

文章编号: 1000-7032(2010)02-0239-04

氧气流量对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜的形貌及光学性质影响

曹培江, 林传强, 曾玉祥, 柳文军, 贾芳, 朱德亮, 马晓翠, 吕有明

(深圳大学材料学院 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要: 使用脉冲激光沉积(PLD)方法在石英(SiO_2)和单晶 Si(111)基底上制备了具有高 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜。测试结果显示: 在 30 ~ 70 sccm 氧气流量范围内, 氧气流量 50 sccm 时制备的 ZnO 薄膜具有较好的结晶质量、较高的光学透过率($\geq 80\%$)、较高的氧含量($\sim 40.71\%$)、较快的生长速率($\sim 252 \text{ nm/h}$)和较好的发光特性: 450 ~ 580 nm 附近发射峰最弱, 同时 $\sim 378 \text{ nm}$ 附近的紫外发光峰最强, 表明薄膜材料中含有较少的氧空位等缺陷。

关 键 词: 氧气流量; 脉冲激光沉积; ZnO 薄膜

中图分类号: O472.3; O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855E

文献标识码: A

1 引言

ZnO 薄膜材料具有优异的光电、压电、电光、声光等化学物理性能, 因而在紫外发射器件、紫外激光器件、压电器件、太阳能电池、透明导电膜等诸多方面具有广泛的应用前景^[1,2]。目前, 人们尝试采用多种方法制备 ZnO, 如化学气相沉积^[3,4]、磁控溅射^[5,6]、脉冲激光沉积^[7~9]等。其中, 脉冲激光沉积技术凭借其优异的性能受到人们广泛关注。

制备 ZnO 薄膜材料时, 氧气流量是一个非常重要的工艺参数。本文中使用的 PLD 系统配置了气体离化装置, 可以对导入真空室的气体进行离化, 因而氧气流量的不同会对合成 ZnO 薄膜的结晶质量、发光特性等产生重要影响。

2 实验

采用 Compexpro205 型 KrF 准分子激光器(德国 Lambda Physik 公司, 波长为 248 nm, 脉冲宽度为 20 ns, 脉冲重复频率为 5 Hz, 脉冲能量为 300 mJ)作为光源, 进行脉冲激光沉积。选用单晶硅和石英作为衬底, 每次生长薄膜时, 两种衬底材料同时放入, 以保证两种衬底表面薄膜材料的生长

条件完全一致。单晶硅片先用 1:5 HF 水溶液清洗以去除表面的氧化层, 去离子水冲洗干净; 然后两种衬底分别经丙酮、乙醇溶液超声处理 10 min, 去离子水冲洗干净, 高纯 N₂(99.999%)吹干。靶材采用 $\Phi 6 \text{ cm}$ 高纯 Zn(99.999%)靶, 衬底与靶面间距为 6 cm。真空系统抽至低于 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 衬底温度设定为 300 °C, 真空腔内氧气(纯度 99.999%)压力固定为 2 Pa, 沉积时间固定为 2 h, 氧气离化电流固定为 50 mA。通入真空腔内的氧气流量分别为 30, 50, 70 sccm。

采用 Bruker D8 Advance SS 18KW X 射线衍射仪(Cu 靶 K α 线, 波长为 0.154 178 nm, 步长为 0.02)分析薄膜的结晶特性; 采用 Surfcoorder ET 4000M 型表面轮廓仪(放大倍数为 100, 载荷为 100 μN , 扫描速度为 20 $\mu\text{m/s}$)测量薄膜厚度; 采用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌; 采用 He-Cd 激光器(波长 325 nm, 日本 KIMMON KOHACO 公司)作为样品室温光致发光测量的激发光源; 采用 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计测量薄膜的透射率。

3 结果与讨论

图 1 给出了不同氧气流量下硅基 ZnO 薄膜

收稿日期: 2009-11-25; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(60976036, 10604041); 广东省自然科学基金(8151806001000009); 深圳市产学研科技合作项目(Y2005002); 深圳市科技计划(200604, 200706, ZYC200903250140A); 深圳市南山区科技研发资金(南科院 2008012)资助项目

作者简介: 曹培江(1972-), 男, 江苏邳县人, 主要从事宽带半导体薄膜功能材料的研究。

E-mail: pjcao@szu.edu.cn, Tel: (0755)26557093

*: 通讯联系人; E-mail: ymlu@szu.edu.cn, Tel: (0755)26534562

的XRD图(石英基ZnO薄膜的XRD图与图1趋势相同,略)。从图中可以看出,只在34.4°和72.8°处出现两个峰,它们分别对应ZnO的(0002)和(0004)衍射峰。上述结果表明:在30~70 sccm氧气流量条件下,两种衬底上生长的ZnO薄膜均具有c轴高度择优取向。a、b、c三样品(0002)峰的半峰全宽和峰面积分别为(0.281, 214 807.3)、(0.175, 1 720 483.5)、(0.214, 539 893.7),氧气流量为50 sccm时,(0002)峰具有最小的半峰全宽数值和最大的峰面积。由谢乐公式^[10]可知,半峰全宽数值越小,薄膜的结晶质量越好,所以在本实验条件下,氧气流量为50 sccm时生长的ZnO薄膜具有较好的晶体质量。

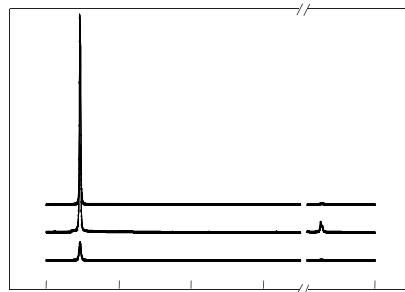


图1 Si衬底上不同氧气流量下制备的ZnO薄膜的XRD图

Fig. 1 XRD data of ZnO films prepared with different O₂ flow rate grown on silicon substrate

表面轮廓仪测量结果显示:气体流量30, 50, 70 sccm时,薄膜厚度为194, 504, 265 nm,此时对应的薄膜生长速率为97, 252, 133 nm/h。对于上述生长速率结果,我们作出如下解释:在氧气流量较低的范围内(30~50 sccm),此时ZnO薄膜的生长处于富Zn环境^[11],氧气流量的增加导致衬底表面氧吸附量的增加,从而最终导致ZnO薄膜生长速率的增加;对于生长速率的降低,我们作出如下猜测,随着氧气流量的继续增加(从50 sccm增加到70 sccm),分子泵的抽速也增大,此时氧气在衬底表面的吸附时间缩短,导致衬底表面氧吸附量的减少,使ZnO薄膜生长速率降低。

图2给出了不同氧气流量下硅基ZnO薄膜的SEM图和薄膜中氧含量EDS曲线(图d)。从图中(图a, b, c分别对应氧气流量30, 50, 70 sccm)可以看出,氧气流量为30, 70 sccm时,薄膜

(氧原子数分数分别为30.24%, 31.39%)由较大的颗粒构成,具有凸凹不平粗糙表面;氧气流量为50 sccm时,薄膜(氧原子数分数为40.71%)由均匀细小的颗粒组成,具有较平整和光滑的表面。因此我们得到如下结论:ZnO薄膜中氧含量的多少将直接影响薄膜的表面形貌,在本实验条件下氧含量高的薄膜具有更加光滑的表面。

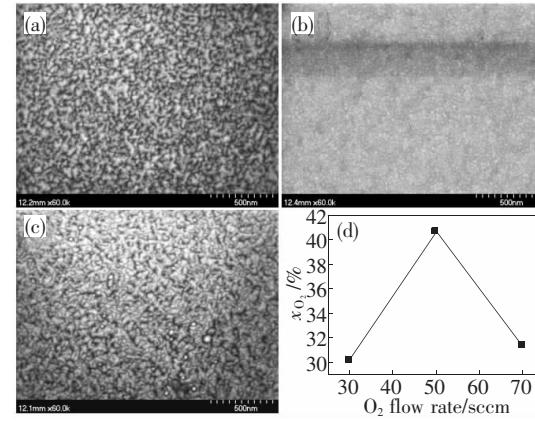


图2 不同氧气流量下制备的硅基ZnO薄膜的SEM图。
(a) 30 sccm; (b) 50 sccm; (c) 70 sccm。

Fig. 2 SEM images of ZnO thin films prepared with different oxygen flow rates grown on silicon substrates. (a) 30 sccm; (b) 50 sccm; (c) 70 sccm.

图3为石英衬底上不同氧气流量下沉积的ZnO薄膜透射谱。可以看出:(1)不同氧气流量下生长的ZnO薄膜在400~900 nm可见光波段范围平均透过率≥80%,显示出良好的光学透过率;(2)所有曲线均在378 nm处出现陡峭吸收边,图中没有观察到不同样品吸收边的明显移动。采用如下公式: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (式中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙,A是常数),结合透射谱可以得到合成薄膜材料的带隙 E_g ,

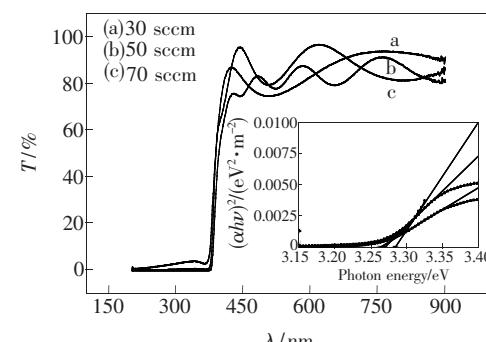


图3 石英衬底上不同氧气流量ZnO薄膜的透射图
Fig. 3 Transmission spectra of ZnO films prepared with different flow rate grown on quartz substrate

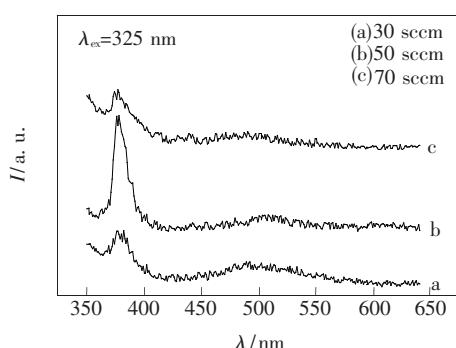


图 4 Si 衬底上不同氧气流量 ZnO 薄膜的 PL 图

Fig. 4 PL spectra of ZnO films prepared with different flow rate grown on silicon substrate

结果如图 3 中插图所示。插图中同样显示出如下结果: E_g 的变化量仅为 0.02 eV, 即: 氧气流量的变化对带隙 E_g 无显著影响。

图 4 给出了不同氧气流量下沉积的硅基 ZnO 薄膜的 PL 谱, 测量均在室温条件下进行。从图中可以看出: 样品的光致发光谱主要由紫外发光和宽带深能级发光两部分组成。378 nm 附近的紫外发光峰来自于近带边的自由激子复合发光^[12],

一般认为, 此紫外发光峰越强, 表明合成薄膜具有较好的晶体质量^[2]。ZnO 内部存在复杂的由氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙、氧错位和其它杂质离子等形成的缺陷能级, 这些缺陷能级都可能引起 ZnO 薄膜的深能级发射^[13], 其发射光谱范围为 450~580 nm。从图中可以看出, 氧气流量 50 sccm 时, 450~580 nm 附近峰包具有最小的面积, 同时 ~378 nm 附近具有最强的紫外发光峰, 上述 PL 谱结果表明: 氧气流量 50 sccm 时合成的 ZnO 薄膜材料中包含较少的氧空位等缺陷, 薄膜具有较好的结晶质量, 上述结果与前面 XRD、氧含量的 EDS 结果完全吻合。

4 结 论

利用高纯 Zn 靶和氧气作为源材料, 采用脉冲激光沉积技术在单晶硅和石英衬底上成功制备出 ZnO 薄膜。薄膜中氧含量多少将直接影响薄膜的表面形貌以及薄膜的 PL 谱特性。给出了本实验条件下最佳的氧气流量 (~50 sccm), 对 PLD 方法制备 ZnO 薄膜材料具有一定的指导意义。

参 考 文 献:

- [1] Shan F K, Liu G X, Lee W J, et al. Transparent conductive ZnO thin films on glass substrates deposited by pulsed laser deposition [J]. *J. Crys. Grow.*, 2005, **277**(1-4):284-292.
- [2] Wang Z Y, Hu L Z, Zhao J, 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**(1):53-57.
- [3] Du G T, Ma Y, Zhang Y T, et al. Preparation of intrinsic and n-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(21):213103-1-3.
- [4] Li Xiangping, Zhang Baolin, Dong Xin, et al. Study on the properties of ZnO films prepared by photo-assisted MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):2524-2526 (in Chinese).
- [5] Kim H K, Mathur M. Thermally stable ZnO films deposited on GaAs substrates with a SiO₂ thin buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(21):2524-2526.
- [6] Wen Jun, Chen Changle. Structural and photoluminescence properties of Nd-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):856-860 (in Chinese).
- [7] Shim E S, Kang H S, Kang J S, et al. Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **186**(1-4):474-476.
- [8] Jin B J, Bae S H, Lee S Y, et al. Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, **71**(1-3):301-305.
- [9] Ye Zhigao, Zhu Liping, Peng Yingzi, et al. Fabrication and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films by pulsed laser deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):486-490 (in Chinese).
- [10] Lim W T, Lee C H. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **353**(1-2):12-15.
- [11] Cao Peijiang, Zeng Yuxiang, Jia Fang, et al. Influence of oxygen pressure on the morphology and optical properties of ZnO thin films grown by PLD [J]. *Semiconductor Technology* (半导体技术), 2007, **33**:311-314 (in Chinese).

- [12] Chen Y F, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on *c*-plane sapphire: Growth and characterization [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(7):3912-3918.
- [13] Lin G, Yang S H, Yang C L, et al. Highly monodisperse polymer capped ZnO nanoparticles: preparation and optical properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(20):2901-2903.

Influence of Oxygen Flow Rate on the Morphology and the Optical Properties of Thin ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition

CAO Pei-jiang, LIN Chuan-qiang, ZENG Yu-xiang,

LIU Wen-jun, JIA Fang, ZHU De-liang, MA Xiao-cui, LU You-ming

(School of Material Science, Shenzhen University; Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

Abstract: ZnO is an interesting wide-band-gap semiconductor material with a direct band gap of 3.37 eV at room temperature and it makes more attention to the ultraviolet (UV) optoelectronic devices, such as UV laser, optical waveguide, and exciton-related devices. Usually, an insufficient supply of oxygen in ZnO during growth precludes various applications. In order to overcome these difficulties and obtain a strong ultraviolet near band edge emission and a much weaker emission band correlated with deep-level defects, it is necessary to prepare a high-quality thin ZnO film. In this paper, different oxygen flow rates (30, 50 and 70 sccm) are introduced into the vacuum chamber and the influence of oxygen flow rate to the thin film quality is studied. It can be seen that thin ZnO films with strong *c*-axis preferred orientation are grown on single crystal silicon (111) and quartz (SiO_2) substrates by pulsed laser deposition (PLD) method. In the range of 30 ~ 70 sccm for oxygen flow rate, thin ZnO film fabricated under the condition of O_2 flow rate of 50 sccm has higher optical transmittance above 80%, higher O_2 content ~ 40.71%, higher growth rate ~ 252 nm, stronger ultraviolet near band edge emission and a weaker emission band correlated with deep-level defects.

Key words: O_2 flow rate; pulsed laser deposition; ZnO thin films

CLC number: O472.3; O482.31

PACS: 78.55. Et

PACC: 7855E

Document code: A