

文章编号: 0253-2239(2009)10-2938-05

# 生长温度对 ZnO 薄膜晶体质量和发光特性的影响

张 栋 王长征 何 英

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要** 采用激光脉冲沉积法在 Si(100) 衬底上生长 ZnO 薄膜, 衬底温度分别为室温, 200 °C, 300 °C, 400 °C 和 500 °C。用 X 射线衍射仪、拉曼光谱、扫描电子显微镜对薄膜的微结构进行了测量, 并测量了室温下薄膜的光致发光特性。结果表明, 300 °C 时, ZnO 具有最佳择优取向, 随着衬底温度升高, 衍射峰半峰全宽减小, 薄膜晶粒尺寸增大, 400 °C 时, 薄膜具有各向等大的晶粒尺寸。同时拉曼谱结果显示, 薄膜内部的缺陷随衬底温度变化无明显差别, 应力表现为张应力, 400 °C 时应力最小, 紫外发光峰在衬底温度为 400 °C 时最强, 而黄绿光带最弱。在减少薄膜缺陷, 提高择优长向和晶粒尺寸的同时, 使晶粒横向尺寸和纵向尺寸尽可能相同, 可极大提高薄膜的发光特性。

**关键词** 薄膜光学; 半导体材料; ZnO 薄膜; 光致发光谱; 衬底温度

中图分类号 O47 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092910.2938

## Influence of Substrate Temperature on the Structure and Band Edge Luminescence of ZnO Thin Films

Zhang Dong Wang Changzheng He Ying

(School of Physics Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China)

**Abstract** Zinc oxide films are deposited on silicon substrate by reactive pulsed laser deposition of zinc target. The effect of substrate temperatures on the crystal and band edge luminescence is studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectra and photoluminescence. The results show that the films deposited at 300 °C had the highest *c*-axis preferred orientation, and with increase of the substrate temperature the full width of half maximum decreases, and the grain size increases. The films deposited at 400 °C have the equiaxed crystallites. Meanwhile, the result of Raman spectra shows that the defects in films deposited at various substrate temperature has no obvious difference, and exhibits tensile strain which is the smallest in the films deposited at 400 °C. The films deposited at 400 °C exhibits most intense UV emission and the weakest green-yellow emission. Therefore, the equiaxed crystallites can improve the photoluminescence property with less defects and tensile strain in the films.

**Key words** thin-film optics; semiconductor materials; ZnO films; photoluminescence (PL) spectra; substrate temperature

## 1 引 言

ZnO 薄膜是一种用途十分广泛的纳米材料。可用 ZnO 薄膜做成压电器件, 透明导电材料等。目前, 已有大量关于不同方法在各种衬底上生长 ZnO 薄膜方面的报道, 研究重点主要是光致发光现象及不同缺陷对发光波长的影响<sup>[1~3]</sup>。ZnO 薄膜的光致发光光谱一般包括两部分: 近紫外光谱和可见光发

光带。近紫外发光主要依赖于薄膜晶体生长质量, 一般认为, 薄膜的质量与薄膜内部的张应力<sup>[4]</sup>、晶粒尺寸<sup>[5]</sup>、化学配比<sup>[6]</sup>等相关, 也有人认为和晶体的择优长向有关<sup>[7]</sup>。可见光光带主要来源于薄膜内部的缺陷, 主要包括氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙和氧错位等。

本文采用激光脉冲沉积方法在单晶硅(100)衬

收稿日期: 2008-12-08; 收到修改稿日期: 2009-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(10847143)、山东省教育厅科技计划项目(J08LI13)和聊城大学青年基金(X071048)资助课题。

作者简介: 张 栋(1980—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事磁光材料方面的研究。E-mail: zhangdong@lcu.edu.cn

底上成功地制备出了高  $c$  轴择优取向的 ZnO 薄膜。研究了薄膜的微观结构、晶粒尺度、应力状态随着衬底温度的变化规律,并深入研究了薄膜的结构和发光特性。

## 2 实 验

使用德国 Lambda 公司生产的 KrF 准分子激光器,波长为 248 nm,脉宽为 20 ns,脉冲重复频率为 5 Hz,脉冲能量为 200 mJ。在  $n$  型 Si(100) 上沉积 ZnO 薄膜。衬底在超声波中用丙酮和无水乙醇分别清洗 1 h,取出后用去离子水冲洗干净,最后用高纯氮气吹干。靶材用  $\phi 40$  mm,纯度为 99.99% 的锌靶,衬底与靶面间距为 4 cm。真空系统的背景真空低于  $5 \times 10^{-7}$  Pa,加热衬底温度为室温 (RT), 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C 后,充入 1 Pa 的高纯氧气 (99.999%)。激光束经聚焦后以 45° 照射到锌靶上。沉积时间为 1 h,等样品冷却到室温后取出。

ZnO 薄膜的晶体结构用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu  $K\alpha$  辐射波长 0.15406 nm) 测量,薄膜形貌使用 JSM6380LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 测量。使用 Edinburgh Analytical Instruments 公司的 Fls920 稳态-瞬态荧光分光光度计测试薄膜的光致发光 (PL) 特性,用 325 nm 的 Xe 激光 (450 W) 作为激发光源。使用英国雷尼绍公司生产的 RM2000 拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试 (20 mW 氩离子激光光源,波长 514.5 nm)。

## 3 结果和分析

### 3.1 X 射线衍射 (XRD)

图 1(a) 给出了不同衬底温度时样品的 XRD 谱。衬底温度较低时,出现非常弱的 (100) 衍射峰,随着衬底温度升高,(002) 衍射峰强度增强,在 300 °C 时达到最强,同时 (100) 衍射峰消失。随着衬底温度的继续升高,(002) 衍射峰开始减弱,表明所有的薄膜都具有高度  $c$  轴择优取向,温度为 300 °C 时,薄膜具有最强的  $c$  轴择优取向。另外,通过对 XRD 谱的精细分析,发现衬底温度的变化导致 ZnO 薄膜 (002) 的衍射峰发生了位移,说明薄膜的  $c$  轴晶格常数发生了变化,而晶格常数的变化在一定程度上反映了薄膜的应力状况。薄膜晶格常数与应力的关系可以由式  $\sigma = -233(c - c_0)/c_0$  (GPa) 给出<sup>[8]</sup>,  $c$  和  $c_0$  (34.467°, JCPDS file No. 75-1526) 分别为 ZnO 薄膜和完整晶体  $c$  轴的点阵常数。可以得到随

着衬底温度的变化,薄膜的应力表现为张应力,分别为 0.41 GPa, 0.41 GPa, 0.13 GPa, 0.08 GPa 和 0.20 GPa,可见,随着衬底温度的升高,薄膜的张应力逐渐减小,衬底温度为 400 °C 时,薄膜应力最小,温度继续升高时,张应力又有所提高。图 1(b) 是通过 Sherrer 公式计算的晶粒尺寸随衬底温度的变化关系。可以看出,随着衬底温度的升高,(002) 衍射峰的半峰全宽 (FWHM) 从 0.33° 单调下降到 0.23°, 薄膜沿  $c$  轴方向的晶粒尺寸变大。

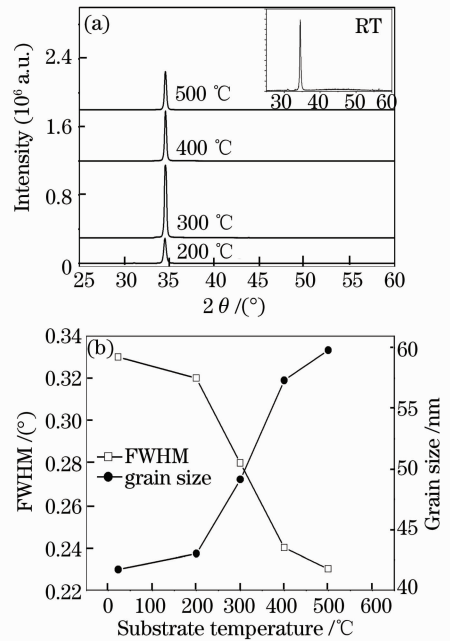


图 1 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的 (a) XRD 谱; (b) (002) 衍射峰半峰全宽 (FWHM) 和  $c$  轴方向晶粒尺寸

Fig. 1 (a) XRD; (b) FWHM of (002) diffraction peak and vertical grain size of ZnO films deposited at different substrate temperature

由于在 ZnO 的晶体中,(002) 面具有最低的表面能密度,因此薄膜生长过程中容易形成  $c$  轴择优取向。有报道认为随着温度的升高,吸附核的表面散射被加强,从而使  $c$  轴择优取向有所提高<sup>[9]</sup>,当衬底温度持续升高时,晶体有足够的表面能量生成高表面能的结构,从而使其  $c$  轴择优取向变差。近来, Kajikawa<sup>[10]</sup> 对  $c$  轴生长的各项机理进行了研究,但其具体生长机理还不明确。同时,衬底温度的升高使得薄膜内的原子有足够的能量通过迁移和扩散来释放应力,当温度足够高时,在薄膜中容易形成氧空位,而氧空位则是导致应力的重要因素<sup>[11]</sup>,因此随着衬底温度的升高,薄膜张应力逐渐被释放,当温度升高到 400 °C 后,由于氧空位的产生使其应力有所

提高。

### 3.2 薄膜形貌

图 2 给出了衬底温度为 300 °C 和 400 °C 时制备的 ZnO 薄膜的 SEM 截面图,以及 500 °C 时的薄膜表面形貌。从图中可以清晰的看到薄膜呈现取向相同、较致密的柱状结构,并垂直于衬底表面生长。晶粒横向尺寸大约为 30 nm(300 °C),60 nm(400 °C)和 200 nm(500 °C),可见,随着衬底温度升高,ZnO 薄膜晶粒的整体尺寸在增大。值得注意的是,在 500 °C 下生长的 ZnO 薄膜,其晶粒的横向尺寸和纵向尺寸基本相同,大约为 57 nm×60 nm,而 300 °C 下生长的薄膜,其晶粒为沿 *c* 轴方向的长条结构,500 °C 下生长的薄膜晶粒则是沿衬底表面方向的片状颗粒。在低温下,由于没有足够的能量,晶体沿衬底表面方向的生长受到限制,而 *c* 轴长向为能量最低的方向,此时晶粒尺寸表现为纵向尺寸大于横向尺寸。随着温度的升高,衬底有足够的能量提供给表面的微粒,使其沿衬底表面方向迁移生长,从而使得晶粒的横向尺寸持续增大,最后远远大于晶粒的纵向尺寸。当衬底温度为 500 °C,样品表面形貌为大小均匀的花瓣状结构。王璟璟等<sup>[12]</sup>和 B. J. Jin 等<sup>[13]</sup>也得到过相同的表面形貌,但是王璟璟等的结果中该结构具有最强的 *c* 轴择优取向,而 B. J. Jin 等的研究中,该形貌不具有最强的 *c* 轴择优取向。我们的结果表明 500 °C 下生长的薄膜只有很强的 (002) 衍射峰,因此具有高 *c* 轴择优取向,但是其强度值低于 300 °C 和 400 °C 时的情况。

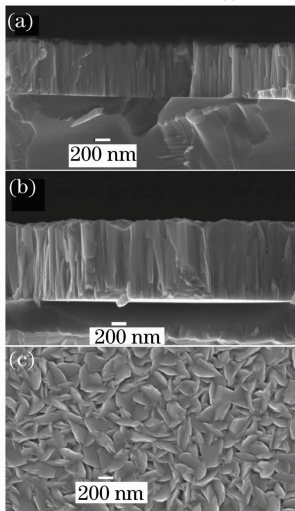


图 2 (a)300 °C ; (b)400 °C 时的 SEM 截面图以及 (c)500 °C 时的表面形貌

Fig. 2 Cross section SEM of ZnO films grown at (a) 300 °C ; (b) 400 °C and SEM patterns at (c) 500 °C

### 3.3 拉曼谱

为了研究在不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜内部的缺陷情况,对样品进行了拉曼散射的测量,如图 3 所示。ZnO 薄膜在 434  $\text{cm}^{-1}$  附近存在一个拉曼散射峰,对应于 ZnO 的高频  $E_2$  模式。高频  $E_2$  模对应于 ZnO 晶体的纤锌矿特性,其峰值越高,表明薄膜内部化学配比越高,薄膜质量越好。从图中可以看到,不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜,高频  $E_2$  模强度较强,无其它模出现,说明薄膜具有高的化学配比。而其强度随衬底温度的变化没有明显变化,表明各样品化学配比相差不多。图中虚线表示单晶块材 ZnO 的高频  $E_2$  模的位置(437  $\text{cm}^{-1}$ ),各样品的散射峰都向低频处偏离,分别为 433.42  $\text{cm}^{-1}$ , 432.46  $\text{cm}^{-1}$ , 434.37  $\text{cm}^{-1}$ , 436.28  $\text{cm}^{-1}$  和 433.42  $\text{cm}^{-1}$ 。Decremps 等<sup>[14]</sup>认为与薄膜内应力有关:当散射峰偏向低频处时,表现为张应力;偏向高频处时,为压应力,可见,各样品表现为张应力。拉曼位移和应力的关系可以表示为  $\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = 4.4\sigma(\text{GPa})$ ,通过拉曼位移量我们可以计算出,随着衬底温度的升高,张应力分别为 0.84 GPa,1.05 GPa,0.62 GPa,0.19 GPa 和 0.83 GPa。衬底温度为 400 °C 时,薄膜的张应力最小,200 °C 时,张应力最大。结果在数值上与 XRD 得到的结果有所差别,这种差异主要来源于 XRD 测量步长较大造成的精度降低,但是应力随温度变化的趋势基本相同,同样在衬底温度为 400 °C 时,薄膜具有最小的应力。

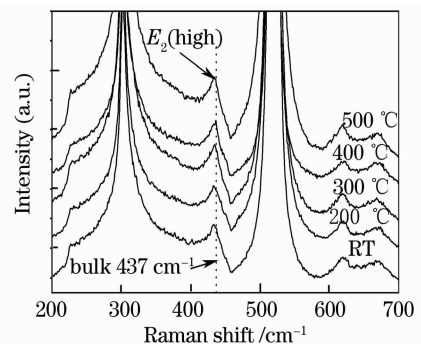


图 3 不同衬底温度下,ZnO 薄膜的拉曼谱,图中虚线为块材的高频  $E_2$  模

Fig. 3 Raman spectra of ZnO films deposited at different substrate temperatures, the dots is the  $E_2$  (high) mode of ZnO bulk

### 3.4 光致发光特性

图 4 是在不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的光致发光光谱。各样品都有较强的 379 nm 附近的紫外发光峰。379 nm 附近的紫外发光峰是由带边复合激子跃迁产生的<sup>[15]</sup>。随着衬底温度升高,紫外

发光峰强度增大,衬底温度为 400 °C 时,紫外发光峰最强,随着温度的继续升高,紫外发射峰强度降低。衬底温度超过 200 °C 时,在可见光波段出现 450~600 nm 的宽深能级发光带。多数人认为深能级发射是由 ZnO 薄膜内部的众多缺陷引起的,比如氧空位、锌空位、锌填隙、氧错位,以及氧替锌位等<sup>[16]</sup>。随着衬底温度的升高,深能级发光带的强度没有明显变化,说明薄膜内部化学配比相差不大,这与拉曼散射得到的结果一致,这说明紫外发光峰的增强并不是来源于 ZnO 化学配比的改善。在王璟璟等的研究中,具有花瓣状表面形貌的 ZnO 薄膜虽然具有最高的 *c* 轴择优取向,但是其紫外发光峰却很弱,深能级发射非常强,表明缺陷非常多,我们的结果和 B. J. Jin 等的结果类似,具有花瓣状表面形貌的薄膜无论在择优取向上,还是在紫外以及可见光发光强度上都没有表现出最佳,因此,薄膜的表面形貌对发光的影响不起主要作用。另外,500 °C 时生长的样品具有最大的整体晶粒尺寸,其紫外发射比 300 °C 要强,但是从拉曼散射的结果看到,其应力也大,可见,发光强度对晶粒尺寸的依赖要大于对应力依赖。紫外发射最强的是在衬底温度为 400 °C 时,而不是在择优取向最高的 300 °C 和晶粒尺寸最大的 500 °C。通过前面的结果可以看到,在衬底温度为 400 °C 下生长的样品具有最小的应力,其晶粒整体尺寸比较大,而且其横向尺寸和纵向尺寸基本相同,大约为 57 nm×60 nm,而 300 °C 下生长的样品其晶粒尺寸为 49 nm×30 nm,虽然 500 °C 下生长的薄膜具有更大的晶粒尺寸,但是其横向尺寸要远远大于纵向尺寸(大约为 60 nm×200 nm),而且应力也有所提高。在 B. L. Zhu 等<sup>[17]</sup> 和 Sukhvinder 等<sup>[18]</sup> 的研究中,最强的紫外发射同样出现在没有最佳 *c* 轴择优取向和最大晶粒尺寸,但具有各向等大

颗粒尺寸的薄膜中。B. L. Zhu 等将其归因于锌氧的最好化学配比,但其实验数据并没有有力的支持该结论。在 Sukhvinder 等的研究中,虽然具有最强紫外发射的薄膜(生长温度为 600 °C)具有最好的化学配比,但从拉曼散射的结果看,其化学配比和缺陷与 500 °C 时相差并不大,但是其紫外发射却增强了 30 多倍。而在其它温度化学配比和缺陷有急剧改善的情况下,其紫外发射的强度却只有小基数下的 2~5 倍的增加。这些显然不能完全归结于化学配比的提高。因此我们认为各向等大的晶粒尺寸对提高薄膜的紫外发射起着至关重要的作用。

## 4 结 论

在不同衬底温度下制备了具有高 *c* 轴取向的 ZnO 薄膜,其拉曼谱显示,薄膜缺陷较少,具有高的化学配比。室温 PL 谱显示,最强的紫外发光峰出现在衬底温度为 400 °C 时,而没有出现在具有最高 *c* 轴择优取向的 300 °C 和具有最大晶粒尺寸的 500 °C,通过 XRD 和 SEM 分析,衬底温度为 400 °C, ZnO 薄膜具有整体较大,且各向等大的晶粒尺寸,并具有最小的薄膜应力。因此,在减少薄膜内部缺陷及应力,提高 *c* 轴择优取向,增大晶粒尺寸的同时,使其横向尺寸和纵向尺寸尽可能相等,可极大改善 ZnO 薄膜的紫外发光特性。

## 参 考 文 献

- 1 Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee *et al.*. Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(1): 354~358
  - 2 Seung Hyuk Choi, Jong Sung Kim. Study on the *c*-axis preferred orientation of ZnO film on various metal electrodes [J]. *Ultramicroscopy*, 2008, **108**(10): 1288~1291
  - 3 N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai *et al.*. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(4): 622~624
  - 4 Fu Zhuxi, Sun Xiankai, Zhu Junjie *et al.*. Effect of lattice mismatch on luminescence of ZnO/Si hetero-structure [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2006, **27**(2): 239~244
  - 5 Rakhi Khandelwal, Amit Pratap Singh, Avinashi Kappor *et al.*. Effects of deposition temperature on the structural and morphological properties of thin ZnO films fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2008, **40**(2): 247~251
  - 6 B. L. Zhu, X. H. Sun, X. Z. Zhao *et al.*. The effects of substrates temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Vacuum*, 2008, **82**(5): 495~500
  - 7 Huang Taohua, Zhou Shengming, Teng Hao *et al.*. Structural and optical characteristics of ZnO films on LiGaO<sub>2</sub> substrate [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1420~1424
- 黄涛华,周圣明,腾浩等. LiGaO<sub>2</sub> 衬底上 ZnO 外延膜的结构与发光特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1420~1424

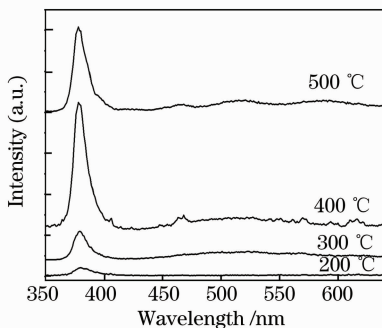


图 4 在不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的室温 PL 谱

Fig. 4 PL spectra of ZnO deposited at different substrate temperatures

- 8 R. J. Hong, J. D. Shao, H. B. He. Influence of buffer layer thickness on the structure and optical properties of ZnO thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(8): 2888~2893
- 9 Sukhvinder singh, R. S. Srinivasa, S. S. Major *et al.*. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24): 8718~8722
- 10 Kajikawa. Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films[J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **289**(1): 387~394
- 11 R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui *et al.*. Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films[J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **255**(1~2): 130~135
- 12 Wang Jingjing, Li Qingshan, Chen Da *et al.*. Study of structure and photoluminescence properties of the ZnO thin film deposited by pulse laser deposition [J]. *J. Optoelectronics Laser*, 2006, **17**(9): 1065~1068  
王璟璟, 李清山, 陈 达 等. 脉冲激光沉积制备 ZnO 薄膜及其发光性质研究[J]. *光电子·激光*, 2006, **17**(9): 1065~1068
- 13 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 B*, 2000, **71**(1~3): 301~305
- 14 F. Dcremps., J. P. Porres, A. M. Saitta *et al.*. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(9): 092101(1~4)
- 15 K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren *et al.*. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(3): 403~405
- 16 B. X. Lin, Z. X. Fu, Y. B. Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7): 943~945
- 17 B. L. Zhu, X. H. Sun, X. Z. Zhao *et al.*. The effect of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Vacuum*, 2008, **82**(5): 495~500
- 18 Sukhvinder Singh, Tapas Ganguli, Ravi Kumar *et al.*. Substrate temperature dependence of grown mode, microstructure and optical properties of highly oriented zinc oxide films deposited by reactive sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **517**(2): 661~669