文章编号: 0258-7025(2009)06-1539-06

基片温度对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜性质的影响

陈江博1 王 丽1* 苏雪琼1 刘红梅1 王荣平2

(¹北京工业大学应用数理学院,北京 100124;² 澳大利亚国立大学激光物理中心,澳大利亚 ACT0200)

摘要 本文基于脉冲激光沉积(PLD)方法,利用光谱物理 GCR-170 型脉冲激光器 Nd:YAG 的三次谐波,实验上完成了在 Al₂O₃(0001)基片上生长了 ZnO 薄膜。利用原子力显微镜(AFM)、光致发光(PL)谱和光学透射谱对不同 基片温度下沉积的 ZnO 薄膜的表面形貌和光学特性进行研究。结果表明,沉积时的基片温度对 ZnO 薄膜的结构 和特性有显著影响。在基片温度为 500 ℃时沉积的 ZnO 薄膜结构致密均匀,并表现出很强的紫外发射。通过紫 外-可见透射光谱的测量,讨论了沉积时的基片温度对 ZnO 薄膜光学透射率的影响。

关键词 材料; ZnO 薄膜; 脉冲激光沉积; 表面形貌; 光致发光; 透射光谱

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093606.1539

Affect of ZnO Thin Film of Pulsed Laser Deposition by Substrate Temperatures

Chen Jiangbo¹ Wang Li¹ Su Xueqiong¹ Liu Hongmei¹ Wang Rongping² (¹ College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China ² Laser Physics Centre, The Australian National University, ACT0200, Australia

Abstract In this paper, pulsed laser deposition method was applied to grow ZnO films in different temperature, with ZnO ceramics as target, sapphire $Al_2O_3(0001)$ for substrate, and using the pulsed laser GCR-170 Nd: YAG by Spectra-Physics. The thin film structure and superficial morphology quality have been researched in experiment by atomic force microscope (AFM), photoluminescence (PL) and optical transmission spectrum, and optimize growth temperature was found to be 500 °C at which the ZnO films could obtain high-quality surface. The high violet light radiation have been found in experiment. The optical transmission spectrum versus the substrate temperature results showed that for the ZnO thin films prepared on sapphire, the surface morphology quality of the ZnO thin film was enhanced with increasing the substrate temperature from room temperature to 500 °C.

Key words materials; ZnO thin film; pulsed laser deposition; surface morphology; photoluminescence properties; transmission spectrum

1 引 言

随着对直接带隙宽禁带半导体材料研究的不断 深入,蓝光和紫外光等短波长发光器件和激光器的 研制成为热点^[1,2]。氧化锌(ZnO)是一种 II-VI族直 接带隙宽禁带化合物半导体材料,室温(RT)下禁带 宽度约 3.37 eV^[3],激子结合能高达 60 meV,具有 优异的光学和电学特性,因此在透明导电薄膜、表面 声波器件、太阳能电池、紫外探测器、发光二极管 (LED)以及半导体激光器(LD)等方面有着广阔的 应用前景^[4~7]。

高质量 ZnO 薄膜的制备是目前 II 一 VI 族氧化 物半导体研究的热点之一,人们探索了多种制备 ZnO 薄膜的方法^[8],如金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)、分子束外延(MBE)、溶胶-凝胶(Sol-

导师简介: 王 丽(1958-),女,教授,博士生导师,主要从事光学频率变换及其激光调谐技术、光纤通信中的非线性光 学、脉冲激光沉积氧化物半导体材料的物理性质研究。E-mail: lwang. 1@bjut. edu. cn(通信联系人)

收稿日期: 2008-11-05; 收到修改稿日期: 2008-12-18

基金项目:北京市自然科学基金(4062008)资助课题。

作者简介:陈江博(1983-),男,博士研究生,主要从事光学频率变换和非线性光学、脉冲激光沉积氧化物方面的理论和 实验研究。E-mail: tequila2008@emails. bjut. edu. cn

光

中

Gel)、磁控溅射(RF)和脉冲激光沉积(PLD)等。其 中,脉冲激光沉积法是近年来快速发展起来的一种 新型的薄膜制备方法,具有生长环境稳定目生长条 件可控、工艺参数可实现精确控制、易于实现定向生 长等突出优点^[9]。对于 PLD 法制备薄膜来说,基片 温度、真空腔内的保护气压、靶与基片间的距离、激 光的输出功率和激光脉冲频率等多种工艺参数对薄 膜质量都有影响,通过调节优化这些工艺参数有可 能制备出高质量的外延薄膜。人们对 PLD 法生长 ZnO薄膜及其发光性能进行了研究,实验结果表 明,ZnO薄膜可以实现多种谱带的光发射,说明其 能带结构较为复杂,研究人员对其具体谱带发光机 理的解释尚无法达成共识。进一步探索 ZnO 薄膜 的发光机理,有目的地制备出大面积均匀、致密的 ZnO 薄膜,以期得到性能满足实际需要的高强度光 发射具有重要意义。

本文采用 PLD 方法在蓝宝石单晶(0001)基片上 沉积 ZnO 薄膜,研究了 PLD 法沉积 ZnO 薄膜过程中 基片温度对薄膜结构和特性的影响,通过优化 PLD 法的工艺条件,实现高结晶质量 ZnO 薄膜的生长并 对薄膜的发光性质与透射性质进行研究与分析。

2 PLD 原理

脉冲激光沉积方法是高功率的脉冲激光束经过 聚焦之后通过窗口进入真空室轰击靶材,激光束在 短时间内使靶表面产生很高的温度,并使其气化,产 生等离子体,其中所包含的中性原子、离子、原子团 等以一定的动能到达基片,从而实现薄膜的沉 积^[10]。PLD 方法沉积薄膜的原理图如图 1 所示。 概括地来说,PLD 技术制备薄膜大体分为三个物理 过程[11]:1)激光与靶材的相互作用(即靶材表面熔 蚀)及等离子体产生;2)等离子体的定向局域等温、 绝热膨胀;3)等离子体在基片表面沉积成膜。将 靶材固定在真空室内,真空室由机械泵与分子泵将 背景真空度抽到一定压强下。根据不同需要,随即 通入一定的气氛气体。将基片固定在真空室内,利 用加热器、热电偶以及红外探测器分别对基片加热、 实施实时温度监控,并将基片温度调节到沉积薄膜 所需的合适温度。高功率脉冲激光经会聚透镜聚 焦,通过石英窗口入射到靶材上。激光束与靶材强 烈相互作用,使靶材表面溅射出高温高密气态分子, 形成所谓等离子体羽辉。等离子体羽辉在真空室 内,沿着靶材表面法线方向,经过短暂的等温膨胀, 继而进行绝热膨胀。随着脉冲激光的周期性重复,

不断周期性地形成新的等离子体羽辉,并进行等温、 绝热膨胀。这些等离子体羽辉很快穿过气氛到达基 片;等离子体羽辉到达基片后,开始薄膜沉积过程。 沉积过程首先发生在基片表面生长核(一般是基片 表面的缺陷)周围,形成所谓孤立的生长岛。随着等 离子体不断地沉积,不断地出现新的生长岛,原有的 生长岛也会继续增大,一直到这些生长岛合并在一 起,连接成完整的薄膜。



图 1 脉冲激光沉积系统装置示意图 Fig. 1 Graphics of pulsed laser deposition

3 实 验

ZnO薄膜的生长采用脉冲激光沉积方法进行。 所使用的激光系统为 Spectra-Physics 公司的 GCR-170 型 Nd: YAG 脉冲激光器, 其输出波长为 1064 nm, 重复频率为 10 Hz, 脉宽为 10 ns。本实验采 用该设备的三次谐波(波长为355 nm),最大单脉冲 能量为 200 mJ。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1 mm。ZnO 靶材选用高纯(99.99 %) ZnO 纳米粉经液压压靶机 压制(压力为10 MPa,并保持压力2 min)成形后烧结 而成,烧结温度为800℃,氧化锌靶材直径为30mm, 厚度为3mm。基片采用单晶 Al₂O₃(0001),依次用 丙酮、无水乙醇和去离子水在超声波清洗机中对基 片进行清洗,基片取出并干燥后放入沉积室。基片 与靶面平行放置,间距 45 mm。为了保证 ZnO 薄膜 的均匀性,实验时靶绕固定轴旋转。当系统真空度 抽至 2.5 \times 10⁻⁴ Pa 时, 充入高纯度氧气 (99.995 %),氧气的流量保持 8.2 sccm(标准状态 下 8.2 mL/min)不变。同时机械泵抽真空与充入 氧气达到动态平衡,使得真空室压强保持在5.0 Pa。 聚焦前激光峰值功率为470±5 mW,聚焦后脉冲激 光束通过成膜室的光学窗,与靶面成 45°的方向烧 蚀 ZnO 靶。沉积时分别采用基片温度为室温、

400 ℃,500 ℃,550 ℃,600 ℃,700 ℃和750 ℃,沉 积时间为30 min。沉积结束后,在真空室内通入高 纯氮气(99.9993 %)使真空度降至5×10³ Pa,并保 持一段时间,使基片降至室温,取出基片并妥善保 存。

对制备好的 ZnO/ Al₂O₃ 薄膜,采用美国 MI 公司 Pico Scan[™] 2500 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜 的 表 面 形 貌;采用 Edinburgh Instruments FLS920 型全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪测试薄膜的光致发光(PL)特性;采用上海亚研电子科技有限公司的 UV1900 型紫外分光光度计对薄膜的紫外-可见透射光谱进行测试。以上所有测试均在室温的条件下进行。

4 结果与讨论

4.1 原子力显微镜测试

为了清楚地了解 ZnO 薄膜的表面形貌,采用 AFM 对 ZnO 薄膜进行表征,所选观察区域为 8 μm× 8 μm。不同基片温度下采用 PLD 法沉积 ZnO 薄膜 的 AFM 二维和三维图像,如图 2 所示。在室温条 件下生长的 ZnO 薄膜如图 2(a)和(b)所示,其形貌 表征显示了一个粗糙的表面以及在表面上分布着大 小不均的晶粒,晶粒尺寸相对较小,有比较大的晶粒 尺寸分布范围,并且表面形貌均方根粗糙度较大 (Z_{ms}=29.6 nm)。随着基片温度增加,ZnO 薄膜的 晶粒尺寸增大,晶粒变得比较均匀,表面粗糙度也逐 渐变小,这显示出薄膜的结晶质量在逐渐提高。这 种现象[12]在500℃时沉积的氧化锌薄膜表现得最 为明显,从图 2(c)和(d)中可以看到,ZnO 薄膜的表 面结构主要由大小均匀的柱状晶粒组成,同时还有 一些相互平行的象塔形的晶粒垂直于基片表面生 长,并且在 500 ℃沉积的 ZnO 薄膜有一个较平坦的 表面(Z_{rms}=15.9 nm)。Seong Jun Kang 等^[13] 报道 了用 PLD 方法生长 ZnO 薄膜在基片温度为 500 ℃ 时获得最小的晶粒尺寸,这与本实验结果一致。由 此可见,ZnO薄膜的择优取向可能在相对高的基片温 度形成。但随着基片温度进一步提高,晶粒尺寸减 小,薄膜的表面又变得不平整。基片温度为 750 ℃时 沉积的薄膜表面粗糙度增大(Zms=26.3 nm),其薄 膜表面形貌如图 2(e)和(f)所示。



图 2 不同基片温度下沉积 ZnO 薄膜表面形貌的二维和三维图像

Fig. 2 Surface morphology of ZnO thin film with different temperature with AFM in 2D, and 3D

Tong 等^[14,15]的研究表明,表面粗糙度相应于 衬底吸附原子的迁移率和扩散。当衬底温度不高 时,较低的衬底温度导致了原子的较低的迁移率和 扩散。结果原子不能到达正确的晶格位置,形成了 无定性组织和粗糙的表面。随着生长温度的提升, 原子的迁移率和扩散也相应提升,薄膜的结晶逐渐 形成并形成致密化的结构。500 ℃时 ZnO 薄膜由 微小晶粒排列而成,表面吸附原子在高温下的迁移 率的增加使薄膜表面比较平整致密,并且晶粒形状 规则,尺寸分布比较均匀,并显示出最小的 Zms值。

4.2 光致发光谱测试

采用荧光光谱仪对 RT,400 ℃,500 ℃,600 ℃ 和 750 ℃温度条件下沉积的各氧化锌薄膜进行光致 发光谱的测试,其测试结果如图 3、图 4 所示。实验 中采用氙灯激发,激发波长为 280 nm。由图 4 可 见,5个样品在吸收边附近均有相应的紫外发射峰 (380 nm 左右),基片温度从室温增加到 500 ℃时,紫 外发光强度逐渐增强。在 500 ℃时沉积的薄膜具有 最强的紫外发射,峰位在 378 nm 处。当衬底温度 继续升高时,紫外发光强度反而下降。而且当衬底 温度为500℃时,只观察到很强的紫外光发射,并且 没有明显的深能级发光。Bixia Lin 等^[16]报道了深 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、锌间隙和氧间隙等,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(5.0 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(如室温的条件下),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。而且在薄膜沉积初期,通过通 入适量的氧气,抑制了薄膜与基片界面上 Al³⁺ 对 ZnO 薄膜中氧原子的掠取。当衬底温度提高到 500 ℃时,与氧压达到了平衡[17],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。所以没有观察到明 显的深能级发射,只有最高的紫外发射峰。当衬底 温度进一步提高到600~750℃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



图 3 不同基片温度沉积 ZnO 薄膜的光致发光谱 Fig. 3 Photoluminescence spectrum of ZnO thin film

with different temperature







当基片温度在一个较高的范围内时(如 500~ 750 ℃),由图 2、图 4 可知,基片温度为 500 ℃和 750 ℃时生长的 ZnO 薄膜的结晶性要比室温时生 长的好,并且 500 ℃和 750 ℃时生长的薄膜紫外发 光强度比室温生长的薄膜要强,因此认为 ZnO 的紫 外发光峰强弱与样品的结晶性有关^[18]。可以说,好 的晶体结构对氧化锌薄膜的紫外发射有明显贡献。

图 3 中出现的 468 nm 的峰位与蓝宝石的光致 发光有关,由于 Xe 灯光强过高和薄膜厚度较薄,使 得激发光穿透氧化锌薄膜进入到蓝宝石基片内使其 发出 468 nm 的荧光,可以通过减小光强和增加沉 积时间的方法来消除基片(衬底)对测量 ZnO 光致 发光谱的影响。

4.3 透射光谱测试

采用双光束紫外分光光度计对不同基片温度下 PLD法沉积的 ZnO 薄膜进行透射光谱分析,测量时 把与沉积薄膜时所用基片相同的蓝宝石基片作为参 考片,如图 5 所示。结果表明,薄膜在 200~370 nm



图 5 不同基片温度下沉积 ZnO 薄膜的透射光谱 Fig. 5 Transmission spectra of ZnO thin film at different temperature

的紫外波段有较强的吸收,透射率很低(低于1%),入 射的紫外光几乎全部被吸收。并且氧化锌薄膜在 375 nm 附近存在很强的吸收边,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。 可以从图 5 中观察到吸收边十分陡峭,在 30 nm 左右 的范围内透射率迅速从小于 1%陡增到 60%以上。 所以,ZnO 是一个很好的紫外线屏蔽材料。

在 400~760 nm 的可见光范围内薄膜的透射 率很高,其透射率在70%~90%之间,而在波长600 ~800 nm 的范围内,其透射率超过了 80%。另外, 随着基片温度的升高,光吸收边向着波长更长的方 向移动,既产生"红移"现象^[19]。由图 5 中可以看 出,在400℃,500℃,550℃和600℃沉积的薄膜在 可见光范围内透射率最大值分别为87%,86%, 80%和87%,其薄膜透射光谱曲线极其相似,呈现 较低的光学吸收,所以其光学性质较好,那么在 500 ℃左右沉积的 ZnO 薄膜应具有较好的结晶质 量。这是由于吸收边附近的光吸收对应的是价带到 导带的跃迁,可见光区域的吸收对应的是一些本征 缺陷引起的局域能级,所以可见区域较高的透射率 表明薄膜具有较好的结晶质量^[20]。此结果与 Ji Nan Zeng 等^[21]在研究基片温度对薄膜透射光谱的 影响中得出的结论相同。

5 结 论

利用PLD方法在C面蓝宝石基片上生长了高 结晶质量的氧化锌薄膜,并通过除基片温度以外保 持其他沉积参数不变的方法来研究基片温度对于薄 膜结构、结晶质量和发光特性的影响。结果表明:随 着基片温度增加,ZnO 薄膜的晶粒尺寸增大,晶粒 变得比较均匀。在基片温度为 500 ℃时沉积的 ZnO 薄膜结构致密均匀,并且其薄膜具有较强的紫 外发射,此现象应归因于衬底温度 500 ℃时吸附在 衬底上的成膜分子(原子或离子)获得的能量恰好使 其能够更好地向热力学平衡位置移动和结合到薄膜 中。也就是说 ZnO 薄膜的发光特性与其结晶状况、 化学计量比以及本征缺陷密切相关。而且具有较好 结晶质量的薄膜,也相应地具有强紫外吸收与高可 见光透射率的特性。研究 ZnO 薄膜的发光机理,以 实现其单一波长的发射,将会极大地推动 ZnO 在发 光、显示领域实际应用的发展。

参考文献

1 B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee. Violet and UV luminescence

emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2000, $366(1\sim2)$: $107\sim110$

- 2 Wang Hong, Su Fenglian, Song Xueping *et al.*. Structural and optical properties of ZnO films on Al₂O₃ substrates [J]. J. Synthetic Crystals, 2006, 35(2): 302~305
 汪 洪,苏风莲,宋学平等. Al₂O₃ 衬底上生长 ZnO 薄膜的结构 和光学特性[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 302~305
- 3 V. Srikant, D. R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide [J]. J. Appl. Phys., 1998, 83(10): 5447~5451
- 4 Yang T. L., Zhang D. H., Ma J. et al.. Transparent conducting ZnO : Al films deposited on organic substrates deposited by r. f. magnetron-sputtering[J]. Thin Solid Films, 1998, 326(1): 60∼62
- 5 J. F. Cordaro, Y. Shim, J. E. May. Bulk electron traps in zinc oxide varistors[J]. J. Appl. Phys., 1986, 60(12): 4186~4190
- 6 B. Sang, A. Yamada, M. Konagai. Textured ZnO thin films for solar cells grown by a two-step process with the atomic layer deposition technique [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37: L206~L208
- 7 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**(1): 523~528
- 8 Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.*. Effect of temperature on structure and properties of femtosecond laser deposited silicon based zinc oxide thin films[J]. *Chinese J. Laser*, 2007, 34(9): 1282~1286
- 杨义发,龙 华,杨 光等.温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的 结构和性能的影响[J].中国激光,2007,34(9):1282~1286
- 9 Bian Jiming, Du Guotong, Hu Lizhong *et al.*. Growth and photoluminescence characteristics of high quality ZnO films by pulsed laser deposition (PLD) method [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2006, 27(6): 958~962 边继明,杜国同,胡礼中等. 脉冲激光沉积(PLD)法生长高质量 ZnO 薄膜及其发光性能[J]. 发光学报, 2006, 27(6): 958~962
- 10 Bian Chao, Yao Ning, Zhang Lan et al. Advances in research on the luminescent characteristic of ZnO thin film[J]. Vacuum and Cryogenics, 2003, 9(2): 113~118
 - 边 超,姚 宁,张 兰等. ZnO 薄膜发光特性的研究进展[J]. 真空与低温,2003,9(2):113~118
- 11 Zhang Duanming, Zhao Xiujian, Li Zhihua *et al.*. Pulsed Laser Deposition Dynamics and Thin Film Deposited onto Glass[M].
 Wuhan: Science and Technology Publishing Company in Hubei, 2006, 1: 68~71
 张端明,赵修建,李智华 等. 脉冲激光沉积动力学于玻璃基薄膜

张珊明,赵修建,学晋华等.脉冲激光沉积动力学于玻璃基薄膜 [M].武汉,湖北科学技术出版社,2006.1:68~71

- 12 X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo *et al.*. Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si (111) substrates[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2005, 239(2): 176~ 181
- 13 Seong Jun Kang, Yang Hee Joung, Hyun Ho Shin et al.. Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2007
- 14 Wei Xianqi, Zhou Bang'an, Man Baoyuan. The structural and optical properties of ZnO thin films prepared by using pulsed laser deposition[J]. J. Heze Teachers College, 2006, 28(5): 49~51 魏显起,周邦安,满宝元. 脉冲激光制备 ZnO 薄膜的结构和光学 特性[J]. 菏泽学院学报, 2006, 28(5): 49~51
- 15 Kang H. S., Kang J. S., Kim J. W. et al. Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films [J]. J. Appl. Phys., 2004, 95(3): 1246~1250
- 16 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

光

- 17 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition[J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(4): 534~537 刘耀东,赵 磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. 中国激 光,2007,34(4): 534~537
- 18 Wang Jingjing, Li Qingshan, Chen Da *et al.*. Effect of oxygen pressure on structure and photoluminescence properties of the ZnO thin film deposited by PLD[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2006, 27(5): 787~790

王璟璟,李清山,陈 达等. 氧分压对 PLD 制备 ZnO 薄膜结构和 发光性质的影响[J]. 发光学报, 2006, **27**(5): 787~790

19 B. L. Zhua, X. Z. Zhao, F. H. Su *et al.*. Structural and optical properties of ZnO thin films on glass substrate grown by laser-

ablating Zn target in oxygen atmosphere [J]. Phys. B, 2007, $396(1\sim 2)$: $95\sim 101$

- 20 Zhao Junliang, Li Xiaomin, Bian Jiming *et al.*. Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)[J]. J. Cryst. Growth, 2005, 276(3~4): 507~512
- 21 Ji Nan Zeng, Juay Kiang Low, Zhong Min Ren et al.. Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. Appl. Surf. Sci., 2002, 197~198: 362~367