

低温生长的 ZnO 单晶薄膜的结构和性能*

邱东江 吴惠桢 杨爱龄 徐晓玲

(浙江大学)

摘 要 采用电子束反应蒸镀方法在玻璃衬底上在低温下外延生长了沿 c -轴高度取向的单晶 ZnO 薄膜. 研究了衬底温度及反应气氛中的 O_2 对薄膜结构的影响, 结合荧光光谱 (PL) 和荧光激发光谱 (PLE) 研究了玻璃上 ZnO 薄膜的光学跃迁特性. 在 325 °C 下获得的单晶薄膜 (002) 晶面的 X 射线衍射峰强度最大且线宽最窄 (0.28°). 反应气氛中的 O_2 对 ZnO 薄膜结构的影响不明显, 但对薄膜的 PL 及 PLE 特性的影响显著.

关键词 电子束反应蒸镀 单晶 ZnO 薄膜 玻璃衬底 结构及光学特性

分类号 O481

文章编号 1005-3093(2000)05-0485-04

STRUCTURAL AND OPTICAL STUDIES OF ZnO FILMS GROWN AT LOW TEMPERATURE

QIU Dongjiang WU Huizhen** YANG Ailing XU Xiaoling

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

ABSTRACT Epitaxial growth of monocrystalline ZnO thin films was achieved by reactive e-beam evaporation on glass substrates at low temperature. The influences of growth temperature and O_2 pressure in the reaction chamber on the microstructural evolution of achieved ZnO films were studied. The results showed that the microstructure of ZnO films was affected significantly by growth temperature, and the optimal growth temperature is between 300 °C and 350 °C. Highly c -axis oriented ZnO films with small line width (only 0.28°) of (002) X-ray diffraction peak were obtained at growth temperature of 325 °C. Measurements of photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) were also carried out to demonstrate the optical transitions in the ZnO films. Although XRD analysis showed the crystalline structures of ZnO films grown under different O_2 pressure did not change, the PLE spectra revealed that the absorption characteristic near the band edge was remarkably improved with the increase of oxygen content in the ZnO films.

KEY WORDS reactive e-beam evaporation, monocrystalline ZnO thin films, glass substrate, structural and optical properties

* 国家自然科学基金资助项目 69606006 和浙江省自然科学基金资助项目 696027.

2000 年 1 月 21 日收到初稿; 2000 年 4 月 9 日收到修改稿.

本文联系人: 吴惠桢, 杭州市 310028, 浙江大学西溪校区物理系

** To whom correspondence should be addressed

外延生长的 ZnO 薄膜具有宽带隙 (3.37eV)、低介电常数、高化学稳定性及优异的光电、压电特性, 在非线性光学器件^[1]、发光器件^[2,3]、表面声波器件^[4]及太阳能电池^[5]等领域有重要应用. ZnO 晶体薄膜的生长技术主要有金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[4]、分子束外延 (MBE)^[6]、射频和直流磁控溅射^[7~11]. 我国主要用磁控溅射方法制成多晶或单晶薄膜, 但膜层的 X 光衍射 (XRD) 峰线宽较大^[10]. 本文采用电子束反应蒸镀方法首次在低温下在玻璃衬底上外延生长了单晶 ZnO 薄膜.

1 实验方法

实验在电子束反应蒸镀系统中进行, 用纯度为 99.9% 的多晶 ZnO 陶瓷片作膜料. 反应室本底气压低于 6×10^{-4} Pa, 反应蒸发时充入 O_2 , 气压为 4×10^{-3} Pa. 衬底温度为 $105 \sim 400$ °C, 生长时间为 20min. ZnO 薄膜厚度为 $0.12 \mu\text{m}$ (用 TENCOR α -step 200 台阶仪测量), 故生长速率大约 0.1nm/s. 用 Rigaku Dmax-III B 多晶 X 射线衍射仪测定膜层的晶体结构, RF-540 荧光分光光度计测量 ZnO 晶体薄膜的荧光发射光谱 (PL) 和显示晶体光学吸收特性的荧光激发光谱 (PLE) 特性.

2 结果与讨论

2.1 衬底温度的影响

图 1a 表明, 位于 $2\theta=34.4^\circ$ 处的主峰对应于 ZnO(002) 晶面的衍射, 可见即便在如此低的衬底温度下, 电子束反应蒸镀制备的 ZnO 薄膜仍具有沿 c -轴高度取向特征, 位于 $2\theta=31.40^\circ$ 、 36.12° 、 47.36° 、 62.78° 处分别对应于 ZnO(100)、(101)、(102)、(103) 晶面的弱衍射峰, 说明薄膜呈多晶态. 在衬底温度高于 200 °C 时, 这些非 (002) 晶面的生长受到抑制, (002) 晶面则择优生长, 得到沿 c -轴高度取向的单晶 ZnO 薄膜. 随着衬底温度的升高 (002) 晶面衍射峰强度经历由弱到强再到弱的变化. 在 325 °C 温度下生长的 ZnO(002) 峰衍射强度最强 (图 1b). XRD 图谱还表明, (002) 晶面衍射峰对称性好, 说明在玻璃上生长的 ZnO 薄

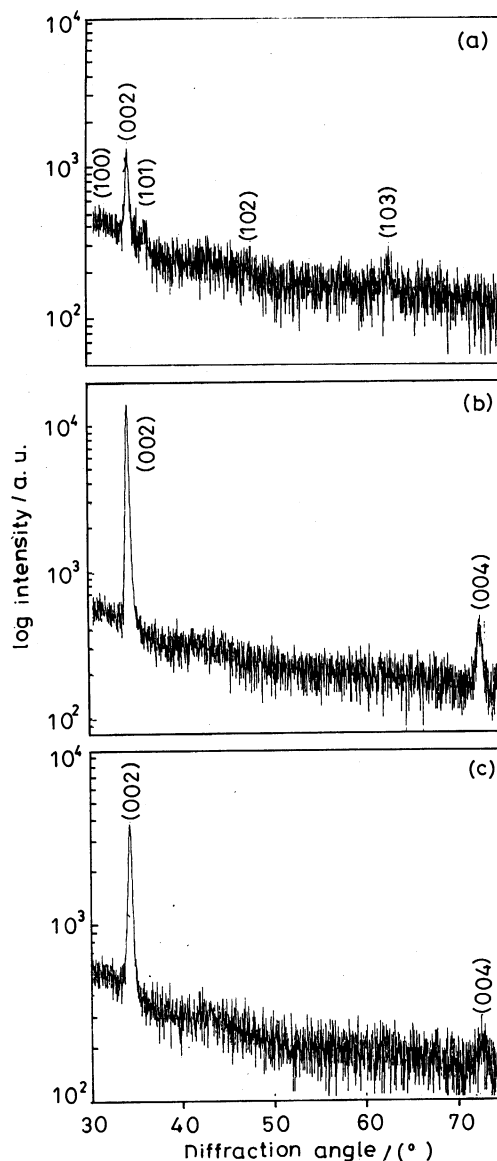


图 1 几种典型衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的 XRD 摇摆曲线

Fig.1 Typical XRD rocking curves of ZnO thin films grown at 105 °C (a), 325 °C (b) and 400 °C (c)

膜几乎不存在张或压应变, 是弛豫的, 如果在 ZnO 外延层中存在应变, 则 (002) 峰会由于应力的存在而展宽, 并且这种非均匀的展宽很可能是非对称的^[7]. 由图 2 可见, 随着衬底温度的升高, (002) 晶面衍射峰的线宽经历由宽到窄再到宽的变化, 在 325 °C 温度下线宽最窄, 仅为 0.28°, 可见衬底温度过低或过高都不利于获得高质量单晶 ZnO 薄膜.

衬底温度显著影响 ZnO 薄膜结构特性的原因是, 衬底温度制约着 ZnO 成核粒子在衬底表面的扩散行为. 根据成核理论, 对于一个完善的异质外延成核, 必须满足表面扩散条件^[12], 因此衬底温度有一个下限, 当低于此下限时, 外来分子或原子即使具有较高能量 (被电子束溅射产生的 ZnO 粒子确实具有较高能量) 也容易

被衬底迅速“冷却”, 使其表面扩散长度大为减少而不能迁移到成核位置, 这样获得的薄膜表面粗糙, 结构呈多晶或非晶. 但温度太高又使 ZnO 分子的吸附寿命缩短, 即使在 O₂ 分压较大情况下, 也使 ZnO 分子分解速率大于 Zn 和 O 原子结合为 ZnO 分子的速率, 导致样品表面局域富 Zn 而引入大量点缺陷 (包括 O 空位和 Zn 取代 O 的位置), 表现为膜层致密性差, 甚至形成非晶. 合适的衬底温度在 300~350 °C 之间.

用反应磁控溅射方法生长 ZnO 膜, 通常以高纯金属 Zn 板为靶材, 而金属 Zn 与 O 的反应往往不充分, 从而造成密度较高的 O 空位和 Zn 取代 O, 使薄膜常为多晶 ZnO, 且 ZnO 晶粒尺寸大小及其取向都受衬底温度及 Ar、O₂ 气体分压的显著影响^[9], 这说明在沉积过程中引入了较多缺陷和较大的残余应力. 反应磁控溅射法在 Si 单晶片上生长的 ZnO 薄膜 (002) 晶面 X 光衍射峰的半高宽为 0.7°^[10], 本文在玻璃上生长的单晶 ZnO 薄膜 (002) 晶面衍射峰的半高宽仅为 0.28°.

2.2 在反应蒸镀中充 O₂ 对 ZnO 薄膜光学特性的影响

由图 3a 可见, PL 谱上出现对应于波长 416nm 和 468nm 的 2 个杂质能级荧光发射峰, 是大部分导带电子弛豫到杂质能级并与价带空穴进行复合的结果, 这 2 个分别位于导带下方 390meV 和 720meV 处的杂质能级与晶体中的杂质以及氧空位和 Zn 取代 O 的晶格位置等点缺陷有关. 在用 MOCVD^[4] 和 MBE^[6] 方法制备的 ZnO 薄膜中通常也观察到类似深能级杂质的荧光发射峰, 但杂质能级更靠近禁带中心, 强度比用此法制备的样品的杂质荧光峰弱. 本文的反应室真空度和蒸发源纯度不够高, 使样品的杂质浓度相对较高, 表现为杂质荧光峰较强. 在充 O₂ (图 3b) 与不充 O₂ 情况下生长的 ZnO 的 PL 谱 (图 3a) 基本一致, 但充 O₂ 时在 416nm 处的荧光峰的强度减弱了, 这可能是充 O₂ 使 ZnO 晶体中的 O 空位密度减少, 从而使 ZnO 薄膜的光学质量提高. 位于图 3a 下方的曲线是 PLE 谱线, 其探测位置位于 490nm, 激发波长从 300nm 扫描到 410nm. 可见, 在不充 O₂ 样品的 PLE 谱上几乎见不到吸收边, 这是因为不充 O₂ 时 ZnO 薄膜可能高度富 Zn, 并有大量 O 空位产生, 导致缺陷能级态密度高, 破坏了晶体的周期性势场所致. 充 O₂ 后, 明显可见位于 385nm 处较陡的吸收边, 说明充 O₂ 使缺陷能级态密度低于导带底的

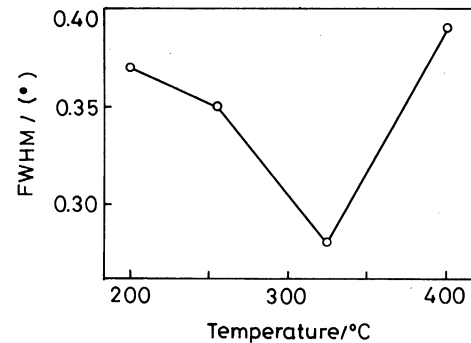


图 2 ZnO 薄膜 (002) 晶面 X 射线衍射峰线宽与衬底温度之间的关系

Fig.2 Line width of ZnO (002) X-ray diffraction peak vs growth temperature

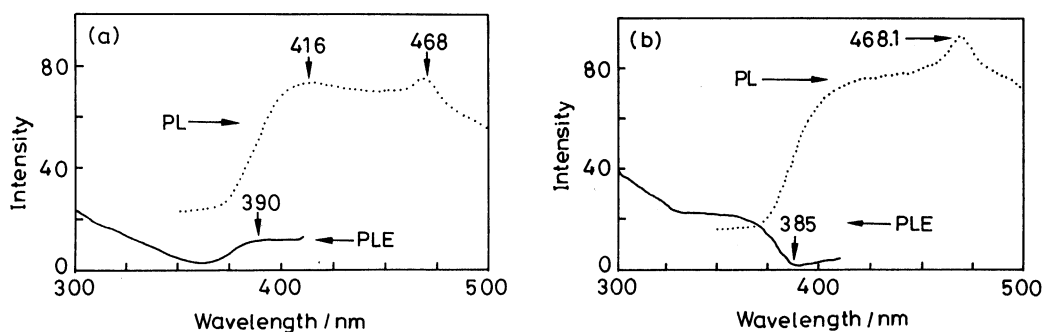


图 3 在不充 O₂(a) 和充 O₂(b) 情况下 ZnO 薄膜的 PL 与 PLE 谱
 Fig.3 PL and PLE spectra of ZnO thin films grown under different O₂ pressure
 (a)0 Pa; (b)4×10⁻³Pa

态密度. 另外, 该吸收边对应的光子能量为 3.22eV, 低于 ZnO 导带底的能量(室温下 3.37eV), 这种吸收边的红移主要是杂质引起的带尾效应造成的.

3 结 论

1. 用电子束反应蒸镀法在较低温下在玻璃衬底上外延生长的单晶 ZnO 薄膜, 最佳衬底温度在 300~350 °C 之间. ZnO 薄膜呈沿 *c*-轴高度定向, ZnO(002) 晶面衍射线宽仅为 0.28°.
2. 在反应气氛中充 O₂(约 4×10⁻³Pa) 可减少 ZnO 中 O 空位等点缺陷密度, 使 PLE 谱吸收边显著变陡.

参 考 文 献

- 1 M.H.Koch, P.Y.Timbrell, R.N.Lamb, *Second.Sci.& Technol.*, **10**, 1523(1995)
- 2 K.Vanheusden, C.H.Seager, W.L.Wareen, D.R.Tallant, J.Caruso, M.J.Hampden-Smith, T.T.Kodas, *J.Lumin.*, **75**, 11(1997)
- 3 Z.K.Yang, P.Yu, G.L.Wong, M.Kawasaki, A.Ohtomo, H.Koinuma, Y.Segawa, *Solid State Commun.*, **103**, 459(1997)
- 4 R.Scheer, T.Walter, H.W.Schock, M.L.Fearheiley, H.J.Lewerenz, *Appl.Phys.Lett.*, **63**, 3294(1993)
- 5 D.M.Bagnall, Y.E.Chen, Z.Zhu, T.Yao, *Appl.Phys.Lett.*, **70**, 2230(1997)
- 6 C.R.Gorla, N.W.Emanetoglu, S.Liang, W.E.Mayo, Y.Lu, *J.Appl.Phys.*, **85**, 2595(1999)
- 7 O.Takai, M.Futsuhara, G.Shimizu, C.P.Lungu, J.Nozone, *Thin Solid Films*, **318**, 117(1998)
- 8 Yong Eui Lee, Young Jin Kim, Hyeong Joon Kim, *J.Mater.Res.*, **13**, 1260(1998)
- 9 张德恒, *物理学报*, **44**, 1321(1995)
- 10 李剑光, 叶志真, 赵柄辉, 袁 骏, *半导体学报*, **17**, 876(1996)
- 11 E.M.Bachari, G.Baud, S.Ben Amor, M.Jacquet, *Thin Solid Films*, **348**, 165(1999)
- 12 薛增泉, 吴全德, 李 浩, *薄膜物理* (北京, 电子工业出版社, 1991) p.116