

文章编号:1004-4213(2010)02-0296-5

不同衬底温度下 PLD 法制备的氧化锌薄膜的特性*

苏雪琼,王丽[†],陈江博,孔乐,刘红梅,张新平

(北京工业大学 应用数理学院,北京 100124)

摘要:利用 GCR-170 型脉冲激光器 Nd:YAG 的三次谐波(355 nm),以蓝宝石 Al_2O_3 (0001)为衬底,在不同温度下采用脉冲激光沉积法制备了 ZnO 薄膜.通过原子力显微镜、Raman 谱、光致发光谱、红外透射谱、霍尔效应和表面粗糙度分析仪对制备的 ZnO 薄膜进行了测试.分析了在不同衬底温度下薄膜的表面形貌、光学特性,同时进行了薄膜结构和厚度的测试.研究表明:衬底温度对 ZnO 薄膜的表面形貌、光学特性、结构特性都是重要的工艺参量,尤其在 500 °C 时沉积的 ZnO 薄膜致密均匀,并表现出较强的紫外发射峰.

关键词:脉冲激光沉积法;ZnO 薄膜;原子力显微镜;Raman;光致发光

中图分类号:O484

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103902.0296

0 引言

在大多数薄膜制备方法中,衬底温度都是一个重要的沉积参量,对薄膜材料与衬底间的粘附性、原子表面迁移率、无定性衬底(如玻璃材料)上薄膜的结晶和取向、薄膜中缺陷和应力都产生很大的影响^[1-2].氧化锌(ZnO)是一种直接宽带隙半导体材料,在室温下它具有宽禁带 3.37 eV,有较大的激子束缚能 60 meV,这使得氧化锌中的激子在较高的温度下仍然能够存在,从而为这种材料在室温下产生高效率的激子发射提供了基本保证,使它具有很强的紫外及蓝绿光发射,成为紫外探测、LED、LD 等领域研究的热点^[3].因为宽带结构和光学特性与 GaN 十分相似,ZnO 在取代 GaN 方面的研究表现出很大的潜力.在透明导电膜,变电阻、太阳能电池窗口、表面声波器件等领域应用广泛.此外,ZnO 晶体结构为 II-VI 族六方纤锌矿结构,晶格常数 $a = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5206 \text{ nm}$,密度为 5.67 g/cm^3 ,熔点为 1975 °C,目前制备氧化锌(ZnO)薄膜的方法有溅射法^[4]、喷雾热解法(SP)和气相沉积法(CVD)^[5]、溶胶-凝胶法(Sol-gel)^[6]、激光分子束外延法(L-MBE)^[7]、脉冲激光沉积法(PLD)^[8]等,采用不同方法,在不同工艺参量下,制备得到的氧化锌薄膜的结构和特性等有很大的差别.

1 实验

采用调 Q Nd:YAG 脉冲激光器(GCR-170 型)的 355 nm 激光,重复频率为 10 Hz,脉宽 10 ns,激光输出功率 460 mW 溅射沉积 ZnO 薄膜.靶材为多晶氧化锌陶瓷靶,纯度为 99.99%,衬底为蓝宝石 Al_2O_3 单晶片,靶材与衬底间距离为 4.5 cm.本征真空压强 $2.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,后通入氧气,氧压为 5 Pa,氧气流速为 8~9 sccm,沉积时间均为 30 min.衬底温度从室温到 750 °C 之间变化,完成了在 Al_2O_3 (0001)基片上生长氧化锌薄膜.

实验中,使用原子力显微镜(Atomic Force Microscop,AFM)测量薄膜样品的表面形貌(美国 MI 公司的 Pico ScanTM 2500 型),采用赛默飞世尔科技公司的 NXR FT-RAMAN 喇曼光谱仪测量样品的声子振动情况,其中采用 1 064 nm 的激光作为激发光源.采用 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪记录光致发光谱(PL),激发光源为氙灯,波长为 280 nm.利用 VERTEX 80V 型傅里叶红外分光光度计检测透射谱来测定薄膜的化学结构,使用 Surfcom 480A 型表面粗糙度分析仪测试薄膜样品的厚度,在中科院半导体所测量的霍尔效应以检测薄膜的电学性能.所有测试均在室温下进行.

2 结果及分析

2.1 表面形貌分析

衬底在室温、500 °C 和 750 °C 时,PLD 制备的氧化锌薄膜表面的 AFM 的 3D 形貌图,如图 1(a).当

*北京市教委基金(Km200910005019)和全国高等学校博士点基金(200800050013)资助

[†]Tel:010-67382198 Email:Lwang.1@bjut.edu.cn

收稿日期:2009-03-16

修回日期:2009-05-05

衬底温度为室温时,氧化锌薄膜呈现典型的 Volmer-Weber 型岛状生长模式,由于薄膜内的内聚能大于薄膜和衬底表面的内聚能,此时衬底表面点缺陷较少,导致粒子到达衬底表面后开始快速扩散,沿岛的边缘的概率相对也较小,因此岛的生长是比较分散的.当衬底温度为 500 °C 时,呈现 Frank-

Vander Merwe 型层式生长,这种生长方式可以沉积出很光滑的单层取向附生膜,即薄膜和衬底之间的内聚能大于薄膜原子间的内聚能,内聚能将减少每一单层的岛的生长,此时薄膜生长的比较规则平整,晶粒大小均匀,排列紧密.

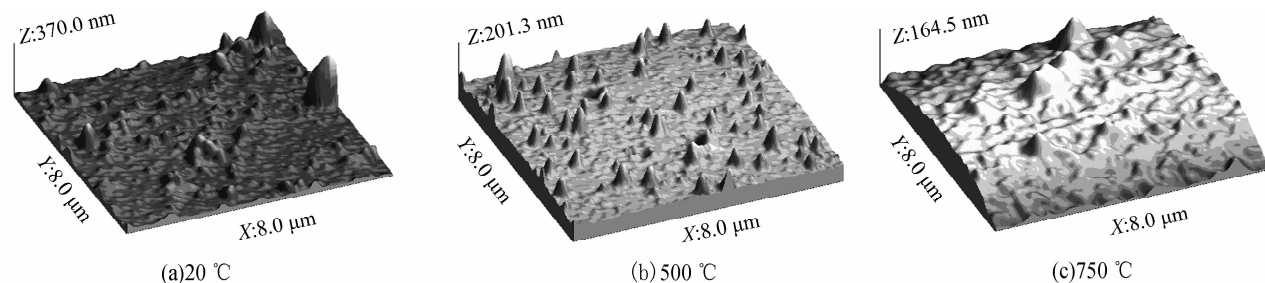


图 1 衬底温度分别为不同温度时制备的 ZnO 薄膜的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of ZnO thin film with different temperatures with AFM

图 1(b) 给出了衬底温度在 500 °C 时,薄膜表面粗糙度和粗糙度平均值最小.由图 1(b) 可知,当衬底温度为 500 °C 时,沉积薄膜比较理想,可生成平整致密的薄膜表面.当衬底温度为 750 °C 时,呈现 Strarski-Krastanov 型层岛结合生长,一些大块的柱状晶粒垂直于衬底表面平行生长,在已经生长出薄膜的表面出现了岛状结构的颗粒,颗粒尺寸急剧增大.由于有些岛状突起太大,探测时怕撞坏显微镜的探针,采集数据时选择较为平整的区域,所以由图 1(c) 可知,没有十分巨大的岛状颗粒,但在表 1 中明显观察到在衬底温度为 750 °C 时,粗糙度明显偏大,这主要是因为有一些其它应力,如晶格失配度,占到了主导作用有利于岛状结构的晶粒生长.衬底温度升高在一定程度上可以优化晶粒的取向生长,但并不是越高越好,因为衬底温度过高时,吸附粒子的脱附率将会很高,对于质量较小的粒子而言脱附情况会更高,很容易造成锌和氧的化学比例失调.表 1 给出了能够说明 AFM 表面形貌图的各种实验数据^[9],如方均根粗糙度(Root Mean Square, RMS),最大高度差(R_y),平均粗糙度(R_a),表面的分布在高或低于基准面的统计值的表面高度分布的偏斜度(S_{sk})和形貌高度分布集中或分散在表面中心的统计值的表面高度分布的峭度(S_{ku}),由表 1 可知,在

表 1 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜表面的各种参量

Table 1 Variation of the surface parameters with growth temperatures

Temperature / °C	RMS / nm	R_y / nm	R_a / nm	S_{sk} / nm	S_{ku} / nm
20	28.65	369.909	15.403 7	5.086 1	40.263 6
500	15.68	202.257	10.251 1	1.722 4	10.034 4
750	26.26	170.716	21.301 2	-0.339 2	2.970 5

衬底温度为 500 °C 时,各种实验参量均为最佳值,表现出薄膜表面光滑平整、分布均匀.

2.2 光学特性分析

喇曼光谱对纳米结构的晶体结晶情况、晶体结构和晶格缺陷有很强的敏感性.六角纤锌矿结构的 ZnO 晶体属于 $P63mc$ 对称群,在晶格内所有的原子都占在 C_{3v} 位置上.依照群论理论单晶的 ZnO 有八个光学声子模式在布里渊区的 Γ 点,其中具有喇曼活性的有 $A_1 + E_1 + 2E_2$ 模式, $2B_1$ 模式是不具有喇曼活性的.特别是 $A_1 + E_1$ 模式也是红外活性的,它们分离成纵向光学模(LO)和横向光学膜(TO)两种成分, E_2 模是只具有喇曼活性的,所以 E_2 (high) 峰对于喇曼光谱来说就是最明显的特征峰.而对于纤锌矿结构的 ZnO 晶体来说, E_2 处峰位应处于 437 cm^{-1} ,但实验结果却表明 E_2 (high) 峰位在 418 cm^{-1} ,向低频移动了,如图 2.

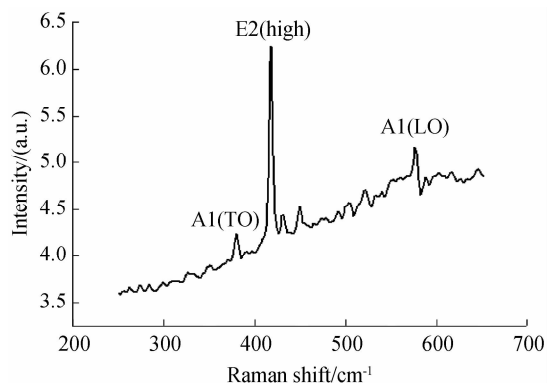


图 2 不同衬底温度下制备的 ZnO 薄膜的喇曼光谱

Fig. 2 Raman scattering spectra of ZnO film by using

这是因为 E_2 模式对膜中应力有很强的灵敏性,通过 E_2 处峰位(437 cm^{-1})的变化或峰的展宽可以监测到膜中应力的微小变化,且当膜中存在压缩应力时,此处峰位向高频处移动;存在拉伸应力时,峰

位向低频处移动^[10],研究 E_2 处谱峰的变化情况对研究膜中应力有着独到的作用. 实验上采用 PLD 得到的薄膜中存在拉伸应力, 主要是因为薄膜和衬底之间存在着晶格失配度, 使得应力较大. 由图 2 可知, 除了观察到 E_2 (high) 峰位在 418 cm^{-1} , 还分别清晰观察到位于 577 cm^{-1} 的 A_1 (LO) 处的谱峰和位于 378 cm^{-1} 的较弱的 A_1 (TO) 模式峰, A_1 (LO) 峰一般与 ZnO 晶体中的自由载流子的浓度有关, 一般随着掺杂浓度的增大, 频移量增大^[11].

在衬底温度分别为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的红外吸收谱, 如图 3. 由图 3 可知, 红外吸收谱的主要峰值在 427 cm^{-1} , 而光谱清晰描述了一个明显的峰值, 对应于 $400\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 处的 ZnO 的特征吸收带, 说明存在 Zn-O 基团的伸缩振动, 证明已经形成了 ZnO 的六角纤锌矿结构. 还有研究认为峰值中心在 427 cm^{-1} 处, 显示反对称拉伸模式, 四面体的 ZnO_4 群存在于纤锌矿的 ZnO 结构中^[12]. 这一现象与在喇曼光谱中观察到的薄膜中存在拉伸应力现象相一致. 同时发现在 427 cm^{-1} 处峰值随着温度升高而逐渐减弱, 表明 ZnO 晶体薄膜沉积生长在蓝宝石衬底表面上, 随着衬底温度的升高, 拉伸应力逐渐减小. 证明了衬底温度确实是影响 Zn-O 化合键的重要因素之一.

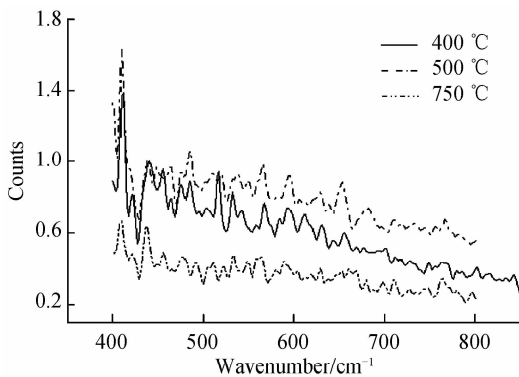


图 3 不同温度的 ZnO 薄膜的红外吸收光谱
Fig. 3 Infrared absorption spectra of ZnO thin film with different temperatures

图 4 是衬底温度为室温、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时的氧化锌薄膜的光致发光 (PL) 谱. 通常研究认为晶体的结晶质量与晶体的紫外发光有关^[13], 由图 4 可知每个样品都有较好的紫外发射性能. 发光峰分别位于 379.94 nm 、 384.83 nm 、 377.79 nm 、 376.19 nm 和 382.14 nm . 同时观察到室温样品的紫外发光强度最低, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 最强的紫外发光在 378 nm 处并具有最窄的半高宽. 当衬底温度达到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 紫外发光强度反而下降. 一般情况下 ZnO 薄膜中 Zn 和 O 不是化学计量比 $1:1$, 氧含量少于锌, 由于氧化锌薄膜中存在氧空位、锌空

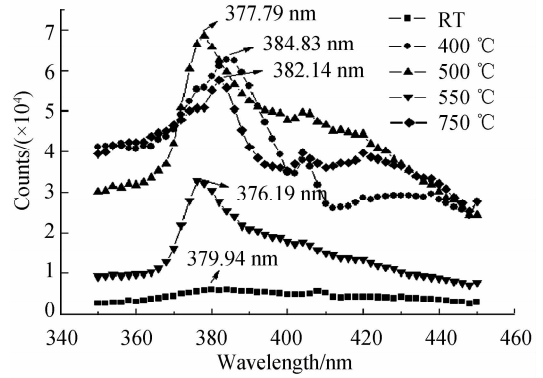


图 4 不同衬底温度下生长的 ZnO 的光致发光谱
Fig. 4 The photoluminescence spectra of ZnO thin films at different substrate temperature

位、锌间隙、氧间隙、氧占据锌位和锌占据氧位等缺陷, 所以不同的内部缺陷会有不同的实验结果. 实验中衬底温度与氧气气压存在一定的平衡关系, 当温度较低时, 氧锌结合较少, 使得还有残存的氧离子以氧间隙的形式存在于薄膜中, 这时紫外发射峰很弱 (如室温状态). 当衬底温度与氧气气压达到平衡时, 反应速度与氧供应速度达到同步, 制备的氧化锌薄膜就具有很好的结晶性, 有很强的紫外发射峰 ($500\text{ }^\circ\text{C}$). 随着衬底温度的进一步提高, 氧的供应跟不上反应速度, 进而形成锌间隙和氧空位缺陷, 已有报道出现深能级发射, 如蓝光或绿光的出现^[14]. 结合发光波长 λ 与禁带宽度能量 E_g 的关系的近似公式: $\lambda = 1.24\mu\text{m} \cdot \text{eV}/E_g$, 可以得到如表 2 的结论.

表 2 ZnO 薄膜的光致发光谱峰和禁带宽度能量

Table 2 The photoluminescence peak and forbidden band energy of ZnO thin films

Temperature/ $^\circ\text{C}$	Peak/ nm	Forbidden band energy/eV
20	379.94	3.26
400	384.83	3.22
500	377.79	3.28
550	376.19	3.28
750	382.14	3.24

由表 2 可知 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 衬底温度下沉积的氧化锌薄膜的禁带能量最高, 与理论数值 3.37 eV 最为接近, 但在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下的紫外发光强度较低, 由此得到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下沉积的氧化锌薄膜的结晶质量最好.

利用表面粗糙度分析仪测量不同 ZnO 薄膜样品的膜厚度, 具体数据为: 室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品厚度为 189 nm , $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品厚度为 134 nm , $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品为 198 nm , $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品为 196 nm ; 平均厚度接近 200 nm 左右. 而膜厚度与衬底温度关系没有沉积时间、激光脉冲强度和膜厚度表现那么明显, 各样品的差距不大, 但还是观察到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 厚度最低, 主要

原因是颗粒分布均匀,在边界处没有太大突起,与 AFM 检测到的图 1 结果一致。

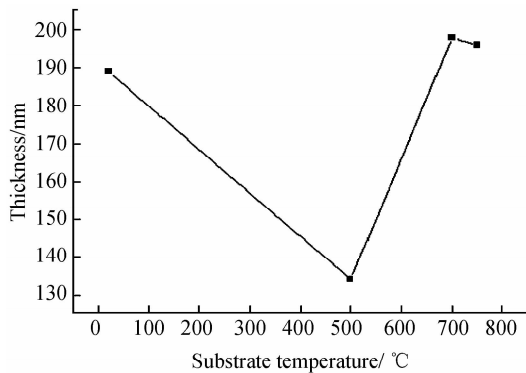


图 5 不同温度的 ZnO 薄膜的厚度
Fig. 5 The thickness of ZnO thin film with different temperatures

2.3 电学性能测试

霍尔效应测试结果表明在室温下,本征 ZnO 薄膜为 n 型半导体材料. Look 等人^[15]最近的研究结果认为,n 型 ZnO 中氧空位缺陷 O_V 的形成能很高,单独的 O_V 的浓度很低,他们认为在 n 型 ZnO 中容易形成稳定的 Zn 填隙 Zn_i 和氧空位缺陷 O_V 组成的 Zn_i-N_o 复合体缺陷,为一个主要的浅施主,而 Zn 空位缺陷 Zn_V 为主要的补偿受主. 电学性能表现为电阻率为 $3.847 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,霍尔迁移率为 $2.98 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$,载流子浓度为 $5.453 \times 10^{19} \text{ 1/cm}^3$,霍尔系数为 $-1.154 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{C}$. 表明脉冲激光沉积法制备出的 ZnO 薄膜是低阻和高迁移率的导电薄膜,通常薄膜内部的缺陷影响着半导体的电子迁移特性,而衬底温度影响着氧空位缺陷或锌填隙缺陷,所以,衬底温度是影响薄膜的电学特性的重要因素之一。

3 结论

通过脉冲激光沉积技术在不同沉积温度下制备了氧化锌薄膜,采用 AFM、Raman、FTIR、PL 谱和 Hall 效应等手段,对不同衬底温度的薄膜样品的表面形貌、光学性能和电学性能进行了测试和分析. 结果表明:实验上制备的样品均具有纳米晶体结构和 ZnO 特有的六角纤锌矿结构,具有 Zn-O 化合键才体现的红外特征谱,并且在晶格内存在拉伸应力,光学性质表现出了典型的紫外发光能力,在电学方面表现出低阻高迁移率特征. 特别在 500 °C 条件下,制备的样品的表面粗糙度最小,并且薄膜结晶状态最好、薄膜最平整以及禁带能带也最宽,由此得出衬底温度的选择是保证 PLD 技术制备优质的氧化物薄膜的关键因素之一。

参考文献

- [1] ZHANG Duan-ming, ZHAO Xiu-jian, LI Zhi-hua, *et al.* Pulsed laser deposition dynamics and thin film deposited onto glass [M]. Wuhan: Science and Technology Publishing Company in Hubei, 2006: 195-196.
张端明, 赵修建, 李智华, 等. 脉冲激光沉积动力学与玻璃基薄膜 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2006: 195-196.
- [2] ZHU B L, SUN X H, ZHAO X Z, *et al.* The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. [J]. *Vacuum*, 2008, **82**: 495-500.
- [3] XU J, PAN Q, SHUN Y, *et al.* Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor [J]. *Sensor Actuat*, 2000, **B66**: 277-279.
- [4] HINZE J, ELIMER K. In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Appl Phys*, 2000, **88**(5): 2443.
- [5] HAGA K, SUZUKI T, KASHIWABA Y, *et al.* High-quality ZnO films prepared on Si wafers by low-pressure MO-CVD [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **433**: 131.
- [6] SONG Guo-li, SUN Kai-xia. Photoluminescence emission properties of nanocrystalline ZnO films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(4): 590-593.
宋国利, 孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜的光致发光性质 [J]. 光子学报, 2005, 34(4): 590-593.
- [7] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, WANG Dong. 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, L-MBE 法生长 ZnO 薄膜的退火研究 [J]. 光子学报, 2008, 37(5): 996-1000.
- [8] SHIN P-K, AYA Y, *et al.* Application of pulsed laser deposited zinc oxide films to thin transistor device [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**: 3767-3771.
- [9] SUCHEA M, CHRISTOULAKIS S, KATHARAKIS M, *et al.* Substrate temperature influence on the properties of nanostructured ZnO transparent ultrathin films grown by PLD [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 8141-8145.
- [10] HUANG Yan-qi, LIU Mei-dong, LI Zhen, *et al.* Raman spectroscopy study of ZnO - based ceramic films fabricated by sol - gel process [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **97**: 111-116.
- [11] DA Wen-xin, WU Shi-fa, LIU Kun, *et al.* Raman spectra of undoped and doped ZnO thin films [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2006, **18**(1): 43-47.
达文欣, 吴世法, 刘琨, 等. 掺杂和未掺杂氧化锌薄膜的喇曼光谱 [J]. 光散射学报, 2006, 18(1): 43-47.
- [12] HE Jian-ting, ZHUANG Hui-zhao, XUE Chen-shan, *et al.* Effect of substrate temperature on microstructural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition [J]. *Rare Metals*, 2006, **25**(2): 161.
- [13] WANG Zhao-yang, HU Li-zhong, 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**: 53-57.
- [14] JIN B J, IM S, LEE S Y. Violet and UV luminescence emitted

from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**:107.

for native-defect donors in n-type ZnO[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, **95**:225502.

[15] LOOK D C, FARLOW G C, REUNCHAN P, *et al.* Evidence

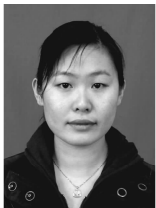
Properties of ZnO Thin Films with Effect of Substrate Temperature by PLD

SU Xue-qiong, WANG Li, CHEN Jiang-bo, KONG Le, LIU Hong-mei, ZHANG Xin-ping

(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: ZnO thin films are deposited on sapphire (0001) substrates by a high-purity ZnO target and a pulsed Nd:YAG laser with a wavelength of 355 nm. The structural, optical and electrical properties of ZnO thin films are grown and investigated in various substrate temperatures. The morphological properties of the films is analyzed by atomic force microscopy (AFM). The optical properties and electrical properties of the films are investigated by Raman scattering and ultraviolet photoluminescence (PL) emission and FTIR Hall-effect measurements, respectively. The results of the temperature of the substrate is a highly important parameter to influence the film morphology and films grown, and the high quality crystallinity has an excellent UV emission at 500 °C.

Key words: PLD; ZnO films; AFM; Raman; PL; FTIR; Hall effect



SU Xue-qiong was born in 1980. Her research interests focus on ultrashort pulse, narrow and wide-band wavelength tunable lasers, nonlinear optics and pulse laser deposition.



WANG Li was born in 1958. She is a professor, and her research interests focus on ultrashort pulse and novel laser, narrow and wide-band wavelength tunable lasers, nonlinear optics, pulse laser deposition, optical fiber communication and their applications.