

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0078-03

激光重复频率对 ZnO 薄膜发光特性的影响

王兆阳¹ 胡礼中²

(¹ 沈阳航空工业学院理学院, 辽宁 沈阳 110136; ² 大连理工大学物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要 在不同激光重复频率下用脉冲激光沉积方法(PLD)在 Si(111)衬底上生长了 ZnO 薄膜,以 325 nm He-Cd 激光器为激发源获得了薄膜的荧光光谱以研究其发光特性,用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)研究了薄膜的晶体结构和表面形貌,结果表明,在激光重复频率为 5 Hz 时薄膜不仅具有良好的结晶质量,同时也具有优异的紫外发光特性。对于相同的生长时间,通过分析薄膜的厚度和激光脉冲频率的关系发现:每一个激光脉冲并不对应于薄膜的一个生长瞬间,而是能够在较长的时间内维持薄膜生长的必要成分和分压。

关键词 薄膜;脉冲激光沉积;激光重复频率;紫外发光

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0078

Effect of Laser Repetition Frequency on the Optical Properties of ZnO Thin Films

Wang Zhaoyang¹ Hu Lizhong²

(¹ School of Science, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang, Liaoning 110136, China
² School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract ZnO thin films were grown on Si(111) substrates by pulsed laser deposition (PLD) at various laser repetition frequencies in order to investigate the structural and optical properties of the films. The optical properties of the films were studied by photoluminescence spectra using a 325 nm He-Cd laser. The structural and morphological properties of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and atom force microscope (AFM) measurements, respectively. The results suggest that films grown at 5 Hz have excellent ultraviolet (UV) emission and high-quality crystallinity. In addition, it is not as expected that the thickness of the films was in direct proportion to laser repetition frequency. The authors think that one laser pulse is not corresponding to one growth instantaneousness. There is a growth ambience containing essential components and partial pressure in the work cavity.

Key words thin films; pulsed laser deposition; laser repetition frequency; UV emission

1 引 言

作为一种宽禁带直接带隙 II-VI 族半导体,由于 ZnO 在室温下的带宽为 3.37 eV,所以在制备蓝光和紫外发光器件上具有很大的优势。例如,可以用它来制作发光二极管和激光二极管。ZnO 早期被用来制作透明导电薄膜、太阳能电池窗口和表面声波器件等^[1,2]。自从 ZnO 在室温下的紫外发光被观察到后,它的发光特性开始被深入地研究^[3]。激光脉冲沉积(PLD)、分子束外延(MBE)和化学有机气相沉积(MOCVD)是制备高质量 ZnO 薄膜的主要方法。由于可以控制到很低的生长速率,PLD 方法能够制备原子层级的薄膜,可以很方便地生长纳米尺寸的

薄膜和超晶格薄膜^[4~6]。目前,氧压、温度对 ZnO 薄膜发光和结构特性的影响方面研究较多^[7~9],本文在不同频率下制备了 ZnO 薄膜,并对它们的结构和发光特性作了研究。

2 实 验

选用 1 cm×1 cm Si(111)衬底,在 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz 和 20 Hz 条件下用 PLD 方法生长了 20 min。生长前真空室用离子泵抽至背景真空度 1×10^{-8} Pa,所用激光器为 248 nm 准分子激光器。ZnO 陶瓷靶的尺寸为 2 英寸,纯度为 99.99%。衬底被放置在靶前 5 cm 处,为了达到均匀刻蚀靶的目的,转速为 5 r/m,同时衬底转速为 40 r/m。生长温度和氧压分别为

基金项目: 辽宁省教育厅科研基金(20060661)和沈阳航空工业学院博士启动基金(06yb28)资助项目。

作者简介: 王兆阳(1971—),男,博士,副教授,现从事 ZnO 基光电信息功能材料的研究。E-mail: wangzhy@dl.cn

650 °C和20 Pa。用 X 射线衍射仪(XRD)分析了薄膜的结构特性,30 mW,325 nm He-Cd 激光器为激发源,用光栅光谱仪和光电倍增探测器分析了薄膜的室温荧光特性。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为 ZnO 薄膜的结晶质量与激光脉冲重复频率的关系。所有的薄膜都只有一个尖锐的(002)

峰,这表明薄膜都具有高度 *c*-轴取向。2 Hz和5 Hz 的样品只有(002)峰,而10 Hz和20 Hz的样品出现了有一定强度其他方向的峰,说明薄膜的结晶质量随激光重复频率的增加而降低。一般说来,薄膜中峰的半峰全宽(FWHM)越窄,薄膜的结晶性越好,(002)峰的半峰全宽也说明了同样的趋势。如图 2 (a)所示,频率从2 Hz增加到20 Hz,(002)峰的半峰全宽则从0.17990°单调增加到了0.23100°。图 2(b)是薄膜(002)峰的位置变化情况。

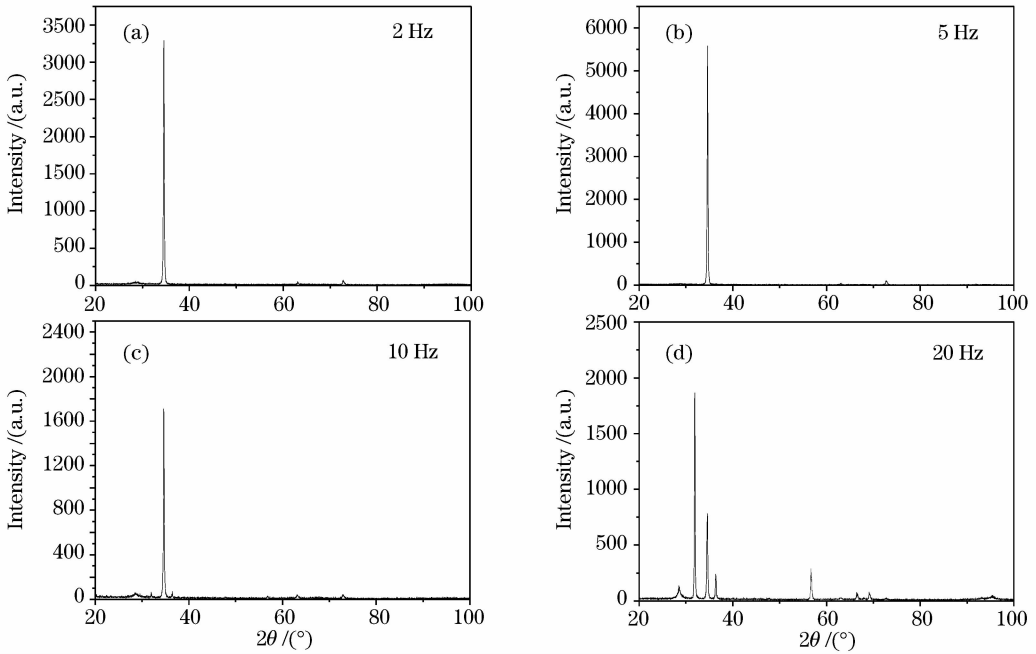


图 1 不同频率的 ZnO 薄膜 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of ZnO films at various laser frequencies

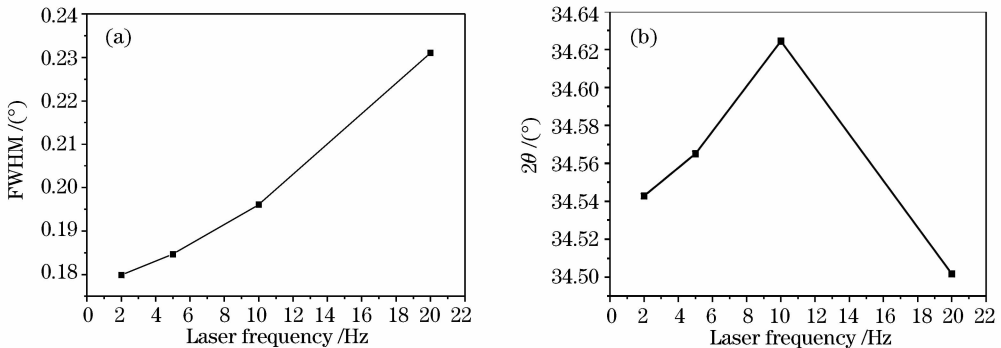


图 2 薄膜(002)峰的半峰全宽(a)和位置(b)随激光重复频率的变化

Fig. 2 Effects of FWHM (a) and location (b) of (002) peaks of ZnO films on laser frequencies

3.2 荧光光谱

图 3 是在 650 °C,20 Pa 时各种激光重复频率下用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的荧光光谱。因为紫外峰的位置重叠,为了能清晰地看到紫外峰的强度,曲线在竖直方向依次做了适当移动。可以看到

2 Hz和5 Hz的样品紫外峰强度最大,10 Hz和20 Hz 的样品紫外峰强度明显变小。如果观察可见光部分则可以看见2 Hz的样品有一个较强的可见光带,这不利于薄膜的紫外发射。测量紫外峰的半峰全宽得到20 Hz的样品的 FWHM 最大为16 nm,其余三个

样品为13 nm左右。如果同时考虑紫外峰的半峰全宽和强度以及紫外光与可见光强度比,则5 Hz的激光重复频率较为理想,这与XRD曲线一致。也就是说,薄膜的发光特性与结晶质量有着密切的关系。

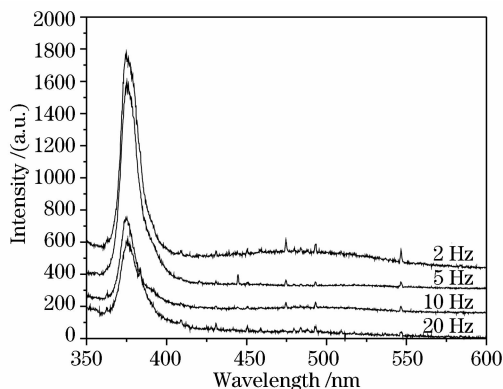


图3 不同频率的 ZnO 薄膜荧光光谱
Fig. 3 PL spectra of ZnO films at various laser frequencies

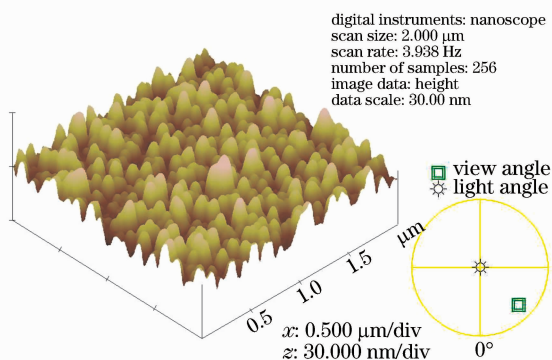


图4 5 Hz, 650 °C和 20 Pa 的 ZnO 薄膜的 AFM 图像
Fig. 4 AFM images of ZnO films grown at 5 Hz, 20 Pa, and 650 °C

2 Hz, 5 Hz, 10 Hz 和 20 Hz 的样品厚度分别约为 216 nm, 210 nm, 220 nm 和 243 nm, 并没有如预想的那样薄膜的厚度随激光重复频率增加而明显增加, 主要原因在于每一个激光脉冲并不对应于薄膜的一个生长瞬间, 而是能够在较长的时间内维持薄膜生长的必要成分和分压。激光频率主要影响 ZnO 束流到达生长表面的时间间隔。间隔过大时, 生长不能连续, 趋于两次生长; 间隔过小时, 前后两次到达薄膜表面的束流之间相互影响, 原子不能充分进入适当的晶格位置, 因此影响生长的质量和速度。因此, 选择合适的激光频率对于生长高质量的 ZnO 薄膜起着非常关键的作用。图 4 为 5 Hz, 650 °C

和 20 Pa 的 ZnO 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图像。薄膜 z 向高度为 30.458 nm, 颗粒尺寸方均根值 (RMS) 为 4.284 nm。

4 结 论

在不同激光脉冲频率条件下制备了高度 c -轴取向的 ZnO 薄膜。激光脉冲重复率为 5 Hz 的薄膜不仅具有很高的结晶质量, 同时也有优异的紫外发光特性。对于相同的生长时间, 薄膜的厚度并没有如预想的与频率成正比, 而是厚度的区别并不大, 主要是由于每一个激光脉冲并不对应于薄膜的一个生长瞬间, 而是能够在一段相对较长的时间内维持薄膜生长的必要成分和分压。

参 考 文 献

- Sang Baosheng, Yamada Akira, Konagai Makoto. High stable ZnO thin films by atomic layer deposition [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(2B): L206~L208
- P. Verardi, N. Nastase, C. Gherasim *et al.*. Scanning force microscopy and electron microscopy studies of pulsed laser deposited ZnO thin films; application to the bulk acoustic waves (BAW) devices [J]. *J. Cryst. Growth*, 1999, **197**(2): 523~527
- P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong *et al.*. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. *Solid State Commun.*, 1997, **103**(8): 459~463
- Guo Maotian, Tian Zhenfeng, Chen Xingke. The influence of growing parameter on the performance of ZnO film in PLD [J]. *Laser Journal*, 2006, **27**(3): 57~58
郭茂田, 田臻锋, 陈兴科. PLD 法薄膜沉积条件对 ZnO 薄膜特性的影响 [J]. *激光杂志*, 2006, **27**(3): 57~58
- Wang Jinzhong, Du Guotong, Wang Xinqiang *et al.*. Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 178~180
王金忠, 杜国同, 王新强等. 退火对 ZnO 薄膜结构及发光特性的影响 [J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 178~180
- Lai Tianshu, Wang Jiahui, Zhang Lili *et al.*. Mechanisms of blue and red luminescence of GaN film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1493~1496
赖天树, 王嘉辉, 张莉莉等. GaN 薄膜的蓝光和红光发射机理研究 [J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1493~1496
- Wang Zhaoyang, Hu Lizhong, Zhao Jie *et al.*. Effect of the variation of temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared on Si (111) substrates using PLD [J]. *Vacuum*, 2005, **78**(1): 53~57
- Sang Sub Kim, Byung Teak Lee. Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si(001) [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **446**(2): 307~312
- Yang Xiaodong, Zhang Jingwen, Wang Dong *et al.*. Annealing effect on ZnO thin films grown by laser-MBE [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 996~1000
杨晓东, 张景文, 王东等. L-MBE 法生长 ZnO 薄膜的退火研究 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 996~1000