文章编号：0258-7025(2007)09-1282-05

温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响

杨义发[1,2,3]，龙 华[1,2]，杨 光[1,2]，戴能利[1,2]，郑启光[1,2]，陆培祥[1,2]

（华中科技大学[1] 武汉光电国家实验室，[2] 光电子科学与工程学院，湖北 武汉 430074
[3] 湖北师范学院物理系，湖北 黄石 435002）

摘要 通过飞秒脉冲激光(50 fs，800 nm，1 kHz，2 mJ)沉积技术在 n 型 Si(100)单晶基片上制备了 ZnO 薄膜。详细研究了基片温度变化以及退火处理对 ZnO 薄膜的结构、表面形貌及光学性质的影响。X 射线衍射(XRD)结果表明，不同温度下(20～350 ℃)生长的 ZnO 薄膜具有纤锌矿结构，并且呈 *c* 轴择优取向；当基片温度为80 ℃时，薄膜沿(002)晶面高度择优生长；当基片温度为500 ℃时薄膜沿(103)晶面择优生长，场发射扫描电子显微镜(FEEM)结果表明薄膜呈纳米晶结构，并观察到了 ZnO 的六方结构。进一步通过透射光谱的测量讨论了基片温度及退火处理对 ZnO 薄膜光学透射率的影响，结果表明退火后薄膜的透射率增大。

关键词 薄膜；ZnO 薄膜；飞秒激光沉积；纳米晶结构

中图分类号 O 484 **文献标识码** A

Effect of Temperature on Structure and Properties of Femtosecond Laser Deposited Silicon Based Zinc Oxide Thin Films

YANG Yi-fa[1,2,3], LONG Hua[1,2], YANG Guang[1,2],
DAI Neng-li[1,2], ZHENG Qi-guang[1,2], LU Pei-xiang[1,2]

([1] *Wuhan National Laboratory for Optoelectronics*, [2] *School of Optoelectronics Science and Engineering*, *Huazhong University of Science and Technology*, *Wuhan*, *Hubei* 430074, *China*
[3] *Department of Physics*, *Hubei Normal University*, *Huangshi*, *Hubei* 435002, *China*)

Abstract Zinc oxide films were prepared on n type Si(100) substrate using femtosecond laser deposition with laser parameters as follows: pulse width 50 fs, wavelength 800 nm, repeat frequency 1 kHz, and pulse energy 2 mJ. The effects of substrate temperature change and annealing on the structure, surface morphology and optical properties of the ZnO films were discussed. The X-ray diffraction (XRD) results showed the ZnO films deposited under different temperature (20～350 ℃) were with wurtzite structure and highly *c*-axis oriented. When the substrate silicon was 80 ℃ the film was highly (002)-oriented, and (103)-oriented at 500 ℃. The nano-crystal structure of the films and hexagonal structure of ZnO were observed with a field-emission electron microscope (FEEM). The effects of substrate temperature and annealing on the optical transmissivity of ZnO films were discussed by transmitted spectra, and the transmissivity was increased after annealing.

Key words thin films; zinc oxide films; femtosecond laser deposition; nano-crystal structure

1 引 言

氧化锌(ZnO)具有六方纤锌矿结构，室温禁带宽度约为 3.4 eV[1]，激子束缚能为60 MeV，是一种典型的宽禁带直接带隙半导体。它不仅具有优异的压电、光电及介电性能，而且资源丰富、价格低廉、无

收稿日期：2007-01-22；收到修改稿日期：2007-05-11

基金项目：国家自然科学基金(10604018)和高等学校博士学科点专项科研基金(20060487006)资助项目。

作者简介：杨义发(1966—)，男，湖北人，博士研究生，主要从事光学薄膜的研究。E-mail：yifa_yang@163.com

导师简介：陆培祥(1966—)，男，浙江人，教授，博士生导师，主要从事光学薄膜的研究。

E-mail：lupeixiang@mail.hust.edu.cn（通信作者）

毒、热稳定性好，在表面声波器件、太阳能电池、气敏、压敏器件及紫外探测器、发光二极管(LED)、激光二极管(LD)等方面有着广阔的应用前景。近年来，由于氧化锌 P 型和氧化锌稀磁半导体的发展，已经形成了 ZnO 的研究热潮[2,3]。高质量 ZnO 薄膜的制备是目前Ⅱ-Ⅵ族氧化物半导体研究的热点之一[4~6]，研究者们探索了多种制备 ZnO 薄膜的方法，如分子束外延(MBE)[7]、射频磁控溅射(RFMS)[8~11]、脉冲激光沉积(PLD)[12]、化学气相沉积(CVD)[13]等。其中，脉冲激光沉积法特别是飞秒脉冲激光沉积(FSPLD)法以其保成分性、无污染、沉积速率快、易控、沉积温度低、所生成的薄膜致密度高等优点，成为薄膜制备较为理想的方法。

Masayuki Okoshi 等[14]和 E. Millon 等[15]比较了不同基片下 ZnO 薄膜结构的差别，J. Perriere 等[16]研究了薄膜质量与脉冲宽度的关系。对于沉积的 ZnO 薄膜质量与工艺的研究不是很全面，在众多的沉积工艺参数(如衬底温度、真空度、激光能量、脉冲频率、脉宽、衬底与靶间距等)之中，温度对薄膜质量的影响最为显著。本文将借助飞秒激光的超短脉冲特性，系统研究衬底温度对薄膜结构及光电性能的影响以及退火前后薄膜结构及光学性能的变化规律。

2　实　验

所使用的激光系统为 Spectra-Physics 公司的 Ti∶sapphire 激光系统，其输出波长为800 nm，重复频率为1 kHz，最大单脉冲能量为2.0 mJ，脉宽为50 fs。激光束采用焦距为400 mm的透镜聚焦到 ZnO 陶瓷靶材上，其光斑直径为0.5 mm。ZnO 靶材选用高纯(99.999%) ZnO 纳米粉冷压(压力为200 MPa)成形后烧结而成，烧结温度为800 ℃，直径为30 mm，厚度为4 mm。衬底采用 n 型 Si(100)基片，Si 基片首先用标准半导体清洗工艺(RCA)清洗，沉积前用氢氟酸溶液清洗15 s，然后再用高纯氮气吹干并迅速放入沉积室，衬底与靶材平行放置，相距为60 mm。靶材以及衬底均可绕各自的固定轴旋转，靶材旋转是为了使激光打在靶材上产生的等离子体稳定。而衬底旋转是为了使所制备的薄膜均匀。为了便于比较不同衬底温度下薄膜的特性，沉积时间均取10 min，所沉积的薄膜厚度在400 nm左右。

制备好的 ZnO/Si 薄膜，采用 x′ Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪测试其结构、结晶性和取向度；采用 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察其表面形貌，采用 Model U-3310 型双光束紫外-可见分光光度计测量薄膜的透射率。

3　结果与分析

3.1　X 射线衍射分析

图 1 为不同衬底温度下的 X 射线衍射结果(实验中，激光能量为1.5 mJ，重复频率为500 Hz，本底真空度为10^{-4} Pa)。从图 1 中可以看出，当衬底温度较低时，出现了 ZnO(100)，(002)，(101)，(103)等多个衍射峰。生成的薄膜为多晶态薄膜，晶体沿各个方向生长；当衬底温度为80 ℃时，ZnO(002)衍射峰占主导地位，从80 ℃开始，随着衬底温度的升高，其他晶面如(100)，(101)，(103)等衍射峰又变强；随着温度的继续增加，(103)衍射峰越来越强，到350 ℃时，(002)与(103)占主要优势，大于350 ℃时，(103)衍射峰开始占优，当衬底温度到达500 ℃时，(103)衍射峰达到极大值。即当衬底温度为80 ℃时，薄膜为高度 c 轴择优取向生长；当衬底温度为500 ℃时，薄膜沿(103)晶面高度择优取向生长。

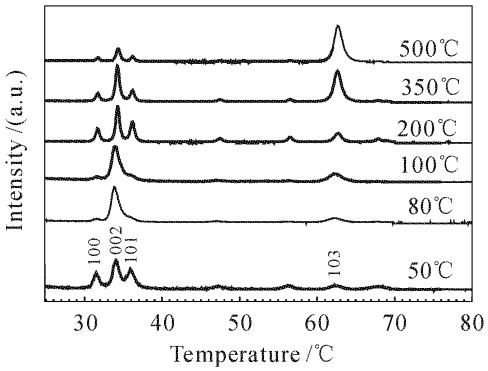

图 1　不同衬底温度下的 X 射线衍射图

Fig. 1　XRD patterns of ZnO films at different substrate temperature

图 2 给出了 ZnO 薄膜 c 轴取向度随温度的变化关系。这里 c 轴取向度为

$$P_c = \frac{\sum_k I(00k)}{\sum_{hlk} I(hlk)} \times 100\%。\tag{1}$$

从图 2 中可以看出，当衬底温度为80 ℃时，c 轴取向度达到最大，约为 91%。

将制备的薄膜放入退火炉中退火(600 ℃，空气气氛下10 h退火)，图 3 为80 ℃，150 ℃，200 ℃，350 ℃下生长的薄膜退火后的 X 射线衍射结果。从

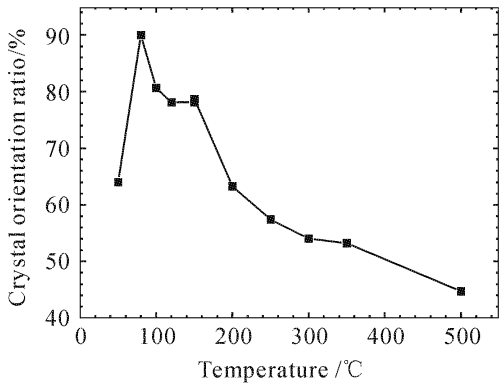

图 2 取向度与衬底温度的关系

Fig. 2 Orientation degree as a function of substrate temperature

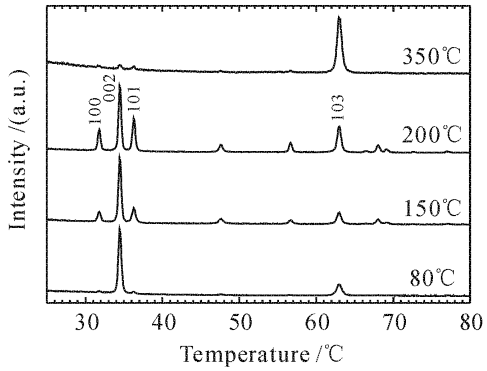

图 3 退火后不同衬底温度下的 X 射线衍射结果

Fig. 3 XRD patterns of annealed ZnO films deposited at different temperature

图中可以看出，退火前后(002)衍射峰相对强度变化不大(即 c 轴取向度变化不大)。但其绝对强度明显增强，同时各衍射峰半高宽变窄，表明退火后 ZnO 薄膜的结晶性得到提高，晶粒进一步长大。

图 4 给出了退火前后 c 轴方向垂直于衬底表面的晶粒尺寸与衬底温度的关系，垂直晶粒度为

$$D_{\perp}=\frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}, \tag{2}$$

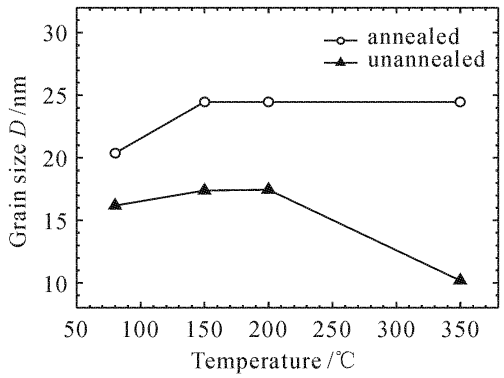

图 4 退火前后垂直晶粒度的变化

Fig. 4 Grain size of unannealed and annealed films with c axis perpendicular to substrate surface

式中 $D_{\perp}$ 为沿 c 轴方向的晶粒大小，B 为 X 射线(002)衍射峰半峰全宽(FWHM)，λ 为 X 射线波长，θ 为衍射角。从图中可以看出，ZnO 薄膜由尺寸为 15～25 nm的纳米晶粒组成，退火后晶粒明显变大。

图 5 给出了退火前后(002)晶面间距随衬底温度变化的关系。从图中可以看出，不同衬底温度下生长的薄膜晶面间距略有差异，但差别不大，其值都大于退火后晶面间距，退火后(002)晶面的晶面间距变小，与 ZnO 体材料接近，表明薄膜中应力得到释放。

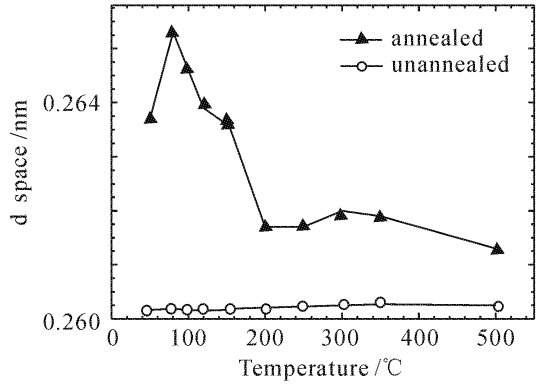

图 5 晶面间距与衬底温度的关系

Fig. 5 Interplanar crystal spacing as a function of substrate temperature

3.2 场发射扫描电子显微镜分析

图 6(a)，(b)分别为 80 ℃生长的 ZnO 薄膜退火前后的场发射扫描电子显微镜图像。从图中可以明

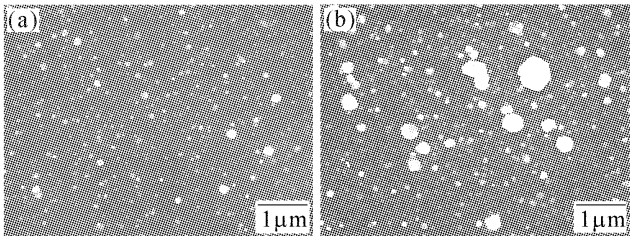

图 6 80 ℃退火前(a)后(b)的场发射扫描电子显微镜图

Fig. 6 Unannealed (a) and annealed (b) FESEM image of ZnO films at 80 ℃

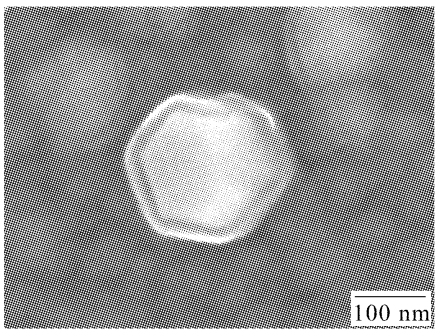

图 7 80 ℃退火后的场发射扫描电子显微镜放大图

Fig. 7 Enlarged FESEM image of ZnO films annealed at 80 ℃

显看出，退火后晶粒变大，与 X 射线衍射测试的结果一致。图 7 为 80 ℃生长的 ZnO 薄膜的微区放大图，可以清晰地看到六边形结构的 ZnO 晶粒，表明退火后 ZnO 薄膜呈现典型的六方相结构特征（图中的黑线是因为电子能量太大而造成的对薄膜的损伤）。

3.3　透射光谱分析

图 8(a)为不同衬底温度下生长的薄膜退火前的紫外-可见透射光谱结果。从图中可以看出，薄膜在380 nm附近存在很强的吸收边，薄膜的透射率大于 80%。图 8(b)为退火后薄膜的透射谱结果，可以看到吸收边变得更为陡峭，且有轻微的红移，透射率明显增加，可见光范围内达到了 90%以上。当温度为80 ℃时，透射率最高，表明80 ℃退火后生长的 ZnO 薄膜质量最佳，与 X 射线衍射测得的结果相符。由紫外-可见透射分析可知，明显的干涉条纹和较大的调制深度表明 ZnO 薄膜具有良好的质量，由透射谱的波峰波谷值及 ZnO 的折射率可计算出[17]薄膜的厚度约为390 nm。

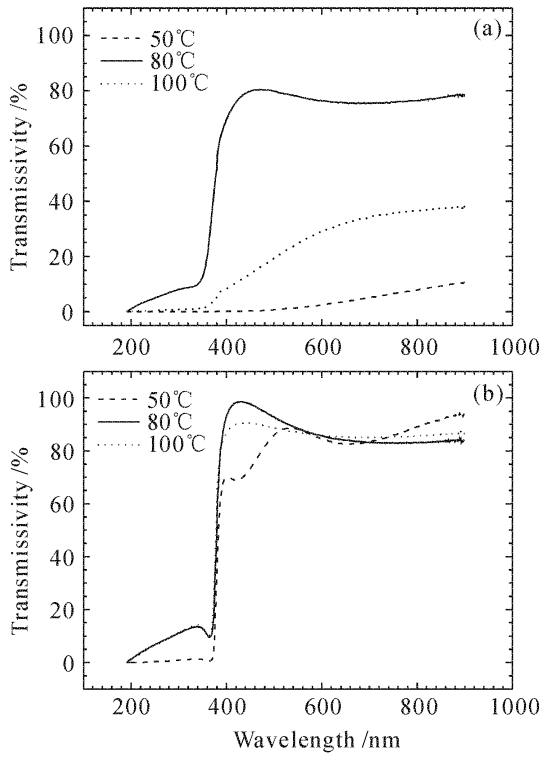

图 8　不同温度下生长的薄膜退火前(a)及退火后(b)的透射率

Fig. 8　Comparison of transmissivity of unannealed (a) and annealed (b) films at different temperature

薄膜择优取向生长是由热力学和动力学两个因素共同作用决定的[18]。其本质主要与两个参量有关，其一是与激光照射靶材后产生的等离子体中的粒子到达衬底之前的能量有关，其二是与衬底上的晶格原子的热运动能量有关（由衬底的温度决定）。当衬底上的晶格原子有足够的热运动能量时，沉积在衬底表面的分子或团簇才能获得一定的动能，在衬底表面自由热运动，从而结合到能量最低的规则晶格位置上，形成择优取向薄膜。显然，这个热运动能量过低是无法实现的，过高又不利于晶格原子位置的稳定，使有序的结构被破坏。过高或过低的衬底温度都不利于择优取向薄膜的生长。高温退火后晶粒进一步长大，是因为在高温下长时间的退火处理，使得晶格原子有足够的能量和足够的时间回到能量最低状态，因而使得晶粒进一步长大。当衬底温度为80 ℃时，透射率最高，是因为在此温度下生长和薄膜有序性最好，最完整。而随着温度的升高，氧原子容易从 ZnO 中解离，薄膜中的氧空位增多，但退火后氧空位基本消除，使得不同温度下生长的薄膜退火后的吸收边非常接近。

ZnO 薄膜的生长最重要的实验参数为基片温度和气压。综合以上结果可以得出飞秒脉冲激光沉积制备 ZnO 薄膜的最优条件：基片温度低于100 ℃（实验中为80 ℃），沉积过程中氧气压为10^{-4} Pa。这两个参数与准分子激光沉积 ZnO 薄膜有很大区别。准分子脉冲激光沉积 ZnO 薄膜时基片温度一般要高于600 ℃，氧气压约在0.5～5 Pa之间。另外从 X 射线衍射和扫描电子显微镜分析可以得出通过飞秒激光沉积的 ZnO 薄膜由 15～25 nm大小的纳米晶组成，而通过准分子激光则可以得到晶粒尺寸更大的 ZnO 薄膜。这些区别可以从飞秒激光沉积薄膜的动力学过程予以解释。由于飞秒激光具有很短的脉宽，沉积过程中的热扩散效应比纳秒脉冲激光沉积要弱得多，与靶材作用时主要以多光子电离为主。从靶材辐射出来的等离子体体系具有很高的动能，远远大于准分子激光作用靶材的情况，可能导致 ZnO 薄膜具有相对较差的结晶性。这个结果与 J. Perriere 等得到的结果是一致的[16]。

4　结　论

用飞秒激光沉积法在 n-Si(100)基片上制备了氧化锌薄膜。X 射线衍射测试结果表明，当激光能量为1.5 mJ，脉冲频率为1 kHz不变，衬底温度为80 ℃时，薄膜沿 c 轴高度择优取向生长。随着衬底温度的增加，(103)衍射峰加强，当衬底温度为500 ℃时薄膜沿(103)晶面高度择优生长。退火后

各衍射峰变强，衍射峰半高宽变窄，表明薄膜的晶粒变大，与场发射扫描电子显微镜测试结果相符。薄膜的透射率随衬底温度的升高而变化，退火后薄膜的透射率增大。

参 考 文 献

1 V. Srikant, D. R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(10):5447～5451

2 Z. K. Tang, G. K. Wang, P. Yu *et al.*. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25):3270～3272

3 H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong *et al.*. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(25):3656～3658

4 Xiangyang Kong, Yong Ding, Rusan Yang *et al.*. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts [J]. *Science*, 2004, **303**(5662):1348～1351

5 Puxian Gao, Yong Ding, Wenjie Mai *et al.*. Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice- structured nanohelices [J]. *Science*, 2005, **309**(5741):1700～1704

6 Zhonglin Wang, Jinhui Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, **312**(5771):242～246

7 T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Uedono *et al.*. Reduced defect densities in the ZnO epilayer grown on Si substrates by laser-assisted molecular-beam epitaxy using a ZnS epitaxial buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23):5586～5588

8 Sanghun Jeong, Bong-Soo Kim, Byang-Teak Lee. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(16):2625～2627

9 Deping Xiong, Xiqing Zhang, Jing Wang *et al.*. Optical properties of ZnO thin films on SiO_2 substrates deposited by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(3):179～181

10 Peng Xingping, Yang Yinghu, Song Changan *et al.*. Preparation and study of properties of indium-doped ZnO films on Si substrates [J]. *Acta Optica Sincia*, 2004, **24**(11):1459～1462
朋兴平，杨映虎，宋长安 等. In掺杂ZnO薄膜的制备及其特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(11):1459～1462

11 Pan Zhifeng, Yuan Yifang, Kong Fanzhi. Effect of substrate temperature on the structure of crystallization and transfer rate of ZnO thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):462～464
潘志峰，袁一方，孔繁之. 衬底温度对ZnO薄膜晶体结构和迁移率的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4):462～464

12 Xinli Guo, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2001, **223**(1-2):135～139

13 Jinzhong Wang, Guotong Du, Yuantao Zhang *et al.*. Luminescence properties of ZnO films annealed in growth ambient and oxygen [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2004, **263**(1-4):269～272

14 Masayuki Okoshi, Kouji Higashikawa, Mitsugu Hanabusa. Pulsed laser deposition of ZnO thin films using a femtosecond laser [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154-155**:424～427

15 E. Millon, O. Albert, J. C. Loulerge *et al.*. Growth of heteroepitaxial ZnO thin films by femtosecond pulsed-laser deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(11):6937～6939

16 J. Perriere, E. Millona, W. Seiler *et al.*. Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(2):690～696

17 Zhang Jincheng, Hao Yao, Li Peixian *et al.*. Thickness measurement of GaN film based on transmission spectr? [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(4):1243～1246
张进城，郝 跃，李培咸 等. 基于透射谱的GaN薄膜厚度测量[J]. *物理学报*, 2004, **53**(4):1243～1246

18 D. R. MeKenzie, M. M. Bilek. Thermodynamic theory for preferred orientation in materials prepared by energetic condensation [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **382**(1-2):280～287