

文章编号: 0253-2239(2005)10-1371-4

脉冲激光沉积方法制备 ZnO 薄膜生长参量 对发光特性的影响*

王兆阳¹ 胡礼中¹ 赵杰¹ 孙捷² 王志俊¹
(¹ 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)
(² 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 用脉冲激光沉积(PLD)方法在 Si(111)衬底上制备了 ZnO 薄膜。以 325 nm He-Cd 激光器为光源对薄膜进行了荧光光谱分析,用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)分别对薄膜的结构和形貌进行了分析。脉冲激光沉积方法的主要生长参量为氧压、激光重复频率、生长温度和激光能量。通过控制这些参量变量,研究了这些参量对 ZnO 薄膜发光特性的影响,得到了用于紫外发光的 ZnO 薄膜生长的优化条件:发现在温度为 650 ℃左右、氧压 50 Pa 左右、频率 5 Hz 左右的范围内能得到半峰全宽较窄,强度较大的紫外发光峰。分析认为紫外峰主要是由激子辐射复合发光形成的,绿光带主要和 O_{zn}的存在密切相关,氧空位是蓝光发射的重要原因。

关键词: 光学材料; 紫外发光; 脉冲激光沉积; ZnO 薄膜

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A

Effect of Growth Parameters of Fabricating ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition on Light Emission Characteristics

Wang Zhaoyang¹ Hu Lizhong¹ Zhao Jie¹ Sun Jie² Wang Zhijun¹

(¹ State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, Electron Beams,
Dalian University of Technology, Dalian 116024
² Institute of Semiconductor, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Abstract: ZnO thin films were grown on Si(111) substrates by pulsed laser deposition (PLD). The optical properties of the films were studied by photoluminescence (PL) spectra using a 325 nm He-Cd laser. The structural and morphological properties of the films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) measurements, respectively. Through controlling those growth parameters, oxygen pressure, laser repetition rate, growth temperature and laser intensity, their influence on the characteristics of light emission of the ZnO thin films was studied. The optimized parameters were obtained. ZnO films with narrow full width at half maximum (FWHM) and strong ultraviolet (UV) PL peaks were acquired under conditions of about 650 ℃, 50 Pa and 5 Hz. Further more, it was suggested that UV PL peaks were due to excitonics combination, the green bands were due to the replacing of Zn in the crystal lattice for O and the blue bands were due to the O vacancies.

Key words: materials; ultraviolet emission; pulsed laser deposition; ZnO thin films

1 引 言

ZnO 是直接带隙宽禁带(3.37 eV)材料,具有高的激子束缚能(60 meV)^[1],在紫外发光二极管,半导体激光器的开发应用方面有广阔的前景。制作 ZnO 薄膜的方法很多,例如磁控溅射、化学气相沉积、溶胶-凝胶法^[2]、喷雾热解法、热氧化法、分子束外延、金属

有机物化学气相沉积^[3]、原子层外延生长法、脉冲激光沉积^[4]和激光分子束外延等。自从 Zu 等^[5]观察到用分子束外延方法生长的 ZnO 薄膜室温下紫外激射,为了能够在光电方面进行开发应用,人们对 ZnO 薄膜的发光特性进行了深入的研究。贺洪波等^[6]研究了不同氧压下用磁控溅射方法生长的 ZnO 薄膜的

* 国家自然科学基金(60377005)和辽宁省科学技术基金(20022133)资助课题。

作者简介: 王兆阳(1971~),男,山东聊城人,大连理工大学博士研究生,主要从事半导体薄膜方面的研究。

E-mail: wangzhy@student.dlut.edu.cn

收稿日期: 2004-11-17; 收到修改稿日期: 2005-02-28

折射率问题。Jin^[7]用脉冲激光沉积方法在 Si 上生长了 ZnO 薄膜,并认为薄膜的紫外发光强度强烈依赖于晶体内的化学计量比而不是晶体的结晶质量。Shan^[8]也用同样的方法生长了 ZnO 薄膜并研究了薄膜的结晶质量与温度的关系。这些研究一般是侧重发光特性和某一种条件的关系。脉冲激光沉积方法生长薄膜的几个主要参量条件是激光能量密度、激光重复频率、生长温度和环境气体压强。本文用脉冲激光沉积方法在 Si (111)衬底上生长 ZnO 薄膜,在分别保持只有一个参量为变量的条件下,用大量的实验比较系统地研究了 ZnO 薄膜的荧光光谱。

2 实 验

采用 1 cm×1 cm Si (111)衬底。生长前对衬底进行甲苯、丙酮、乙醇的标准超声清洗。工作室用离子泵抽到背景真空度 10^{-8} Pa。所用激光器为波长 248 nm 的 KrF 准分子激光器,激光能量密度保持在 2.5 J/cm^2 。靶材为直径 2 in(合 50.8 mm)、纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶,样品放置在距离靶材 5 cm 处。靶材以 5 r/min 的速度转动,以保证靶材能被激光均匀烧蚀。为使薄膜均匀生长,样品以 40 r/min 的速度转动,生长时间都是 20 min。温度变化时,环境氧压维持在 20 Pa,激光重复频率为 10 Hz,分别在 250 °C、300 °C、400 °C、450 °C、500 °C、600 °C、650 °C 和 700 °C 的温度下沉积了 ZnO 薄膜。氧压变化时,生长温度为 650 °C,频率是 5 Hz,氧压分别为 1 Pa、5 Pa、10 Pa、20 Pa、50 Pa、80 Pa。频率变化时,生长温度为 650 °C,氧压为 20 Pa,频率分别为 2 Hz、5 Hz、10 Hz、20 Hz。生长的 ZnO 薄膜都在室温下以 325 nm He-Cd 激光器为激发光源进行了荧光光谱的测量。

3 结果与讨论

3.1 温度变化的荧光光谱

室温中对不同温度下生长的 ZnO 薄膜荧光光谱如图 1。从图 1 可以看到,很强的紫外(UV)发射峰位于 379 nm 处,较弱的可见光发射带位于 450~550 nm 之间。紫外峰强度随薄膜的生长温度明显地增强。这表明,温度越高,在氧气氛下吸收的氧原子越多,薄膜中的氧空位缺陷越少。650 °C 时生长的 ZnO 薄膜显示出最强的紫外荧光峰,700 °C 时的紫外荧光峰也相当强,这与其它较低温度薄膜的荧光光谱差别很大。最强的可见光出现在 500 °C ZnO 薄膜荧光光谱的 520 nm 处,其原因应当从氧空位等缺陷的密度

和晶体的质量两个方面综合考虑。用 X 射线衍射仪分析了薄膜的结晶质量,各温度都只观测到(002)方向的尖锐峰,说明薄膜结晶的方向性很好。

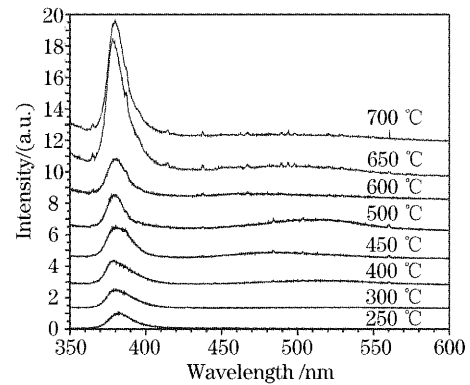


图 1 不同温度下 Si(111)生长的 ZnO 的荧光光谱
Fig. 1 PL spectra of ZnO films grown on Si (111) substrates at various temperatures

表 1 为各种温度薄膜的(002)峰的半峰全宽(FWHM),表明温度越高,半峰全宽越窄,结晶性越好,发光特性也越好,结晶性与发光特性有很好的一致性,650 °C 和 700 °C 的薄膜最为明显。500 °C 和 650 °C 时生长的 ZnO 薄膜只有紫外峰强度不同,半峰全宽没有明显差异(约 14 nm)。

表 1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射半峰全宽

Table 1 FWHM of (002) peaks of XRD patterns of ZnO films

Temp. /°C	FWHM / (°)	Temp. /°C	FWHM / (°)
250	0.4050	500	0.3867
300	0.3005	600	0.3451
400	0.4694	650	0.1902
450	0.4537	700	0.1860

图 2、图 3 为典型的脉冲激光沉积方法生长的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射仪图像和原子力显微镜

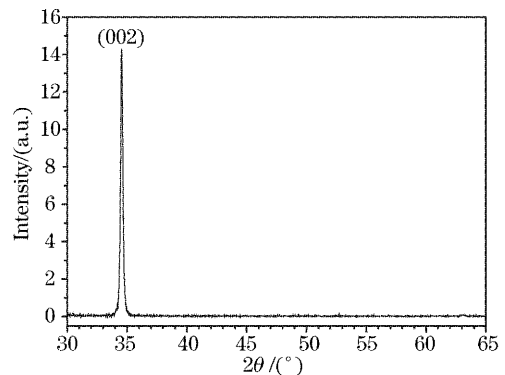


图 2 700 °C, 20 Pa, 10 Hz 环境下生长的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of ZnO film grown at 700 °C, 20 Pa and 10 Hz

图像。

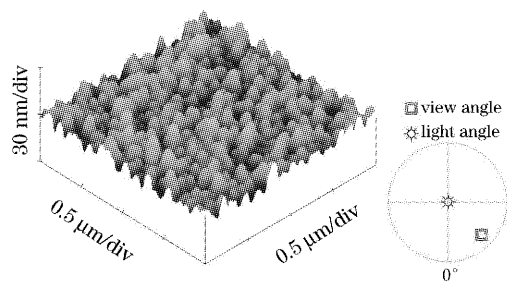


图 3 600 °C, 20 Pa, 5 Hz 环境下生长的 ZnO 薄膜的原子力显微镜

原子力显微镜
Fig. 3 AFM image of ZnO film grown at 600 °C, 20 Pa and 5 Hz

3.2 频率变化的荧光光谱

图 4 是在 650 °C、20 Pa 环境下各种激光重复频率下用脉冲激光沉积方法生长的 ZnO 薄膜的荧光光谱。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。2 Hz 的样品可见光带最强。20 Hz 的样品的半峰全宽最大为 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。2 Hz、5 Hz、10 Hz 和 20 Hz 的样品的厚度分别约为 216 nm、210 nm、220 nm 和 243 nm, 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地增加。可以认为脉冲激光沉积生长过程中每一个脉冲并不对应一个生长瞬间, 而是对应在生长室中维持一定的包括各成分和分压的生长气氛。脉冲激光沉积设备上的反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 也观察到激光脉冲结束后, 薄膜还要生长数分钟。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

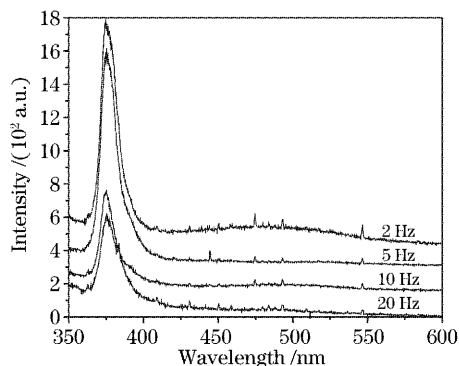


图 4 不同重复频率下 ZnO 薄膜的荧光光谱
Fig. 4 PL spectra of ZnO films at various laser repetition rates

小时, 原子不能有充足的时间到达适当的晶格位置, 影响生长的质量。

3.3 氧压变化的荧光光谱

图 5 为 650 °C、5 Hz 时各种氧压下用脉冲激光沉积方法生长的 ZnO 薄膜荧光光谱。无氧条件下生长的样品, 室温下不能测到紫外发光峰。从 1 Pa 开始, 随氧压的增加, 样品的紫外峰强度明显增大, 到 50 Pa 达到最大, 超过 50 Pa 时紫外峰强度又开始减小。50 Pa 的样品的可见光带也有相当的强度, 525 nm 处的绿光带较明显, 而蓝黄光带则比较弱。半峰宽的测量表明低压强的样品半峰全宽较小 (10 nm 左右), 50 Pa 的样品为 12 nm, 80 Pa 的样品为 13 nm。

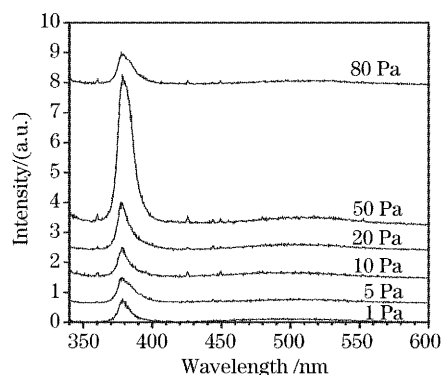


图 5 不同氧压下生长的 ZnO 薄膜的荧光光谱

Fig. 5 PL spectra of ZnO films at various oxygen pressures

3.4 ZnO 薄膜的发光机理

一般认为, ZnO 薄膜紫外峰源自带间跃迁和激子复合。带间跃迁的能量等于或者大于禁带宽度, 而激子复合的能量应该略小于禁带宽度。样品紫外峰位于 379 nm 附近, 为 3.27 eV, 明显小于 3.37 eV 的 ZnO 的禁带宽度, 可以认为紫外峰是由激子辐射复合发光形成的。由 3.3 节可知, 这种激子复合的强度与氧的含量密切相关。也有人认为^[9], 薄膜应力以及晶格失配也会引起价带变宽, 带隙变小。用台阶仪和扫描电子显微镜测量了薄膜的厚度: 650 °C、20 Pa、10 Hz 的条件下生长的 ZnO 薄膜的厚度为 200 nm 左右, 应力的影响应该可以忽略。另外, 不同的生长条件薄膜的厚度有所不同, 厚度较大的薄膜的荧光也较强, 但对不同生长条件下薄膜的荧光光谱进行分析, 仍然能得出规律性的结论。

可见光部分, 有 450 nm 左右的蓝色发光峰、520 nm 左右的绿色发光峰、650 nm 左右的红色发光峰, 一般认为是由薄膜中的缺陷引起的, 具体的机理还有待研究。ZnO 的本征缺陷有六种形态: 1) 氧空位 V_O ; 2) 锌空位 V_{Zn} ; 3) 锌位氧 O_{Zn} ; 4) 氧位锌

Zn_o; 5) 间隙氧 O_i; 6) 间隙锌 Zn_i。徐彭寿等^[10]用全势的线性多重轨道方法计算得到了 ZnO 薄膜中的缺陷能级。由于氧离子的半径 0.140 nm 远大于锌离子半径 0.074 nm, 锌空位的形成能 5.4 eV 远远大于氧空位的形成能 3 eV, 间隙氧 O_i 和锌空位 V_{Zn} 形成的可能性很小, 主要原因应该是氧空位 V_o 和间隙锌 Zn_i, 其次是锌位氧 O_{Zn} 和氧位锌 Zn_o。实验中绿光峰较强的样品都是在较大氧压时生长的, 并且有氧和无氧的样品的电子探针分析表明(见图 6): 有氧压时氧的摩尔分数可以从 43.273% 提高到 51.592%, 锌摩尔分数从 56.726% 降到 48.408%, 说明绿光峰的发光机制与锌位氧 O_{Zn} 关系密切, 而氧空位不是绿光峰的主要发光机制。绝大部分样品中蓝光峰和绿光峰相比都受到明显抑制, 认为氧空位是蓝光发射的重要原因, 蓝光辐射来自电子从氧空位形成的浅施主能级到价带的跃迁^[11]。蓝光峰和绿光峰的具体发光机制还有争议, 红光峰的报道目前还很少。

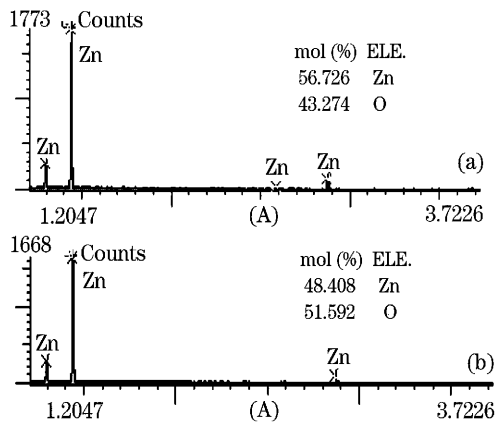


图 6 真空(a)和有氧(b)条件下 ZnO 薄膜的 Zn 和 O 的摩尔分数

Fig. 6 Mole fraction composition of Zn and O of the ZnO films in vacuum (a) and oxygen ambient (b)

4 结 论

通过控制氧压、激光重复频率、生长温度等主要生长参量, 用荧光光谱、X 射线衍射和电子探针等多种方法对用脉冲激光沉积方法在 Si (111) 衬底上制备的 ZnO 薄膜的发光特性进行了较系统的研究, 得到了用于紫外发光的 ZnO 薄膜生长的优化条件, 同

时分析了薄膜的发光机理。目前有许多文献从单个参量比如氧压、温度研究报道了对 ZnO 薄膜的发光特性的影响, 但综合考虑几个重要参量的还不多。由于 ZnO 薄膜具有较为复杂的能带结构, 发光谱线极为丰富, 因此对 ZnO 薄膜具体能带结构及发光机理的研究, 特别是对于其蓝、绿光发射的解释还存在争议。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 Hang Ju Ko, Yefan Chen, Soon Ku Hong *et al.*. MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN[J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **209**: 816~821
- 2 Gu Zhengtian, Liang Peihui, Zhang Weiqing. Optical and gas-sensing properties of Sb-doped SnO₂/SiO₂ nano-composite thin films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(8): 959~962 (in Chinese) 顾铮, 梁培辉, 张伟清. Sb:SnO₂/SiO₂ 纳米复合薄膜的光学及气敏特性[J]. *中国激光*, 2004, **31**(8): 959~962
- 3 Zhang Yu, Wang Gang, Cui Yiping *et al.*. Electrochemical deposition and stimulated emission of zinc oxide thin films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(1): 97~100 (in Chinese) 张宇, 王刚, 崔一平等. 氧化锌薄膜的电化学沉积法制备及受激发射研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1): 97~100
- 4 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**: 107~110
- 5 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
- 6 He Hongbo, Yi Kui, Fan Zhengxiu. Optical properties of ZnO thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(6): 799~802 (in Chinese) 贺洪波, 易葵, 范正修. ZnO 薄膜的光学性质研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(6): 799~802
- 7 B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee *et al.*. Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, **B71**: 301~305
- 8 F. K. Shan, B. C. Shin, S. W. Jang *et al.*. Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique[J]. *J. European Ceramic Society*, 2004, **24**: 1015~1018
- 9 Xu Pengshou, Sun Yuming, Shi Chaoshu *et al.*. Effects of electronics structure of ZnO and its defects on the spectral properties[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2002, **21**(S1): 91~96 (in Chinese) 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑等. ZnO 及其缺陷电子结构对光谱特性的影响[J]. *红外与毫米波学报*, 2002, **21**(增刊): 91~96
- 10 Xu Pengshou, Sun Yuming, Shi Chaoshu *et al.*. Electronic structure of ZnO and its defects[J]. *Science in China (A)*, 2001, **44**(9): 1174~1181
- 11 Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue *et al.*. Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2002, **201**: 123~128