

文章编号: 1001-9014(2004)02-0103-04

## 利用 P-MBE 在 Si(111) 衬底上生长氧化锌 薄膜及其光学性质的研究

颜建锋<sup>1,2</sup>, 梁红伟<sup>2</sup>, 吕有明<sup>2</sup>, 刘益春<sup>1,2</sup>  
李炳辉<sup>1,2</sup>, 申德振<sup>2</sup>, 张吉英<sup>2</sup>, 范希武<sup>2</sup>

(1. 东北师范大学物理系理论物理研究所, 吉林 长春 130024

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 在 Si(111) 衬底上利用等离子体辅助分子束外延 (P-MBE) 生长氧化锌 (ZnO) 薄膜, 研究了在不同衬底生长温度下 (350~750°C) 制备的 ZnO 薄膜的结构和光学性质。随着衬底温度的升高, 样品的 X 射线及光致发光的半高宽度都是先变小后变大, 衬底温度为 550°C 样品的结构及光学性质都比较好, 这表明 550°C 为在 Si(111) 衬底上生长 ZnO 薄膜的最佳衬底温度; 同时, 我们还通过 550°C 样品的变温光致发光谱 (81~300K) 研究了 ZnO 薄膜室温紫外发光峰的来源, 证明其来源于自由激子发射。

**关键词:** ZnO; 等离子体辅助分子束外延; 光致发光; 吸附

**中图分类号:** O782.9; TN304.21 **文献标识码:** A

## STUDY ON GROWTH AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS ON Si(111) SUBSTRATE BY PLASMA ASSISTED MOLECULAR BEAM EPITAXY (P-MBE)

YAN Jian-Feng<sup>1,2</sup>, LIANG Hong-Wei<sup>2</sup>, LU You-Ming<sup>2</sup>, LIU Yi-Chun<sup>1,2</sup>  
LI Bing-Hui<sup>1,2</sup>, SHEN De-Zhen<sup>2</sup>, ZHANG Ji-Ying<sup>2</sup>, FAN Xi-Wu<sup>2</sup>

(1. Institute of Theoretical Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

2. Key Laboratory of Excited State Process, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China)

**Abstract:** Plasma assisted molecular beam epitaxy was employed to prepare ZnO thin films on Si(111) substrate. In order to look for the optimal substrate temperature for growth of ZnO thin films, the dependence of the quality of ZnO thin films on substrate temperature ranging from 350°C to 750°C was studied by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra analysis. The full width at half maximum (FWHM) of XRD and PL spectra become narrower and then wider, a preferred oriented ZnO thin film on Si substrate was obtained at 550°C. The PL spectra show a strong ultraviolet (UV) band emission with a weak deep-level emission. The origin of the UV band is from free excitation recombination, testified by the temperature dependent PL spectra in the range of 81K~300K.

**Key words:** zinc oxide (ZnO); plasma assisted molecular beam epitaxy; photoluminescence; adsorption

### 引言

氧化锌 (ZnO) 具有六方结构, 为直接带隙的宽禁带半导体材料, 室温下能带带隙为 3.3eV, 且激子

束缚能高达 60meV, 比室温热离子化能 26meV 大很多, 因此与 ZnSe (22meV), ZnS (40meV) 和 GaN (25meV)<sup>[1]</sup> 相比, ZnO 是一种合适的用于室温或更高温度的紫外光发射材料。ZnO 薄膜的生长技术

收稿日期: 2003-01-13, 修回日期: 2003-09-22

Received date: 2003-01-13, revised date: 2003-09-22

基金项目: 国家“863”高技术、新材料领域 (2001AA31112); 国家自然科学基金重点基金 (60336020); 国家自然科学基金资助项目 (60176003, 60278031, 60376009) 和中国科学院二期创新资助项目

作者简介: 颜建锋 (1979-), 男, 江苏盐都人, 硕士研究生, 主要从事半导体器件及物性研究。

主要有金属有机气相沉积 (MOCVD)<sup>[2]</sup>, 磁控溅射<sup>[3]</sup>, 分子束外延 (MBE)<sup>[4]</sup>. 选择的衬底一般为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ScAlMgO}_4$  或  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[5,6]</sup>, 为了实现光学、电学器件的大面积集成, 很有必要研究在 Si 衬底上 ZnO 薄膜的生长, 以便于利用成熟的 Si 平面工艺, 将光源、探测器、光波导等进行单片集成, 生产具有小型化、高温稳定性的光电集成电路. 近些年来, 对于在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜的研究工作报告不多, 特别是用射频等离子体辅助分子束外延 (P-MBE) 在 Si(111) 上生长 ZnO 薄膜国内尚未见报道.

本文的工作就是在 Si(111) 衬底上利用 P-MBE 方法在不同的衬底温度下生长一系列 ZnO 薄膜, 通过 X 射线衍射 (XRD) 谱和室温光致发光 (RTPL) 谱研究衬底温度对 ZnO 结构性质和光学性质的影响, 从而得到最佳的衬底生长温度, 另外, 我们还通过 550°C 样品的变温光致发光 (VTPL) 谱研究了 ZnO 紫外发射峰的来源.

## 1 实验

实验是在由英国 VG 公司生产的 V80H 分子束外延 (MBE) 改造后的 P-MBE 系统中进行, 生长用的锌源为 99.9999% 的纯锌粒, 氧源为 99.999% 的高纯氧气通过射频等离子体发生器产生的氧等离子体; 生长室的本底气压低于  $2 \times 10^{-9}$  mbar, 氧气的分压通过射频源的发光探测器 (Optical Emission Detector) 检测为  $3 \times 10^{-5}$  mbar, 锌源的分压通过真空电离规检测为  $5 \times 10^{-7}$  mbar; 射频等离子体源的输出功率为 300W. 衬底为 (111) 取向的 Si, 通过标准的 RCA<sup>[7]</sup> 处理后, 立即放入去气室, 先在 350°C 低温去气 10min, 再在 650°C 高温去气 30min 后, 将衬底移入生长室放在样品架上. 为了寻求最佳的衬底温度, 分别在衬底温度为 350°C、450°C、550°C、600°C 和 700°C 条件下生长 ZnO, 样品分别记为 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e), 整个生长过程由微机控制自动完成.

生长完的样品通过 X 射线衍射 (XRD) 谱来表征其结构特征, X 射线衍射谱采用的是日本理电机公司的 D/Max-RA 型旋转 Cu 靶的 X 射线衍射仪; 利用光致发光 (PL) 谱表征其光学性质, 光致发光谱采用的是 Jobin Yvon 公司生产的 LABAM-UV 紫外优化的微区拉曼光谱仪, 所用的激发源是波长为 325nm 的 He-Cd 激光器, 输出功率大约为 30mW.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射 (XRD) 谱与样品的结构特性

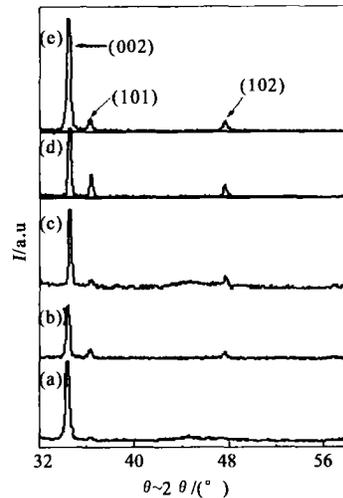


图1 不同衬底温度下的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱  
Fig.1 XRD spectra of the ZnO thin films grown on Si (111) substrates prepared at different growth temperature: (a)350°C (b)450°C (c)550°C (d)600°C (e)700°C

图 1 给出了此系列样品的 X 射线衍射谱, 从图中可以看出 ZnO (002) 方向上有很强的衍射峰, 而在其它取向上的峰较弱, 表明我们生长的样品为 (002) 择优的多晶薄膜; 样品 a、b、c、d 和 e 的 (002) 衍射峰的半高宽度 (FWHM) 分别为  $0.335^\circ$ 、 $0.321^\circ$ 、 $0.224^\circ$ 、 $0.250^\circ$  和  $0.306^\circ$ , 这表明随着衬底温度的升高, ZnO 薄膜的质量逐渐变好, 到 550°C 时 (c) 样品达到最好, 再接着升高衬底温度, 薄膜的质量又变差. 引入 Scherrer 公式<sup>[8]</sup>, 计算晶粒尺寸大小

$$d = \frac{0.94\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

式中  $d$  是晶粒的平均尺寸,  $\lambda$  是 X 射线衍射 (XRD) 波长 ( $1.54\text{\AA}$ ),  $B$  是衍射峰半高宽度,  $\theta$  是 Bragg 衍射角. 根据这个公式计算样品 a 到 e 的晶粒尺寸大小分别是 26、30、38、34 和 28nm. 薄膜以上结构特征的变化被认为主要是由于衬底温度影响生长过程中吸附原子迁移能力的结果. ZnO 的外延生长过程可以分为 2 个阶段:

气相 → 表面吸附 → 外延生长

Zn 原子和氧等离子体被吸附到衬底表面后要外延生长成 ZnO, 吸附的原子必须有一个迁移过程, 使原子进入到正确的格位上才能实现薄膜的有序化, 而吸附原子的迁移能力和衬底温度有着密切的关系. 吸附原子的迁移能可以从衬底提供的热能获得. 当衬底温度低时吸附原子不能从衬底获得足够的能量, 表面迁移的过程不能充分地进行, 结果会形成质量较差的薄膜. 随着衬底温度的升高, 原子的迁移能力会增强, 原子就会迅速地迁移到格位上, 形成较高

质量的薄膜,薄膜的有序性变好,晶粒尺寸变大且均匀;当继续升高衬底温度超过一定值时,吸附在衬底的原子由于获得过高的能量,还没来得及成膜就从衬底表面直接脱附,因此,薄膜的有序性变差,晶粒尺寸变小且分布不均匀. 总之,通过 XRD 谱发现当衬底温度为 550°C 时 ZnO 薄膜的质量比较好.

### 2.2 室温光致发光 (RTPL) 谱

图 2 是 ZnO 样品的室温光致发光 (RTPL) 谱,从图中可以看出所有样品的发光谱主要特征相似,都包括两部分:近带边紫外发射 (NBE) 和深能级 (DL) 发射. 深能级发射随着衬底温度的升高逐渐减弱;紫外发射的峰位随着衬底温度的升高先出现红移后蓝移,紫外发射峰的半高宽度 (FWHM) 先逐渐变小后逐渐变大,样品 (c) 550°C 的发光峰最窄. 紫外发射峰位和半高宽度随着衬底温度的变化如图 3 所示.

分析结果表明,深能级发射的减弱是由于随着衬底温度的升高,样品中的结构缺陷浓度逐渐降低的缘故;而紫外发射峰位和半高宽的变化是由于随着衬底温度的升高,晶粒的尺寸变大且分布均匀,由于量子限制作用必将导致紫外发射峰的红移及半高宽变窄. 当衬底生长温度达到 550°C,紫外发射的半宽度最窄,当衬底温度超过 550°C 后随着衬底温度的升高,晶粒的尺寸变小且分布不均匀,这就导致了紫外发射峰位的蓝移和半高宽的展宽. 这些结果和 XRD 的结果一致,更进一步的说明了 550°C 是在 Si (111) 衬底上利用 P-MBE 生长 ZnO 薄膜的最佳衬底温度.

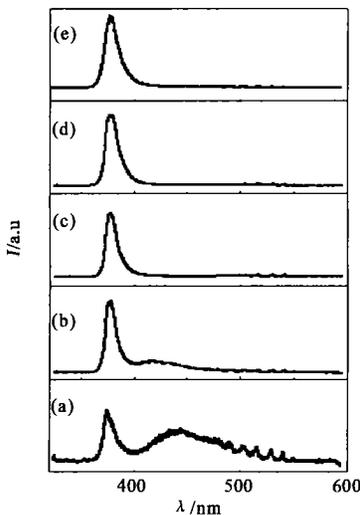


图 2 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的室温光致发光谱  
Fig. 2 The RTPL spectra of ZnO thin films prepared at different growth temperature: (a) 350°C (b) 450°C (c) 550°C (d) 600°C (e) 700°C

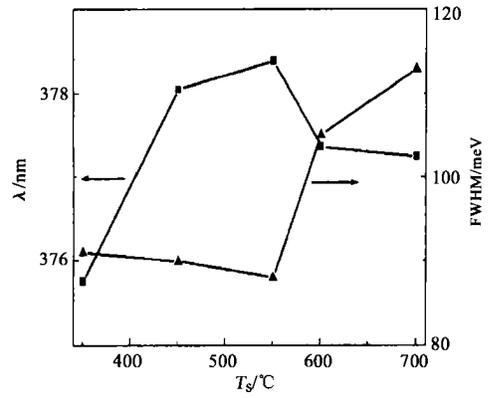


图 3 衬底温度与室温光致发光谱的峰位和半高宽度的关系曲线  
Fig. 3 RTPL peak energy position and the FWHM as a function of substrate temperature

### 2.3 变温光致发光 (VTPL) 谱

为了研究样品室温紫外发射的来源,我们测量了样品的变温光致发光谱,由于几块样品的发光谱相似,图 4 只给出了具有代表性的 (c) 550°C 样品的变温光致发光谱,图中的插图给出了 81K 温度下测量的紫外发射光谱的放大图.

在插图发光谱中位于 3.371eV 处的  $E_A$  带和 3.356eV 处的  $I_0$  带分别是被认为起源于自由激子和束缚在中性受主上的束缚激子发光<sup>[9,10]</sup>,那么光子能量为 3.310eV 和 3.239eV 的发射峰则被归结为一个、两个纵向光学 (LO) 声子协助的自由激子伴带<sup>[11,12]</sup>,记为  $E_A-1LO$  和  $E_A-2LO$ ; 而位于 3.294eV 处的发射峰则来自于束缚激子的一个 LO 声子伴线,记为  $I_0-1LO$ . 从图(4)中可以看到:在较低

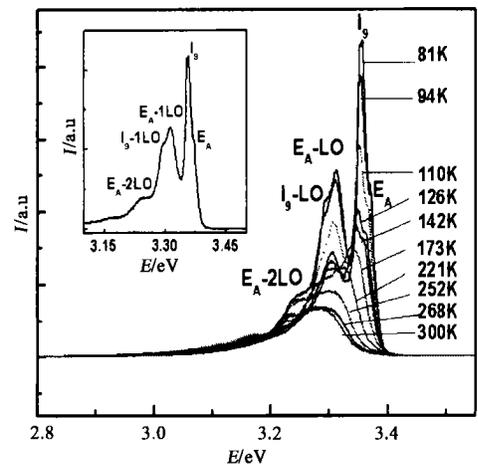


图 4 (c) 550°C 样品的变温光致发光谱, 插图为 81K 的发光谱  
Fig. 4 VTPL measured at temperature ranging from 81K to 300K for (c) 550°C ZnO thin film. The inset shows the enlargement of near-band-edge emission at 81K

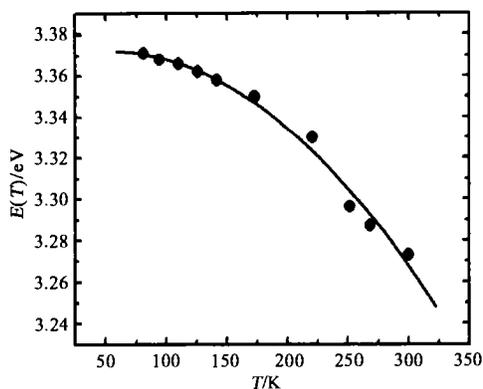


图5 自由激子峰位随着温度变化的曲线

Fig. 5 Peak energies of the free-exciton emissions as a function of temperature ranging from 81 to 300K. The theoretical simulation (solid curve) to the experimental points is obtained using Equation  $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$ . Solid circles represent experimental data

温度下,束缚激子发光占主导地位,同时自由激子发射也能被辨别;随着温度的升高,自由激子和束缚激子发射的强度都逐渐减弱,而与束缚激子相关的发射衰减的尤为迅速,到 173K 时已看不到束缚激子的发光,只有自由激子的发光,而且当温度升高到 300K 时自由激子发射仍然清晰可见;温度从 81K 升高到 300K 的过程中,所有近带边发光峰都向低能侧移动。

$E_A$  带来源于自由激子发射还可以通过拟合变温光谱中  $E_A$  峰的峰位随温度变化的曲线来证明。方程(2)给出了体单晶中自由激子发射能量对温度的关系的 Varshni 经验公式<sup>[13]</sup>,利用方程(2)拟合实验数据,如图 5 所示

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

其中  $E(0)$  是  $T=0K$  时的激子能量,  $\alpha$  和  $\beta$  是常数。拟合的结果得到  $E(0) = 3.375\text{eV}$ ,  $\alpha = 9.2 \times 10^{-4}\text{eVK}^{-1}$ ,  $\beta = 455.1\text{K}$ 。这与报道的 ZnO 中自由激子能量位置非常一致<sup>[14]</sup>,进一步证明了  $E_A$  峰是来源于自由激子发射,同时也就证明了室温下的紫外发射的来源是自由激子的发射。

### 3 结论

我们在 Si(111) 衬底上利用 P-MBE 方法在不同的衬底温度下生长了一系列的 ZnO 薄膜,并通过 XRD 和 PL 谱研究了衬底温度对 ZnO 薄膜质量的影响。样品的 XRD 谱为(002)峰的择优取向,且(002)峰的半高宽度先变小后变大,晶粒尺寸先变大后变小,当衬底温度为 550℃ 时(002)峰的半高宽最小,

尺寸最大;样品的 PL 谱的紫外发射峰的半高宽度先变小后变大,当衬底温度为 550℃ 时紫外发射峰的半高宽度最小,由以上的结果我们得出结论: 550℃ 为在 Si(111) 衬底上生长 ZnO 薄膜的最佳的衬底温度。此外,我们还通过研究衬底温度为 550℃ 样品的变温 PL 谱,证明了 ZnO 紫外发射峰  $E_A$  来源于自由激子发射。

### REFERENCES

- [1] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7): 943—945
- [2] Haga K, Katahira F, Watanabe H. Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **343—344**: 145—147
- [3] Hachigo A, Nakahata H, Higaki K, et al. Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond(111) plane by magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(20): 2556—2558
- [4] Tang Z K, Wang G K L, Yu P, et al. Room temperature ultraviolet laser emission from self assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25): 3270—3272
- [5] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**: 1897—1899
- [6] Makino T, Chia C H, Tuan N T, et al. Exciton spectra of ZnO epitaxial layers on lattice-matched substrates grown with laser-molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(24): 3549—3551
- [7] Kern W, Puotinen D A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology [J]. *RCA Rev.*, 1970, **31**: 187
- [8] Cullity B D. Elements of X-ray Diffractions [M]. Addison-wesley, Reading, MA, 1978, 102
- [9] 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
- [10] Gutoswski J, Presser N, Broser I. Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magneto optics and excitation spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**(14—15): 9746—9758
- [11] Chen Y F, Bagnall D M, Zhu Z, et al. Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane(0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 1997, **181**(1—2): 165—169
- [12] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from Zinc Oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE [J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, **184/185**: 605—609
- [13] Vavshni Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [J]. *Physica*, 1967, **34**: 149—152
- [14] Liang W Y, Yoffe A D. Transmission spectra of ZnO single crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**(2—8): 59—62