

文章编号: 1672-8785(2012)06-0012-05

用脉冲激光沉积方法制备的 ZnO 薄膜的结构及光致发光特性

李少兰^{1,3} 张立春² 张忠俊³ 黄瑞志³

(1. 鲁东大学学报编辑部, 山东 烟台 264025;

2. 曲阜师范大学物理工程学院, 山东 曲阜 273165;

3. 鲁东大学物理与光电工程学院, 山东 烟台 264025)

摘 要: 在从室温到 800 ℃ 的温度范围内, 用脉冲激光沉积方法在 Al₂O₃(0001) 衬底上制备了 ZnO 薄膜。采用 X 射线衍射仪、原子力显微镜以及荧光光谱仪分别研究了衬底温度对 ZnO 薄膜表面形貌、结晶质量和光致发光特性的影响。X 射线衍射仪和原子力显微镜的结果表明, 当衬底温度从室温升高到 400 ℃ 时, ZnO 薄膜的结构及结晶质量逐渐提高, 而当衬底温度超过 400 ℃ 时, 其结构和结晶质量变差; 在 400 ℃ 下生长的 ZnO 薄膜具有最佳的表面形貌和结晶质量。室温光致发光的测量结果表明, 400 ℃ 下生长的 ZnO 薄膜的紫外发光强度最强, 且发光波长最短 (386 nm)。

关键词: ZnO 薄膜; 激光脉冲沉积; 衬底温度; 光致发光

中图分类号: O439 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.06.003

Structural and Photoluminescence Properties of ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition Technique

LI Shao-lan^{1,3}, Zhang Li-chun², Zhang Zhong-jun³, Huang Rui-zhi³

(1. Editorial Department, Ludong University, Yantai 264025, China;

2. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

3. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: ZnO films are deposited on Al₂O₃ (0001) substrates in the temperature range from room temperature to 800 ℃ by using a pulsed laser deposition (PLD) technique. The influence of substrate temperature on the surface morphology, crystallinity and photoluminescence properties of ZnO films is analyzed by using X-ray diffraction, atomic force microscopy and photoluminescence spectroscopy respectively. The result given by the atomic force microscopy shows that the structure and crystallinity of the ZnO films are improved gradually when the substrate temperature is increased from room temperature to 400 ℃ and are reduced when the substrate temperature is increased up to 400 ℃. The ZnO films grown at the temperature of 400 ℃ have the best surface morphology and crystalline quality. The measurement result obtained by photoluminescence spectroscopy at room temperature shows that the ZnO films grown at the temperature of 400 ℃ have the highest ultraviolet emission intensity at its shortest emission wavelength of 386 nm.

收稿日期: 2012-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11144010)

作者简介: 李少兰 (1956-), 女, 山东烟台人, 副教授, 主要从事宽禁带半导体光电性能方面的研究。

E-mail: ldulsl@163.com

Key words: ZnO thin film; PLD; substrate temperature; photoluminescence

0 引言

自汤子康等人首次发现 ZnO 薄膜室温紫外受激发射以来, ZnO 薄膜的制备和应用得到了人们的广泛关注并取得了令人瞩目的进展^[1]。ZnO 是一种直接带隙宽禁带(室温下为 3.37 eV)半导体材料,其室温激子束缚能高达 60 MeV,远大于室温热离化能(26 MeV)。因此, ZnO 有望在室温或更高的温度下实现激子发射,从而在蓝光和紫外发光器件方面获得应用^[2-3]。

常见的 ZnO 薄膜制备方法包括磁控溅射法^[4]、化学汽相沉积法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]、脉冲激光沉积法^[7]、分子束外延法^[8]和原子层外延生长法^[9]等。其中,脉冲激光沉积方法具有生长条件易于控制、易获得期望化学计量比以及成膜质量高等优点,成为获得高质量 ZnO 薄膜的一种常用方法^[11-14]。目前,用于制备 ZnO 薄膜的衬底一般选用 Si、玻璃、石英或蓝宝石(Al_2O_3)等材料。由于 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 具有六角对称结构(与 ZnO 有着相同的对称结构), ZnO 薄膜在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上生长时的择优取向为 c 轴,这样比较容易获得高质量的 ZnO 外延薄膜。

本文采用 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 作为衬底材料,在不同衬底温度(室温~800 °C)下利用脉冲激光沉积方法制备 ZnO 薄膜。分别使用原子力显微镜、X 射线衍射仪以及荧光光谱仪研究衬底温度对 ZnO 薄膜表面形貌、结晶质量和光致发光特性的影响。

1 实验

实验采用脉冲激光沉积系统来制备 ZnO 薄膜材料,使用的靶材为 ZnO 陶瓷靶(纯度优于 99.999%)。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 作为衬底,其厚度为 450 μm ,尺寸为 10 mm×10 mm。实验前,对 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底进行相应的预处理:(1)用去离子水漂洗;(2)用丙酮和乙醇超声波先后清洗 10 min;(3)用去离子水反复淋洗,然后用高纯氮气将处理完的 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底吹干,并将其放入真空室备用。实验中,真空度均优于 3×10^{-7} Pa。脉冲激光沉积系统采用 Coherent 公司生产

的 Thin Film Star-20 型 KrF 准分子激光器(激光波长为 248 nm,脉宽为 20 ns,工作频率为 5 Hz,单脉冲能量为 350 mJ),溅射脉冲个数均设定为 10000 个(沉积速率约为 80 脉冲/nm)。为保持薄膜的均匀性,在样品制备过程中样品台与靶台以相反的方向持续匀速自转。实验中,衬底温度在从室温到 800 °C 的范围内变化,其间隔为 100 °C(样品分别被记为 K0、K1、K2、..., K8)。

利用原子力显微镜(Veeco DISPM,接触模式)及 X 射线衍射仪(D/MAX2500V)表征样品的表面形貌及结晶质量,并利用荧光光谱仪(岛津 RF-5301)测量 ZnO 薄膜的光致发光特性。激发光源使用氙灯,激发波长为 325 nm。

2 结果与讨论

2.1 样品的表面形貌

图 1 为衬底温度在从室温到 800 °C 的范围内变化时, ZnO 薄膜表面的三维原子力显微镜图像。通过比较发现,当衬底温度在从室温到 200 °C 的范围内变化时,样品表面较为粗糙,表面颗粒聚集成团簇状。当衬底温度升至 300 °C 以后, ZnO 薄膜表面会变得平整、致密。当衬底温度为 400 °C 时,样品表面最为致密、均匀。当衬底温度升高至 600 °C 以上时, ZnO 薄膜表面颗粒明显增大,并出现了颗粒团聚现象。其原因可能是,当衬底温度较低(室温~200 °C)时,由激光熔融的 ZnO 原子在运动到衬底时其动能降低,而且由于衬底温度较低,吸附在衬底上的原子也没有足够的能量来自由扩散,这样便减少了原子间的结合以及临界核的形成,所以表面较为疏松、粗糙。随着衬底温度的逐渐升高(300 °C~500 °C),原子在衬底表面获得一定的能量,使原子有足够的能量运动到合适的晶格位置,从而形成较均匀致密且结晶质量较高的表面。随着温度的进一步升高,原子得到较大的迁移能量,原子运动更加活跃,这使得原子的迁移和重排变得更加剧烈,原子又偏离了正常的晶格位置,因此薄膜表面便又出现颗粒团聚现象。

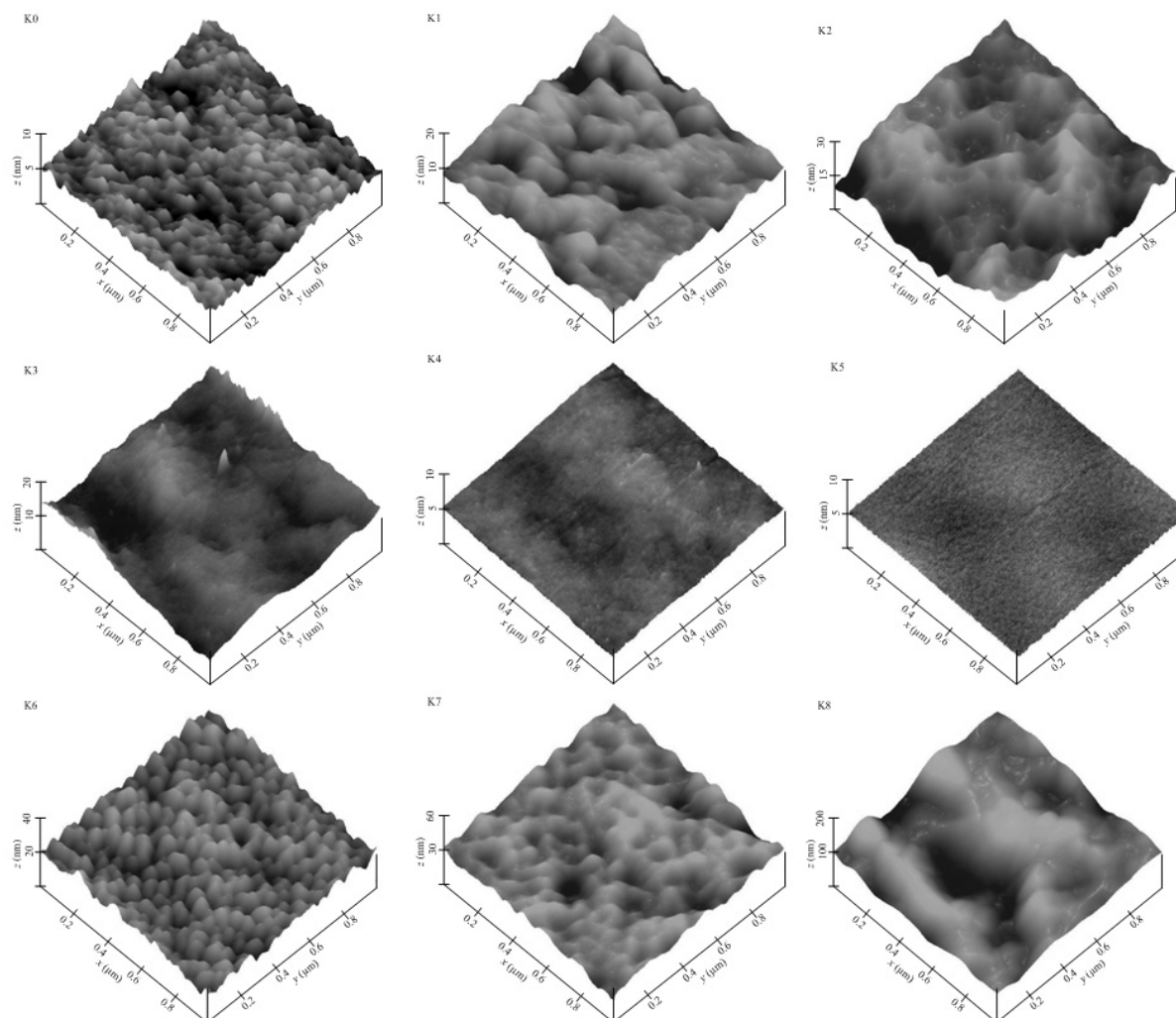


图 1 ZnO 薄膜表面的三维原子力显微镜图像

2.2 样品的晶体结构

图 2 所示为不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱 (为对比明显, 这里只给出了 K0、K2、K4、K6 和 K8 的衍射图谱)。从图 2 中可以看出, 所有样品均只出现了 (002) 衍射峰, 说明 ZnO 薄膜都具有 c 轴择优取向。随着温度的升高, ZnO 薄膜的衍射峰强度明显增强, 半高宽先变窄后变宽, 表明薄膜结晶质量会随温度的上升先提高后变差。这与样品的原子力显微形貌相吻合。我们认为, 较高的衬底温度可以增加吸附原子的迁移率, 具有较高能量的吸附原子更容易向低能晶格位置迁移, 有利于薄膜结晶质量的改善。而在更高温度下, 吸附粒子的脱附率将会变高, 薄膜的结晶质量又会变差, 这与文

献 [15] 所报道的结果相似 [15]。

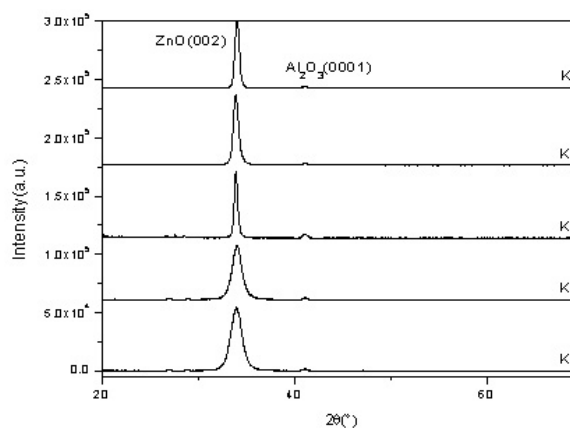


图 2 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱

2.3 样品的光致发光特性

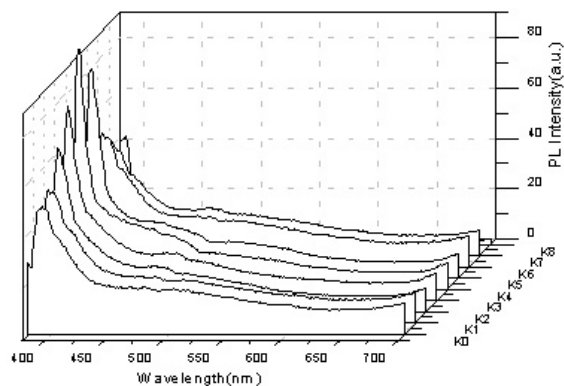


图 3 ZnO 薄膜的光致发光光谱

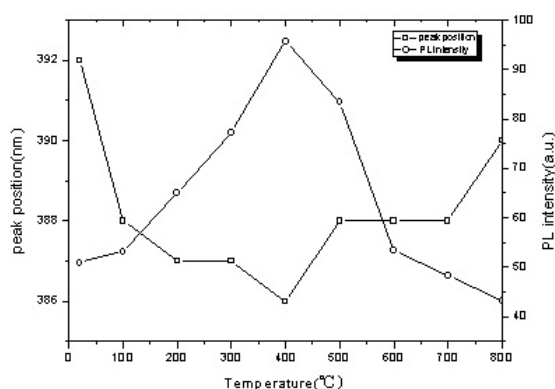


图 4 ZnO 发光峰位和发光强度随衬底温度的变化

表 1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的发光峰位和发光强度

样品名称	衬底温度 / °C	发光峰位 / nm	发光强度 / a.u.
K0	20.5	392	50.907
K1	100	388	53.040
K2	200	387	65.098
K3	300	387	77.252
K4	400	386	95.682
K5	500	388	83.447
K6	600	388	53.439
K7	700	388	48.238
K8	800	390	43.209

图 3 所示为 ZnO 薄膜的光致发光光谱图。从图 3 中可以看出, 所有 ZnO 薄膜的发光峰均由 388 nm 附近的紫外发射峰和较宽的深能级可见发光峰组成。一般认为, ZnO 薄膜的紫外发光是由于带边附近的自由激子复合产生的, 而其深能级发射则是由于 ZnO 薄膜中的缺陷 (氧

空位或锌填隙) 造成的^[16-17]。从图 3 中我们还发现, 衬底温度的变化对 ZnO 薄膜的紫外发光的影响较为明显。为了比较得更加清楚, 表 1 列出了不同衬底温度下 ZnO 薄膜的紫外发光峰位和发光强度, 并以温度为横坐标作出了 ZnO 紫外发光峰位和发光强度随衬底温度变化的曲线 (见图 4)。结合表 1 和图 4 后发现, ZnO 紫外发光峰位会随衬底温度的升高先蓝移后红移, 而发光强度会随温度的升高先增强后减弱。当衬底温度为 400 °C 时, ZnO 紫外发光强度达到最大值, 发光峰位减至最小。紫外发光峰位移动及发光强度变化与薄膜的结晶质量有关。这主要是因为温度升高改善了薄膜的结晶质量, 薄膜的晶粒变大了, 内部缺陷减少了。非辐射复合中心数量的减少, 相应地提高了辐射复合所占的比例, 使辐射变强了。而温度的进一步增加又使得薄膜结晶质量变差, 因此发光强度也随之减弱。衬底温度对光致发光光谱的影响与其对样品的形貌和结构的影响基本一致。

3 结论

利用脉冲激光沉积方法在 Al₂O₃(0001) 衬底上生长了 ZnO 薄膜, 研究了衬底温度对薄膜结构、表面形貌和发光性能的影响。实验结果表明, 当衬底温度为 400 °C 和 500 °C 时, 样品表面最为致密、均匀。X 射线衍射图谱表明, 随着温度的升高, ZnO 薄膜的衍射峰强度明显增强, 半高宽先变窄后变宽。ZnO 薄膜的发光峰均由 388 nm 附近的紫外发射峰和较宽的深能级可见发光峰组成。ZnO 紫外发光峰位会随衬底温度的升高先蓝移后红移, 而其发光强度则会随温度的升高先增强后减弱。

参考文献

- [1] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Room Temperature Stimulated Emission from ZnO Quantum Dot Films [C]. Singapore: 23rd Int Conf on the Physics of Semiconductor, 1996.
- [2] Wang Z L. ZnO Nanowire and Nanobelt Platform for Nanotechnology [J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, **64**(3-4): 33-71.
- [3] Choi Y S, Kang J W, Hwang D K, et al. Recent Advances in ZnO-based Light-Emitting Diodes [J].

- IEEE Transactions on Electron Devices*, 2010, **57**(1): 26–41.
- [4] Kim J W, Kim H B, Kim D K. Effect of RF Power on an Al-doped ZnO Thin Film Deposited by RF Magnetron Sputtering [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2011, **59**(3): 2349–2353.
- [5] Kim K H, Shin K S, Kumar B, et al. Mist-CVD Growth of High Quality ZnO Thin Films at Low Temperature for Inverted Organic Solar Cells [J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2010, **5**(2): 1–5.
- [6] Nanda S, Gupta P S. Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film [J]. *Applied Physics Research*, 2010, **2**(1): 19–28.
- [7] Karamat S, Rawat R S, Tan T L, et al. Nitrogen Doping in Pulsed Laser Deposited ZnO Thin Films Using Dense Plasma Focus [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 1979–1985.
- [8] Chang S P, Chuang R W, Chang S J, et al. MBE n-ZnO/MOCVD p-GaN Heterojunction Light-emitting Diode [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**: 5054–5056.
- [9] Kim H S, Lee D H, Noh S J. Changes of Carrier Density and Mobility in ALD-ZnO Thin Films after Nitrogen-ion Implantation [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2011, **58**(4): 761–764.
- [10] Han X Y, Dai J Q, Yu C H, et al. Characterization of a-plane Orientation ZnO Film Grown on GaN/Sapphire Template by Pulsed Laser Deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**: 4682–4686.
- [11] Gopalakrishnan N, Shina B C, Lim H S, et al. Comparison of ZnO: GaN Films on Si(111) and Si(100) Substrates by Pulsed Laser Deposition [J]. *Physica B*, 2006, **376–377**: 756–759.
- [12] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. Microstructure and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Grown by PLD on Si(111) Substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **239**: 176–181.
- [13] Venkatachalam S, Iida Y, Kanno Y. Preparation and Characterization of Al Doped ZnO Thin Films by PLD [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008, **44**(1): 127–135.
- [14] Wei X Q, Zhang M Y, Man B Y. Study of Annealing Property and Blue-emission Mechanism of ZnO Thin Films Deposited by PLD [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2009, **20**(7): 897–900.
- [15] Liu M, Wei X Q, Zhang Z G, et al. Effect of Temperature on Pulsed Laser Deposition of ZnO Films [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**: 4321–4326.
- [16] Zeng H B, Duan G T, Li Y, et al. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**(4): 561–572.
- [17] Gong Y Y, Tamar A, Gertrude F N, et al. Origin of Defect-related Green Emission from ZnO Nanoparticles: Effect of Surface Modification [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2007, **2**(6): 297–302.

新闻动态 News

美国传感器无限公司发布用于军事成像的微型短波红外相机

据 www.goodrich.com 网站报道, 作为美国古德里奇公司 ISR 系统部一部分的美国传感器无限公司日前发布了一款体积最小的 GA640C-15A 型短波红外相机。该相机比目前市场上其他任何一种短波红外相机都要体积小、重量轻和功耗低。

GA640C-15A 型短波红外相机的体积小于一个立方英寸, 除去透镜的重量仅为 26 g, 功耗仅为 1.5 W。因此, 该相机适合集成于手持式(头盔或武器上安装的)监视设备、无人机以及其他

要求体积、重量和功耗最小化的所有地面或海上成像系统。

这种短波红外相机的分辨率为 640×512 像素, 像元间距为 $15 \mu\text{m}$ 。其短波红外 C-平台模式工作在 $0.9 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 的光谱范围内; 可选择的近红外相机模式则将光谱响应扩展到 $0.7 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 的区域。该相机的工作温度范围为 $-35 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim +71 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。



□ 岳桢干

<http://journal.sitp.ac.cn/hw>