)
(3 中国科学院研究生院, 北京 100039)
(4 河南大学 物理与信息光电子学院, 河南 开封 475000)

摘 要:研究了空气退火对于激光分子束外延(L-MBE)法制备的 ZnO 薄膜光学及结构特性的影响,报道了采用小角度 X 射线分析(GIXA)技术对于 ZnO 薄膜退火前后的表面及界面状况的定量分析结果.RHEED 衍射图样表明,薄膜经过 380℃ 及 600℃ 原位退火后,其表面仍然较为粗糙.而 XRD 在面(in-plane) Φ 扫描结果显示经过 800℃ 空气退火之后,薄膜具有更好的外延取向性.GIXA 分析结果表明,800℃ 退火后 ZnO 薄膜的表面方均根粗糙度从退火前的 1.13 nm 下降为 0.37 nm;同时 ZnO/Al₂O₃ 界面粗糙度从 2.10 nm 上升为 2.59 nm.ZnO 室温 PL 结果显示,退火后薄膜紫外近带边发光强度比退火前增大了 40 倍,并出现了源于电子-空穴等离子体(EHP)复合的 N 带受激发射峰,激发阈值约为 200 kW/cm².

关键词:氧化锌;激光分子束外延;退火;光致发光;在面 Φ 扫描;小角度 X 射线分析

中图分类号: O484;TG155.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2008)05-0996-5

0 引言

ZnO 作为一种宽禁带化合物半导体材料,引起了越来越多研究人员的关注^[1-3].由于其良好的激子发光特性,较低的生长温度,较高的化学及热稳定性,ZnO 成为继 ZnSe, GaN 材料之后的新一代紫外发光材料.ZnO 在室温下具有高达 60 meV 的激子束缚能,这一特性使得其在制作室温发光器件方面具有更大的优势.早在 1998 年,Bagnall D M^[4]等人就在 MBE 法制备的 ZnO 薄膜中发现了强的光泵浦激子受激发射峰,即使在 550 K 的高温下该激子发射峰仍具有较高的强度,这一特性是其它宽禁带材料所不具备的.而 2005 年东北师范大学的刘益春研究小组 ZnO 纳米薄片(nanosheets)的制备成功,使得 ZnO 激子发光温度提高到了 850 K 以上^[5],这对于制作耐高温紫外光电器件具有重大意义.

如同 GaN 的初始研究工作遇到的问题一样,阻碍 ZnO 紫外发光 LED 及 LD 器件实用化的瓶颈在于 ZnO 的单极性特征,即难以实现低阻,高效而稳定的 p 型掺杂.尽管 ZnO 的 p 型掺杂目前仍存在许多困难,但 2005 年日本东北大学的 M. Kawasaki 研究小组 ZnO p-i-n 二极管电注入发光的成功实现^[6],使得人们继续研究 ZnO 的信心倍受鼓舞.成

功的关键在于获得了可重复的,稳定的 ZnO p 型掺杂,虽然空穴浓度仍然很低($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$).同时人们也看到获得稳定 p 型掺杂的首要条件是制备高结晶质量,低缺陷密度的 ZnO 本征材料,以减少本征缺陷的自补偿效应,降低背景电子浓度.而退火工艺的研究对于提高表面与界面质量,减少晶体结构缺陷,实现 p 型掺杂元素的有效激活以及降低 H 的钝化作用等方面具有重要的影响.同时,通过选取适合的退火工艺,也可以使得 ZnO 的发光特性得到极大的改善,这进一步制作 ZnO 高亮度发光器件非常有利.

本文针对于激光分子束外延(L-MBE)法生长的 ZnO 薄膜进行了空气退火研究.并应用 XRD 和 PL 对退火前后样品的结构特性及光学特性进行了较为系统的分析;同时,针对大失配 Al₂O₃ 衬底(18%)上生长的 ZnO 薄膜,采用小角度 X 射线分析技术(Glancing Incidence X-ray Analysis)进行了退火前后表面与界面状况的定量分析.通过各种表征手段,在退火过程中对于减少 ZnO 结构缺陷,改善发光特性的深层机理进行了初步的探讨.

1 实验

采用激光分子束外延(L-MBE)法在 α -Al₂O₃ (0001)衬底上进行 ZnO 薄膜的外延生长,之后在智能控温高温箱式炉中进行 800℃ 空气退火 1 h.生长室的本底真空度为 10^{-7} Pa ,生长时氧气压为 10^{-4} Pa .激光靶材为自制的高纯 ZnO 陶瓷靶,激光器采用德国 lambda physic 公司的 Compex 102 型 KrF 准分

^{*}教育部 985 工程,教育部 211 工程二期,河南省杰出人才基金和教育部博士点基金资助
^{**} E-mail: jwzhang@mail.xjtu.edu.cn
中国知网 <http://www.cnki.net>
收稿日期: 2006-03-22

子激光器, 波长为 248 nm, 最大重复率为 20 Hz, 能量 50~300 mJ 范围内连续可调. 本实验的激光能量密度为 3 J/cm^{-2} , 频率为 3 Hz, ZnO 靶与蓝宝石衬底间的距离为 5 cm, 此条件下系统的生长速率为 0.04 ? /pulse . 薄膜生长前先对衬底进行 500°C 氧气中热处理 30 min, 薄膜生长温度为 300°C , 生长结束后分别进行 380°C 原位退火 30 min 以及 600°C 原位退火 60 min. XRD 以及 GIXA 测试采用 Philips 公司的 PW3040 型高分辨 X 射线衍射仪, X 射线波长为 $0.154\ 06\text{ nm}$. 室温 PL 测试采用 YAG 激光器 355 nm 三倍频作为激发源, 采用 HR2000 型光纤光谱仪进行信号采集.

2 实验结果及分析

根据之前对于 $600^{\circ}\text{C}\sim 1\ 000^{\circ}\text{C}$ 不同退火温度下 ZnO 薄膜的 XRD $2\theta-\omega$ 扫描结果以及 ω 摇摆曲线测试结果(另文报道), 得到优化后的空气中退火温度为 800°C . 下面将详细的分析 800°C 空气退火对于 ZnO 薄膜在面(in-plane)取向特性, 表面与界面特性以及发光特性的影响. 图 1 为 ZnO 不同生长阶段的高能电子衍射图样(RHEED), 高能电子束的入射方向为 $\text{Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]$. 热处理后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底具有清晰的 RHEED 衍射条纹, 表明衬底表面已经相当平整. 在生长了 130 nm 的 ZnO 薄膜之后, 出现了如图 1(b)所示的 ZnO RHEED 图样, 其方向为 $\text{ZnO}[11\bar{2}0]$, 与 $\text{Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]$ 方向相对应, 由此可以确定出 ZnO 薄膜与蓝宝石衬底的在面外延关系为 $\text{ZnO}[11\bar{2}0]\parallel\text{Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]$. 从 RHEED 可以看出, 即使先后在 380°C 以及 600°C 原位退火后, ZnO 的 RHEED 图样仍呈现出清晰的点状衍射, 表明其表面仍较为粗糙.

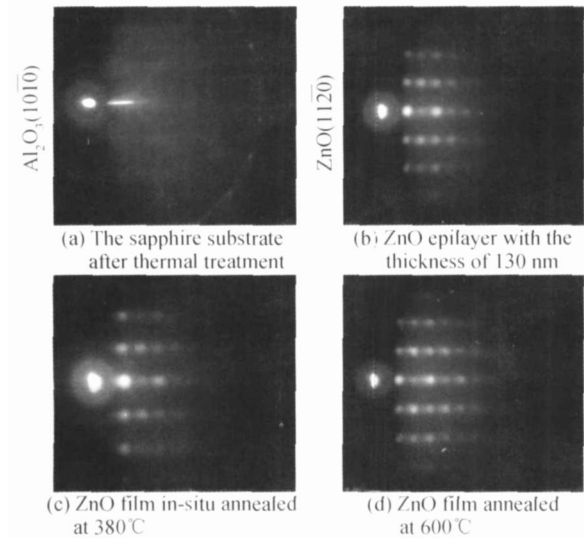


图 1 不同生长阶段的 RHEED 图样
Fig.1 RHEED patterns

对 800°C 空气退火前后的 ZnO 薄膜进行了 XRD 在面(in-plane) Φ 扫描的测试, 测试结果如图 2. 从图 2(b)和(c)中可以看出, 无论退火与否, ZnO $(10\bar{1}3)$ 面在面 Φ 扫描曲线中均只出现 6 个等间隔的衍射峰, 表明薄膜良好的六方对称性. 结合图 2(a)所示的蓝宝石衬底 $(11\bar{2}3)$ 面的 Φ 扫描结果, 可以得出 ZnO 薄膜与蓝宝石衬底的在面外延关系为 $\text{ZnO}[10\bar{1}0]\parallel\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$ ^[7], 同 RHEED 结果相一致. 这表明相对于蓝宝石衬底, ZnO 的晶格发生了 30° 的旋转, 这对于减小 ZnO 薄膜与蓝宝石衬底之间的失配位错是有利的^[8]. 另外, 即使在生长温度很低的情况下(300°C), 未退火的 ZnO 薄膜也仅出现了一种外延取向关系, 没有出现混合相及旋转畴, 而在 Ohkubo I^[9]等人的报道中, 出现单一平行畴的最低生长温度则达到了 835°C . 另外, 比较图 2(b)和(c)可以看出, 经过 800°C 退火后, 衍射峰的强度明显增大; 同时衍射峰半峰宽变窄, 表明经过退火后的 ZnO 薄膜具有更好的结晶质量和外延取向性^[10].

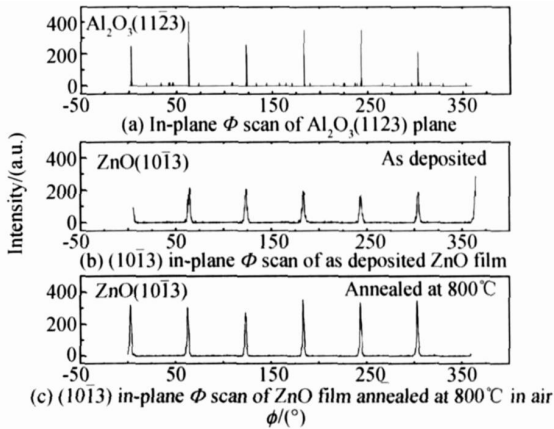


图 2 ZnO 薄膜及蓝宝石衬底的 XRD 在面(in-plane) Φ 扫描结果
Fig.2 In-plane Φ scan results of ZnO films and Al_2O_3 substrate

采用小角度 X 射线分析 GIXA (Glancing Incidence X-ray Analysis) 技术研究了退火前后 ZnO 薄膜的表面与界面状况. GIXA 是一种对于薄膜表面和界面情况进行定量表征的一种无损探测技术^[11]. 它结合了 X 射线反射率(XRR)以及小角度 X 射线荧光(GIXRF)两种方法, 可对于单层及多层薄膜的厚度, 表面与界面粗糙度以及化学组分, 密度等参量进行全面的定量表征. 其厚度测量范围为 $0.3\sim 300\text{ nm}$, 测量准确度约为 3%. 界面及表面粗糙度的测量范围为 $0.1\sim 10\text{ nm}$, 测量准确度约为 10%^[12]. 本文所采取的是 GIXA 技术中的 X 射线反射率(XRR)测量技术, 仪器采用 Philips 公司的 PW3040 型 MRD 衍射仪. 入射 X 射线采用线聚焦(line focus)方式, 光源处加 $1/32^{\circ}$ 狭缝以及 Ni 衰减

片以减小光束发散角以及对射线源强度做适当衰减.入射角在 $0.5^{\circ}\sim 3^{\circ}$ 范围内变化,扫描方式为 θ - 2θ 联动扫描.XRR 中 Kiessig 干涉振荡峰的振幅强弱相对于薄膜的表面与界面粗糙度变化相当敏感,根据文献[13]对 ZnO 薄膜的模拟结果:随着界面粗糙度的增加,干涉振荡峰的振幅减弱;而当薄膜的表面粗糙度增加时,将引起反射率曲线强度的整体衰减.

图 3 为 ZnO 样品在 800°C 空气中退火前后的 X 射线反射率测量及拟合结果.从图 3(a)中可以看出,无论退火前后,XRR 曲线均出现了清晰的 Kiessig 干涉振荡峰,表明 ZnO 薄膜具有良好的表面与界面质量.这也是能够利用 GIXA 技术分析 ZnO 薄膜表面与界面状况的基本条件.同时可以看出,退火后样品的 XRR 曲线总体强度相对于退火前有明显提高.根据上面提到的 ZnO 模拟结果,表明薄膜的表面粗糙度下降,平整度增加.然而,样品退火后的干涉振荡峰振幅较退火前有所降低,表明退火后的样品界面粗糙度有所增加.

结果,列于表 1 中.

表 1 L-MBE ZnO 薄膜退火前后 XRR 曲线的 PC-GIXA 拟合结果

ZnO 样品特征	表面粗糙度/nm	界面粗糙度/nm	薄膜厚度/nm	权重因子(χ^2)
800°C 退火前	1.13	2.10	128.04	1.373
800°C 退火后	0.37	2.59	123.13	0.512

表 1 中的权重因子 χ^2 反映了试验数据与拟合曲线的匹配程度, χ^2 越接近 1,匹配程度越高.从表中可以看到,退火后 ZnO 薄膜的表面粗糙度从 1.13 nm 下降到了 0.37 nm,减小了 3 倍,表明 800°C 空气退火可以提高 ZnO 薄膜的表面平整度.与此同时,ZnO 薄膜同蓝宝石衬底间的界面粗糙度有所增加,从 2.10 nm 增大到了 2.59 nm.这可能是由于 ZnO 薄膜同蓝宝石衬底间的热膨胀系数失配较大,在降温过程中导致了界面的不平整,需要改进退火工艺来进一步提高界面平整度.另外,退火后薄膜的厚度减少了 4.91 nm,这可能是退火后的 ZnO 薄膜更加致密所引起的.

为了进一步研究空气退火对于薄膜发光特性的影响,本文对 800°C 空气退火前后的 ZnO 样品进行了室温光致发光谱的研究,并测试了不同激发强度下 ZnO 退火后薄膜 PL 谱,结果如图 4.图 4(a)中红色和黑色曲线分别为 $750\text{ kW}/\text{cm}^2$ 的激发功率密度下,退火前后 ZnO 样品的室温 PL 谱结果比较,右上角的插图为蓝色区域的局部放大.峰位随激发强度 I_{ex} 的变化,SE 代表受激辐射,SPE 代表自发辐射.图(a)中位于 355 nm 和 532 nm 的发光峰分别为 YAG 激光器的三倍频和二倍频(未滤掉).从图中放大区域可以看到,在样品退火之前,仅能通过放大的图看到非常微弱位于 400 nm 附近的 ZnO 紫外近带边发射峰.而经过 800°C 空气退火之后,该峰的强度由原来的 86 增加到 3 482,增大了 40 倍,而半峰宽仅为 110 meV(退火前由于发光峰较弱,难以得到半峰宽).同时出现了 380 nm(3.26 eV)附近的发射峰,根据发光峰峰位以及发光峰强度随激发强度的线性增长关系(如图 4(b)插图中三角形点划线所示),可以确定位于 380 nm 附近的发光峰为 ZnO 的自发辐射(FE),来源于 ZnO 自由激子复合发光[8,14,15].

图 4(b)为不同激发功率密度下退火后样品的室温 PL 谱.从图中可以看到,当激发功率密度小于 $200\text{ kW}/\text{cm}^2$ 时,400 nm 处发光峰强度随激发功率密度增长较缓;而当激发功率密度大于 $200\text{ kW}/\text{cm}^2$ 时,400 nm 处发光峰强度随激发功率密度的增加而迅速增长.如插图中正方形点划线所示,400 nm 处

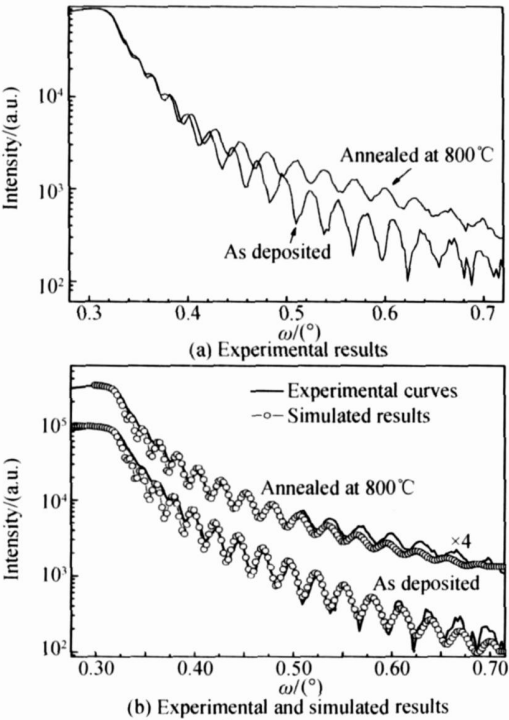


图 3 ZnO 样品 800°C 空气退火前后的 X 射线反射率(XRR)测量结果及拟合结果
Fig.3 XRR results of ZnO films before and after annealing at 800°C in air

为了定量分析 ZnO 薄膜退火前后表面与界面状况的变化,采用 Philips 公司的 Win-GIXA 软件对 A 和 B 样品的 XRR 曲线进行了拟合.结果如图 3(b),为了清晰起见,图 3(b)中的黑色曲线进行了垂直方向的平移.可以看出拟合曲线同实验曲线具有良好的匹配.通过拟合结果,得到了 ZnO 薄膜的表面、界面方均根粗糙度(RMS Roughness)以及厚度

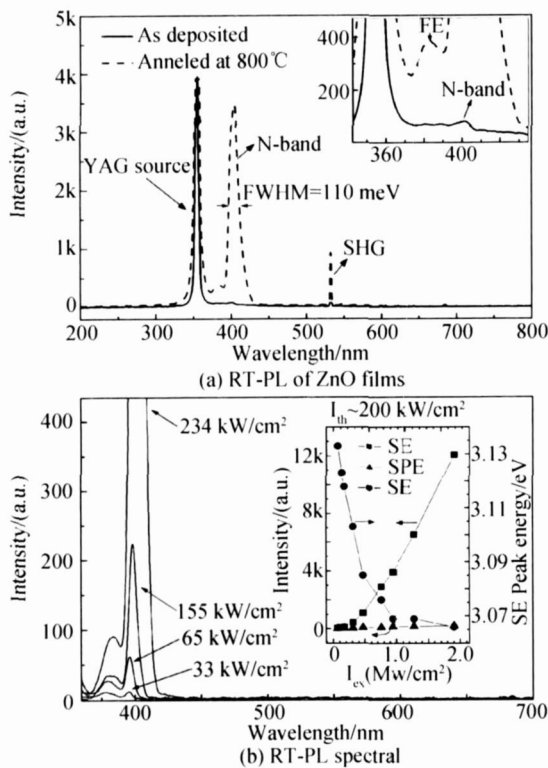


图 4 空气退火前后 ZnO 薄膜的室温光致发光谱与退火后样品不同激发强度下的 PL 谱

Fig.4 Room-temperature photoluminescence (RT-PL) of ZnO films before and after annealing at 800°C in air and RT-PL spectra with different excitation intensity I_{ex}

发光峰发射强度随激发强度的增加呈现超线性增长,表明该过程为受激发射(SE)过程^[16].再根据发光峰峰位随激发强度的增加而发生较大的红移现象(如插图中的圆形点划线所示,波长从 3.135 eV 减小到 3.065 eV),可以断定该发光峰为 ZnO 的 N 带发射,该发射源于 ZnO 电子-空穴等离子体的复合发光(EHP)^[14].图中的 N 带受激发射峰的室温阈值激发强度约为 200 kW/cm²,这一阈值低于之前所报道的结果^[17-18].而出现受激辐射的光激发阈值大小是衡量材料光学特性的重要标志,因此较低的阈值表明退火后的 ZnO 薄膜具有良好的发光质量.以上结果表明,经过 800°C 空气退火之后,样品的发光质量出现了显著的提高.而在之前的原位退火实验中(另文报道),不同温度下的 ZnO 退火样品均未观察到如此强的室温受激发射现象.因此可以认为这一现象产生,在很大程度上是由于空气退火提供了比原位退火更为充足的氧气环境.从而使得 ZnO 中的 O 空位缺陷 V_O 得以有效的补偿,进而提高了 ZnO 紫外近带边发射峰的强度.另外,从上面的 XRD 以及 GIXA 研究结果可知,退火后良好的结晶质量以及表面平整度同良好的发光特性是相符合的.

3 结论

ZnO 薄膜的 RHEED 结果表明,380°C 以及 600°C 原位退火对于 ZnO 薄膜的表面平整度改善不大.ZnO 的 XRD 在面 Φ 扫描结果表明,经过空气中 800°C 退火后的 ZnO 薄膜的结晶质量及外延取向性均明显提高.GIXA 分析结果表明,800°C 退火的薄膜表面平整度比退火前提高了 3 倍,但 ZnO/Al₂O₃ 界面平整度有所下降.退火前后的 PL 谱结果表明,800°C 空气退火可以极大改善薄膜的发光特性,这主要是由于空气退火抑制了 ZnO 中的 O 空位缺陷 V_O,从而提高了 ZnO 近带边发射的强度.另外,PL 结果与 800°C 退火后薄膜的 GIXA 表面研究结果及 XRD 结果是相符合一致的.说明良好的结晶质量及表面平整度对于改善薄膜的发光特性也是极为有益的.

参考文献

[1] NING Guang-hui, LI Jia, ZHANG Chang-qing, et al. Electroluminescence characteristic of ZnO nanoparticles [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5): 769-772.
宁光辉,李佳,张昌清,等. ZnO 粉末的直流电致发光特性研究 [J]. *光子学报*, 2005, **34**(5): 769-772.

[2] LOOK D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. *Mat Sci Eng B*, 2001, **80**(1-3): 383-387.

[3] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, ZOU wei, et al. The characterization of DC reactive magnetron sputtered ZnO films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(10): 1216-1219.
杨晓东,张景文,邹玮,等. 紫外光电材料 ZnO 的反应溅射制备及研究. *光子学报* [J]. 2002, **31**(10): 1216-1219.

[4] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(8): 1038-1040.

[5] SHEN S J, LIU Y C, SHAO C L, et al. Structural and optical properties of uniform ZnO nanosheets [J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(5): 586-590.

[6] TSUKAZAKI A, OHTOMO A, ONUMA T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [J]. *Nature Materials*, 2005, **4**(1): 42-46.

[7] KIM K K, SONG J H, JUNG H J, et al. Photoluminescence and heteroepitaxy of ZnO on sapphire substrate (0001) grown by rf magnetron sputtering [J]. *J Vac Sci Technol A*, 2000, **18**(6): 2864-2868.

[8] CHEN Y F, BAGNALL D M, KOH H J. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on C-plane sapphire: Growth and characterization [J]. *J Appl Phys*, 1998, **84**(7): 3912-3918.

[9] OHKUBO I, OHTOMO A, OHNISHI T, et al. In-plane and polar orientations of ZnO thin films grown on atomically flat sapphire [J]. *Surface Science*, 1999, **443**(1-2): L1043-L1048.

[10] LIU Z F, SHAN F K, LI Y X, et al. Epitaxial growth and properties of Ga-doped ZnO films grown by pulsed laser deposition [J]. *J Crystal Growth*, 2003, **259**(1-2): 130-136.

[11] LEENAERS A J G, BOER D K G. Applications of glancing incidence X-ray analysis [J]. *X-ray Spectrometry*, 1997, **26** (3); 115-121.

[12] BOER D K G, LEENAERS A J G, HOOGENHOF W W. Glancing-incidence X-ray analysis of thin-layered materials; a review [J]. *X-ray Spectrometry*, 1995, **24**(3); 91-102.

[13] YANG X D, ZHANG J W, BI Z, *et al*. Glancing-incidence X-ray analysis of ZnO thin films and ZnO/ZnMgO heterostructures grown by laser-MBE[J]. *J Crystal Growth*, 2005, **284**(1-2); 123-128.

[14] ZHANG X Q, SUEMUNE I, KUMANO H, *et al*. Surface-emitting stimulated emission in high-quality ZnO thin films [J]. *J Appl Phys*, 2004, **96**(7); 3733-3736.

[15] SONG Guo-li, LIANG Hong, SUN Kai-xia. Study on the visible emission mechanism of nanocrystalline ZnO thin films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4); 485-488.

[16] SUN H D, MAKINO T, TUAN N T, *et al*. Stimulated emission induced by exciton-exciton scattering in ZnO/ZnMgO multiquantum wells [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77** (26); 4250-4252.

[17] BAGNALL B M, CHEN Y F, ZHU Z, *et al*. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(17); 2230-2232.

[18] KO H J, CHEN Y F, ZHU Z, *et al*. Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF₂(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76** (4); 1905-1907.

Annealing Effect on ZnO Thin Films Grown by Laser-MBE

YANG Xiao-dong^{1,2,3}, ZHANG Jing-wen², WANG Dong², BI Zhen², HOU Xun^{1,2,4}

(1 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

(2 Key Laboratory of Photonics Technology for Information, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(4 School of Physics and Photoelectronics, Henan University, Kaifeng 475000, China)

Received date: 2006-03-22

Abstract: ZnO thin films are grown on Al₂O₃(0001) substrate by laser molecular beam epitaxy (L-MBE). The effects of annealing process in air on the structural and luminescence properties of ZnO films are investigated by XRD and PL measurements. GIXA technique has been used for the first time on ZnO, for the quantitative investigation of the surface and interface quality of as-deposited and annealed ZnO films. RHEED patterns of ZnO film show little improvement of the surface quality, although the film is in-situ annealed at 380°C and 600°C, respectively. XRD in-plane Φ scan results show better epitaxial orientation for ZnO film annealed at 800°C in air. The surface roughness of ZnO film decreased from 1.13 nm to 0.37 nm after annealing at 800°C, while the interface roughness of ZnO/Al₂O₃ increased from 2.10 nm to 2.59 nm simultaneously, as indicated by GIXA results. Room temperature photoluminescence (RT-PL) results show that the intensity of UV near band edge (NBE) emission of ZnO film increases 40 times after annealed at 800°C. N-band stimulated emission (SE) is found at room temperature on the annealed ZnO samples, which is originate from electron-hole plasma (EHP) emission of ZnO. The threshold excitation intensity is found to be about 200 kW/cm² at room temperature.

Key words: ZnO; Laser molecular beam epitaxy; Annealing process; Photoluminescence; In-plane Φ scan; Glancing incidence x-ray analysis



YANG Xiao-dong was born in 1977. He received his M.S. degree in 2002. He is now a Ph.D. degree candidate in physical electronics at Xi'an Institute of Optics & Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His research area focuses on wide bandgap semiconductor materials and devices.