

# 生长温度对磁控溅射 ZnO 薄膜的结晶特性和光学性能的影响\*

孙成伟<sup>1)</sup> 刘志文<sup>1)</sup> 秦福文<sup>1)</sup> 张庆瑜<sup>1)†</sup> 刘 琨<sup>2)</sup> 吴世法<sup>2)</sup>

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 大连理工大学物理系, 大连 116024)

(2005 年 8 月 10 日收到, 2005 年 8 月 27 日收到修改稿)

采用反应射频磁控溅射方法, 在 Si(100) 基片上制备了具有高  $c$  轴择优取向的 ZnO 薄膜. 利用原子力显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射分析、拉曼光谱等表征技术, 研究了沉积温度对 ZnO 薄膜的表面形貌、晶粒尺度、应力状态等结晶性能的影响. 通过沉积温度对透射光谱和光致荧光光谱的影响, 探讨了 ZnO 薄膜的结晶特性与光学性能之间的关系. 研究结果显示, 在室温至 500°C 的范围内, ZnO 薄膜的晶粒尺寸随沉积温度的增加而增加, 在沉积温度为 500°C 时达到最大; 当沉积温度为 750°C 时, ZnO 薄膜的晶粒尺度有所减小; 在室温至 750°C 的范围内, 薄膜中 ZnO 晶粒与 Si 基体之间均存在着相对固定的外延关系; 在沉积温度低于 500°C 时, 制备的 ZnO 薄膜处于压应变状态, 而 750°C 时沉积的薄膜表现为张应变状态. 沉积温度的不同导致 ZnO 薄膜的折射率、消光系数、光学禁带宽度以及光致荧光特性的变化, 沉积温度对紫外光致荧光特性起着决定性的作用. 此外, 探讨了影响薄膜近紫外光致荧光发射的可能因素.

关键词: ZnO 薄膜, 表面形貌, 微观结构, 光学常数

PACC: 7280E, 6855, 7855

## 1. 引 言

ZnO 具有纤锌矿晶体结构, 禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 可以实现室温下的激子发射. 氧化锌作为新一代的宽带半导体材料, 具有广泛的应用, 如 ZnO 薄膜可以制成表面声波谐振器<sup>[1]</sup>、压电器件<sup>[2]</sup>、GaN 蓝光薄膜的过渡层<sup>[3]</sup>以及透明导电膜<sup>[4]</sup>等. 自从 1998 年 Tang 等人<sup>[5]</sup>报道了 ZnO 薄膜的光抽运近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点.

目前, ZnO 薄膜研究的重点之一是高质量 ZnO 薄膜的制备问题. 人们探索了多种薄膜合成技术的 ZnO 薄膜制备工艺, 如分子束外延 (MBE)<sup>[5]</sup>、化学气相沉积 (CVD)<sup>[6]</sup>、脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶 (sol-gel)<sup>[8]</sup>和反应磁控溅射<sup>[9-12]</sup>等, 研究了不同基片及过渡层对 ZnO 薄膜质量的影响, 并取得了一些有价值的研究成果. 例如, Chen 等人<sup>[13]</sup>发现 MgO 作为

过渡层对 ZnO 在 (001) 取向的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体上的层状生长是有利的; Ko 等人<sup>[14]</sup>在研究 Zn/O 原子比对等离子体辅助下 ZnO 分子束外延生长行为的影响中发现 ZnO 薄膜的生长是受气氛中的 O 浓度所控制的, 并给出了生长过程中 ZnO 表面重构结构变化的相图. 这些有关生长行为的研究结果, 对于制备高质量的 ZnO 薄膜具有重要价值.

反应磁控溅射作为一种低温沉积技术, 近年来在 ZnO 薄膜的制备中受到人们的广泛关注. 然而, 由于反应磁控溅射过程所涉及的控制参数比较多, 实验工艺相对复杂, 使得人们对 ZnO 薄膜的生长行为及结晶特性的了解还不够深入. 目前采用反应磁控溅射方法制备的 ZnO 薄膜的光学特性不很理想, 一般不经过退火处理很难获得比较强的室温紫外受激发射. 在溅射气压、Ar/O<sub>2</sub> 气体比例、放电功率等众多工艺参数中, 我们发现沉积温度对 ZnO 薄膜的生长行为起着至关重要的作用, 并决定着 ZnO 薄膜的光学性能.

\* 国家自然科学基金 (批准号 50240420656) 资助的课题.

† E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

本文采用反应射频磁控溅射方法,在 Si 基片上成功地制备了具有高  $c$  轴择优取向的 ZnO 薄膜.利用原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、电子探针 (EPMA)、Raman 散射等薄膜表面形貌和结构表征技术,比较系统地研究了沉积温度对 ZnO 薄膜的生长行为和结晶性能的影响.研究结果显示,随着沉积温度的变化,ZnO 薄膜的生长行为和结晶质量在 500℃ 之后发生了比较明显的改变.结合光致荧光光谱 (PL) 和透射光谱等光学性能分析方法,我们发现,正是 ZnO 薄膜的生长行为的变化,导致 ZnO 薄膜光学特性的不同.此外,我们还探讨了沉积温度对 ZnO 薄膜的结构状态、缺陷状态等因素的影响及其在 ZnO 薄膜的光致荧光发射中的作用.

## 2. 实验方法

### 2.1. ZnO 薄膜的制备方法

实验采用反应射频磁控溅射方法制备 ZnO 薄膜.实验中选择金属 Zn 作为溅射靶,溅射靶直径为 60 mm,厚 3 mm,纯度优于 99.99%.ZnO 薄膜的基片采用  $n$  型 (100) 取向的单晶 Si 片,厚度为 420  $\mu\text{m}$ ,电阻率 2—4  $\Omega/\text{cm}$ .Si 基片清洗处理的方法:将 Si 片放入丙酮、乙醇、去离子水中分别用超声波清洗 5 min;再在体积比为 3:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  的溶液中浸泡 20h,去除 Si 基片表面的油污及其他污染物;然后,在 5% 的 HF 酸溶液中腐蚀 2 min,以便剥离掉 Si 基片表面的本征氧化层;最后,经去离子水冲洗,用干燥  $\text{N}_2$  气吹干后,快速放入真空室.ZnO 薄膜的沉积是在 Ar 和  $\text{O}_2$  混合气氛下进行的,Ar 和  $\text{O}_2$  气体的纯度均为 99.999%.真空室经涡轮分子泵抽至到本底真空度为  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa.采用质量流量计控制溅射过程中的工作气压为 0.5 Pa,Ar 和  $\text{O}_2$  表观质量流量分别为 20 sccm 和 19 sccm.Si 基片与溅射靶之间的距离为 70 mm,基片温度分别为室温 (RT),250,500 和 750  $^{\circ}\text{C}$ .溅射靶的射频输入功率为 100 W,沉积时间 2h.在薄膜的制备过程中,样品台以 4.8/s 的速度自转以保证沉积薄膜的均匀性.

### 2.2. ZnO 薄膜的结晶特性表征和光学性能测量

ZnO 薄膜的生长形貌分析是在 Digital IIa 型原子力显微镜上,采用接触式扫描模式完成的.薄膜的

结晶特性研究主要采用 XRD 分析和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察.XRD 分析是在 D/MAX-2400 衍射分析仪上进行的,X 射线源为 Cu  $K\alpha$  辐射,波长  $\lambda = 0.15418$  nm.HRTEM 观察是在 Philips Tecnai F30 上进行的.此外,我们还在室温下利用配置有 Zeiss Axiovert 25 型显微镜的 Renishaw Iivia 型拉曼光谱仪,采用背散射几何配置测量样品的拉曼光谱.拉曼光谱的激发源为 632.8 nm He-Ne 激光器,激发功率 35mW.薄膜的成分分析是在 EPMA-1600 型电子探针-扫描显微镜上完成的.

薄膜的光学性能研究主要是通过透射光谱和光致荧光光谱完成的.薄膜的透射光谱是在 Lambda 35 UV/VIS 光谱仪上测量的,通过拟合光谱的方法确定折射率、消光系数、光学禁带宽度等薄膜的光学参数.光致发光光谱测量是在室温下完成的,采用 He-Cd 激光器作为激发源,激光波长为 325 nm,发光光谱的波长扫描范围为 350—750 nm.利用 Peak Fitting Module 7.0 软件对光致发光光谱进行拟合分析处理.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 沉积温度对 ZnO 薄膜结晶特性的影响

图 1 是不同沉积温度下的 ZnO 薄膜的表面形貌.从图中可以看出:RT—500℃ 的沉积温度下,ZnO 薄膜的表面岛具有比较规则的形状,呈长方形,大多数表面岛之间彼此平行;当沉积温度为 750℃ 时,表面岛的规则形状消失,表面岛之间的平面取向关系相对复杂.为了定量地描述薄膜表面形貌的变化,我们利用 AFM 中的晶粒分析技术,研究了表面岛的数密度和平均尺度随沉积温度的变化,如图 2(a) 所示.从图中可以看出表面岛平均尺度在 90—130 nm 之间.在室温—500℃ 的范围内,ZnO 薄膜的表面岛尺寸随沉积温度的增加而增加,在沉积温度为 500℃ 时达到最大;当沉积温度为 750℃ 时,ZnO 薄膜的表面岛尺度有所减小.表面岛平均尺度随沉积温度的变化与薄膜表面的均方根粗糙度的变化是一致的,如图 2(b) 所示.

ZnO 薄膜表面形貌随沉积温度的这种变化规律与薄膜生长的热力学理论是不完全一致的.根据非自发成核条件下的成核热力学理论<sup>[15]</sup>,薄膜的临界成核密度随沉积温度的增加而下降,晶粒尺度增加.这与我们在沉积温度为 500℃ 以下时所观察到的

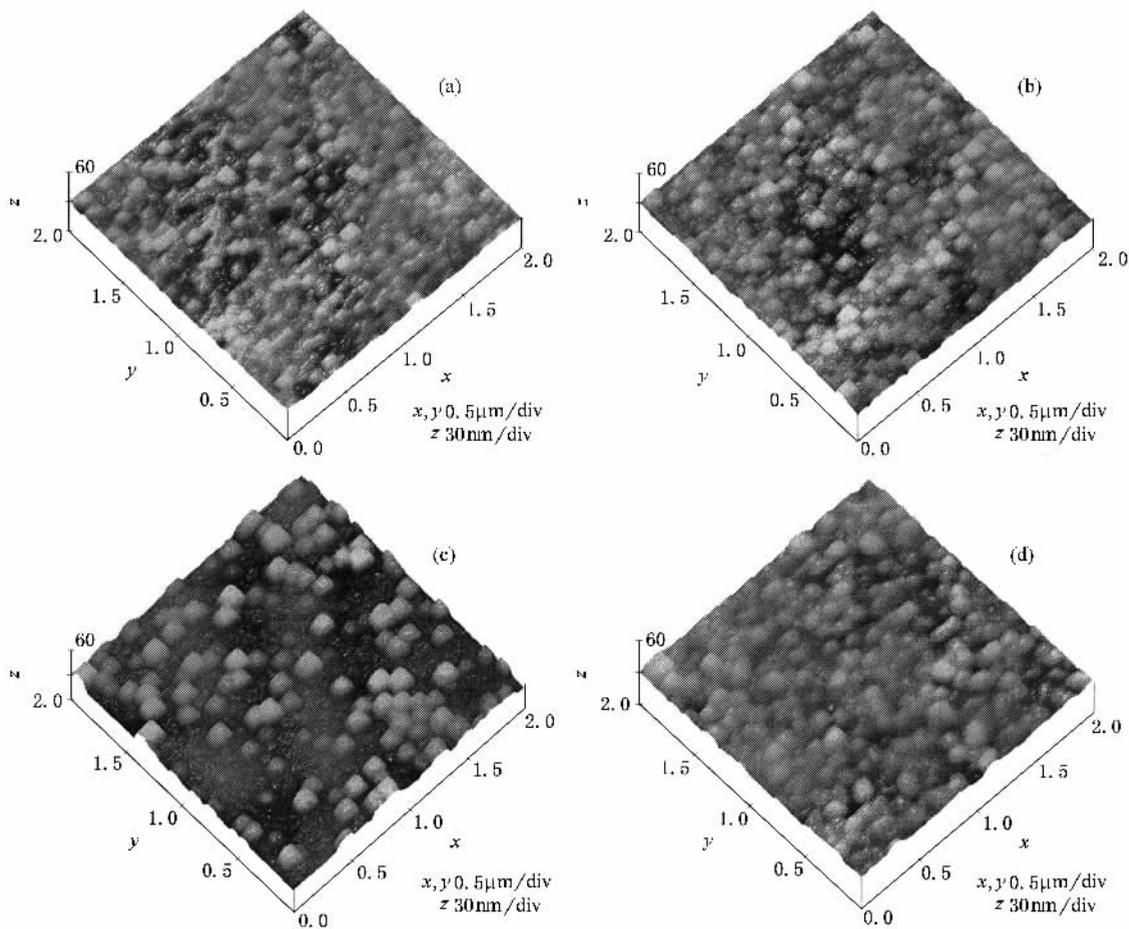


图 1 不同沉积温度下 ZnO 薄膜表面形貌的 AFM 像 (a)RT (b)250°C (c)500°C (d)750°C

ZnO 薄膜的生长行为是一样的,但是,无法解释沉积温度为 750°C 时 ZnO 薄膜表面岛的数密度的增加和表面粗糙度的下降.我们认为,750°C 时出现的这种表面形貌的变化意味着 ZnO 薄膜生长行为的改变.由于晶粒分析技术无法分辨接近合并状态的表面岛,可能导致表面岛密度统计上的偏差.为此,我们对 ZnO 薄膜进行了 HRTEM 分析.

图 3 给出了 750°C 和室温沉积条件下 ZnO 薄膜的平面 TEM 照片.对比可以看出,TEM 照片所显示的晶粒形状和晶粒尺寸均与 AFM 图像中观察到的表面岛形貌有很好的一致性.这说明我们观察到的表面形貌随沉积温度的演化确实是 ZnO 薄膜结晶特性和生长行为的反映.通过选区电子衍射,我们发现室温条件下 ZnO 晶粒的平面取向之间具有明显的织构特征,而沉积温度为 750°C 时, ZnO 晶粒主要呈相互垂直的两种取向,而且每种取向中均存在偏转角固定的左右两个子方向,如图 3(a)(b)所示.这一结果说明, ZnO 薄膜不仅在垂直表面的方向上

呈高度的  $c$  轴取向,而且在平行于表面方向上也存在的固定的取向关系.换句话说, ZnO 晶粒与 Si 基体之间存在着一定的外延生长关系.进一步分析发现,所有沉积温度下的 ZnO 晶粒的(101)晶面均与 Si 的(111)晶面近似平行,二者之间的夹角小于  $3^\circ$ .不同沉积温度所导致的 ZnO 薄膜的区别在于:低温沉积薄膜的晶粒呈明显的织构特征,而 750°C 沉积的 ZnO 晶粒主要由相互垂直的两种平面取向关系组成.我们认为, ZnO 薄膜随沉积温度的变化所出现的这种晶粒取向关系的变化,可能与 Si 基体(001)表面的  $2 \times 1$  重构有一定的关系.理论计算表明<sup>[6]</sup>, Si(001)  $2 \times 1$  的键能在 0.1—0.4 eV 之间,低温沉积时 Si(001)  $2 \times 1$  导致 Si(001) 表面四重对称性的破坏,使得薄膜呈现出织构特征;当沉积温度为 750°C 时,有相当大比例的 Si(001)  $2 \times 1$  键被打开, Si(001) 表面重现出四重对称特征,使得薄膜与基体之间的取向相对固定.正是 Si(001) 表面存在的这种  $2 \times 1$  重构特征导致了 750°C 时薄膜生长行为的变化.

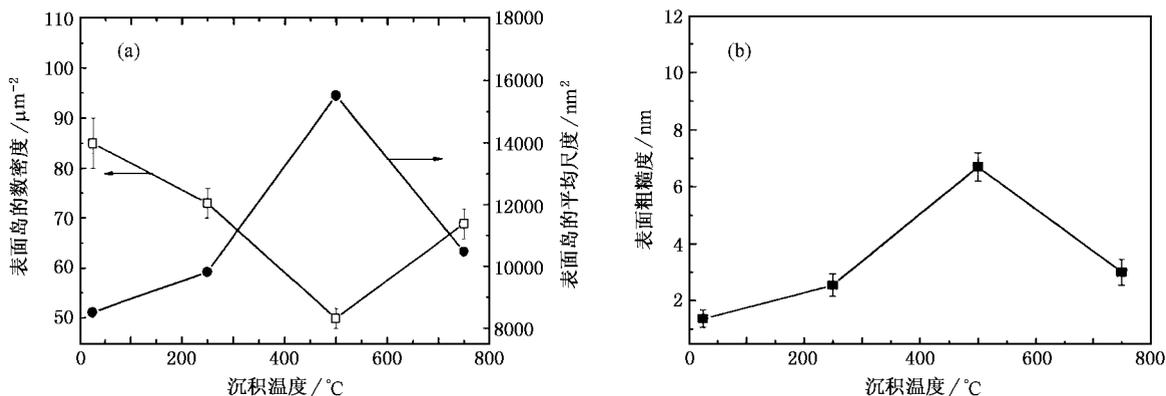


图 2 表面岛的数密度和平均尺度 (a) 以及薄膜表面的均方根粗糙度 (b) 随沉积温度的变化

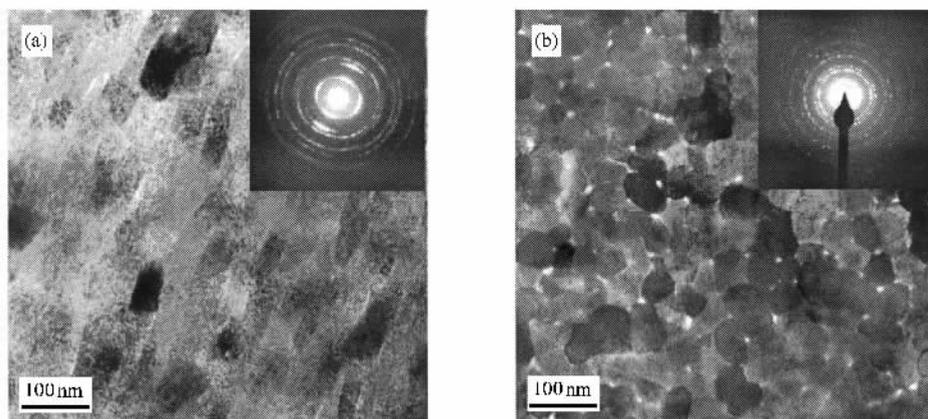


图 3 ZnO 薄膜的 TEM 照片和选区电子衍射图 (a) RT (b) 750  $^{\circ}\text{C}$

为了进一步揭示沉积温度对 ZnO 薄膜结晶特征的影响,我们对 ZnO 薄膜进行了 XRD 分析. XRD 分析发现,所有沉积温度下的 ZnO 薄膜均呈现高度的  $c$  轴取向特征,但其(002)衍射峰的半峰宽和峰位有所不同.图 4 是归一化后的不同沉积温度下 ZnO 薄膜(002)峰的 XRD 谱.从图中可以看出,随着沉积温度的增加,ZnO 薄膜的(002)衍射峰逐渐向高角移动.其半峰宽的变化规律是随着沉积温度的增加而逐渐减小,在 500  $^{\circ}\text{C}$  时半峰宽达到最小,750  $^{\circ}\text{C}$  时又有所增加. XRD 的半峰宽与薄膜晶粒尺度有关,因此 XRD 中所观察到的半峰宽随沉积温度的变化与 AFM 和 TEM 所观察到结果是完全一致的.而 XRD 中 ZnO(002)衍射峰峰位的变化,则是薄膜应力的反映.

表 1 是不同沉积温度下 ZnO 薄膜的(002)衍射峰峰位、半峰宽、 $c$  轴晶格常数以及根据应力计算公式<sup>[17]</sup>估算的薄膜应力.从表中可以看出,当沉积温度低于 500  $^{\circ}\text{C}$  时,ZnO 薄膜处于压应变状态,晶格受到的是压应力,并且随沉积温度的增加,压应力逐渐

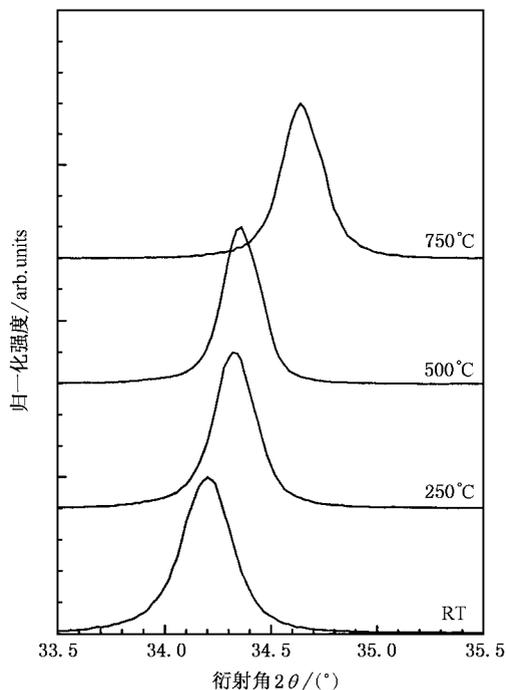


图 4 不同沉积温度下 ZnO 薄膜的 XRD 谱

降低;当沉积温度为 750℃时,ZnO 薄膜的晶格受到的是张应力,薄膜处于比较大的张应变状态.这一结果说明,沉积温度为 750℃时的薄膜生长行为的变

化反映了薄膜应力状态的改变,而薄膜生长过程中所出现的应力状态的改变可能是导致薄膜生长行为变化的根本原因.

表 1 不同沉积温度下 ZnO 薄膜的 XRD 分析结果及 Zn/O 比和拉曼位移

沉积温度/℃	2θ/deg	FWHM/deg	c <sub>0</sub> /nm	应力/GPa	Zn/O 原子比	拉曼位移/cm <sup>-1</sup>
RT	34.20	0.28	0.5243	-1.66	0.79	436.9
250	34.32	0.24	0.5226	-0.90	0.82	438.0
500	34.36	0.21	0.5220	-0.63	0.94	438.0
750	34.64	0.23	0.5179	1.21	0.91	440.1

表 1 同时也给出了利用 EPMA 测得的薄膜中 Zn/O 成分比的变化.尽管电子探针对轻元素的定量存在一定的偏差,特别是对导电性能较差的样品定量不是很准确,但是电子探针的分析结果还是可以在一定程度上反映薄膜成分的变化趋势.从表中可以看到,随沉积温度升高,Zn/O 原子数增加,在 500℃时达到最大,750℃时,Zn/O 比有所下降.这一变化趋势与薄膜结晶性能分析是对应的.成分分析的结果也说明,沉积温度的改变,不仅影响着 ZnO 薄膜的生长行为、结晶状态和薄膜应力,同时对薄膜的成分也有一定的影响.

拉曼光谱是从声子能量的角度判断薄膜结晶特性的一种有效手段.ZnO 为六方纤锌矿结构,属于  $P6_3mc$  空间群.群论计算表明<sup>[18]</sup>,在 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点,ZnO 晶体有 8 个光学声子模式:  $2A_1$ ,  $2B_1$ ,  $2E_1$ ,  $2E_2$ , 其中  $A_1$  和  $E_1$  中有一支是纵光学模(LO),另一个支是横光学模(TO);  $B_1$  和  $E_2$  则包含着低频和高频两支横光学模(TO).在背散射的测量条件下,由于入射光平行于 ZnO 的  $c$  轴,只有高频  $E_2$  模和  $A_1$  纵光学模是拉曼激活的,它们分别位于  $437\text{ cm}^{-1}$  和  $579\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[18,19]</sup>.高频  $E_2$  模对应于 ZnO 晶体的纤锌矿特性,而  $A_1$  纵光学模与薄膜中的氧空位和锌填隙等晶体缺陷有关<sup>[20]</sup>.实验测量发现,不同沉积温度下 ZnO 薄膜均只观察到高频  $E_2$  模的拉曼峰,而没有  $A_1$  模的拉曼峰,如图 5 所示.拉曼分析说明所制备的 ZnO 薄膜中氧空位和锌填隙浓度相对较低.但是,我们发现不同沉积温度下高频  $E_2$  模的拉曼峰有所不同,如表 1 所示.我们看到,高频  $E_2$  模与 ZnO 单晶的拉曼散射( $437\text{ cm}^{-1}$ )有一定的偏离.Decremps 等人<sup>[21]</sup>认为,拉曼位移的这种偏离与薄膜内应力有关.但可以看出,高频  $E_2$  模的峰位位移并不与薄膜应力的变化趋势完全一致.这说明除薄膜应力的因素以外,拉曼位移还反映了薄膜的其

他结晶特性.我们认为高频  $E_2$  模的峰位位移是薄膜中应力与缺陷共同作用的结果:应力使得声子振动频率增加,导致高频  $E_2$  模的声子能量增加,而缺陷密度的增加有可能导致声子能量的下降.因此,随着沉积温度的增加,高频  $E_2$  模声子能量的增加实际上反映出 ZnO 晶粒内部缺陷密度的降低,这与我们相关的光学参数的测量结果是一致的.

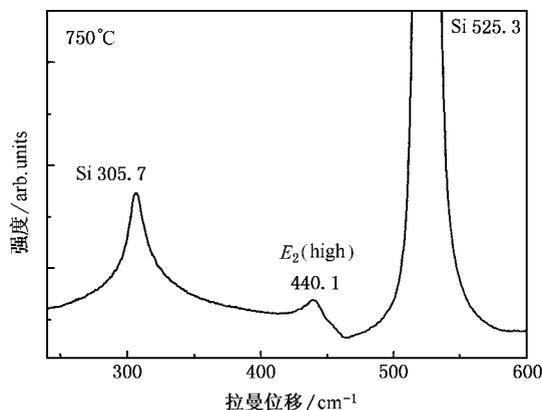
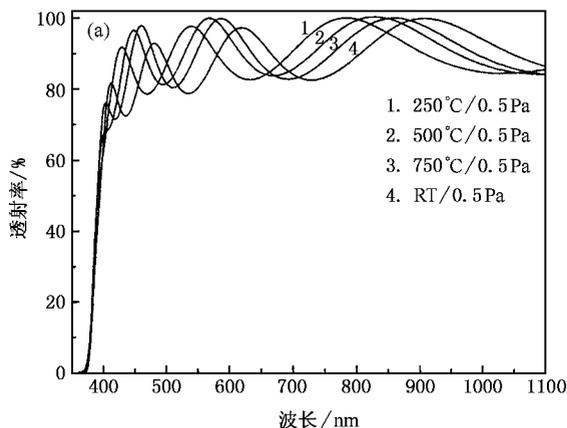


图 5 沉积温度为 750℃时 ZnO 薄膜的拉曼光谱

### 3.2 沉积温度对 ZnO 薄膜光学性能的影响

图 6 是在不同沉积温度下 ZnO 薄膜的透射谱和 750℃时拟合谱与测量结果的对比.从图中可以看到,在可见及近红外光范围(390—1100 nm)内,不同沉积温度下的 ZnO 薄膜均具有很高的透射率(85%—88%),拟合光谱与实验结果在振荡周期、振幅上基本符合,平均误差小于 2%,说明拟合结果是可信的.表 2 是根据光谱拟合所得到的不同沉积温度下 ZnO 薄膜的光学常数.从表 2 中看到,在  $\lambda = 632.8\text{ nm}$  处,薄膜的折射率  $n$  在 1.92—1.97 之间,比 ZnO 单晶的折射率( $n = 2.0$ )略低,与 Moustaghfir 等人<sup>[22]</sup>利用射频磁控溅射方法和 Sun 等人<sup>[23]</sup>利用 PLD 方法所制备的 ZnO 薄膜接近.同时,可以看到,

随着沉积温度的增加,ZnO 薄膜的消光系数一直呈下降趋势.消光系数与薄膜中晶粒内部缺陷密度有关.因此,消光系数的变化趋势表明,ZnO 薄膜中晶粒内部的缺陷密度是随着沉积温度的增加而逐渐下降的.关于 ZnO 薄膜的光致荧光特性研究表明<sup>[24]</sup>,



晶粒内部的缺陷密度对 ZnO 薄膜中激子的形成有重要影响,决定着 ZnO 薄膜的光致荧光性能.所以,沉积温度的增加有利于 ZnO 薄膜光致荧光性能的改善,关于 ZnO 薄膜光致荧光性能也充分证明了这一观点.

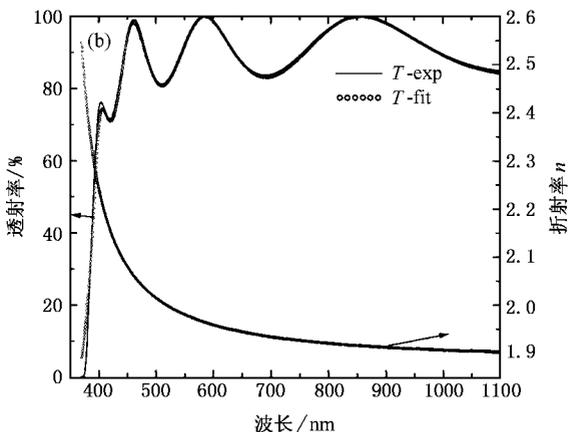


图6 (a)石英基片上 ZnO 薄膜的透射谱 (b)750℃样品透射谱的拟合谱、实验谱和折射率曲线

薄膜的折射率是薄膜晶粒的结晶质量和堆砌致密度的反映.对于薄膜结晶质量较好的薄膜,晶粒的堆砌致密度可以根据 Bragg 和 Pippard 模型通过薄膜折射率的测量结果进行计算<sup>[25]</sup>

$$n^2 = \frac{(1-P)n_V^4 + (1+P)n_V^2 n_B^2}{(1+P)n_V^2 + (1-P)n_B^2}, \quad (1)$$

其中  $n$ ,  $n_V$ ,  $n_B$  分别为 ZnO 薄膜、空隙 ( $n_V = 1.0$ ) 和 ZnO 体材料 ( $n_B = 2.0$ ) 的折射率.晶粒堆砌的致密度在一定程度上反映了晶粒的尺寸.从表 1 可以看

到,晶粒堆砌的致密度随沉积温度的变化趋势与 AFM 和 TEM 观察到晶粒尺寸的变化是符合的.此外,我们还通过透射光谱计算了薄膜的光学禁带宽度,如表 2 所示.可以看到,沉积温度对薄膜的光学禁带宽度也有一定的影响.我们认为,光学禁带宽度的变化主要与薄膜的应力状态有关.我们的结果说明,对于高度  $c$  轴取向的 ZnO 薄膜,压应变状态使得光学禁带宽度增加,张应变状态导致光学禁带宽度减小.

表 2 透射光谱拟合的 ZnO 薄膜的光学参数

沉积温度/℃	膜厚/nm	折射率 $n_{633}$	消光系数 $k_{633}/10^{-6}$	致密度/%	可见光透过率/%	能带宽度 $E_g/eV$
RT	468	1.97	1502.80	98.4	85	3.35
250	407	1.96	104.64	97.8	88	3.36
500	438	1.92	4.22	95.5	88	3.35
750	447	1.95	3.36	97.3	87	3.33

ZnO 薄膜的光致荧光特性取决于薄膜的结晶质量.因此沉积温度的不同必然会导致 ZnO 薄膜光致荧光行为的变化.作为宽带隙半导体材料,光致荧光特性则是 ZnO 薄膜研究的重要内容<sup>[5,9,26,27]</sup>.我们利用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器为激发源,研究了不同沉积温度下 ZnO 薄膜在 350—750 nm 范围内的室温光致荧光发射.实验结果显示,沉积温度在 500℃时,没有观察到 ZnO 薄膜有室温紫外荧光发射,而在 750℃下沉积的薄膜具有比较明显的室温

紫外光致发光.同时,在所有沉积温度下,都没有观察到在退火过程中经常出现的 400—550 nm 波长范围内的可见光谱.对于可见发光带的产生通常认为是由氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙和氧错位等缺陷造成的<sup>[9,24,28,29]</sup>.因此,没有出现可见发光带这一事实说明利用反应磁控溅射方法可以制备出具有较低缺陷密度的 ZnO 薄膜.这与拉曼光谱中没有出现  $A_1$  模的特征峰是一致的.而紫外荧光光谱和消光系数随沉积温度的变化,则反映出影响 ZnO 薄膜紫外

荧光发射的缺陷可能与溅射过程中 Ar 和 O<sub>2</sub> 等残余气体密度有关. 我们在 ZnO 薄膜的 Zn/O 比随退火温度的变化中发现, 在退火温度低于 600℃ 时, 薄膜的 Zn/O 比随退火温度的增加而逐渐增加, 此后, Zn/O 比逐渐降低. 我们认为, 低温退火过程中 Zn/O 比的增加可能与残余 O<sub>2</sub> 的逐渐释放有关, 而此后的 Zn/O 比降低则是退火环境中的 O 再次向薄膜中扩散的结果. 由于此时的退火温度比较高, 使得此时的 O 含量增加导致诸如氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙和氧错位等缺陷的产生, 从而产生薄膜的可见发光光谱<sup>[24]</sup>.

图 7 是沉积温度为 750℃ 时 ZnO 薄膜的紫外光致荧光光谱. 通过对发光光谱进行分峰处理发现, 紫外发光带主要由 3.28 eV、3.22 eV 和 3.19 eV 三个发

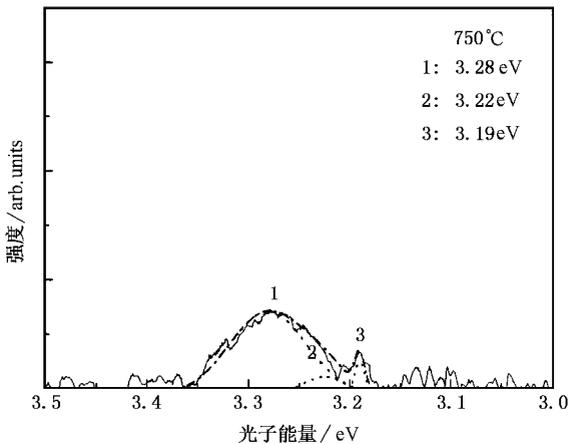


图 7 ZnO 薄膜室温 PL 谱

光峰组成, 分别来源于 ZnO 中自由激子(FX), 单光学声子辅助自由激子跃迁(FX-LO)以及自由激子间的非弹性碰撞散射的贡献<sup>[24]</sup>. 我们的实验结果表明, 利用反应磁控溅射方法制备的 ZnO 薄膜中, 影响薄膜光致荧光性能的不是具有可见发光能力的氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙和氧错位等缺陷, 而可能与溅射过程中 Ar 和 O<sub>2</sub> 等残余气体所导致的晶格缺陷有关. 因此, 不同沉积温度下的 ZnO 薄膜在光致荧光特性上的差异, 主要反映的是 Ar 和 O<sub>2</sub> 等残余气体所导致的晶格缺陷密度的不同, 而与薄膜中晶粒尺寸的大小没有必然的联系.

## 4. 结 论

1. 在室温至 500℃ 的范围内, ZnO 薄膜的晶粒尺寸随沉积温度的增加而增加, 在沉积温度为 500℃ 时达到最大, 当沉积温度为 750℃ 时, ZnO 薄膜的晶粒尺度有所减小. 薄膜中 ZnO 晶粒与 Si 基体之间存在一定的外延关系.

2. 在沉积温度低于 500℃ 时, 制备的 ZnO 薄膜处于压应变状态, 而 750℃ 时沉积的薄膜表现为张应变状态. 沉积温度变化所导致的薄膜内应力的改变可能对 ZnO 薄膜生长行为产生一定的影响.

3. 沉积温度对 ZnO 薄膜的折射率、消光系数、光学禁带宽度以及光致荧光特性均有一定的影响, 决定薄膜近紫外光致荧光发射的主要因素可能是 Ar 和 O<sub>2</sub> 等残余气体所导致的晶格缺陷密度.

[1] Ono S, Kiyotaka K, Hayakawa S 1977 *Wave Electronics* **3** 35  
 [2] Krupanidhi S B, Sayer M 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 3308  
 [3] He H B, Fan Z X, Yao Z Y, Tang Z S 2000 *Science in Chin.* E **30** 127 (in Chinese) [贺洪波、范正修、姚振钰、汤兆胜 2000 中国科学(E 辑) **30** 127]  
 [4] Pei Z L, Zhang X B, Wang T G, Gong J, Sun C, Wen L S 2005 *Acta Metall Sin.* **41** 84 (in Chinese) [裴志亮、张小波、王铁钢、宫骏、孙超、闻立时 2005 金属学报 **41** 84]  
 [5] Tang Z K, Wong G K L, Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270  
 [6] Wang J Z, Du G T, Zhang Y T et al 2004 *J. Cryst. Growth.* **263** 269  
 [7] Guo X L, Tabata H, Kawai T 2001 *J. Cryst. Growth.* **213** 122  
 [8] Lee J H, Ko K H, Park B O 2003 *J. Cryst. Growth.* **247** 122  
 [9] Lin B, Fu Z, Jia Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943  
 [10] Fang Z B, Gong H X, Liu X Q, Xu D Y, Hang C M, Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 (in Chinese) [方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、王印月 2003 物理学报 **52** 1748]

[11] Jeong S H, Kim B S, Lee B T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2625  
 [12] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]  
 [13] Chen Y, Ko H, Hong S, Yao T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 559  
 [14] Ko H, Yao T, Chen Y, Hong S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4354  
 [15] Tang W Z 2003 *The theory and technology of the thinfilm production* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p169 (in Chinese) [唐伟忠 2003 薄膜材料制备原理技术应用 (北京:冶金工业出版社) 第 169 页]  
 [16] Eastman D 1980 *J. Vac. Sci. Technol.* **17** 492  
 [17] Wang Y G, Lau S P, Lee H W et al 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1597  
 [18] Youn C J, Jeong T S, Han M S, Kim J H 2004 *J. Cryst. Growth.* **261** 526  
 [19] Sun X K, Lin B X, Zhu J J, Zhang Y, Fu Z X 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2989 (in Chinese) [孙贤开、林碧霞、朱俊杰、张杨、傅竹西 2005 物理学报 **54** 2989]

- [ 20 ] Asmar R , Atanas J , Ajaka M *et al* 2005 *J. Cryst. Growth* . **279** 394
- [ 21 ] Decremps F , Pellicer J , Saitta A , Chervin J , Polian A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092101
- [ 22 ] Moustaghfir A , Tomasella E , Amor S *et al* 2003 *Surf. Coat. Tech.* **174-175** 193
- [ 23 ] Sun X W , Kwok H S 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 408
- [ 24 ] Sun C W , Liu Z W , Zhang Q Y 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 430 ( Chinese ) [ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430 ]
- [ 25 ] Xu J H , Yu L H , Kojima I 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5605
- [ 26 ] Wen X M , N Ohno , Zhang Z M 2001 *Chin. Phys.* **10** 874
- [ 27 ] Wang Z J , Wang Z J , Li S C *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 750
- [ 28 ] Zhao D X , Liu Y C , Shen D Z , Lu Y M , Zhang L G , Fan X W 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6827
- [ 29 ] Li H Q , Ning Z Y , Cheng S H , Jiang M F 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 867 ( in Chinese ) [ 李伙全、宁兆元、程珊华、江美福 2004 物理学报 **53** 867 ]

## Influences of growth temperature on the crystalline characteristics and optical properties for ZnO films deposited by reactive magnetron sputtering \*

Sun Cheng-Wei<sup>1)</sup> Liu Zhi-Wen<sup>1)</sup> Qin Fu-Wen<sup>1)</sup> Zhang Qing-Yu<sup>1)†</sup> Liu Kun<sup>2)</sup> Wu Shi-Fa<sup>2)</sup>

1 *State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beam , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China* )

2 *Department of Physics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China* )

( Received 10 August 2005 ; revised manuscript received 27 August 2005 )

### Abstract

Using reactive radio-frequency magnetron sputtering , ZnO films with strong *c*-axis orientation have been deposited on Si ( 100 ) substrates at temperatures ranging from room temperature ( RT ) to 750°C . We have studied the influence of growth temperature on the structural characteristics of the as-deposited films in morphology , grain size , microstructure , and residual stress by using atomic force microscopy , transmission electron microscopy , X-ray diffraction , and Raman spectroscopy . With the measurement of the transmission spectra and photoluminescence ( PL ) properties , the relationship between the crystallinity and optical properties of ZnO films have been discussed . It is found that the grain size increases with temperature up to 500°C , and then decreases at 750°C . ZnO grains have an epitaxial relationship with Si ( 100 ) substrate for the films deposited at the temperatures ranging from RT to 750°C . The films deposited below 500°C are in the states of compressive strain while the film deposited at 750°C is in tensile . The difference in growth temperature results in the variation of refractive index , extinction coefficient , optical energy gap , and PL properties of the films . It is concluded that growth temperature dominates the PL behavior of ZnO films . We also discuss the physical mechanism affecting the PL behavior .

**Keywords :** ZnO film , morphology , microstructure , optical constant

**PACC :** 7280E , 6855 , 7855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50240420656 ) .

† E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn