文章编号：1000-7032(2009)01-0063-06

原子力显微镜在PLD法制备ZnO薄膜表征中的应用

李丽丽，梁 齐*，仇旭升，汪壮兵，宣晓峰，于永强
（合肥工业大学 应用物理系，安徽 合肥 230009）

摘要： 利用脉冲激光沉积(PLD)法在氧压为16 Pa、衬底温度为400～700 ℃时，在单晶Si(100)衬底上制备ZnO薄膜，并通过原子力显微镜(AFM)、X射线衍射(XRD)谱和光致发光谱对制得的薄膜样品进行表面形貌、结构特性和发光性质研究。其中通过原子力显微镜对样品的二维、三维以及剖面线图进行了分析。结果表明衬底温度700 ℃时得到的薄膜样品表面较均匀致密，晶粒生长较充分，结晶质量较高，相对发光强度高。控制氧压为5.7 Pa，在衬底温度为600 ℃，沉积时间分别为10，20，45 min制备ZnO薄膜样品；利用原子力显微镜对样品进行表面形貌观察，得知只有沉积时间足够长才能使薄膜表面晶粒充分生长。

关 键 词： ZnO薄膜；脉冲激光沉积；原子力显微镜；X射线衍射；光致发光
中图分类号： O482.31；TN304.055 **PACC：** 3250F；7855 **文献标识码：** A

1 引 言

ZnO是第三代半导体的核心基础材料，因其非常优越的光电性能及其在光电子器件中的巨大应用价值而被誉为“二十一世纪半导体”。ZnO是一种具有六方纤锌矿型晶体结构的宽禁带Ⅱ-Ⅵ族半导体材料，室温下的禁带宽度为3.37 eV，激子结合能为60 meV[1]。

高达60 meV的激子结合能再加上量子限制效应，具备了室温下激子发射的必要条件，与ZnSe、ZnS和GaN相比，ZnO更适合于在室温下或更高温度下实现高功率的激光发射，因此引起众多研究者的兴趣。而ZnO的紫外发射是源于激子复合，完整的晶体结构有利于加强紫外发射，因此薄膜的制备成为关键的一环，众多的制备方法各有优缺点。我们采用的是PLD法。

PLD法的优点是：操作简单，可以蒸镀能够吸收激光的高熔点物质；反应过程迅速；可实现一步合成，组分不会变化，反应温度相对较低；通过正确选择衬底和实验参数，可以比较容易地控制膜的生长取向、形貌和微观结构；合成时允许有相对较高的氧气含量，是合成氧化物的一种有效的方法[2~4]。用这种方法可以得到致密、附着力强的高质量光学薄膜。

2 实 验

本实验采用PLD法来制备ZnO薄膜，沉积所用靶材为北京化学试剂研究所生产的质量分数为99.99%的ZnO粉末，在16T微型压力机上压制30 min成20 mm×5 mm的圆形靶，所加压力为40 MPa，然后在CVD(G)-05/50/2型高温管式炉中1 200 ℃条件下烧结1 h成陶瓷靶。

PLD设备采用的激光器为德国Lambda Physik公司的COMPex Pro 102 KrF准分子激光器(波长248 nm，最高脉冲能量400 mJ，频率1～20 Hz，脉冲宽度25 ns)。实验采用的衬底为镜面抛光的单晶Si(100)片。镀膜前，先将基片放在超声波中用丙酮和乙醇溶液各清洗10 min，再用去离子水冲洗干净，然后烘干并迅速放入沉积室中。薄膜制备在PLD沉积室中进行，通过分子泵抽至本底真空5×10^{-5} Pa。靶-基距为5 cm，靶和基片均以恒速旋转。通过分别控制衬底温度和沉积时间等实验条件，制得一系列薄膜样品。

(1)氧压为16 Pa，激光脉冲频率为10 Hz，激光脉冲能量为150 mJ，沉积时间为45 min，控制衬底温度分别为400，500，600，700 ℃制备ZnO薄膜样品。

收稿日期： 2008-07-17；**修订日期：** 2008-08-19
基金项目： 教育部留学归国人员实验室建设项目资助(新型微电子学薄膜研究室)
作者简介： 李丽丽(1983－)，女，安徽合肥人，主要从事半导体材料的研究。
E-mail：smailllily@126.com
*：通讯联系人；E-mail：liangqi@126.com

(2)氧压为5.7 Pa,激光脉冲频率为10 Hz,激光脉冲能量为150 mJ,衬底温度为600 ℃,控制沉积时间分别为10,20,45 min 制备ZnO薄膜样品。

利用本原纳米仪器公司制造的CSPM4000 AFM的接触模式对制得的薄膜样品进行表面形貌观察。使用日本Rigaku公司的D/Max-rB型旋转Cu靶(波长为0.154 06 nm)X射线衍射仪测得样品的XRD谱,实验参数:管压为40 kV,管流为100 mA,采样间隔为0.02°,扫描速度为6°/min。采用法国JOBIN YVON公司的FLUOROLG-3-TAU型稳态/寿命荧光光谱仪(激发波长为325 nm),在室温下,测试样品的光致发光谱。

3 结果与讨论

3.1 衬底温度的影响

3.1.1 AFM表面形貌研究

图1为PLD法在衬底温度分别为400,500,600,700 ℃条件下制备的ZnO薄膜样品的AFM形

图1 T_s =400,500,600,700 ℃(从上至下)时PLD法制备的ZnO薄膜样品的AFM形貌图;(a)二维形貌图;(b)三维形貌图;(c)以二维形貌图上划线选取的剖面线图

Fig. 1 AFM topographies of the ZnO film fabricated by PLD at 400,500,600, 700 ℃, (a) two-dimensional images;(b) three-dimensional images;(c) profiles got from the lines selected from two-dimensional images

貌图，扫描范围为5 μm×5 μm。可以观察到当衬底温度为 400 ℃时，ZnO 薄膜表面晶粒大小十分不均匀，分界不明显，且晶粒间隙较大，表面结构较松散。从剖面线图可以明显看出此时表面粗糙度较大。当衬底温度升高到 500 ℃时，薄膜表面结构并没有明显改善，团聚现象更明显。当衬底温度继续升高到 600 ℃时，晶粒形状开始发生改变，薄膜表面晶粒明显增大，并呈柱状，但晶粒纵向尺寸十分不均匀，表面仍较粗糙。当衬底温度为 700 ℃时，薄膜表面比较平整致密，晶粒大小均匀，且均在垂直于衬底的方向上生长，纵向生长也较充分，此时获得的薄膜样品质量最高。我们用原子力显微镜对薄膜样品的表面粗糙度作了定量分析，并用算术平均粗糙度（R_a）和方均根粗糙度（RMS）来表征（见表 1），与各样品的三维形貌图所得结果相符。

表 1　不同衬底温度下制备的 ZnO 薄膜样品的粗糙度

Table 1　Roughness of ZnO films fabricated at different temperature

衬底温度（T_s）（℃）	算术平均粗糙度（R_a）（nm）	方均根粗糙度（RMS）（nm）
400	11.70	15.20
500	16.70	22.00
600	15.10	19.10
700	7.03	8.81

分析出现以上实验结果的原因可能是，当衬底温度较低时，沉积原子到达衬底的动能很快减低，原子与衬底间的附着力[5]较低，即使是吸附在衬底上的原子也没有足够的能量在衬底表面徒动，即表面迁移和扩散[6]运动，从而抑制原子间的结合以及临界核的形成，形成疏松的结构和粗糙的表面。随着衬底温度的逐渐升高，附着在衬底上原子的徒动能即扩散运动增加，原子间相互结合形成原子团，原子团再徒动结合，就会出现一些尺寸较大的晶粒，使表面结构不均匀，粗糙度增大。衬底温度进一步升高，原子在衬底表面的徒动能进一步增加，原子有足够的能量运动到正确的晶格位置，从而形成较均匀致密且结晶质量较高的表面。

3.1.2　X 射线衍射谱分析

图 2 为衬底温度 400，500，600，700 ℃条件下制备的 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱。由图可以看出在不同的衬底温度下制备的薄膜样品 X 射线衍射谱均有较强的（002）衍射峰，表明在不同的衬底温度下，用 PLD 法制备的 ZnO 薄膜均为 c 轴高度择优取向生长。且不同衬底温度下 ZnO 薄膜样品 XRD 图谱的（002）衍射峰 2θ 值在 34.42°～34.62°范围内，分别为 34.48°，34.62°，34.54°，34.42°均在 ZnO 粉末标准衍射峰位（34.421°）附近，存在偏差的原因可能是 Si 衬底和 ZnO 薄膜之间存在较大的晶格失配和 PLD 制备工艺过程中造成的 ZnO 薄膜中存在较大的应力所致。

图 2　不同衬底温度下制备的 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱

Fig. 2　XRD spectra of ZnO films fabricated at different substrate temperature

当衬底温度为 700 ℃时，ZnO 薄膜（002）衍射峰位为 34.42°，最接近 ZnO 粉末标准衍射峰位，即偏差最小，且此时 ZnO 薄膜（002）面间距 $d(002)=0.2603$ nm，也最接近 ZnO（002）面标准晶面间距 0.2602 nm，也就是说此时薄膜中的应力最小。

综上所述，衬底温度的升高有利于 ZnO 薄膜样品的 c 轴高度择优取向生长以及结晶质量的提高。这是因为 Zn 和 O 吸附原子在衬底表面的徒动能力和衬底温度有着密切的关系。ZnO 薄膜在各晶面取向中，（002）晶面取向具有最低的表面能[7]。衬底温度较低时，没有足够的能量提供给 Zn 和 O 吸附原子，衬底的表面徒动过程也就不能充分进行。结果原子就不能运动到最低的能量位置，就会限制低能面的生长。衬底温度升高，吸附原子的徒动能增加，有利于原子运动到结晶生长较快的晶面上，加强了薄膜生长的 c 轴高度择优取性，同时薄膜中的晶格缺陷和应力也减小，结晶性能提高。实验结果表明，衬底温度为 700 ℃有利于生长出品质较好的薄膜样品。

3.1.3　光致发光谱分析

图 3 为衬底温度分别为 400，500，600，700 ℃

条件下制备的ZnO薄膜样品的PL谱。薄膜的光致发光谱主要是由发光中心在377 nm左右的窄的紫外(UV)发射峰和发射带位于430~600 nm较宽的深能级(DL)可见光发射。在377 nm附近的紫外发射相应于光子能量约为3.29 eV,小于ZnO禁带宽度3.37 eV,表明紫外光发射起因于近带边的自由激子复合,较窄的谱线宽度表明该激发条件下产生的激子复合为一个受激辐射过程[7]。

图3 不同衬底温度下制备的ZnO薄膜样品的PL谱

Fig.3 PL spectra of ZnO films fabricated at different substrate temperature(λ_{ex}=325 nm)

由PL谱可见,当衬底温度由400 ℃升高到700 ℃时,紫外(UV)发射峰强度明显地由弱逐渐增强。而由以上样品的XRD分析和AFM形貌研究知,薄膜样品的晶体质量随衬底温度的升高而提高。一般认为ZnO薄膜的发光特性与结晶状况、化学计量比以及本征缺陷密切相关[8]。而是否薄膜的微结构对样品的UV发射影响较大还存在争议。Yang等[9]和Sang等[10]认为,薄膜化学配比对UV发光的影响要大于薄膜微结构的影响。然而从本实验结果来看,可以认为薄膜微结构对薄膜UV发射强度影响较大。

薄膜发光质量利用PL谱评价ZnO薄膜发光质量的一种方法是观察UV峰的强度和半高全宽。UV发射越强,半高全宽越小,则说明位错、界面表面态等非辐射复合中心的密度就越小,薄膜的发光质量越高。UV峰的半峰全宽可能与薄膜的结构特性有关,但关于这方面的报道比较少。另外一种公认的方法就是观察UV峰与DL峰的强度比,比值越大,说明深能级缺陷的密度越小。因为UV发射与DL发射是相互制约的,二者同时增强的原因可能是薄膜中非辐射复合中心的减少。本实验应属后者情况,可能与制备过程中激光脉冲重复频率较高,造成较多的薄膜缺陷有关。

3.2 沉积时间的影响

3.2.1 AFM表面形貌研究

图4为在沉积时间分别为10,20,45 min条件下制备的ZnO薄膜样品的AFM形貌图,扫描范围为5 μm×5 μm。我们可以看到,当沉积时间为10 min时,薄膜表面呈微小的粒状结构,此时薄膜表面晶粒还处于生长初期,由于沉积时间较短,晶粒还没有充分生长,尤其是水平方向。沉积时间为20 min时,可以明显地看到薄膜表面发生了较大的变化,晶粒从高度和直径上增加,已可以清楚地看到柱状晶粒。沉积时间延长为45 min时,薄膜表面没有太显著的变化。从样品AFM形貌图,我们观察出沉积时间对PLD法制备的ZnO薄膜生长也有较大的影响。显然沉积时间要足够长,才能长出符合要求的薄膜。

出现以上实验结果的原因可能是,当沉积时间较短时,到达衬底沉积原子总量比较少,因此没有足够的沉积原子满足晶粒的充分生长,所以出现了粒状结构的薄膜表面。而当沉积时间足够长时,有足够多的沉积原子使得晶粒在水平和竖直方向上生长成柱状。我们用原子力显微镜对薄膜样品的表面粗糙度作了进一步分析,并用R_a和RMS来表征(如表2所示)。可以看出不同沉积时间的薄膜样品表面粗糙度差别不大。

表2 不同沉积时间制备的ZnO薄膜样品的粗糙度

Table 2 Roughness of ZnO films fabricated in different time

沉积时间(min)	R_a(nm)	RMS(nm)
10	2.97	3.72
20	5.89	7.62
45	4.24	5.33

图 4　沉积 10,20,45 min(从上至下)时 ZnO 薄膜样品 AFM 形貌图,(a)二维形貌图；(b)三维形貌图；(c)以二维形貌图上划线选取的剖面线图

Fig. 4　AFM topographies of the ZnO film fabricated in 10,20 and 45 min, (a) two-dimensional images; (b) three-dimensional images; (c) profiles got from the lines selected from two-dimensional images

4　结　　论

通过实验,我们得知用 PLD 法制备 ZnO 薄膜时,衬底温度对样品的表面形貌、晶体结构和发光质量都有重要影响。结果表明衬底温度 700 ℃时得到的薄膜样品有较均匀致密的表面,晶粒生长较充分,结晶质量较高,发光性质较好。沉积时间也是影响样品生长的一个重要因素,只有当沉积时间充分长或者达到一定的沉积时间时表面晶粒生长才能较充分。

参　考　文　献：

[1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17):2230-2232.

[2] Kunimoto T, Kakehi Ken-nosuke, Yoshinatsu R, *et al.* Blue-emitting Eu^{2+}-doped $CaAl_2O_4$ phosphor thin films prepared using pulsed laser deposition technique with post annealing [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* B, 2001, **40**(10):L1126-L1128.

[3] Tanaka K, Ohga K, Choo C K, *et al.* Sm-doped $CdWO_4$ thin films synthesized by pulsed laser deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(10):5369-5375.

[4] Korzenski M B, Lecoeur Ph, Mercey B, *et al.* Nd: YVO_4 thin films grown by pulsed laser deposition: effects of temperature and pressure on the grain morphology and microstructure [J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(5):1545-1551.

[5] Chen Guanghua, Deng Jinxiang. *Novel Electronic Thin Film Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2002:8-9 (in Chinese).

[6] Tong X L, Zheng Q G, Hu S L, *et al.* Structural characterization and optoelectronic properties of GaN thin films on Si (111) substrates using pulsed laser deposition assisted by gas discharge [J]. *J. Appl. Phys.* A, 2004, **79**(8): 1959-1963.

[7] Fujimura N, Nishihara T, Goto S, *et al.* Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self- texture [J]. *J. Cryst. Growth*, 1993, **130**(1-2):269-279.

[8] Bian Jiming, Du Guotong, Hu Lizhong, *et al.* Growth and photoluminescence characteristics of high quality ZnO films by pulsed laser deposition(PLD) method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):958-962 (in Chinese).

[9] Ma Y, Du G T, Yang T P, *et al.* Effect of the oxygen partial pressure on the properties of ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **255**(3-4):303-307.

[10] Bae S H, Lee S Y, Jin B J, *et al.* Growth and characterization of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **169-170**:525-528.

Application of Atomic Force Microscope in the Characterization of ZnO Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition

LI Li-li, LIANG Qi, QIU Xu-sheng, WANG Zhuang-bing, XUAN Xiao-feng, YU Yong-qiang

(*Department of Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei* 230009, *China*)

Abstract: Zinc oxide, which is a direct wide band-gap(3.37 eV) compound semiconductor with the large exciton binding energy(60 meV), has recently become a very popular material due to its good photoelectric and piezoelectric properties. Besides, the pulsed laser deposition(PLD) technique has its unique advantages such as high controllability of film composition, the easy control of experimental parameters and an inherently clean process which make it easy to deposit high-quality complex compound films. The dependence of the surface morphology, crystalline quality and photoluminescence property of the ZnO films prepared by pulsed laser deposition on the growth temperature and the dependence of the surface morphology of the samples on the different deposition time were investigated in this paper. The ZnO thin films were fabricated on Si(100) substrates by pulsed laser deposition in temperature ranging from 300 ℃ to 700 ℃ at a oxygen ambient pressure of 16 Pa. The surface morphology, the structural characteristics and the optical property of ZnO thin films were characterized by atomic force microscopy(AFM), X-ray diffraction(XRD) and PL spectra. The two-dimensional images, three-dimensional images and profiles of the samples were analyzed by AFM. The results indicated that the surface roughness of the films increased at first and decreased later, the quality of crystallization is improved gradually and photoluminescence property is also enhanced. It was found that the film grown at 700 ℃ has a much smoother and denser morphology, ideal crystalline quality and better optical properties. Other ZnO thin films were fabricated at an oxygen ambient pressure of 5.7 Pa in the growth time ranging from 10 to 45 min. Using AFM, we understood that it is important to have crystalline grains grown adequately in a sufficient period of time.

Key words: ZnO thin film; PLD; AFM; XRD; photoluminescence

Received date: 2008-07-17