

文章编号: 0258-7025(2007)04-0534-04

脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜

刘耀东¹, 赵磊²

(¹ 长春工业大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)
(² 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 吉林 长春 130025)

摘要 ZnO 是一种新型的 II-VI 族半导体材料, 具有优良的晶格、光学和电学性能, 其显著的特点是在紫外波段存在受激发射。利用脉冲激光沉积法(PLD)在氧气氛中烧蚀锌靶制备了纳米晶氧化锌薄膜, 衬底为石英玻璃, 晶粒尺寸约为 28~35 nm。X 射线衍射(XRD)结果和光致发光(PL)光谱的测量表明, 当衬底温度在 100~250 °C 范围内时, 所获得的 ZnO 薄膜具有 *c* 轴的择优取向, 所有样品的强紫外发射中心均在 378~385 nm 范围内, 深能级发射中心约 518~558 nm, 衬底温度为 200 °C 时, 得到了单一的紫外光发射(没有深能级发光)。这归因于其较高的结晶质量。

关键词 薄膜; ZnO 薄膜; 紫外受激发射; 脉冲激光沉积

中图分类号 O 484.1 **文献标识码** A

Preparation of ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition

LIU Yao-dong¹, ZHAO Lei²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun, Jilin 130012, China)
(² Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, Jilin University, Changchun, Jilin 130025, China)

Abstract ZnO thin films, as novel materials for II-VI semiconductors, have excellent microstructural, optical and electronic properties. Ultraviolet (UV) stimulated emission is an outstanding merit of ZnO thin films. Nanostructured ZnO films with grain size of 28~35 nm have been prepared on quartz glass substrates by pulse laser ablation of Zn target in oxygen atmosphere. The structural and optical properties of the films were studied. ZnO thin films with typical *c*-axis (002) orientation were successfully deposited at a range of 100~250 °C. The results obtained by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements show that the strong UV emission centering is about 378~385 nm and deep-level emission centering about 518~558 nm in the room temperature PL spectra of the ZnO films. It is noteworthy that only strong UV emission (without deep-level emission) was obtained from ZnO film deposited at the substrate temperature of 200 °C. This was attributed to its best crystallization.

Key words thin films; ZnO thin films; ultraviolet stimulated emission; pulsed laser deposition

1 引言

作为 II-IV 族元素的半导体氧化物, ZnO 在紫外光范围内具有直接带隙^[1], 可以作为透明电极和紫外发射装置^[2], 有很好的应用前景。为了制备高质量的 ZnO 薄膜, 人们使用过不同的方法, 例如化学气相沉积法^[3]、分子束外延法(MBE)^[4]、溶胶-凝胶法(sol-gel)^[5]、磁控溅射法、反应溅射法和脉冲激光沉积法(PLD)^[6]。也有人在 Si 基片上采用 Zn 做过渡层依据多晶格匹配原理改善薄膜质量^[7]。

所采用的脉冲激光沉积法最大的好处是可以产生高能粒子束, 在降低衬底温度的同时, 还可以保证粒子打到衬底后能保持足够的动能^[8]。一般情况下, 利用高纯度的 ZnO 靶沉积 ZnO 薄膜^[2,6], 但用 ZnO 靶想要获得高质量的薄膜必须保证超高真空和较低的温度, 以免与空气中的氧发生反应。最近, 有人于室温下, 在蓝宝石衬底上外延生长了表面光洁度很高的 ZnO 薄膜, 并且观察到了强的紫外光发射而没有可见光发射^[2]。本实验的创新在于, 利用

收稿日期: 2006-06-26; 收到修改稿日期: 2006-12-06

作者简介: 刘耀东(1969—), 男, 吉林长春人, 副教授, 博士, 主要从事紫外发光材料的研究工作。

E-mail: yaodong-liu@163.com

较为简单的方法在低温下制备了没有深能级发射而只有紫外发射的高质量 ZnO 薄膜。

2 实验过程

薄膜的沉积过程在球形真空室中进行, 经过机械泵和分子泵的二级抽真空, 使真空度达到 5×10^{-4} Pa, 然后以 11 Pa 的固定压力充入纯度为 99.99% 的氧气, 用 Nd:YAG 激光器产生的波长为 1064 nm 的脉冲激光烧蚀合金靶。脉宽为 100 ns, 频率为 10 Hz。靶材和基体间距离保持在 2.5 cm, 沉积时间为 10 min。所有样品采用固定的激光能量密度 (7 J/cm^2), 不同的衬底温度 ($100 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$)。采用日本 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪进行晶体分析, 实验管压 50 kV, 管流 300 mA, 铜靶; 光学特性通过 UV-VIS(725PC) 分光光度计和日立 F-4500 荧光光谱仪测量; 薄膜的厚度通过扫描电子显微镜 (SEM) 来测量。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 薄膜的组织特征

图 1 为不同衬底温度下制备的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 氧压为 11 Pa。由图可见, 纤锌矿结构的 ZnO 有较强的 (002) 峰和较弱的 (103) 峰。可断定在此条件下沉积的 ZnO 薄膜表现出很强的 *c*-轴取向。在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由于温度较低, 沉积到基体上的原子动能较小, 结晶性差, 所以只探测到了很小的 (002) 峰。薄膜的平均晶粒尺寸可通过 (002) 峰的半高宽来估算, 不同温度下 ZnO 薄膜的晶粒尺寸列于表 1, 可以看到随着衬底温度从 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到

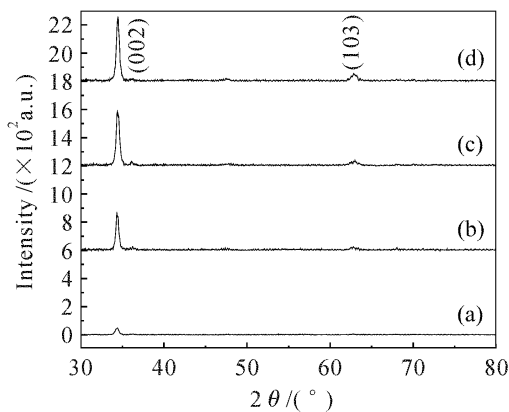


图 1 不同生长温度下制备的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射
Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films at a growth temperature
(a) $100 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $150 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $200 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $250 \text{ }^\circ\text{C}$

$250 \text{ }^\circ\text{C}$, 晶粒的平均尺寸略微增加, 薄膜厚度也有所增加。

表 1 不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜的晶粒尺寸及厚度

Table 1 Grain size and thickness of ZnO films deposited at various substrate temperatures

Substrate temperature / $^\circ\text{C}$	100	150	200	250
Grain size (XRD) / nm	28	31	34	35
Thickness / nm	67	69	84	89

3.2 ZnO 薄膜的光学性能

图 2 为不同衬底温度下所制备薄膜的光致发光 (PL) 谱, 可以看到, 衬底温度从 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 紫外发光强度逐渐增强, 在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 最强的紫外发光 (378 nm 处) 具有最窄的半高宽 (20 nm)。当衬底温度达到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 紫外发光强度反而下降。图 2 中的插图为深能级发光强度, 在 $100, 150$ 和 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下沉积的 ZnO 薄膜的深能级发光中心分别为 558 nm (2.25 eV), 558 nm (2.25 eV) 和 518 nm (2.39 eV)。值得注意的是, 当衬底温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 只观察到了很强的紫外光发射。这种没有深能级发光而只有强紫外发射的观察最近也见过报道^[2], 但他们是用分子束外延法在 NiO 缓冲层上得到的 ZnO 薄膜。

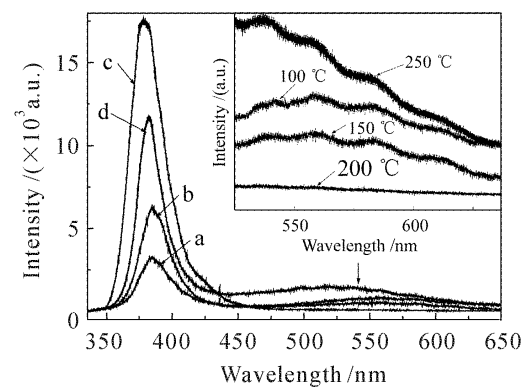


图 2 不同沉积温度下制备的 ZnO 薄膜的光致发光谱
Fig. 2 PL spectra obtained from films deposited with the different temperature
a: $100 \text{ }^\circ\text{C}$; b: $150 \text{ }^\circ\text{C}$; c: $200 \text{ }^\circ\text{C}$; d: $250 \text{ }^\circ\text{C}$

据文献^[9]报道, 深能级发光可能与 ZnO 薄膜内部的不同缺陷有关, 例如锌空位、氧空位、锌间隙、氧间隙等, 不同的内部缺陷对应于不同的激发能。实验中, 在固定的氧分压 (11 Pa) 下, 衬底温度和氧压间存在一定的平衡关系, 在沉积温度较低时 (比如 $100 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$), 氧化反应维持在一个较低的水平, 而

持续提供的氧除与 Zn 反应生成 ZnO 外,还有残余的 O 离子以氧间隙的方式存在 ZnO 薄膜中。当衬底温度提高到 200 °C 时,与氧压达到了平衡,也就是说在此温度下,反应速度与氧的供应速度达到了同步,因而制备的 ZnO 薄膜具有很好的结晶性。结果观察到了没有深能级发射,只有最高的紫外发射峰。当衬底温度进一步提高到 250 °C 时,由于氧的供应跟不上反应速度而形成了锌间隙和氧空位缺陷,出现深能级发射。刘益春等^[10]也提出了相似的氧化锌可见区发光机制,认为可见发光是来自氧空位,而且主要分布在纳米晶粒表面。

图 3 所示为室温下测得的 ZnO 薄膜的透射率,在可见光段所有薄膜的透射率大约为 70%~90%,与其他温度相比,200 °C 下沉积的 ZnO 薄膜在 370 nm 附近有较强的吸收。因而其光致发光也是较强的紫外发射,这表明带间跃迁占了主导地位^[11]。作为直接带隙半导体材料,ZnO 薄膜的吸收系数与光子能量符合^[12]

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

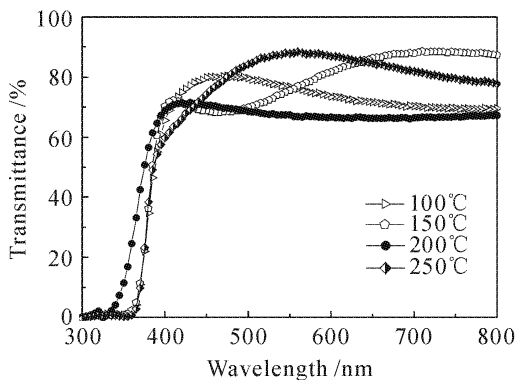


图 3 不同衬底温度下制备的 ZnO 薄膜的透射率

Fig. 3 Optical transmittance spectra of the ZnO thin films grown at various substrate temperatures

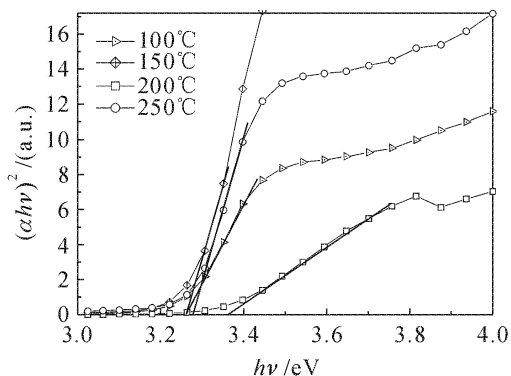


图 4 不同沉积温度下制备的 ZnO 薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 4 $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ plot for ZnO films deposited at different temperature

式中 A 为常数, α 为吸收系数, $h\nu$ 为激发能, E_g 为禁带宽度。

假设吸收系数对应于纤锌矿结构的直接禁带能,在基体的吸收范围内,可以看到 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $(h\nu)$ 间具有较好的线性关系(见图 4),这种关系可以测出禁带能,在 100 °C, 150 °C, 200 °C 和 250 °C 衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜的禁带能分别为 3.26 eV, 3.26 eV, 3.36 eV 和 3.28 eV, 在 200 °C 下沉积的薄膜表现出最高的激发能量,见表 2。

表 2 ZnO 薄膜的紫外发光中心和禁带能
Table 2 UV emission center and band gap energies of ZnO films

Temperature / °C	UV emission center / nm or (eV)	Band gap energies / eV
100	385 (3.26)	3.26
150	384 (3.27)	3.26
200	378 (3.32)	3.36
250	382 (3.29)	3.28

4 结论

通过脉冲激光沉积法在石英玻璃衬底上成功获得了具有(002)择优取向的 ZnO 薄膜。薄膜均具有纳米晶结构,平均晶粒尺寸为 28~35 nm。研究了衬底温度对紫外发光性能及可见光透过率的影响。光致发光谱测得薄膜具有很强的紫外光发射,并伴有深能级发光。然而在 200 °C 温度下沉积的 ZnO 薄膜有最强的紫外光发射,而没有很深能级发光,这归因于此条件下薄膜良好的结晶性和较低的氧空位。

参 考 文 献

- 1 Yefan Chen, D. M. Bagnall, Hang-jun Koh *et al.*. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization [J]. *Appl. Phys.*, 1998, **84**(7): 3912~3918
- 2 Atsushi Sasaki, Wakana Hara, Akifumi Matsuda *et al.*. Buffer-enhanced room-temperature growth and characterization of epitaxial ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(23):231911-1~231911-3
- 3 Y. Kashiwaba, K. Sugawara, K. Haga. Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by lowpressure MO-CVD method [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **411**(1):87~90
- 4 H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu. Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF₂ (111) by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(14):1905~1907
- 5 Y. Natsume, H. Sakata. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **372**(1/2):30~36
- 6 Huang Jiamu, Xu Chengjun,. Effect of N₂ mass flow rate on the optical property of titanium nitride films deposited by

- magnetron sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1293~1296
- 黄佳木, 徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9): 1293~1296
- 7 Fu Zhuxi, Lin Bixia. Important problems of studying photo-electronic ZnO films [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, **25**(2): 117~122
- 傅竹西, 林碧霞. 氧化锌光电功能材料研究的关键问题[J]. *发光学报*, 2004, **25**(2): 117~122
- 8 Zhou Youhua, Zheng Qiguang, Yang Guang *et al.*. *a*-axis oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thin films deposited on Si (111) by femtosecond laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(6): 832~836
- 周幼华, 郑启光, 杨光等. 飞秒脉冲激光沉积 Si 基 *a* 轴择优取向的钛酸铋铽电薄膜[J]. *中国激光*, 2006, **33**(6): 832~836
- 9 Bixia Lin, Zhuxi Fu, Yunba Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7): 943~945
- 10 Liu Yichun, Zhang Xitian, Zhang Jiying *et al.*. Visible luminescence mechanism of nanocrystalline ZnO thin films [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(6): 563~569
- 刘益春, 张喜田, 张吉英等. 氧化锌可见区发光机制[J]. *发光学报*, 2002, **23**(6): 563~569
- 11 Mei Zengxia, Zhang Xiqing, Yi Lixin *et al.*. Preparation and photo luminescent properties of ZnO thin film [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(4): 390~392
- 梅增霞, 张希清, 衣立新等. ZnO 薄膜的制备和发光特性的研究[J]. *发光学报*, 2002, **23**(4): 390~392
- 12 N. Serpone, D. Lawless, R. Kbairutdinov. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles; size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor [J]. *Phys. Chem.*, 1995, **99**(45): 16646~16654

《中国激光》“综述”栏目征稿启事

《中国激光》创刊 30 多年以来,以反映我国激光领域的研究进展和成果为己任,见证了中国激光领域的发展历程和重大突破,在读者中树立了较高的学术地位,形成了较为成熟的办刊风格。近年来,激光研究的领域取得了令人瞩目的成就,在我国科技体系与国民经济中占据了越来越重要的地位,为了给广大研究人员提供更丰富、更全面的信息,应部分读者的要求,本刊增辟“综述”栏目,刊发综述类文章,反映激光领域热点专题的研究进展或动态。

具体要求:综述应尽可能就激光领域的研究热点结合最新的研究成果进行论述,涉及范围不需太大,但必须要有一定的深度和时间性,能反映出这一专题的历史背景、研究现状和发展趋势。文章必须有作者自己的研究经验或体会,所介绍的工作应尽量适合国内已开展的工作或将要开展工作的需要。

综述的写作格式一般包括四部分,即引言、正文、结论、参考文献。

引言,要用简明扼要的文字说明写作的目的、必要性、有关概念的定义,综述的范围,阐述有关问题的现状和动态,以及目前对主要问题争论的焦点等。引言一般以 200~300 字为宜,不宜超过 500 字。

正文,是综述的重点,应能较好地表达综合的内容。正文主要包括论据和论证两个部分,通过提出问题、分析问题和解决问题,比较不同学者对同一问题的看法及其理论依据,进一步阐明问题的来龙去脉和作者自己的见解。当然,作者也可从问题发生的历史背景、目前现状、发展方向等提出文献的不同观点。正文的重要部分应包括作者自己的工作实践。正文部分可根据内容的多少分为若干个小标题分别论述。

结论,是对综述正文部分作扼要的总结,作者应对各种观点进行综合评价,提出自己的看法,指出存在的问题及今后发展的方向和展望。

参考文献,是综述的重要组成部分。一般参考文献的多少可体现作者阅读文献的广度和深度,应以最近 3~5 年内的最新文献为主。

文章篇幅一般在 1 万字左右,一经录用,从速发表,稿酬从优。

《中国激光》编辑部