

# 退火温度对生长在 $\text{TiO}_2$ 缓冲层上的 $\text{ZnO}$ 薄膜的影响

徐林华<sup>1</sup> 李相银<sup>1,†</sup> 史林兴<sup>1</sup> 沈 华<sup>2</sup>

(1 南京理工大学应用物理系, 南京 210094)

(2 南京理工大学电光学院, 南京 210094)

**摘要:** 采用电子束蒸发技术在  $\text{TiO}_2$  缓冲层上沉积了  $\text{ZnO}$  薄膜,研究了不同的退火温度对薄膜晶化质量及发光性质的影响.利用 X 射线衍射仪和扫描探针显微镜分析了薄膜样品的结构性质,利用荧光光谱仪研究了薄膜样品的光致发光性质.分析结果表明,退火处理后的  $\text{ZnO}$  薄膜都沿  $c$  轴择优生长.在 600 °C 下退火的样品具有最强的 (002) 衍射峰、最强的紫外发射和最弱的可见光发射,其晶粒大小均匀,紧密堆积.而对于在 500 和 700 °C 下退火的样品,其可见光发射较强.这表明在 600 °C 下退火的样品具有最好的晶化质量.

**关键词:**  $\text{ZnO}$  薄膜;  $\text{TiO}_2$  缓冲层; 晶化质量; 光致发光

**PACC:** 6110; 6150J; 6855

**中图分类号:** O484

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)10-1992-06

## 1 引言

由于信息技术的迅速发展,相应领域迫切需要研制出优质的短波长光电器件,因此宽禁带半导体材料的研究备受人们关注. $\text{ZnO}$  是一种直接宽带隙化合物半导体,具有良好的化学稳定性和热稳定性.在室温下,其禁带宽度为  $3.37\text{eV}$ <sup>[1]</sup>,激子束缚能高达  $60\text{meV}$  且激子不易热离化,因此, $\text{ZnO}$  具备了作为室温或更高温下短波长发光材料的特征.1997 和 1998 年, Tang, Zu, Bagnall 等人<sup>[2-4]</sup>报道了  $\text{ZnO}$  薄膜在室温下的光抽运近紫外受激发射现象,使  $\text{ZnO}$  迅速成为了半导体材料领域的研究热点.随着 2006 年  $\text{ZnO}$  基纳米发电机的研制成功<sup>[5]</sup>,人们对  $\text{ZnO}$  材料的研究更是如火如荼,以期早日实现  $\text{ZnO}$  材料的商业化应用.

对于  $\text{ZnO}$  材料的研究,目前仍以薄膜形态为主. $\text{ZnO}$  薄膜在紫外发光二极管<sup>[6,7]</sup>、紫外激光器<sup>[8]</sup>、光信息存储器件<sup>[9]</sup>、紫外光电探测器<sup>[10]</sup> 等很多方面都有重要应用价值.大量研究表明, $\text{ZnO}$  薄膜的光电性质与其晶化质量有直接关系.因此,若要制造出性能优良的  $\text{ZnO}$  基光电器件,必须首先制备出高质量的  $\text{ZnO}$  薄膜,而  $\text{ZnO}$  薄膜的质量又与衬底材料密切相关.人们已经使用过的  $\text{ZnO}$  薄膜的衬底材料有 Sapphire,  $\text{SiO}_2$ , Pt, Si, 石英, 玻璃等.与其他衬底材料相比, Si 的原料丰富且单晶 Si 的制备工艺成熟,特别是 Si 是目前半导体微电子行业的基石.如果能在 Si 衬底上生长出高质量的  $\text{ZnO}$  薄膜,将有利于光电集成.然而,在 Si 衬底上直接生长  $\text{ZnO}$  薄膜存在两个方面的问题:一方面 Si 和  $\text{ZnO}$  之间存在较大的晶格失配(约 15%)和热失配<sup>[11,12]</sup>;另一方面在 Si 衬底上直接生长  $\text{ZnO}$  薄膜时或  $\text{ZnO}$  薄膜在高温退火时, Si 的表面原子很容易“掠取”

$\text{ZnO}$  薄膜中的氧原子<sup>[12]</sup>,致使  $\text{ZnO}$  薄膜中出现较多的 O 空位等点缺陷,这些都影响了制备出的薄膜质量.因此很多研究者在  $\text{ZnO}$  薄膜与 Si 衬底之间采用缓冲层来提高  $\text{ZnO}$  薄膜的质量,有的使用了同质缓冲层<sup>[13]</sup>,有的使用了异质缓冲层如  $\text{CaF}_2$ <sup>[14]</sup>,  $\text{MgO}$ <sup>[15]</sup>,  $\text{SiC}$ <sup>[11,16]</sup>,  $\text{Ti}$ <sup>[17]</sup> 等.

作者及合作者在前一阶段的研究中<sup>[18,19]</sup>,采用电子束蒸发技术制备了用  $\text{TiO}_2$  作缓冲层的  $\text{ZnO}$  薄膜,研究了不同的衬底和生长温度对  $\text{ZnO}$  薄膜性质的影响,并发现  $\text{TiO}_2$  缓冲层在很大程度上提高了  $\text{ZnO}$  薄膜的质量.我们之所以选  $\text{TiO}_2$  作缓冲层是基于以下几点考虑:(1)  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  具有很多相似之处,如它们都是宽禁带半导体材料,具有高的折射率、高的化学稳定性和热稳定性;它们的纳米结构,如纳米晶、纳米薄膜等具有良好的光催化性能;再者  $\text{TiO}_2$  薄膜和  $\text{ZnO}$  薄膜在可见光波段具有很高的透射率,在紫外区则呈强吸收特性.因此用  $\text{TiO}_2$  薄膜作缓冲层或复合层制备出的  $\text{ZnO}$  薄膜在很多领域有潜在应用价值,如紫外发光二极管、全彩色平面显示、太阳能电池、光催化剂等;(2)  $\text{TiO}_2$  原料丰富,价格便宜,适合大规模生产的要求;(3) 虽然  $\text{ZnO}$  和  $\text{TiO}_2$  的晶体结构( $\text{ZnO}$  是六方晶系纤锌矿结构,而  $\text{TiO}_2$  有 3 种晶型:板钛矿、锐钛矿和金红石,其中板钛矿属于正交晶系,而锐钛矿和金红石属于四方晶系)和热膨胀系数存在较大差别,但在已报道的结果中,也有很多研究用异质缓冲层制备出了高质量  $\text{ZnO}$  薄膜,而这些缓冲层材料和  $\text{ZnO}$  在晶体结构或热膨胀系数上也存在较大的差别<sup>[12,14]</sup>;(4) 在我们查阅的文献中,了解到已经有人用  $\text{ZnO}$  作缓冲层生长出了高质量  $\text{TiO}_2$  薄膜<sup>[20]</sup>,因此我们设想用  $\text{TiO}_2$  作缓冲层可能也会生长出高质量  $\text{ZnO}$  薄膜.

在本研究中,为了更深入地了解  $\text{TiO}_2$  缓冲层的作

† 通信作者. Email: xyl@mail.njust.edu.cn

2008-03-25 收到, 2008-04-30 定稿

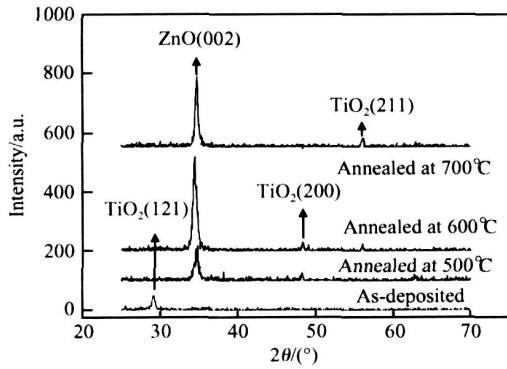


图 1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnO thin films

用,我们对在 250 °C 下生长的非晶态 ZnO 薄膜进行了退火处理,利用 X 射线衍射仪、扫描探针显微镜和荧光光谱仪分别研究了在不同温度下退火的 ZnO 薄膜的结构与光致发光性质。

## 2 实验

镀膜设备采用韩国普卢泰公司生产的 PMC90S 高真空蒸发式光学镀膜机。采用离子束辅助反应电子束蒸发法在 Si(100) 衬底上沉积 TiO<sub>2</sub> 缓冲层和 ZnO 薄膜。镀膜原料是高纯度的 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 颗粒;衬底采用 Si(100) 面,单面抛光。在镀膜前依次用丙酮、乙醇、去离子水对 Si 片进行超声清洗,镀膜时将 Si 片放在离蒸发源 1.5m 处匀速旋转的工作架上。首先在 Si 片上沉积 TiO<sub>2</sub> 缓冲层:镀膜前将镀膜室抽气至 2.66 × 10<sup>-3</sup> Pa,然后充入 Ar(18sccm)和 O<sub>2</sub>(25sccm),衬底温度设为 200 °C,电子枪的工作电压是 7.11kV,工作电流是 246mA。接下来在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上沉积 ZnO 薄膜,此时充入的 Ar 为 18sccm, O<sub>2</sub> 为 50sccm,衬底温度设为 250 °C,电子枪的工作电压是 7.11kV,工作电流是 78mA。利用石英晶体膜厚控制器控制沉积速率和膜厚,最后使 TiO<sub>2</sub> 缓冲层厚为 200nm, ZnO 薄膜厚为 300nm。一共制备了 4 个薄膜样品,其中 3 个样品分别在 500、600 和 700 °C 下退火 1h。

利用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, Cu Kα = 0.15406nm)分析了 ZnO/TiO<sub>2</sub> 的晶相和晶向;利用扫描探针显微镜(CSPM4000)分析了 ZnO 薄膜的微观形貌;采用荧光光谱仪(JOBIN YVON-SPEX)测量了 ZnO 薄膜在室温下的光致发光谱,激发光源为 Xe 灯,激发波长为 325nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 退火温度对生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜结构的影响

图 1 所示为在 250 °C 下直接生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜和在不同温度下退火处理的 ZnO 薄膜

表 1 由 X 射线衍射数据计算得到的结果

Table 1 Results calculated from XRD data

Sample	2θ / (°)	FWHM / (°)	D / nm	c / nm
Annealed at 500	34.70°	1.35°	6.10	0.5166
Annealed at 600	34.45°	0.85°	9.31	0.5199
Annealed at 700	34.65°	0.85°	9.70	0.5173

的 X 射线衍射谱。由图可见,在 250 °C 下直接生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜是非晶态,但 TiO<sub>2</sub> 缓冲层已经结晶,其出现的衍射峰对应于板钛矿相的(121)峰。在 500 °C 退火的 ZnO 薄膜,已经由非晶态转变为结晶态,图谱中明显地出现了(002)衍射峰,但衍射强度较弱,这说明它还未充分晶化;同时,还可以看到 TiO<sub>2</sub> 出现了锐钛矿相的(200)衍射峰,表明 TiO<sub>2</sub> 经 500 °C 退火处理后已经转变成了锐钛矿相。当退火温度上升至 600 °C 时, ZnO 薄膜的(002)衍射峰明显地增强了,而且半高全宽(FWHM)也窄化了,这表明 ZnO 薄膜的晶化质量在很大程度上提高了。同时 TiO<sub>2</sub> 缓冲层出现了金红石相的(211)衍射峰,这意味着此时 TiO<sub>2</sub> 缓冲层中是锐钛矿相和金红石相共存的状态。当退火温度升高到 700 °C 时, ZnO 薄膜的(002)衍射峰不但没有增强反而有些减弱,而 TiO<sub>2</sub> 缓冲层基本上完全转变为金红石相了。由上述分析可知,退火后的 ZnO 薄膜都是六角纤锌矿结构且沿垂直于衬底表面的 c 方向择优生长。随着退火温度的升高, ZnO 薄膜的结晶质量逐渐提高,当退火温度为 600 °C 时,薄膜的结晶质量最好,然而当退火温度再升高时, ZnO 薄膜的晶化质量又下降了。

为了更深入地了解退火温度对生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜的影响,我们利用布拉格公式和谢乐公式对上述薄膜样品的结构参数进行了计算。所用的公式如下<sup>[21]</sup>:

$$D = 0.89 / \cos \theta \quad (1)$$

$$2 d \sin \theta = \lambda \quad (2)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + l^2 (a/c)^2} \quad (3)$$

式中 D 为 ZnO 微晶粒径平均大小; λ 为 X 射线波长; θ 为(002)衍射峰的半高全宽; θ 为衍射角; d 为晶面间距; h, k, l 为密勒指数; a 与 c 是晶格常数。单晶 ZnO 的晶格常数 c<sub>0</sub> = 0.5205nm。计算结果如表 1 所示。

由表 1 的计算结果可以知道,在 600 °C 下退火的 ZnO 薄膜具有与 c<sub>0</sub> 最接近的晶格常数 c,表明此时 ZnO 薄膜的内应力最小,晶格结构较为理想。ZnO 薄膜沿 c 轴的应变 ε<sub>zz</sub>可由下式计算<sup>[22]</sup>:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \% \quad (4)$$

应变与退火温度的关系如图 2 所示。ZnO 薄膜的内应力与很多因素有关,如薄膜中的缺陷、薄膜生长过程、衬底等。在使用 TiO<sub>2</sub> 缓冲层后,由于缓冲层阻止了衬底表面 Si 原子从 ZnO 薄膜中“掠取”氧原子,因而大大减少了由于氧空位等点缺陷造成晶格畸变所产生的内应力,这时 ZnO 薄膜中存在的内应力主要与 ZnO 薄膜的生长过程及衬底有关系。

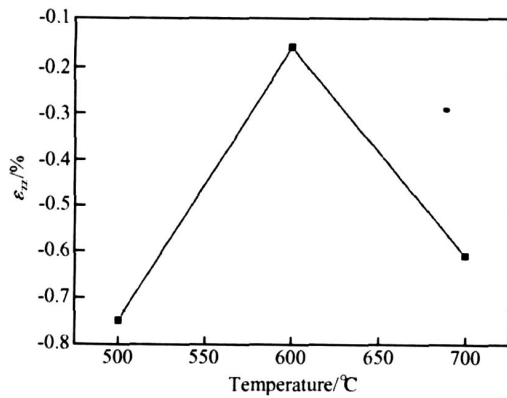


图 2 应变与退火温度之间的关系

Fig. 2 Relationship between strain and annealing temperature

250 °C 下生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜呈非晶态. 由于沉积速率较高, 薄膜结构较为致密. 当这个非晶态薄膜在 500 °C 退火时, 它逐渐转变为结晶态, 但由于

退火温度不高且薄膜结构致密, ZnO 晶格在退火过程中不能形成理想的结构. 当退火温度升高到 600 °C 时, ZnO 的晶格结构得到进一步调整, 晶格常数  $c$  与  $c_0$  很接近, 此时 ZnO 薄膜的内应力最小. 但当退火温度进一步升高时, ZnO 薄膜与 TiO<sub>2</sub> 缓冲层之间的原子互扩散作用加强, 一部分 Ti 可能进入到 ZnO 薄膜中, 并且进入了晶格取代了 Zn. 由于 Ti<sup>4+</sup> 的离子半径小于 Zn<sup>2+</sup> 的离子半径, Ti<sup>4+</sup> 替代 Zn<sup>2+</sup> 导致晶格扭曲<sup>[23]</sup>, 进而使得 ZnO 薄膜的内应力又增大了.

因此, 对于生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜, 适当的退火温度是使其达到最好的晶化质量的关键.

图 3 所示为在 250 °C 下直接生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜和在不同的温度下退火处理的 ZnO 薄膜的表面形貌图. 对于在 250 °C 下直接生长在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上的 ZnO 薄膜, 其结构较为致密, 表面呈高度的织构状结构. 对于在 500 °C 下退火的样品, 薄膜中开始出现颗粒状结构, 而当退火温度上升至 600 °C, 从图 3(c) 可以很清楚地看到圆形的、大小均匀的 ZnO 颗粒. 当

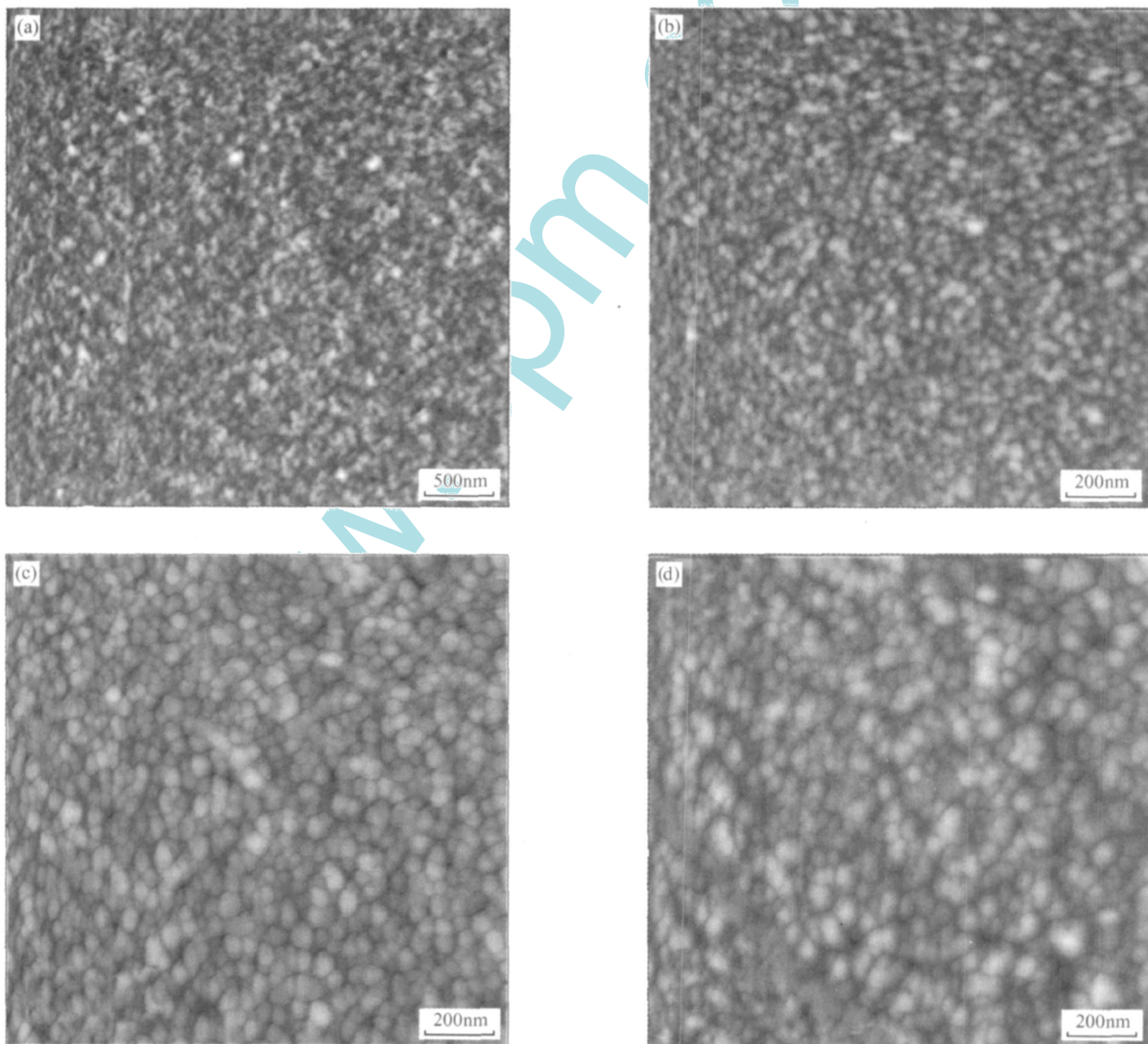
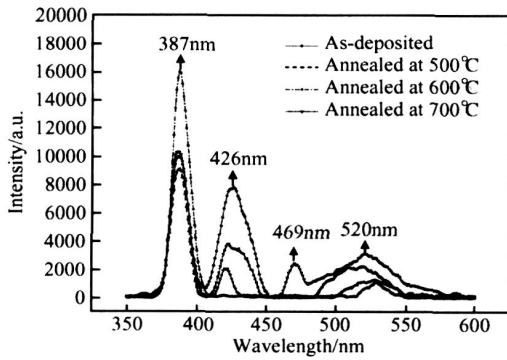


图 3 直接沉积的 (a) 和在 500 °C (b)、600 °C (c) 和 700 °C (d) 退火的 ZnO 薄膜的表面形貌图

Fig. 3 Surface morphologies of as-deposited (a), annealed at 500 °C (b), 600 °C (c) and 700 °C (d) ZnO thin films

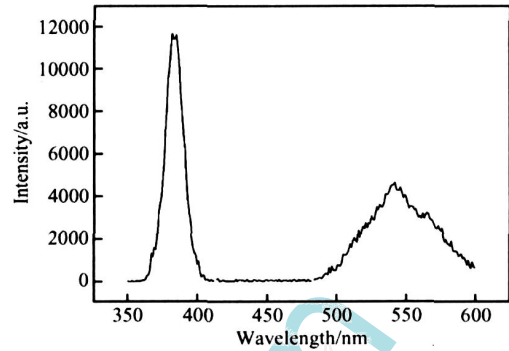
图 4 生长在  $\text{TiO}_2$  缓冲层上的  $\text{ZnO}$  薄膜的光致发光谱Fig. 4 Photoluminescence spectra of  $\text{ZnO}$  thin films prepared on  $\text{TiO}_2$  buffer

退火温度上升至 700 时,  $\text{ZnO}$  颗粒又进一步长大但大小不均匀了. 随着退火温度的升高,  $\text{ZnO}$  颗粒逐渐长大, 这和很多研究报道的结果是一致的. 但是, 由扫描探针显微镜观察到的  $\text{ZnO}$  颗粒尺寸很明显地大于由 X 射线衍射数据计算出来的  $\text{ZnO}$  晶粒大小, 这是因为扫描探针显微镜给出的信息是基于薄膜表面特征, 而 X 射线衍射给出的是薄膜微结构的信息<sup>[24]</sup>. 从扫描探针显微镜分析的结果可知, 在 600 退火的样品具有外形更规则、大小更均匀的颗粒和致密的结构, 它的质量是最好的. 这个分析结果和 X 射线衍射分析结果是吻合的.

### 3.2 退火温度对生长在 $\text{TiO}_2$ 缓冲层上的 $\text{ZnO}$ 薄膜的光致发光性质的影响

图 4 所示为所制备的 4 个  $\text{ZnO}$  薄膜样品的光致发光谱. 对于在 250 直接生长在  $\text{TiO}_2$  缓冲层上的  $\text{ZnO}$  薄膜, 它除了具有较强的紫外发射以外, 还具有紫外和绿光发射 (详细的讨论参见文献 [19]). 对于非晶态  $\text{ZnO}$  薄膜的近紫外发射已经有文献报道了<sup>[25]</sup>, 但它的紫外和绿光发射很令人费解, 具体的原因还有待更深入的研究, 这里只对晶态  $\text{ZnO}$  薄膜的发光性质作一定讨论. 对于在 600 退火的  $\text{ZnO}$  薄膜, 它具有最强的紫外发射和最弱的绿光发射, 而且它的紫外发射几乎完全消失了. 在 500 和 700 退火的薄膜样品都有紫外、紫外和绿光发射, 但在 700 退火的  $\text{ZnO}$  薄膜还出现了位于 469nm 左右的蓝光发射, 而且它的绿光发射也明显地增强了. 很多研究结果也已经报道了  $\text{ZnO}$  薄膜的多色发光现象<sup>[18, 26, 27]</sup>.

对于  $\text{ZnO}$  薄膜位于 387nm 左右的紫外发射, 一般认为它是激子复合所致<sup>[28, 29]</sup>, 而激子密度与  $\text{ZnO}$  薄膜的晶化质量密切相关, 薄膜晶化质量越好, 激子发射越强. 而我们所制备的在 600 退火的薄膜样品, 其紫外发射峰几乎比其他样品的高一倍, 这意味着它的晶化质量是最好的. 对于  $\text{ZnO}$  薄膜的可见光发射, 由于影响它的因素众多, 目前仍是国际上关于  $\text{ZnO}$  的热点问题, 至今还没有公认的结论. 紫外发射可能与  $\text{ZnO}$  晶界处的界面陷阱有关<sup>[11]</sup>. 在 600 退火的  $\text{ZnO}$  薄膜的

图 5 生长在 Si 衬底上的  $\text{ZnO}$  薄膜的光致发光谱Fig. 5 Photoluminescence of  $\text{ZnO}$  thin film prepared on Si substrate

结晶质量最好, 界面陷阱大大地减少了, 因此紫外发射几乎完全消失了; 而在 700 退火时, 由于  $\text{ZnO}$  薄膜与  $\text{TiO}_2$  缓冲层之间的原子互扩散运动增强,  $\text{ZnO}$  薄膜的晶化质量弱化, 界面陷阱又增多了, 这导致了紫外发射的再一次增强. 对于  $\text{ZnO}$  薄膜的绿光发射, 这是一个比较普遍的现象, 而且对于它也有比较长的研究历史<sup>[30]</sup>. 但绿光发射机理仍存在很大争议: 有人认为它与氧空位缺陷有关<sup>[31~33]</sup>, 也有人认为它与氧反位缺陷有关<sup>[34, 35]</sup>, 还有人认为它主要与氧间隙缺陷有关<sup>[36]</sup>. 而我们倾向于认为绿光发射与  $\text{ZnO}$  薄膜中的氧空位缺陷有关. 当退火温度升高至 700 时,  $\text{ZnO}$  薄膜表面的氧解析增强, 因此导致薄膜中的氧空位缺陷增多, 使绿光发射增强.  $\text{ZnO}$  薄膜的蓝光发射也是一个比较普遍的现象<sup>[37~39]</sup>. 在文献 [37] 中, Maity 等人采用溶胶-凝胶法在 Si 和玻璃衬底上制备了  $\text{ZnO}$  薄膜, 并发现它们在波长 468nm 左右有蓝光发射, 他们认为这个蓝光发射可能与氧空位和氧间隙有关. 在文献 [38] 中, Wei 等人采用脉冲激光沉积技术在蓝宝石衬底上制备了  $\text{ZnO}$  薄膜, 并发现它们在波长 467nm 左右有蓝光发射, 他们认为这个蓝光发射与 Zn 间隙和 Zn 空位有关. 在文献 [39] 中, Peng 等人采用磁控溅射技术在 Si 衬底上制备了 Cu 掺杂的  $\text{ZnO}$  薄膜并发现它们有很强的蓝紫光发射, 他们也认为这个蓝光发射与 Zn 间隙和 Zn 空位有关. 我们倾向于后两者的看法. 当  $\text{ZnO}$  薄膜在 700 退火时, 由于  $\text{ZnO}$  薄膜与  $\text{TiO}_2$  缓冲层之间的原子互扩散运动增强, 可能  $\text{ZnO}$  薄膜中出现了较多的 Zn 间隙和 Zn 空位缺陷, 这导致了蓝光发射.

图 5 所示为在 600 退火的直接生长在 Si 衬底上的  $\text{ZnO}$  薄膜 (这个薄膜和带有  $\text{TiO}_2$  缓冲层的  $\text{ZnO}$  薄膜是在同样的条件下制备的) 的光致发光谱. 其紫外发光强度低于生长在  $\text{TiO}_2$  缓冲层上的  $\text{ZnO}$  薄膜的紫外发光强度, 但绿光发射强度却比生长在  $\text{TiO}_2$  缓冲层上的  $\text{ZnO}$  薄膜的强. 这主要是因为, 在 Si 衬底上直接生长  $\text{ZnO}$  薄膜时, 衬底表面的 Si 原子从  $\text{ZnO}$  薄膜中“掠取” O 原子, 导致薄膜中出现较多 O 空位等点缺陷.

由以上的光致发光分析可以看到, 在 600 退火的生长在  $\text{TiO}_2$  缓冲层上的  $\text{ZnO}$  薄膜具有最强的紫外发

射和最弱的可见光发射,这从另一个侧面表明了它晶化质量高,内部缺陷少.

## 4 结论

采用电子束蒸发技术在 Si 衬底上沉积了 TiO<sub>2</sub> 缓冲层,然后在 250 °C 下在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上生长了 ZnO 薄膜,对直接在 TiO<sub>2</sub> 缓冲层上生长的 ZnO 薄膜分别在 500, 600 和 700 °C 下退火. 对这些样品的结构分析表明,在 600 °C 退火的薄膜样品具有最强的(002)衍射峰、最小的内应力, ZnO 薄膜的颗粒大小均匀,形状规则. 对样品的光致发光行为研究表明,所有 ZnO 薄膜都有紫外、紫光和绿光发射,而在 700 °C 下退火的 ZnO 薄膜还有蓝光发射;在 600 °C 下退火的 ZnO 薄膜具有最强的紫外发射和最弱的可见光发射. 紫光发射可能与晶界处的界面陷阱有关,蓝光发射可能与 Zn 间隙和 Zn 空位有关,而绿光发射则很可能是 O 空位缺陷引起的. TiO<sub>2</sub> 缓冲层阻止了在 ZnO 薄膜生长时或在高温下退火时,衬底表面 Si 原子从 ZnO 薄膜中“掠取”O 原子,因而大大减少了 ZnO 薄膜中的 O 空位等点缺陷,从而提高了 ZnO 薄膜的晶化质量. 但退火温度过高时, ZnO 薄膜与 TiO<sub>2</sub> 缓冲层之间的原子互扩散运动增强,导致 ZnO 薄膜中的 O 空位、Zn 间隙等缺陷增多. 因此,选择适当的退火温度对于保证 ZnO 薄膜的质量很重要.

## 参考文献

- [ 1 ] Chen Y, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on C-plane sapphire: growth and characterization. *J Appl Phys*, 1998, 84(7): 3912
- [ 2 ] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3270
- [ 3 ] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun*, 1997, 103(8): 459
- [ 4 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(17): 2230
- [ 5 ] Wang Zhonglin, Song Jinhui. Piezoelectric nanogenerators based on Zn oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242
- [ 6 ] Liu W, Gu S L, Ye J D, et al. Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 092101
- [ 7 ] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, et al. Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ ZnO nanowire array/ p-GaN film heterojunction light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 202105
- [ 8 ] Mitra A, Thareja R K, Ganesan V, et al. Synthesis and characterization of ZnO thin films for UV laser. *Appl Surf Sci*, 2001, 174: 232
- [ 9 ] Hui K C, Lai C W, Ong H C. Electron-beam-induced optical memory effect in metallized ZnO thin films for the application of optical storage. *Thin Solid Films*, 2005, 483: 222
- [ 10 ] Xu Ziqiang, Deng Hong, Xie Juan, et al. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method. *Appl Surf Sci*, 2006, 253: 476
- [ 11 ] Sha Z D, Wang J, Chen Z C, et al. Initial study on the structure and optical properties of ZnO film on Si (111) substrate with a SiC buffer layer. *Physica E*, 2006, 33: 263
- [ 12 ] Cao Liangliang, Ye Zhizhen, Zhang Yang, et al. Characterization of ZnO thin films prepared on SiO<sub>2</sub>/ Si substrates. *J Vac Sci Technol*, 2005, 25(3): 164 (in Chinese) [曹亮亮, 叶志镇, 张阳, 等. SiO<sub>2</sub>/ Si 衬底制备 ZnO 薄膜及表征. *真空科学与技术学报*, 2005, 25(3): 164]
- [ 13 ] Park D J, Lee J Y, Park T E, et al. Improved microstructural properties of a ZnO thin film using a buffer layer in-situ annealed in argon ambient. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 6721
- [ 14 ] Koike K, Komuro T, Ogata K, et al. CaF<sub>2</sub> growth as a buffer layer of ZnO/ Si heteroepitaxy. *Physica E*, 2004, 21: 679
- [ 15 ] Fujita M, Sasajima M, Deesirapipat Y, et al. Molecular beam epitaxial growth of hexagonal ZnMgO films on Si (111) substrates using thin MgO buffer layer. *J Cryst Growth*, 2005, 278: 293
- [ 16 ] Wang Kun, Yao Shude, Ding Zhibo, et al. Structural characteristics of ZnO epilayer grown on Si substrates. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(8): 1386 (in Chinese) [王坤, 姚淑德, 丁志博, 等. Si 衬底上 ZnO 外延膜结构性质的比较. *半导体学报*, 2006, 27(8): 1386]
- [ 17 ] Li Fan, Li Dongmei, Dai Jiangnan, et al. Effect of the initial thin Ti buffer layers on the quality of ZnO thin films grown on Si (111) substrates by MOCVD. *Superlattices Microstruct*, 2006, 40: 56
- [ 18 ] Shi Linxing, Shen Hua, Jiang Liyong, et al. Co-emission of UV, violet and green photoluminescence of ZnO/ TiO<sub>2</sub> thin film. *Mater Lett*, 2007, 61: 4735
- [ 19 ] Shen Hua, Shi Linxing, Wang Qing, et al. Influence of preparation temperature on photoluminescence of amorphous ZnO/ TiO<sub>2</sub> films. *J Appl Opt*, 2007, 28(4): 421 (in Chinese) [沈华, 史林兴, 王青, 等. 制备温度对 TiO<sub>2</sub> 基膜表面非晶态 ZnO 薄膜发光特性影响的研究. *应用光学*, 2007, 28(4): 421]
- [ 20 ] Cho M H, Lee G H. Growth of high quality rutile TiO<sub>2</sub> thin film using ZnO buffer layer on Si (100) substrate. *Thin Solid Films*, 2007, 516(17): 5877
- [ 21 ] Yang Jingjing, Fang Qingqing, Wang Baoming, et al. Influence of Co doping on ZnO film. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(2): 1116 (in Chinese) [杨晶晶, 方庆清, 王保明, 等. Co 掺杂对 ZnO 薄膜结构和性能的影响. *物理学报*, 2007, 56(2): 1116]
- [ 22 ] Ghosh R, Basak D, Fujihara S. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *J Appl Phys*, 2004, 96(5): 2689
- [ 23 ] Lu J J, Lu Y M, Tasi S I, et al. Conductivity enhancement and semiconductor-metal transition in Ti-doped ZnO films. *Opt Mater*, 2007, 29: 1548
- [ 24 ] Khranovsky V, Minikayev R, Trushkin S, et al. Improvement of ZnO thin film properties by application of ZnO buffer layers. *J Cryst Growth*, 2007, 308: 93
- [ 25 ] Hwangbo S, Lee Y, Hwang K. Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol-gel process. *Ceramics International*, 2008, 30(5): 1237
- [ 26 ] Kang H S, Kim J W, Lim S H, et al. Investigation on the variation of green, yellow, and orange emission properties of ZnO thin film. *Superlattices Microstruct*, 2006, 39: 193
- [ 27 ] Zhao J L, Li X M, Bian J M, et al. Comparison of structural and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition and ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 1763
- [ 28 ] Cho S, Ma J, Kim Y, et al. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(18): 2761
- [ 29 ] Zhang Yang, Lin Bixia, Fu Zhuxi, et al. Strong ultraviolet emission and rectifying behavior of nanocrystalline ZnO films. *Opt Mater*, 2006, 28: 1192
- [ 30 ] Dingle R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 1969, 23(11): 579

- [31] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(3):403
- [32] Kang J S, Kang H S, Pang S S, et al. Investigation on the origin of green luminescence from laser-ablated ZnO thin film. *Thin Solid Films*, 2003, 443:5
- [33] Shan F K, Liu G X, Lee W J, et al. The role of oxygen vacancies in epitaxial-deposited ZnO thin films. *J Appl Phys*, 2007, 101:053106
- [34] Lin Bixia, Fu Zhuxi, Jia Yunbo. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(7):943
- [35] Sagar P, Shishodia P K, Mehra K M, et al. Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films. *J Lumin*, 2007, 126:800
- [36] Liu Yaodong, Lian Jianshe. Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci*, 2007, 253:3727
- [37] Maity R, Das S, Mitra M K, et al. Synthesis and characterization of ZnO nano/microfibers thin films by catalyst free solution route. *Physica E*, 2005, 25:605
- [38] Wei X Q, Man B Y, Liu M, et al. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Physica B*, 2007, 388:145
- [39] Peng Xingping, Xu Jinzhang, Zang Hang, et al. Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films. *J Lumin*, 2008, 128:297

## Effect of Annealing Temperature on ZnO Thin Film Grown on a TiO<sub>2</sub> Buffer Layer

Xu Linhua<sup>1</sup>, Li Xiangyin<sup>1,†</sup>, Shi Linxing<sup>1</sup>, and Shen Hua<sup>2</sup>

(1 Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(2 Institute of Electronic Engineering and Photo Electric Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** ZnO thin films were deposited on TiO<sub>2</sub> buffer layers by electron beam evaporation. The effect of annealing temperature on crystalline quality and photoluminescence of the films was studied. The structural characteristics of the as-deposited and annealed films were investigated by an X-ray diffractometer and a scanning probe microscope. The photoluminescence was studied by fluorophotometer. The analysis results show that all the annealed ZnO thin films grown on TiO<sub>2</sub> buffer layers are preferentially oriented along the c-axis. The film annealed at 600 °C has the highest (002) diffraction peak, the strongest ultraviolet emission, and the weakest visible emission. Its grain sizes are uniform and its grains are closed packed. The samples annealed at 500 and 700 °C have relatively strong visible emissions that originated from defects. These indicate that the film annealed at 600 °C has the best crystalline quality.

**Key words:** ZnO thin film; TiO<sub>2</sub> buffer layer; crystalline quality; photoluminescence

**PACC:** 6110; 6150J; 6855

**Article ID:** 0253-4177(2008)10-1992-06

† Corresponding author. Email: xyl@mail.njust.edu.cn

Received 25 March 2008, revised manuscript received 30 April 2008