文章编号: 0253-2239(2008)07-1420-05

LiGaO2 衬底上 ZnO 外延膜的结构与光学特性

黄涛华1,2 周圣明1 滕 浩1,2 林 辉1,2 王 军1

(1中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800;2中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要 采用磁控溅射法在(001)、(100)及(010)LiGaO₂ 衬底上制备了 ZnO 薄膜,通过 X 射线衍射(XRD)、原子力显 微镜(AFM)、透过光谱以及光致发光谱(PL)对薄膜的结构、形貌及光学性质进行了表征。结果表明 LiGaO₂ 衬底 不同晶面上制备的 ZnO 薄膜具有不同的择优取向,在(001)、(100)及(010)LiGaO₂ 上分别获得了[0001]、[1100]及 [1120]取向的 ZnO 薄膜;不同取向的 ZnO 薄膜表面形貌差异较大;薄膜在可见光波段具有较高的透过率;在 ZnO 薄膜的光致发光谱中只观察到了位于 378 nm 的紫外发射峰,而深能级发射几乎观察不到,(1100)取向的薄膜紫外 发射峰强度最大,半高宽也最小,薄膜光致发光性质的差异主要和晶粒尺寸有关。

关键词 薄膜光学;半导体材料;ZnO薄膜;磁控溅射;LiGaO2;光致发光谱

中图分类号 O47 **文献标识码** A doi: 10.3788/AOS20082807.1420

Structural and Optical Characteristics of ZnO Films on LiGaO₂ Substrate

Huang Taohua^{1,2} Zhou Shengming¹ Teng Hao^{1,2} Lin Hui^{1,2} Wang Jun¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China ² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract ZnO films were fabricated on LiGaO₂ (001), (100) and (010) planes by magnetron sputtering. The structural, morphological and optical properties of as-grown ZnO films were investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), transmission spectra and photoluminescence (PL) spectra. The results show that ZnO films on various planes of LiGaO₂ have different preferred orientations. [0001], $[1\overline{100}]$ and $[11\overline{20}]$ oriented ZnO films are obtained on LiGaO₂ (001), (100) and (010) planes, respectively. The ZnO films show different surface morphologies and high transmittance in visible spectrum range. Only UV emission peaks located at 378 nm are observed in PL spectra of ZnO films. The ($1\overline{100}$) ZnO film shows the highest UV emission intensity with the smallest full width at half maximum (FWHM) value. The difference in PL properties of the ZnO films is mainly due to different grain sizes.

Key words thin film otpics; semiconductor material; ZnO films; magnetron sputtering; LiGaO₂; photoluminescence spectra

1 引 言

ZnO 室温禁带宽度为 3.37 eV,自由激子结合 能高达 60 meV,具有优异的光学、电学及压电性能, 在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电 薄膜、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用^[1]。 Tang 等^[2]报道了 ZnO 薄膜的近紫外受激发射现象 以后,ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热 点。目前已采用了各种不同的方法制备了高质量的 ZnO薄膜,如分子束外延(MBE)^[3]、金属有机化学 气相沉积(MOCVD)^[4]、脉冲激光沉积(PLD)^[5,6]、 溶胶-凝胶法(sol-gel)^[7]和磁控溅射法^[8]等。其中 研究和应用最广泛的是磁控溅射技术,在溅射过程 中,溅射离子的能量较高,高能离子淀积在衬底上进 行能量转换,产生较高的热能,使得溅射薄膜与衬底

基金项目:国家自然科学基金(60676004)、上海市科委基金(06dz11402)和国家 863 计划(2006AA03A101)资助课题。

作者简介:黄涛华(1979-),男,博士研究生,主要从事衬底晶体及宽禁带半导体材料等方面的研究。

E-mail: huangth1@yahoo.com.cn

导师简介:周圣明(1965-),男,研究员,博士生导师,主要从事宽禁带半导体薄膜及衬底、纳米宽带隙功能材料等方面的研究。E-mail: zhousm@siom.ac. cn

收稿日期: 2007-11-16; 收到修改稿日期: 2008-01-08

用的 ZnO 薄膜制备技术。

具有良好的附着力,且膜厚可控,重复性好。特别是 磁控溅射时衬底温度低、溅射速率高,因而是一种常 Rig

目前大多数 ZnO 薄膜是在 a-Al₂O₃ 衬底上制 备的,但是 α-Al₂O₃与 ZnO 之间存在较大的晶格及 热膨胀失配,导致了 ZnO 薄膜中有很高的位错密度 及残余应力,这对于其后器件的制备很不利。此外 $Si^{[9,10]}$, $SiC^{[11]}$, $ScAlMgO_4^{[12]}$, $LiNbO_3^{[13]}$, $CaF_2^{[14]}$, γ -LiAlO₂^[15,16]等也被用来作为ZnO的衬底。 β -LiGaO₂ 作为与 GaN 匹配最好的异质外延衬底曾受 到广泛的关注,考虑到 GaN 与 ZnO 具有相同的晶 胞结构,探讨了 β -LiGaO₂ 作为 ZnO 衬底的可能性。 β -LiGaO₂ 属正交晶系,其晶胞参量为 a = $0.5402 \text{ nm}, b=0.6372 \text{ nm}, c=0.5007 \text{ nm}^{[17]}, 但是$ 其晶胞结构却类似于六方结构,只是由于 Ga 与 Li 原子半径不同而导致其偏离六方对称。LiGaO2 和 ZnO的晶胞结构十分相似,而且其晶胞常数也比较 接近,因此有可能在 LiGaO₂ 上生长出高质量的 ZnO 薄膜。本文选取 LiGaO₂ 的(001)、(100)及 (010)面作为衬底面,采用磁控溅射法分别在衬底上 制备了 ZnO 薄膜,并利用 X 射线衍射、原子力显微 镜、透过光谱以及光致发光谱对薄膜的结构及性能 进行了表征。

2 实 验

LiGaO2 在熔点附近存在比较严重的 Li2O 挥 发,晶体生长十分困难。通过对提拉法的改进,很好 地抑制了 Li₂O 挥发,得到了高质量的 LiGaO₂ 晶 体。将晶体定向后,分别沿垂直于晶体 a 轴、b 轴、c 轴的方向切割,得到了(001)、(100)、(010) LiGaO2 晶片。将晶片双面化学机械抛光。ZnO 薄膜在 JGP450 射频磁控溅射仪上制备,实验中选择 ZnO 陶瓷作为溅射靶,靶直径为54 mm,厚度为3 mm, 纯度优于 99.99%。将抛光好的(001)、(100)、 (010) LiGaO2 晶片分别用丙酮、乙醇超声清洗 10 min,最后用去离子水洗净,干燥氮气吹干后快速 放入真空室。溅射前设备真空度抽至 3.0×10^{-4} Pa, ZnO 薄膜生长在 Ar(99.999%)和 O₂(99.999%)混 合气氛下进行,溅射过程中的工作气压为 0.7 Pa, 氩氧流量比为 2:1。衬底与靶间的距离为 55 mm, 靶在正式溅射前先预溅射 10 min,溅射时的功率为 100 W。(001)、(100)、(010) LiGaO₂ 衬底上 ZnO 的生长均在相同条件下进行,沉积温度为600℃,沉 积时间设定为1h。

采用 X 射线衍射仪(CuKα, D/MAX-2550, Rigaku)对薄膜结构进行了分析,用原子力显微镜 (NanoScope III a Multimode, Veeco)研究了其表面 形貌,采用台阶仪(Taylor Hobson Talysurf Series2)测试了薄膜的厚度,用轮廓仪(ZYGO)测定 了薄膜的均方根(RMS)粗糙度,用透过光谱 (JASCO V-570 UV/VIS/NIR)及光致发光谱 (LAMBRAM-HR,325 nm)表征了其光学性质。

3 结果与讨论

图 1 为 600 °C下(001)、(100)、(010) LiGaO₂ 衬底上外延生长 ZnO 薄膜的 X 射线衍射(XRD)图 谱。从图 1(a)中可以看出,除了衬底峰外,只观察 到了 ZnO 的(0002)及(0004)峰,说明(001)LiGaO2 上制备的 ZnO 薄膜具有高度的 c 轴择优取向。但 是在(100)和(010) LiGaO₂ 衬底上生长的 ZnO 薄 膜均呈现与前者完全不同的择优取向,如图1(b)所 示,在(100) LiGaO2 上生长的 ZnO 除了 LiGaO2 (200)峰只有 ZnO 的(1100)峰,表明薄膜是单一的 [1100] 取向, 而在(010) LiGaO₂ 上生长的 ZnO 「图 1(c)] 尽管出现了其(1100)、(0002)及(1103) 峰,但是相比(1120)峰其强度还是很弱,说明薄膜具 有很强的 $[11\overline{2}0]$ 择优取向。由此可见 LiGaO₂ 上制 备的 ZnO 的薄膜择优取向与衬底晶面有很大的关 系。通过 ZnO 与 LiGaO₂ 的晶胞结构图可以很好地 理解这种现象。图2给出了ZnO、LiGaO2的晶体结 构及基面原子排列图[18]。可以看到,它们的晶体结 构十分相似,LiGaO2 虽然为正交晶系,但是其晶胞 类似于六方结构,LiGaO2的晶胞实际上可以看成是



图 1 LiGaO₂ 衬底上 ZnO 的 X 射线衍射图谱 Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnO on LiGaO₂ substrates

将 ZnO 中的 Zn²⁺格位依次用 Li⁺和 Ga³⁺取代的结 果。很明显如果在 LiGaO₂ 衬底上外延生长 ZnO 薄 膜,可能存在以下三个外延关系: (0001) ZnO/ (001) LiGaO₂, (1 $\overline{100}$) ZnO/(100) LiGaO₂, (11 $\overline{20}$) ZnO/(010) LiGaO₂。经计算,这三个匹配方向上的 晶格失配率分别为 3.0%、2.8%和 3.9%,失配率相 比 ZnO/Al₂O₃ 很小。X 射线衍射的结果正好验证 了 ZnO 与 LiGaO₂ 之间的这三种外延关系,极性和

非极性取向的 ZnO 薄膜均可以在 LiGaO₂ 衬底上获 得,而且它们之间的晶格失配率也很小,因此 LiGaO₂ 是一种很有前景的 ZnO 衬底。另外我们用 ZnO 薄膜最强峰摇摇曲线的半峰全宽来表征了其 结晶质量,(0001)、(1100)、(1120) ZnO 峰的半峰全 宽分别为 0.42°、0.48°、0.47°,表明同一条件下制备 的不同取向 ZnO 薄膜的质量相差不大,但需进一步 优化生长工艺,提高其质量。



图 2 LiGaO₂ 与 ZnO 的晶体结构及基面原子排列

Fig. 2 Crystal structure and basal-plane atomic arrangements for LiGaO2 and wurtzite ZnO

图 3 为上述 ZnO 薄膜的原子力显微形貌,扫描 面积均为 2 μm×2 μm。图 3(a)、图 3(b)为(0001) ZnO 的三维及二维形貌,从图上可以清楚地看到平 行排列的六方柱状 ZnO 晶粒,晶粒大小为 100~ 300 nm,这更进一步说明了(001)LiGaO₂ 上生长的 ZnO 为高度 c 轴取向。图 3(c)、图 3(d)分别为 (1100)、(1120)ZnO 薄膜的形貌,很明显它们与 (0001)面 ZnO 形貌差异较大,造成这种差异的主要 原因是 ZnO 薄膜的择优取向不同。(0001)面取向 的 ZnO,表面能最低,晶粒沿这个方向的生长速度 最快,因此在图 3(a)中看到明显的六方柱状晶粒。 (1100)面取向的 ZnO,c 轴在面内,薄膜生长沿着 [1100]方向,由于面内晶粒侧向生长速率的各向异性 导致了薄膜形貌也是各向异性的^[16]。从图 3(c)中看 到了较大的长方形晶粒,这种形貌也在其它方法生长 的(1100)面 ZnO 薄膜中也观察到了^[19]。而(1120)取 向的 ZnO 未观察到比较明显的特征,薄膜表面致密, 平整度较好,晶粒尺寸也较小。采用轮廓仪测得 [0001]、[1100]、[1120]择优取向 ZnO 薄膜的均方根 粗糙度分别为 4.855 nm、9.205 nm、5.387 nm,扫描 面积均为 0.24 mm×0.22 mm,说明(0001)ZnO 薄 膜表面最光滑,这也可以从原子力显微形貌图上看 出来。

图 4 为室温下 ZnO 薄膜的透过光谱,上方的曲 线为 LiGaO₂ 衬底的透射谱。LiGaO₂ 衬底在 300~ 1000 nm 的透过率约为 90%,ZnO 薄膜在可见光波 段的透过率在 80%左右,尖锐的紫外吸收边位于约 370 nm,此吸收边对应于电子从价带向导带的能级 跃迁。图 4 表明(0001)ZnO 薄膜的透过率最高,这 是因为此薄膜具有最小的粗糙度,对光的散射损耗 最小。ZnO 薄膜透过光谱随波长的振荡现象,其峰 谷状谱线来源于光在空气-薄膜和薄膜-衬底界面 反射引起的干涉现象。一般来说,振荡频率与薄膜 厚度有关,薄膜越厚,振荡频率越高。从这三个 ZnO 薄膜的透过光谱可以看出它们的振荡频率基本相同,表明薄膜厚度差异不大。另外也用台阶仪测试了薄膜的厚度,(0001)、(1100)、(1120)取向的ZnO 薄膜厚度分别为776 nm、765 nm、759 nm。



图 3 LiGaO₂ 衬底上 ZnO 的原子力显微形貌 Fig. 3 AFM images of ZnO films deposited on LiGaO₂ substrates





图 5 为 ZnO 薄膜的室温光致发光(PL)谱。室 温下 ZnO 的 PL 谱一般由两部分组成,一是 380 nm 附近的近带边紫外激子复合发光峰;二是在 550 nm 附近的可见光发射峰,通常认为是氧空位、间隙锌等 缺陷造成的。从图 5 中可以看出,三个不同取向的 ZnO 薄膜均只出现了位于 378 nm 的紫外发射峰, 而可见光发射峰几乎看不到,这表明制备的 ZnO 薄



图 5 LiGaO₂ 衬底上 ZnO 薄膜的光致发光谱 Fig. 5 PL spectra of ZnO films on LiGaO₂ substrates 膜具有较好的质量,薄膜里内的一些本征缺陷如氧 空位、间隙锌等较少。看到(1100)面取向的 ZnO 紫 外发射峰强最大,其发射峰半峰全宽也最小,为 135 meV,这个结果和一些用磁控溅射法制备的 *c* 面 ZnO 紫外发射峰半峰全宽相差不大^[20,21]。 (0001)、(1120)取向的 ZnO 薄膜,紫外发射峰强就 小了很多,其半峰全宽也比较大,分别为 160 meV 和 225 meV。一般认为 ZnO 薄膜的光致发光特性

与其结晶状况、化学计量比及本征缺陷有密切的关系^[22],T. Matsumoto^[23]研究了 ZnO 薄膜的光学性质与晶粒尺寸之间的联系,发现随着晶粒的变大, ZnO 的 PL 强度有明显的增加;K. Kim^[24]也发现了 类似的规律。实验中的 ZnO 薄膜均是在同一条件 下生长的,薄膜的化学计量比及缺陷密度差别不大, 它们的 PL 谱之间的差异很有可能是由于晶粒尺寸 不一样造成的。从 ZnO 薄膜的原子力显微镜图可 以看到,(1100)ZnO 薄膜晶粒尺寸最大,而(1120) ZnO 薄膜的最小,因此前者具有最大的紫外发射峰 强度及最窄的半峰全宽,而后者的紫外发射峰强度 则明显小很多,半峰全宽也最大。

4 结 论

利用磁控溅射法在 LiGaO₂ 衬底的(001)、 (100)及(010)面上制备了 ZnO 薄膜,XRD 显示 ZnO 薄膜的择优取向与选用的 LiGaO₂ 衬底晶面有 很大的关系。衬底温度为 600 ℃时在(001)、(100) 及(010)LiGaO₂ 上分别获得了[0001]、[1100]及 [1120]取向的 ZnO 薄膜。ZnO 薄膜的择优取向不 同,其表面形貌差异也较大,通过 AFM 在(0001)ZnO 薄膜上观察到了排列整齐的六方柱状晶粒。薄膜在 可见光波段具有较高的透过率,在 ZnO 薄膜的 PL 谱 中只观察到了位于 378 nm 的紫外发射峰,而与本征 缺陷相关的深能级发射几乎看不到,表明薄膜具有较 高的质量,其中(1100)面取向的 ZnO 紫外发射峰强 最大,其发射峰半峰全宽也最小,为 135 meV。

参考文献

- Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu*et al.*. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. J. Appl. Phys., 2005, 98. 041301-1~041301-4
- 2 Z. K. Tang, G. K. L. Wong, 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. J. Ko, Y. F. Chen, T. Yao *et al.*. Biexciton emission from high-quality ZnO films grown on epitaxial GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(4): 537~539
- 4 Su Hongbo, Dai Jiangnan, Wang Li *et al.*. Optical properties of ZnO thin film grown by atmospheric pressure-metal organic chemical vapor deposition using N₂O as oxygen precursor [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(7): 1112~1114

苏宏波,戴江南,王 立等. N₂O 为氧源金属有机化学气相沉积生长 ZnO 薄膜的光学性能研究[J]. 光学学报,2006,**26**(7): 1112~1114

- 5 P. Misra, L. M. Kukreja. Buffer-assisted low temperature growth of high crystalline quality ZnO films using pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Film*, 2005, **485**(1~2): 42~46
- 6 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed

laser deposition[J]. *Chin. 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

- 7 R. Ghosh, B. Mallik, S. Fujihara *et al.*. Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **403**(4~6): 415~419
- 8 Sang-Hun Jeong, Jae-Keun Kim, Byung-Teak Lee. Effects of growth conditions on the emission properties of ZnO films prepared on Si(100) by rf magnetron sputtering[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2003, 36: 2017~2020
- 9 Zheng Changda, Wang Li, Fang Wenqing *et al.*. The growth and properties of ZnO film grown on Si (111) substrate with AlN buffer by MOCVD[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(3): 463~ 466

郑畅达,王 立,方文卿等. ZnO/AlN/Si(111)薄膜的外延生长 和性能研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(3): 463~466

- 10 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]. Chin. J. Lasers, 2006, 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, 2006, **34**(9): 1282~1286 11 A. B. M. A. Ashrafi, Y. Segawa, K Shin *et al.*. Nucleation and growth modes of ZnO deposited on 6H-SiC substrates[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2005, **249**: 139~144
- 12 K. Tamura, A. Ohtomo, K. Saikusa *et al.*. Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates[J]. J. Crystal Growth, 2000, 214~215, 59~62
- 13 K. Matsubara, P. Fons, A. Yamada et al.. Epitaxial growth of ZnO thin films on LiNbO₃ substrates [J]. Thin Solid Films, 1999, 347: 238~240
- 14 H. J. Ko, Y. F. Chen, J. M. Ko*et al.*. Two-step MBE growth of ZnO layers on electron beam exposed (111) CaF₂ [J]. J. Crystal Growth, 1999, **207**: 87~94
- 15 Jun Zou, Shengming Zhou, Xia Zhang *et al.*. Deposition of ZnO thin films on (100) γ-LiAlO₂ substrate[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, 3(8): 494~496
- 16 Shengming Zhou, Jianhua Zhou, Taohua Huang. Nonpolar aplane ZnO films fabricated on (302) γ-LiAlO₂ by pulsed laser deposition[J]. J. Crystal Growth, 2007, 303: 510~514
- 17 M. Marezio. The crystal structure of LiGaO₂ [J]. Acta Crystallogr., 1965, 18: 481~484
- 18 I. Ohkubo, C. Hirose, K. Tamura *et al.*. Heteroepitaxial growth of βLiGaO₂ thin films on ZnO[J]. J. Appl. Phys., 2002, 92(9): 5587~5589
- 19 J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, E. Palacios-Lidón et al.. Facets evolution and surface electrical properties of nonpolar mplane ZnO thin films[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 261912-1~261912-3
- 20 Il-Soo Kim, Sang-Hun Jeong, Sang Sub Kim *et al.*. Magnetron sputtering growth and characterization of high quality single crystal ZnO thin films on sapphire substrates[J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2004, **19**: L29~L31
- 21 Choongmo Kim, Sookjoo Kim, Chongmu Lee. Effects of RF power and substrate temperature during RF magnetron sputtering on crystal quality of ZnO thin films[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44(12): 8501~8503
- 22 Sang-Hun Jeong, Bong-soo Kim, Byung-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
- 23 Takahiro Matsumoto, Hiroyuki Kato, Kazuhiro Mayamoto *et al.*. Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(7): 1231~1233
- 24 Kyoung-Kook Kim, Jae-Hoon Song, Hyung-Jin Jung et al.. The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/α Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering [J]. J. Appl. Phys., 2000, 87(7): 3573~3575