

不同衬底生长 ZnO 薄膜的结构与发光特性研究

戴建明^{1,2}, 冯建强¹, 张瑞丽², 袁广宇¹, 刘强春¹, 王红艳¹

(1. 淮北煤炭师范学院物理系, 安徽 淮北 235000; 2. 中科院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 采用射频磁控溅射方法分别在蓝宝石(Al_2O_3) (0001)和硅(100)衬底上制备 ZnO 薄膜. 通过 X-光衍射测量与分析表明两者都沿 C 轴方向生长, 在 Al_2O_3 衬底上的 ZnO 薄膜结晶质量优于在 Si 衬底上的薄膜样品. 然而, 由原子力显微镜观测发现在 Al_2O_3 衬底上的薄膜晶粒呈不规则形状, 且有孔洞, 致密性较差; 而在 Si 衬底上的 ZnO 薄膜表面呈较规则的三维晶柱, 致密性好. 光致发光测量表明, 不同衬底上生长的 ZnO 薄膜表现出明显不同的发光行为.

关键词: ZnO 薄膜; 射频磁控溅射; 结构表征; 光致发光

中图分类号: O 484.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-7177(2004)01-0010-04

1 引言

近年来, 由于蓝绿光发光管、激光器及其相关器件的巨大应用前景, 使得对这类发光材料的研究成为关注的焦点, 其中以 GaN 及其相关材料的研究最为引人注目. 相比而言, ZnO 材料的研究则没有受到足够的重视. 事实上, ZnO 不但和 GaN 具有非常相近的晶格特性和电学特性, 而且 ZnO 具有更高的熔点和激子束缚能及良好的机电偶合特性^[1]. 此外, ZnO 薄膜外延生长温度较低, 因此比 GaN 的制造成本低. 最近, 有关理论计算和实验研究结果发现, 利用过渡族金属(如 Mn、Co 等)掺杂的 ZnO 材料具有铁磁性^[2,3], 而且铁磁转变温度有可能出现在室温以上, 这为寻找理想的铁磁半导体材料用于自旋电子学器件具有重要意义. 因此, 近来人们对 ZnO 及其相关材料(包括薄膜、纳米晶等)的制备、结构和物性研究产生了极大兴趣^[4-6].

ZnO 不仅具有优良的光电性质, 它在 400-2 000 nm 甚至更宽的波长范围内都是透明的, 而且 ZnO 还具有压电、压敏、气敏等效应, 使之成为集成光电器件中一种极具潜力的材料^[1]. 如采用 Si 晶片作衬底, 生长 ZnO 薄膜材料, 可以利用成熟的 Si 平面工艺, 将光源、探测器、调制器、光导波及相关电路等进行单片集成, 适于大规模、低成本、小型化、高稳定性的光电集成电路. 因此, 研究 ZnO 薄膜在不同基片衬底, 特别是 Si 衬底上的生长特性, 包括不同的制备方法和工艺条件对微结构及其物性的影响等具有重要意义. 本文采用射频磁控溅射(Radio frequency magnetron sputtering)方法分别在蓝宝石(Al_2O_3) (0001)和硅(100)衬底上制备 ZnO 薄膜, 对不同衬底上生长的薄膜作了微结构和发光特性的测量、分析和比较.

2 实验

2.1 溅射用靶体的制备

将分析纯 ZnO 粉体(纯度 99.99%)经压制、预烧、碾磨, 最后将碾磨粉体在 500 kg/cm^2 的压力下压成圆片, 经高温 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 烧结 12 h 得到直径约 55 mm, 厚为 5 mm 的 ZnO 块体用作溅射靶.

2.2 溅射镀膜

取立方晶系 Si(100)和蓝宝石(Al_2O_3) (0001)单晶基片用丙酮作超声清洗 20 min, 然后用甲醇、去离子水冲洗, 再将基片吹干. 将已制好的 ZnO 靶材和清洗好的基片分别安装到磁控溅射镀膜仪上的相应位置. 先将镀膜室抽真空, 加热基片, 通入 Ar/O_2 混合气体, 最后溅射镀膜. 按预定的时间停止镀膜, 然后自然降温冷却至室温, 取出镀膜样品进行测试. 溅射镀膜的工艺参数如表 1 所示.

收稿日期 2003-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(10374033); 安徽省自然科学基金项目(03046201); 安徽省教育厅自然科学基金重点研究项目(2002kj253ZD)

作者简介: 戴建明(1963-), 男, 江苏宜兴人, 教授, 博士, 从事凝聚态物理方向的研究.

表 1 射频溅射镀膜工艺参数

本底真空 /Torr	基片温度 /°C	溅射功率 /W	溅射总气压 /Pa	Ar/O ₂ 分压比	溅射时间 /min
3.5×10^{-5}	600	~85	20	2:1	100

2.3 结构表征

利用 X - 射线衍射仪和原子力显微镜分别对薄膜样品进行晶体结构和表面形貌测量与分析.

2.4 光致发光测量

利用 He - Cd 激光器的输出光(325 nm) 约 20 mW 光强激发 ZnO 薄膜发光, 观察紫外 - 可见区域的光致发光(PL) 光谱.

3 结果与讨论

3.1 X - 射线衍射结果与分析

图 1 和图 2 分别是在蓝宝石(ZnO/Sapphire) 和硅(ZnO/Si) 衬底上生长的薄膜样品的 X - 射线衍射谱. 从图中可以看到, ZnO/Sapphire 和 ZnO/Si 薄膜样品都是单相纤锌矿结构, 并且是沿 C 轴方向生长, 图中标出了衬底和薄膜各衍射峰的面指数. 图中分别在 2θ 为 34.505° 和 34.48° 处出现了一个强的衍射峰, 是对应于 ZnO 的(002) 晶面的衍射峰, 而且可以看到, ZnO/Sapphire 样品的衍射峰相对强度明显比 ZnO/Si 薄膜样品的要强.

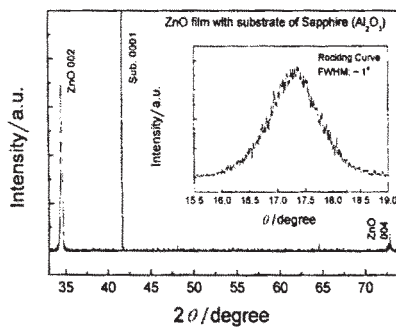


图 1 ZnO/Sapphire 薄膜样品的 X - 光衍射谱, 插图为 ZnO (002) 峰的摇摆曲线

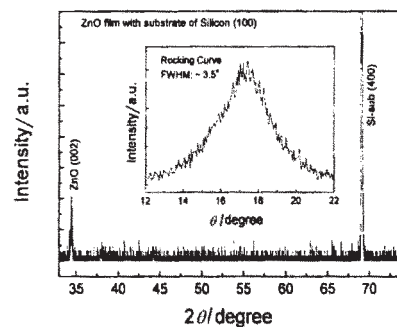


图 2 ZnO/Si 薄膜样品的 X - 光衍射谱, 插图为 ZnO (002) 峰的摇摆曲线

为了进一步分析 ZnO 薄膜的生长质量, 我们测量了 ZnO 薄膜(002) 衍射峰的摇摆曲线(rocking curve), 即分别固定 2θ 在(002) 峰位, 扫描 ω 角所得到的衍射强度变化曲线, 如图 1 和图 2 中的插图所示. 图中还分别标出了半高峰全宽(FWHM) 的值. 我们得到刚制备好的薄膜样品(as grown sample) ZnO/Sapphire 和 ZnO/Si 的 FWHM 值分别为 1° 和 3.5° . 可见, 以 Sapphire 为衬底生长的 ZnO 薄膜生长质量较好, 明显优于以 Si 为衬底生长的 ZnO 薄膜.

3.2 薄膜表面形貌分析

为了进一步研究在两种基片上生长薄膜的微结构, 我们在室温空气中用原子力显微镜(AFM) 分析薄膜样品的表面形貌. 图 3 和图 4 分别给出了 ZnO/Sapphire 和 ZnO/Si 薄膜样品的表面形貌三维图. 图 3 表明, 以蓝宝石为衬底的 ZnO 薄膜表面晶粒形状不规则, 晶粒之间相互连接而存在许多不规则的空洞, 表明致密性较差. 相比而言, 由图 4 可见, 以硅为衬底的薄膜表面出现了直径为数十纳米的三维晶柱, 这些晶柱分布较均匀且排列致密, 几乎看不到空洞, 两种样品表面的晶柱高度差都为数纳米, 表明薄膜的表面光洁度是很好的.

用射频磁控溅射的方法制备 ZnO 薄膜已有大量报道, 但在蓝宝石和硅衬底上 ZnO 薄膜形貌上的明显差异尚未引起重视. 我们推测在形貌上的差异除了与基片性质有关外还与制备工艺, 如溅射功率、基片温度、

溅射压强和氧分压等有关,薄膜形貌的差异对其物理性质(如发光特性)也将产生影响.

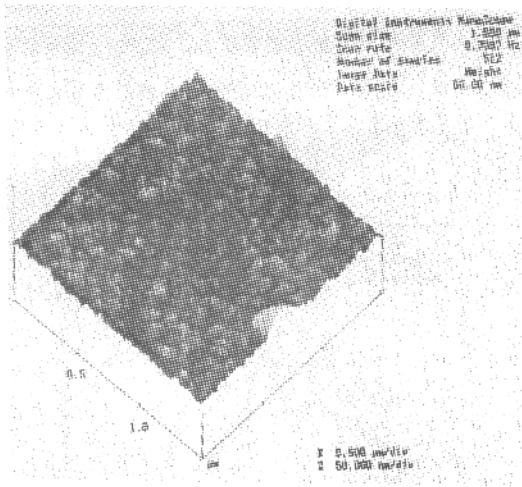


图3 ZnO/Sapphire 薄膜样品的表面形貌三维图

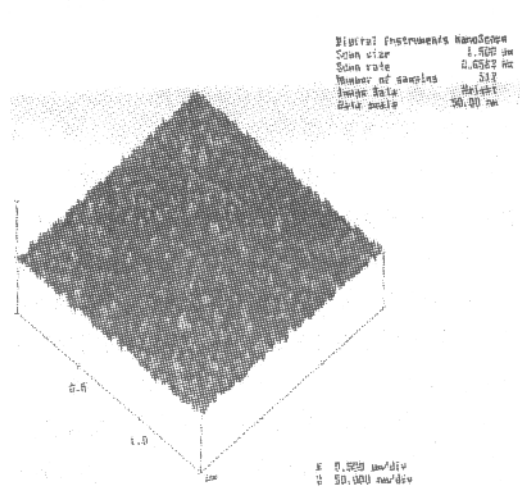


图4 ZnO/Si 薄膜样品的表面形貌三维图

3.3 薄膜光致发光测量与分析

为了了解不同衬底上生长的 ZnO 薄膜在发光特性上的差异,我们对薄膜的光致发光进行了测量.图5是对上述两种衬底上生长的薄膜样品在室温下测得的光致发光(PL)光谱.

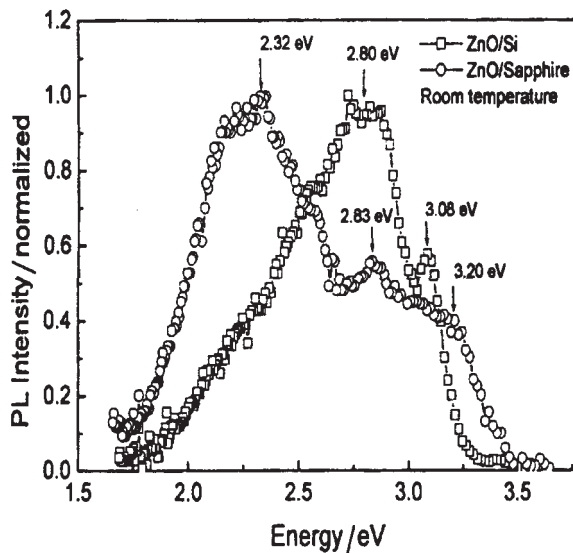


图5 不同衬底上 ZnO 薄膜光致发光光谱

从图5可以看到,两种样品表现出明显不同的发光行为.在硅衬底上的 ZnO 薄膜分别在 3.08 eV 和 2.80 eV 出现弱的紫光和强的蓝光发射,基本呈单色蓝光发射.而蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜在 3.20 eV 至 2.8 eV 出现较宽的蓝紫光发射带,且在 2.32 eV 附近出现一较强的绿光发射带. Jin 等人报道了用脉冲激光沉积(PLD)方法在蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜^[7],发现在室温下波长为 420 nm(2.95 eV)的紫光发射,他们认为这是由于在 ZnO 薄膜的晶粒边界存在着距导带边不远的陷阱能级到价带的辐射跃迁产生的,我们认为这里所测得的 ZnO 薄膜的紫光发射也与这一陷阱能级有关,图5中在 Si 和 Sapphire 衬底上的薄膜紫光发射出现在不同的位置(3.08 eV 和 3.20 eV)恰好说明其微结构的差异导致陷阱能级的位置不同而引起的.在 2.80 eV 附近的蓝光发射我们认为这是由于氧空位形成的浅施主能级上的电子跃迁到价带的结果.有文献报道^[8],在 ZnO 薄膜中由于氧空位产生的浅施主缺陷能级到价带顶之间的能量间隔约为 2.8 eV,这与我们实

验观察到的蓝光发射光子能量是一致的. ZnO 薄膜中的宽带绿光发射也被多次报道^[8,9], 一般认为来自于缺陷所致的深能级复合或施主-受主间复合, 但是在我们的实验中发现, 硅衬底上的 ZnO 薄膜几乎看不到绿光发射, 而蓝宝石衬底上的薄膜样品出现很强的绿光发射峰, 这一明显差异值得进一步研究.

ZnO 薄膜的光致发光测量与分析表明, 不同衬底上生长和具有不同形貌的 ZnO 薄膜有不同的光发射特征, 由此也为我们提供了控制 ZnO 薄膜发光特性的可能方法.

4 结论

采用射频磁控溅射的方法, 在蓝宝石和硅衬底上成功制备了 ZnO 薄膜, 给出了制备工艺参数. XRD 测试结果表明, 所制备的 ZnO 薄膜都是单相, 且沿 *C* 轴择优取向的. 在蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜结晶质量优于 Si 衬底上的薄膜. 但是, 对样品表面形貌分析表明, 蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜存在许多孔洞, 致密性较差, 而 Si 衬底上的薄膜表面呈致密性较好的三维晶柱结构. 对薄膜样品的光致发光测量表明, 不同衬底上生长的 ZnO 薄膜表现出明显不同的发光行为, ZnO/Si 薄膜基本上是蓝光发射, 而 ZnO/Sapphire 薄膜除蓝紫光发射外, 还出现了强的绿光发射带, 这些不同的光发射起因于不同的机制.

参考文献:

- [1] 王新强, 杜国同, 姜秀英, 等. ZnO 薄膜的研究进展[J]. 半导体光电, 2000, 21(4): 233 - 237.
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in Zinc - Blende magnetic semiconductors[J]. Science, 2000, 287: 1 019 - 1 022.
- [3] Dietl T. Ferromagnetic interactions in doped semiconductors and their nanostructures[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89: 7 437 - 7 441
- [4] 许小亮, 施朝淑. 纳米微晶结构 ZnO 及其紫外激光[J]. 物理学进展, 2000, 20(4): 356 - 369.
- [5] 杨光. 纳米 ZnO 的制备及其光电化学性质[J]. 淮北煤师院学报, 2003, 24(2): 17 - 20.
- [6] Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. J of Elec Materials, 2000, 29(1): 60 - 64.
- [7] 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 - 110.
- [8] Fu Zhuxi, Guo Changxin, Lin Bixia, et al. Cathodoluminescence of ZnO films [J]. Chin Phys Lett, 1998, 15(6): 457 - 459.
- [9] Egelhaaf H J, Oelkrug D. Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO [J]. J Cryst Growth, 1996, 161: 190 - 194.

The Structure and PL Spectrum of ZnO Films Grown on Different Substrates

DAI Jian-ming^{1,2}, FENG Jian-qiang¹, ZHANG Rui-li², YUAN Guang-yu¹, LIU Qiang-chun¹, WANG Hong-yan¹

(1. Department of Physics, Huaibei Coal Industry Teachers College, 235000, Huaibei, Anhui, China;

2. Key Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, 230031, Hefei, Anhui, China)

Abstract: ZnO thin films are epitaxially grown on sapphire (Al_2O_3) (0001) and Si(100) single - crystal substrates by the method of Radio Frequency Magnetron Sputtering. The crystal structure and the features of surface of the ZnO films are analyzed by X - ray diffraction and atomic force microscope (AFM). It shows that both kinds of the samples with different substrates are grown along the direction of *C* axis. However, the XRD measuring exhibits that the quality of growth for the thin films grown on sapphire are better than that grown on Si substrates. The AFM patterns and photoluminescence (PL) spectrum of ZnO films are also measured, which indicates that the films grown on the different substrates have very different properties.

Key words: ZnO thin films; radio frequency magnetron sputtering; structural characterization; photoluminescence (PL)