

文章编号: 1000-324X(2006)04-1005-06

## 衬底温度对 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜结构和 发光特性的影响

孙 柏, 邹崇文, 刘忠良, 徐彭寿, 张国斌  
(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘 要:** 在不同的衬底温度下, 通过脉冲激光淀积的方法在 Si 衬底上生长出 *c* 轴高度取向的 ZnO 薄膜. ZnO 薄膜的结构和表面形貌通过 X 射线衍射和原子力显微镜表征. 同时以 He-Cd 激光和同步辐射作为激发源来测试样品的发光特性. 实验结果表明, 在衬底温度为 500°C 时生长的 ZnO 薄膜具有非常好的晶体质量, 并且表现出很强的紫外发射. 在用同步辐射为激发源的低温 (18K) 光致发光谱中, 还观察到了一个位于 430nm 处的紫光发射, 我们认为这个紫光发射与存在于晶粒间界的界面势阱所引起的缺陷态有关, 这个势阱可能起源于 Zn 填隙 (Zn<sub>i</sub>).

**关键词:** ZnO; 脉冲激光淀积; 光致发光; 同步辐射

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来人们对 ZnO 产生了浓厚的兴趣, 因为它具有广泛地应用, 例如: 变阻器、压电传感器、光学波导、表面超声波装置、气体传感器以及太阳能电池<sup>[1]</sup>. ZnO 具有 3.3eV 直接带隙和高达 60meV 的激子束缚能, 因此它被认为是一种非常有前途的短波光材料<sup>[2,3]</sup>. 众所周知, ZnO 的光学性质与生长技术和生长条件有着密切的关系<sup>[4~6]</sup>. 目前, 有多种生长 ZnO 薄膜的技术, 例如: 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、分子束外延 (MBE)、脉冲激光淀积 (PLD)、磁控溅射 (RFMS) 等. 在这些众多的生长技术中, PLD 技术在生长氧化物薄膜方面具有明显的优势, 具体表现在设备简易, 可以通过调节激光的功率和脉冲频率来实现原子的逐层生长, 可以在比较低的衬底温度下生长出高质量的薄膜. 基于以上的原因, PLD 在近几年被广泛的用来生长高质量的多组分的金属氧化物薄膜.

现在, 许多人用 PLD 生长 ZnO 薄膜, 但是绝大多数都是在氧气氛中生长的, 而在无氧气氛中用 PLD 生长 ZnO 薄膜的报道却很少. 在无氧气氛中生长 ZnO 薄膜, 可以使本底真空度提高, 减少了 ZnO 在沉积过程中与气体分子碰撞的几率, 进而可以提高 ZnO 薄膜的质量. 本文通过对在无氧气氛中生长 ZnO 薄膜的研究, 试图探索在无氧气氛中生长 ZnO 薄膜的工艺条件以及衬底温度对 ZnO 薄膜的质量及性质的影响. 在实验中, 我们以 Si(111) 为衬底, 在无氧气氛中在不同的衬底温度下生长 ZnO 薄膜. 利用 X 射线衍射以及原子力显微镜来研究样品的结构性质和表面形貌, 同时分别采用以 He-Cd 激光和同步辐射为激发源的光致发光来研究其发光特性.

**收稿日期:** 2005-08-01, **收到修改稿日期:** 2005-09-22

**基金项目:** 高等学校博士点专项科研基金 (20030358054); 国家自然科学基金 (50532070); 中科院知识创新工程资助项目

**作者简介:** 孙 柏 (1980-), 男, 博士研究生. **通讯联系人:** 徐彭寿. E-mail: psxu@ustc.edu.cn

## 2 实验

在 PLD 系统的生长室中, 有四个可以旋转的靶托和一个放置衬底的底座, 靶和衬底之间的距离约为 50mm. 生长室中的本底真空可达到  $8 \times 10^{-5}$  Pa. 生长时为了保持 ZnO 薄膜的均匀, 靶和衬底都以合适的速度旋转. 采用 Si(111) 作为衬底, 在把衬底放进生长室之前, 首先在丙酮中超声清洗, 然后放置在乙醇中超声清洗, 再用去离子水冲洗, 最后用高纯氮气吹干. 实验中所采用的 ZnO 的靶径为 25.4mm, 由纯度为 99.99% 的 ZnO 粉末压制烧结而成. 采用波长为 248nm 的 KrF 激光, 以  $45^\circ$  角入射到靶上. 具体的生长条件为: 激光的单脉冲能量为 750mJ/P, 脉冲频率 3Hz, 淀积时间 40min, 淀积时生长室真空为  $1 \times 10^{-4}$  Pa, 在无氧气氛中, 衬底温度分别为 300、400、500 和 600°C.

薄膜的晶体结构采用 X 射线衍射 (XRD) 来分析, Cu 靶  $K\alpha$  线 ( $\lambda=1.54056$ nm), 用原子力显微镜 (AFM) 来研究表面形貌. 室温下的光致发光 (PL) 谱用波长为 325nm 的 He-Cd 激光来激发, 低温下的光致发光谱在合肥国家同步辐射实验室的真空紫外光谱实验站进行测试. 真空紫外光谱实验站可以进行不同温度条件下 (18K 至室温) 的荧光光谱测试, 激发波长从 130~350nm, 发射波长从 300~750nm.

## 3 结果和讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 是在无氧环境下, 以 Si(111) 为衬底在不同的衬底温度下用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 所有的 ZnO 薄膜都有非常狭窄的 (002) 峰, 说明用 PLD 方法在无氧环

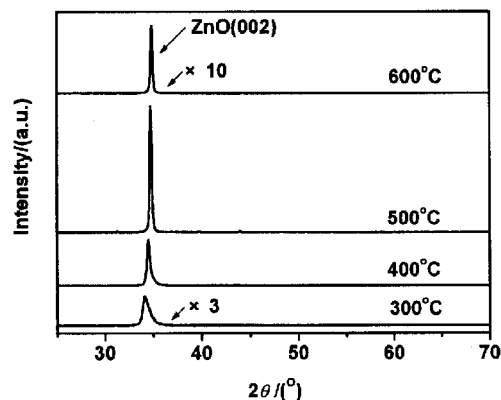


图 1 在无氧环境中, 不同的衬底温度下以 Si(111) 为衬底用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO films on Si(111) without ambient oxygen grown by PLD technique at various substrate temperatures

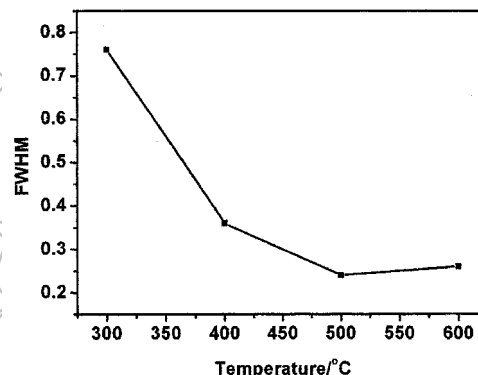


图 2 在无氧环境中, 不同的衬底温度下 Si(111) 为衬底用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的 XRD(002) 峰的半高宽 (FWHM) 与衬底温度的关系

Fig. 2 FWHM of XRD (002) peaks of ZnO thin films on Si(111) without ambient oxygen prepared by PLD technique as a function of substrate temperatures

境下也能生长出  $c$  轴高度取向的 ZnO 薄膜. 当衬底温度从 300°C 增加到 500°C 时, 峰的高度迅速增加, 然而当衬底温度升到 600°C 时, (002) 峰的高度又明显减弱了. 另外, 从图 1 中可以看出当温度从 300°C 变化到 600°C 时, ZnO(002) 峰的位置向高角度方向偏移. Zeng<sup>[10]</sup>

等也观察到了同样的偏移, 他们认为这个偏移可能与 ZnO 薄膜和衬底间不同的热膨胀系数所导致的残余应力有关. 图 2 反映的是在无氧环境中, 不同衬底温度下的 ZnO 薄膜的 XRD(002) 峰的半高宽与衬底温度的关系, 在该图中, 当温度从 300°C 上升到 500°C 时, 半高宽从 0.76 减小到 0.24, 然后当温度上升到 600°C 时, 半高宽又增大到 0.26. 由此表明 ZnO 薄膜的晶体质量随着衬底温度从 300°C 上升到 500°C 有了明显的提高, 并且在 500°C 时获得了最好质量的 ZnO 薄膜. 当温度高于 500°C 时, ZnO 薄膜的质量却降低了. 我们认为, 在温度低于 500°C 时, 较高的温度可以给表面颗粒的迁移提供较多的动能, 进而可以形成高质量的 ZnO 薄膜, 可以看出在我们的实验中 500°C 是一个最合适生长高质量的 ZnO 薄膜的温度, 当温度高于 500°C 时, 将会促进 ZnO 薄膜的分解, 引起 (002) 峰强度减弱以及半高宽增大. 我们的结论与其他一些研究结果<sup>[8,10~12]</sup>一致.

### 3.2 AFM 结果

图 3 是在无氧条件下生长的 ZnO 薄膜的 AFM 结果. 在 300°C 条件下生长的 ZnO 薄膜(图 3(C)) 显示了一个粗糙的表面以及在表面上分布着大小不均的颗粒, 颗粒尺寸在 30~200nm,

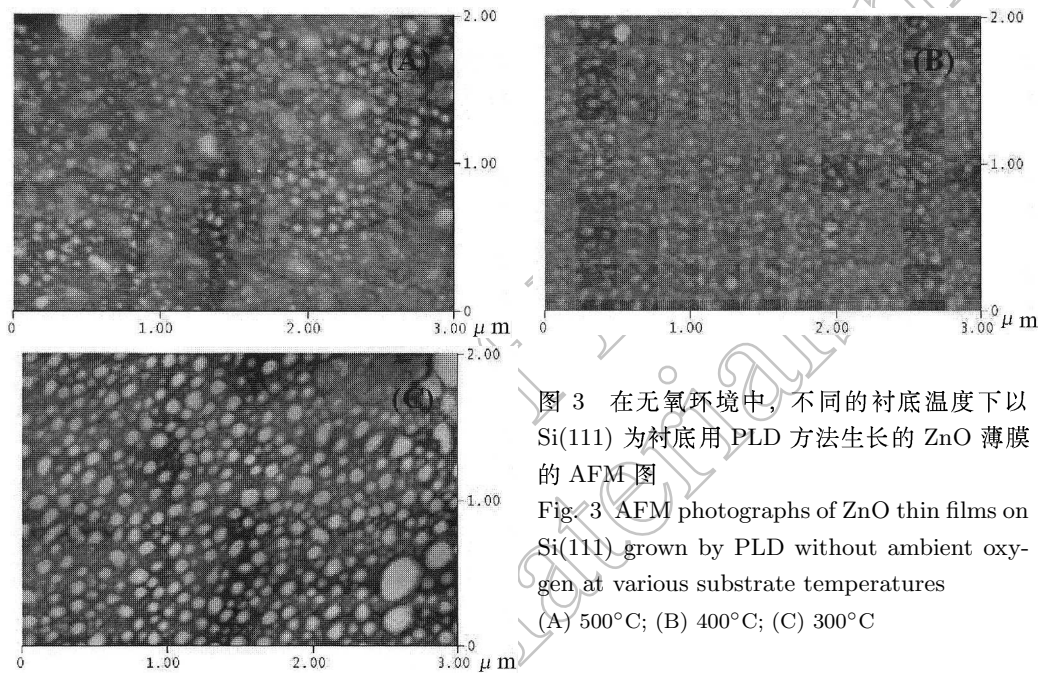


图 3 在无氧环境中, 不同的衬底温度下以 Si(111) 为衬底用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的 AFM 图

Fig. 3 AFM photographs of ZnO thin films on Si(111) grown by PLD without ambient oxygen at various substrate temperatures

(A) 500°C; (B) 400°C; (C) 300°C

并且有类似于岛状颗粒分布于表面, 当衬底温度为 400°C 时(图 3(B)), 颗粒的尺寸变小, 分布变得均匀, 表面变的更加平整, 当衬底温度增加到 500°C 时(图 3(A)), 薄膜的表面又变得不平整, 出现了一些模糊不清的区域. 我们认为这些区域可能是形成的微晶颗粒. Shan<sup>[13]</sup>等报道了用 PLD 方法生长 ZnO 薄膜在衬底温度为 400°C 时获得最小的颗粒尺寸, 这与我们实验结果一致. 从 AFM 结果可以得出这样的结论: 在 PLD 生长 ZnO 薄膜的实验中, 初始阶段主要为 ZnO 在 Si 衬底上的岛状生长模式, 在衬底温度为 300°C 时非常明显, 当衬底温度升高到 500°C 时, 表面的三维团簇更倾向于形成 ZnO 的微小晶粒, 即图 3(A) 中的模糊区域.

### 3.3 以激光为激发源的光致发光

图 4 是在无氧环境中, 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的常温下 PL 谱, 实验中采用

波长 325nm 的 He-Cd 激光作为激发源. 从图 4 中可以看出, 紫外发光峰 (380nm) 和绿光峰 (510nm) 受衬底温度的影响很大. 关于 ZnO 的紫外发光峰, 人们一般把它归结为带边发射, 随着衬底温度从 300°C 增加到 500°C, 它的强度增加, 当温度高于 500°C 时, 紫外发光峰的程度明显减弱, 在衬底温度为 500°C 下生长的薄膜具有最强的紫外发射. 而且, 在 500°C 下生长的 ZnO 薄膜的紫外发光峰的半高宽仅为 132meV, 比 Fan<sup>[8]</sup> 报道的在同样衬底温度和 11Pa 的氧压下生长的 ZnO 薄膜的光致发光结果要窄. 一般认为<sup>[3,7,14]</sup>, ZnO 的紫外发光峰与晶体质量有关, 我们的结果证明了这一点. 因为在衬底温度为 500°C 时的 XRD 图中的 (002) 峰的半高宽最窄, 说明了这个温度下的薄膜具有最好的晶体质量.

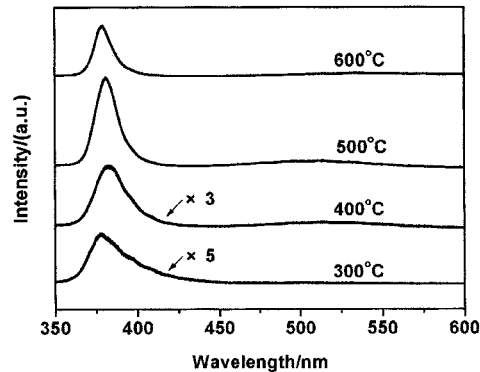


图 4 在无氧环境中, 不同的衬底温度下以 Si(111) 为衬底用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的室温下光致发光谱, 以 He-Cd 激光为激发源

Fig. 4 Room temperature PL spectra of ZnO thin films on Si(111) without ambient oxygen prepared by PLD technique at various substrate temperatures using He-Cd laser as light source

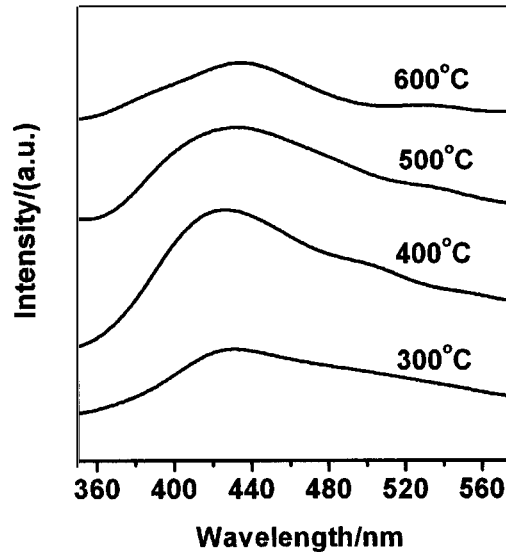


图 5 在无氧环境中, 不同的衬底温度下以 Si(111) 为衬底用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的低温下 (18K) 的光致发光谱, 以同步辐射为激发源

Fig. 5 Low temperature (18K) photoluminescence (PL) spectra of ZnO film on Si(111) without ambient oxygen prepared by PLD technique at various temperatures using synchrotron radiation as light source

从图 4 中可以看出, 在衬底温度为 300°C 时, 没有出现绿光发射, 而当衬底温度升高到 400°C 时, 则出现了比较弱的绿光发射, 在衬底温度为 500°C 时, 随着紫外光的增强, 绿光发射的强度也相应地增大, 而在 600°C 时, 它的强度又有所减弱. 关于绿光的起源, 大多数人<sup>[8,15~19]</sup> 把它归结于缺陷, 但是它的真实起源仍然是一个争论的话题. 众所周知, ZnO 薄膜有一些本征的缺陷, 如: 氧填隙 ( $O_i$ ), 锌填隙 ( $Zn_i$ ), 氧空位 ( $V_O$ ), 锌空位 ( $V_{Zn}$ ) 和氧锌反位 ( $O_{Zn}$ ). 孙<sup>[20]</sup> 等人计算了 ZnO 的本征缺陷的能带结构, 计算结果如图 6 所示. 从该图中可以看出, 从导带底到  $O_{Zn}$  的能量间隔是 2.38eV, 这与我们的 PL 谱中的绿光的能量位置是一致的, 因此我们认为绿光可能起源于  $O_{Zn}$ , 这与 Fan<sup>[8]</sup> 和 Lin<sup>[19]</sup> 等人的结果一致.

### 3.4 同步辐射研究

以同步辐射为激发源的光致发光谱的测量在 18K 的低温下进行, 实验中所用的激发波长为 199nm, 实验结果如图 5 所示. 在图 5 中, 可以观察到发光中心位于 430nm(2.88eV) 的紫光发射以及很弱的绿光发射, 在衬底温度为 400°C 时, 紫光发射最强. Jin<sup>[9]</sup> 等人也曾观察到这样的紫光发射. Cordaro<sup>[21]</sup> 等报道过, 在 ZnO 中位于导带底下 0.33eV 的能级位置存在

一个界面势阱 (interface trap), 这个势阱可能与 ZnO 的晶粒间界 (grain boundary) 有关. 因此我们认为紫光发射与存在于 ZnO-ZnO 晶粒间界的界面势阱所引起的界面缺陷能级到价带的跃迁有关. 这个结论在我们的 AFM 结果中也有所反映, 在 AFM 图中, 衬底温度为  $400^{\circ}\text{C}$  时生长的 ZnO 薄膜颗粒最小而且这些颗粒的分布非常均匀紧凑, 因此这个温度下的 ZnO 薄膜具有最大的晶粒间界, 而在图 5 中, 这个衬底温度下生长的 ZnO 薄膜具有最强的紫光发射. 关于这个界面势阱的起源, Cordaro<sup>[21]</sup> 等假设这个可能与离子化的氧空位有关. 从孙的计算结果<sup>[20]</sup>(图 6) 可以看出, 这个缺陷能级的位置与氧空位的位置不符, 而从锌填隙到价带顶的能量间隔是  $2.9\text{eV}$ , 这与我们实验结果中的紫光的位置 ( $2.88\text{eV}$ ) 非常相近, 由于我们的样品都是在无氧环境中生长的, 形成氧空位和锌填隙的可能性都较大, 因此我们认为界面势阱可能起源于锌填隙, 紫光可能是由界面势阱产生的缺陷能级到价带的跃迁所引起的.

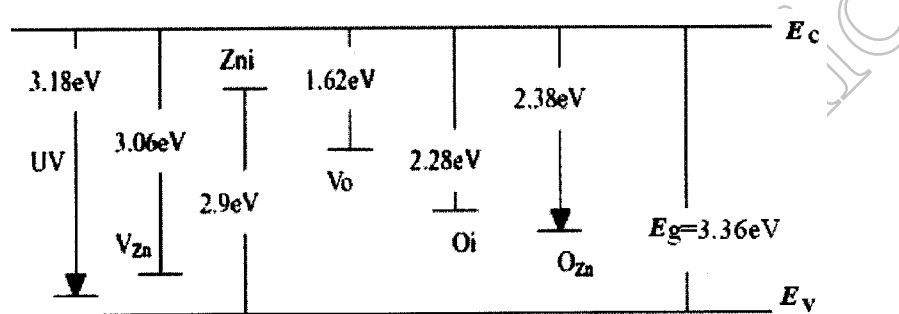


图 6 计算所得的 ZnO 缺陷能级图<sup>[20]</sup>

Fig. 6 Pattern of calculated defects' energy levels in ZnO film<sup>[20]</sup>

在图 5 中未能出现位于  $380\text{nm}$  的紫外发光. 一般来说, 在 ZnO 薄膜中存在不同的发光中心, 如: 紫外发光中心 ( $380\text{nm}$ ), 紫光中心 ( $430\text{nm}$ ), 绿光中心 ( $510\sim 550\text{nm}$ ). 它们的光致发光强度可能与激发的波长和激发密度有关. 郭<sup>[22]</sup> 等人的实验结果显示, 紫外发射强度随着激发密度的增加而超线性的增强, 由于我们同步辐射的激发密度比 He-Cd 激光要低, 因此用波长为  $199\text{nm}$  的光激发后主要表现为  $430\text{nm}$  的紫光发射. 随着激发密度的增加, 紫外发射的强度超线性增强, 因此用 He-Cd 激光激发后, 由于激发密度较高, 则主要表现出  $380\text{nm}$  的紫外发射. 实际上, 只要同步辐射的激发密度足够高, 同样可以激发出  $380\text{nm}$  的紫外发射, 如: 张<sup>[23]</sup> 等人在用同步辐射作为激发源观察到了很强的紫外发射.

#### 4 结论

在无氧气氛中, 通过改变工艺条件, 在 Si 衬底上同样可以生长出 c 轴高度取向的 ZnO 薄膜. 同时, 还观察到了 ZnO 薄膜的典型的光致发光谱. 从实验结果中可以发现, 衬底温度在决定 ZnO 薄膜的晶体质量方面起着重要的作用, 并且 ZnO 薄膜的紫外发射与它的晶体质量有着密切的关系. AFM 结果表明, 在我们的实验中 ZnO 薄膜的生长最初主要表现为岛状的生长模式. 在用同步辐射作激发源的低温下的光致发光谱中, 发现了发光中心位于  $430\text{nm}$  的紫光发射, 我们认为该发射与存在于 ZnO-ZnO 晶粒间界的界面势阱所引起的界面缺陷能级到价带的跃迁有关, 这个界面势阱可能起源于  $\text{Zn}_i$ .

## 参考文献

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al.* *Prog. Mater. Sci.*, 2005, **50**: 293–340.
- [2] Bagall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 2230–2232.
- [3] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3270–3272.
- [4] Kim K K, Song J H, Jung H J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**: 3573–3575.
- [5] Xue Z Y, Zhang D H, Wang Q P, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **195**: 126–129.
- [6] Li B S, Liu Y C, Zhi Z Z, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **414**: 170–174.
- [7] Kim S S, Lee B T. *Thin Solid Films*, 2004, **446**: 307–312.
- [8] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **239**: 176–181.
- [9] Jin B J, Im S, Lee S Y. *Thin Solid Films*, 2000, **366**: 107–110.
- [10] Zeng J N, Low J K, Ren Z M, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **197–198**: 362–367.
- [11] Fujimura N, Nishihara T, Goto S, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 1993, **130**: 269–279.
- [12] Ye J D, Gu S L, Zhu S M, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, **21**: 979–982.
- [13] Shan F K, Shin B C, Jang S W, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**: 1015–1018.
- [14] Wang Z Y, Hu L Z, Zhao J, *et al.* *Vacuum*, 2005, **78**: 53–57.
- [15] Egelhaaf H J, Oelkrug D. *J. Cryst. Growth*, 1996, **161**: 190–194.
- [16] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 403–405.
- [17] Zhang D H, Xue Z Y, Wang Q P, *et al.* *Proc. SPIE*, 2002, **4918**: 425–428.
- [18] Liu M, Kitai A H, Mascher P. *J. Lumin.*, 1992, **54**: 35–42.
- [19] Lin B, Fu Z, Jia Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 943–945.
- [20] 孙玉明. 博士学位论文, 中国科学技术大学, 2000. 96–106.
- [21] Cordaro J F, Shim Y, May J E. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**: 4186–4190.
- [22] 郭常新, 傅竹西, 施朝淑. 发光学报, 1998, **19(3)**: 239–241.
- [23] Zhang G B, Shi C S, Han Z F, *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **18(3)**: 441–442.

## Influence of Substrate Temperature on the Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition

SUN Bai, ZOU Chong-Wen, LIU Zhong-Liang, XU Peng-Shou, ZHANG Guo-Bin

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

**Abstract:** Highly *c*-axis oriented ZnO thin films were fabricated on Si(111) substrates at different substrate temperatures by pulsed laser deposition. X-ray diffraction and atom force microscope were employed to characterize the structure and surface morphology of the deposited ZnO films. The optical properties of the ZnO thin films were investigated by photoluminescence with He-Cd laser and synchrotron radiation as light source. The ZnO thin films grown at 500°C show good crystallinity and intense UV emission. We also observed the violet emission centering about 430nm of ZnO films excited by synchrotron radiation at 18K. The violet luminescence is ascribed to the defects related to the interface traps existing at the grain boundaries, which probably originate from interstitial zinc( $Zn_i$ ).

**Key words** zinc oxide; pulsed laser deposition; photoluminescence; synchrotron radiation