

γ -LiAlO₂ 上非极性 ZnO 薄膜制备 及其光谱性质研究*

周健华^{1,2)} 周圣明^{1)†} 黄涛华^{1,2)} 林 辉^{1,2)} 李抒智¹⁾ 邹 军^{1,2)} 王 军¹⁾ 张 荣³⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) 南京大学物理系, 南京 210093)

(2006 年 9 月 11 日收到, 2006 年 12 月 14 日收到修改稿)

利用激光脉冲沉积 (PLD) 技术在 (302) γ -LiAlO₂ 衬底上成功生长了非极性的 a 面 ($1\bar{1}\bar{2}0$) ZnO 薄膜. 衬底温度为 350°C 时, 薄膜是混合取向 (a 向和 c 向), 以 c 面 ZnO 为主, 且晶粒尺寸分布很宽; 提高温度达 500°C, 薄膜变为单一的 ($1\bar{1}\bar{2}0$) 取向, 摇摆曲线半高宽 0.65°, 晶粒尺寸分布趋窄. 利用偏振透射谱可以明显看出其面内的各向异性. 衬底温度 650°C 下制备的样品晶粒继续长大, 虽然摇摆曲线半高宽变大, 但光致发光谱 (PL) 带边发射峰半高宽仅为 105 meV, 比在 350°C, 500°C 下制备的样品小 1/5.

关键词: 非极性 ZnO, γ -LiAlO₂, PLD, 透射谱

PACC: 6855, 7280E, 7855D, 8115I

1. 引 言

ZnO 是直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 可用于制作短波长发光二极管 (LED)^[1] 和紫外光探测器^[2]. 它的自由激子结合能高达 60 meV (常温下热扰动能 $k_B T \sim 26$ meV), 远大于 GaN 的 25 meV 和 ZnSe 的 22 meV, 在室温下仍然可以大量存在. 在实现室温激光输出时可以利用激子复合发光, 而不需要像传统的半导体激光器那样形成电子-空穴等离子体 (EHP), 降低了实现受激发射所需的激发能量阈值^[3,4]. ZnO 薄膜通常沿 $[0001]$ 方向生长, 因 $\{0001\}$ 面表面能比较高^[5], 生长速度快. 但是 $[0001]$ 方向是 ZnO 的极性轴方向, 在这个方向上生长的异质结界面处由于自发极化和压电效应的差异而产生没有抵消的极化电荷, 在量子阱中产生内建电场. 在这个内建电场的作用下, 量子阱的能带发生畸变, 电子能量势阱和空穴能量势阱在空间上不重合, 使得电子和空穴在空间上分离, 这样降低了它们辐射复合的概率, 严重影响了器件的发光效

率, 并且使得电致发射光谱峰位红移^[6]. 这就是所谓的 QCSE^[7-9] (quantum confined stark effect). 如果 ZnO 薄膜的生长方向垂直于 $[0001]$ 方向, 得到非极性的 ZnO 薄膜, 就可以使这些问题得到解决. 这样的非极性 ZnO 薄膜不仅在上述的光电器件方面而且在表面声波 (SAW) 压电等器件方面, 都有重要应用价值^[10]. 早在上世纪 80 年代, Wu 等人^[11] 就生长了非极性的 ZnO 薄膜, 并且研究了其作为 SAW 材料的性质. Gorla 等人^[10] 测得其有效的电-机耦合系数为 6%. Wraback 等人^[12] 利用非极性 ZnO 薄膜平面内的各向异性, 制作了紫外光调制器, 获得了最大 12° 的偏振旋转, 比例系数为 70.

目前, 非极性 ZnO 薄膜基本上是在 R 面蓝宝石上生长的, 它们之间的取向关系为 $[1\bar{1}\bar{2}0] \text{ZnO} // [01\bar{1}2] \text{Al}_2\text{O}_3$, $[0001] \text{ZnO} // [0\bar{1}11] \text{Al}_2\text{O}_3$. 从晶格失配的角度看, R 面蓝宝石^[10] 与 ZnO 仅仅在 ZnO 的 c 方向匹配较好 (1.53%), 在垂直于 c 方向上匹配很差 (18.3%). γ -LiAlO₂ 因为与 GaN 晶格失配小, 已经被应用于生长非极性的 GaN 薄膜, 而 GaN 与 ZnO 之间的晶格常数接近 (失配率 < 2%), 因此, γ -LiAlO₂ 用

* 国家自然科学基金 (批准号 60676004), 上海市浦江计划 (批准号 05PJ14100) 和中科院百人计划资助的课题.

† E-mail: zhousm@mail.siom.ac.cn

作 ZnO 薄膜生长具有优势,而且 ZnO 薄膜生长温度要比 GaN 低数百度,可以避免 γ -LiAlO₂ 热不稳定 ($>900^{\circ}\text{C}$ 时)的缺点.已报道的非极性 GaN 薄膜是在 γ -LiAlO₂(100)面上生长的^[7],本文利用激光脉冲沉积 (PLD)技术在 γ -LiAlO₂(302)面上生长 a 面 ($11\bar{2}0$)ZnO. 并利用 X 射线衍射 (XRD),透射谱,原子力显微镜 (AFM),光致发光谱 (PL),同步辐射真空紫外谱 (VUV)对膜进行了结构和性能表征.

2. 实验

γ -LiAlO₂ 由于其易挥发性,晶体生长十分困难,长期以来一直很难得到高质量的 γ -LiAlO₂ 晶体.我们采用提拉法^[13]生长了高质量、大尺寸的 γ -LiAlO₂ 晶体,沿 (302)面切割,经精密抛光后用作衬底.ZnO 薄膜生长采用激光脉冲沉积法. KrF 准分子激光器波长为 248 nm,照射在原料上的能量密度为 5 J/cm²,脉冲频率为 5 Hz,靶材的 ZnO 纯度是 99.99%. 生长前,先用乙醇超声清洗衬底 15 min,整个生长时间为 1 h,氧分压维持在 20 Pa. 已有研究表明,在用 PLD 生长 ZnO 薄膜过程中,激光脉冲的功率、频率、靶材与衬底的距离、氧分压、衬底温度等都会对膜质量产生影响,其中最后两个因素最为关键.这里我们选择了 3 个不同的衬底温度 (350 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$, 650 $^{\circ}\text{C}$)来研究衬底温度对沉积薄膜性质的影响,用 X 射线衍射 (CuK α , D/MAX-2550 衍射仪, Rigaku)来确定薄膜取向,用偏振透射光谱 (Lambda-900)表征薄膜面内各向异性,用摇摆曲线 (Cu K α , D/MAX-2550 衍射仪, Rigaku)来表征薄膜质量,用原子力显微镜 (NanoScope IIIa Multimode, Veeco)研究其表面形貌,采用光致发光谱 (激光共焦显微拉曼光谱仪 LABRAM-HR, 325 nm)配合真空紫外谱 (VUV)表征其光学性质.真空紫外实验是在合肥国家同步辐射实验室真空紫外实验站完成的.

3. 结果与讨论

XRD 结果显示,衬底温度在 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,所生长的薄膜是混合取向的,以 c 方向为主,夹杂了非极性的 ($11\bar{2}0$)ZnO,这是因为 {0001}面是易生长面.衬底温度达到 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,XRD 图(图 1)显示除了衬底的 (302)峰外只有 ZnO 的 ($11\bar{2}0$)峰,表明薄膜是单一的非极性 ($11\bar{2}0$)取向. ($11\bar{2}0$)峰的摇摆曲线半高宽为

0.65 $^{\circ}$.这样的质量跟在蓝宝石上的结果相比尚有差距,需要进一步研究生长工艺.温度达到 650 $^{\circ}\text{C}$ 时, ($11\bar{2}0$)峰摇摆曲线半高宽为 2.83 $^{\circ}$,表明薄膜的取向度变差.

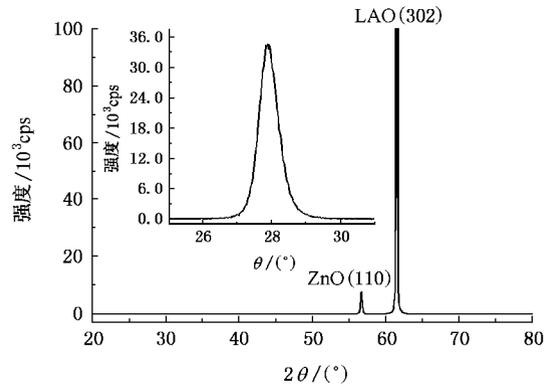


图 1 在 γ -LiAlO₂(302)面上生长的 ZnO 薄膜的 X 射线 θ - 2θ 扫描图谱(衬底温度为 500 $^{\circ}\text{C}$. 小图是 ZnO(110)峰的摇摆曲线)

对于这种 ($11\bar{2}0$)ZnO 薄膜, c 轴在面内,面内光谱特性应该是各向异性的,为了验证这一点,我们测量了 500 $^{\circ}\text{C}$ 样品的偏振透射光谱,如图 2 所示.其中 P_1 , P_2 表示入射光采取了不同的偏振方向,它们互相垂直.从图 2 可以发现 ZnO 薄膜干涉造成了透过率随波长的振荡,其极小值出现的位置在薄膜厚度固定的情况下,只与薄膜折射率有关^[14].可以明显看出,入射光偏振方向改变,透过率极小值出现的位置也改变,表明折射率与偏振方向有关,从而证明薄膜在面内具有各向异性.

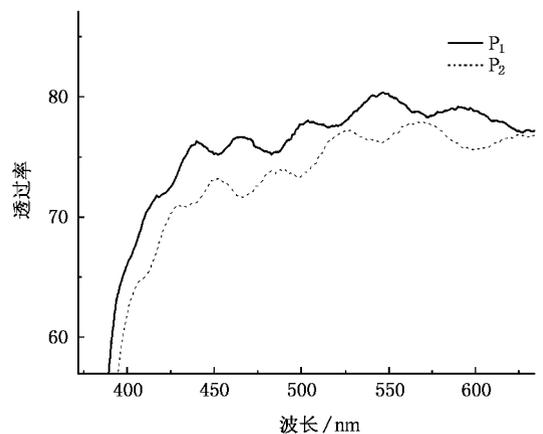


图 2 500 $^{\circ}\text{C}$ 样品的偏振透射光谱, P_1 和 P_2 表示入射光偏振方向互相垂直的透射光谱曲线

图 3 是 3 个样品的原子力显微镜图.图 3(a), (b), (c)分别对应衬底温度为 350 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 650 $^{\circ}\text{C}$.

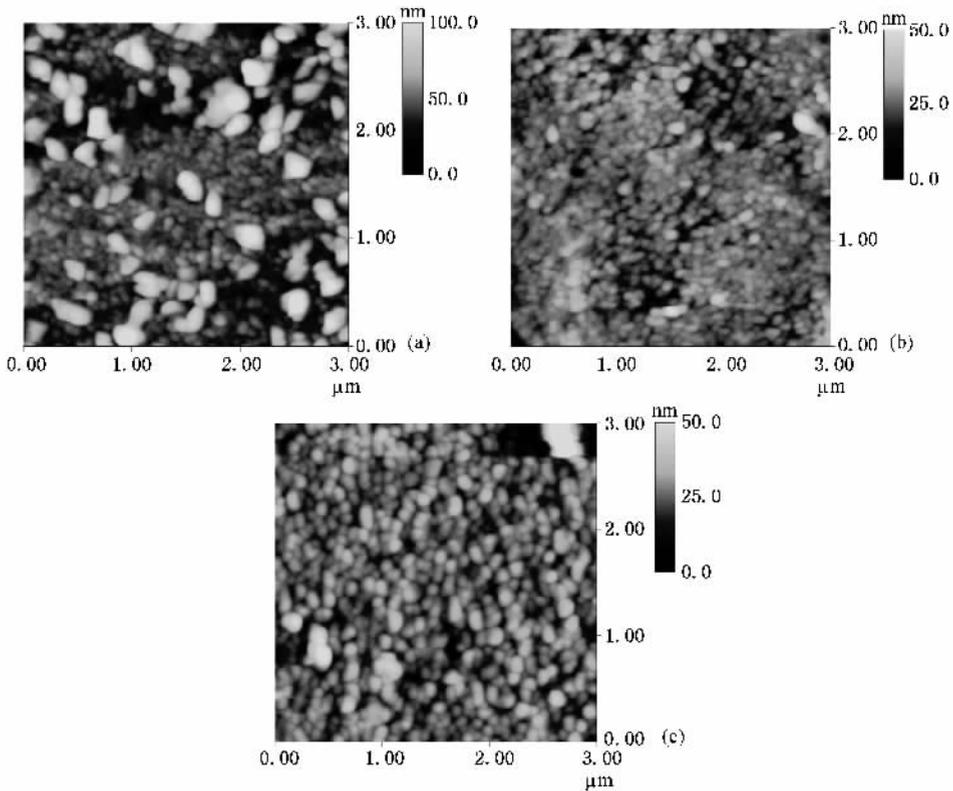


图3 利用 PLD 方法在 γ -LiAlO₂(302) 面上生长 ZnO 薄膜的原子力显微镜图 (a) 样品的衬底温度为 350°C (b) 样品的衬底温度为 500°C (c) 样品的衬底温度为 650°C. 扫描范围为 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$

混合取向的 350°C 的样品表面最为粗糙, 颗粒尺寸分布最宽. 500°C 和 650°C 的样品则相对平整, 晶粒尺寸分布较窄. 而 650°C 的样品晶粒比 500°C 的样品大, 估计前者尺寸范围是 $150 \pm 20\ \text{nm}$, 而后者为 $130 \pm 20\ \text{nm}$. 总体看来, 薄膜平整度比较低^[9]. Takumi 等人^[8]利用 MOCVD 在 R 面蓝宝石上生长 a 面 ZnO 时发现, 只有在适中的衬底温度(700°C)和氧分压下, 生长才趋向于二维模式, 薄膜的平整度才会提高(峰谷值差 $\sim 4\ \text{nm}$). 对于 PLD 也有类似的结果^[15]. 因此, 需要进一步研究工艺条件^[16, 17]以提高薄膜的平整度.

图 4 是各个样品的常温 PL 谱. 常温下 ZnO 的 PL 谱有两部分组成, 其一是 380 nm 附近的带边激子发射^[18]; 其二是峰值在 550 nm 附近的可见光带, 通常认为是氧空位、间隙锌等缺陷造成的. 我们发现, 跟 350°C 和 500°C 的样品相比, 650°C 样品的带边峰位蓝移了 $\sim 1\ \text{nm}$, 半高宽(FWHM)减小 1/5, 为 $\sim 12\ \text{nm}$ ($\sim 105\ \text{meV}$) 这个可以解释为在 650°C 下, a 取向的晶粒比较大(500°C 下的 a 取向的晶粒比较小), 尺寸分布比较均匀(350°C 下 a 取向和 c 取向的晶粒混, 尺寸分布不均), 因此半高宽比较小^[19, 20], 同时又

由衬底引入应力, 导致蓝移^[21]. 晶格计算表明, 在 γ -LiAlO₂(302) 上的(11 $\bar{2}$ 0) ZnO 薄膜在面内受压应力; XRD 结果表明, 650°C 的 ZnO 薄膜(11 $\bar{2}$ 0)面晶面间距比 500°C 下的样品大 0.1%.

根据现有报道, 高质量 ZnO 薄膜常温下带边发射峰半高宽约为 100 meV^[19, 20], 我们的结果为 105 meV. 进一步分析带边发射强度和可见光发射强度比值, 衬底温度为 350°C 时最高(~ 100 倍), 衬底温度为 650°C 时最低(~ 30 倍), 500°C 的样品则介于两者之间, ~ 70 倍. 这是由于导致可见光发射的缺陷数目随温度升高而增大^[8, 22]. 有人指出^[16], 对于一般不用缓冲层的 c 面 ZnO 薄膜, 这个比值是 ~ 16 , 而采用了缓冲层并且优化了其他生长条件之后是 ~ 760 .

图 5 为样品的低温真空紫外光谱. 由于激发光强比较弱(束流强度 $\sim 170\ \text{mA}$), 我们没有观察到带边发射, 却发现了位于 425 nm 附近的蓝光峰, 这个峰在 PL 谱中被强大的带边发射峰遮盖, 因而观察不到. 施朝淑等人^[23]在 ZnO 真空紫外实验中, 也发现了 430 nm 附近的蓝光峰. Jin 等人认为它与晶界

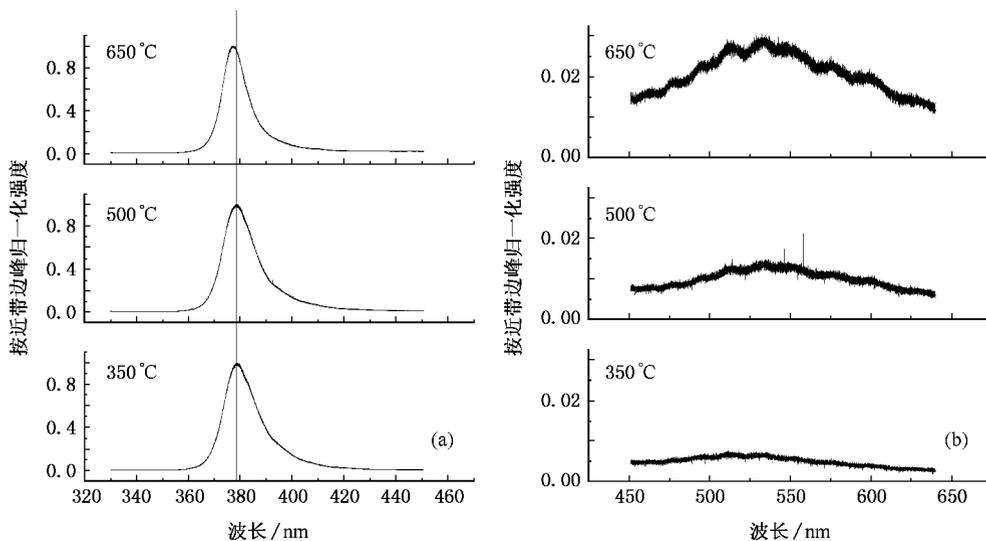


图4 利用 PLD 方法在 γ -LiAlO₂(302)面上生长 ZnO 薄膜的光致发光谱. 样品的衬底温度分别为 350℃ ,500℃ , 650℃ . (a)的波长范围是 330—450 nm ,主要反映带边发射峰 (b)的波长范围是 450—640 nm ,反映的是可见光发射带

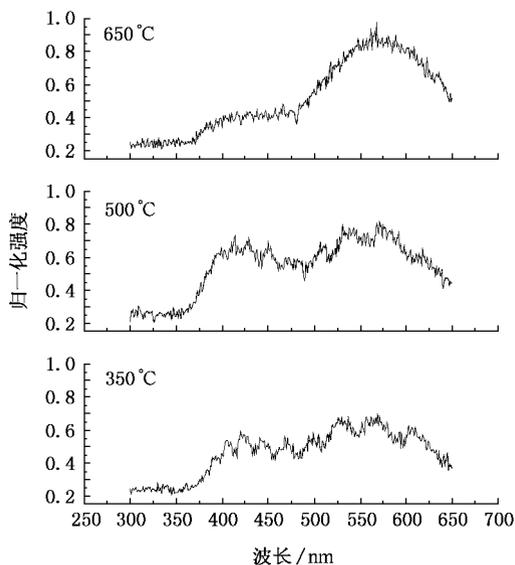


图5 利用 PLD 方法在 γ -LiAlO₂(302)面上生长 ZnO 薄膜的真空紫外发光谱(样品的衬底温度分别为 350℃ ,500℃ ,650℃)

缺陷有关^[24]. 我们发现衬底温度为 500℃ 时 ,这个峰强度最大 ,650℃ 时最弱 (图 5). 这是因为在 650℃ 下晶粒最大 ,晶界最少 ,从而这个峰强度也低. 这一

点与前面 PL 谱及原子力显微镜的观察结果一致. 另外一个峰在 550 nm 处 ,一般都认为是氧空位等缺陷造成的 ,它在 650℃ 的时候最强是因为高温下容易形成本征缺陷.

4. 结 论

我们成功地在 γ -LiAlO₂(302)面上利用激光脉冲沉积法生长了非极性的 *a* 面 ZnO 薄膜 ,衬底温度为 500℃ 时 ,XRD 结果显示薄膜是单一的 [11 $\bar{2}$ 0] 取向 ,由偏振透射光谱可以明显看出其面内的各向异性. 薄膜摇摆曲线半高宽为 0.65°. 在衬底温度为 650℃ 时生长的样品 ,摇摆曲线半高宽增大 ,但是 PL 谱中带边发射峰半高宽缩减了 1/5 ,仅为 105 meV ,这是因为这时候晶粒尺寸大而且分布均匀. 原子力显微镜的结果证实了这一点 ,同时原子力显微镜表明衬底温度为 500℃ 时的样品 ,晶粒细小 ,晶界最多 ,因此在真空紫外谱中 425 nm 附近的蓝光峰比较强.

感谢合肥国家同步辐射实验室张国斌老师和符义兵博士在真空紫外实验方面的帮助和指导.



- [1] Xu W Z, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhu L P, Zhao B H, Jiang L, Lu J G, He H P, Zhang S B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 173506
- [2] Hullavarad S S, Dhar S, Varughese B, Takeuchi I, Venkatesan T, Vispute R D 2005 *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 982
- [3] Mitra A, Thareja R K 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2025
- [4] Yao Z G, Zhang X Q, Shang H K, Teng X Y, Wang Y S, Huang S H 2005 *Chinese Physics* **14** 1205
- [5] Diebold U, Koplitz L V 2004 *Appl. Sur. Sci.* **237** 336
- [6] Alivov Y I, Ozgur U, Dogan S, Liu C, Moon Y, Gu Y, Avrutin V, Morkoc H 2005 *Solid-State Electron.* **49** 1693
- [7] Waltereit P, Brandt O, Trampert A 2000 *Nature* **406** 865
- [8] Takumi M, Shizuo F 2006 *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** 726
- [9] Takumi M, Shizuo F 2005 *Jpn J. Appl. Phys.* **44** 7919
- [10] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, Mayo W E, Lu Y, Wraback M, Shen H 1998 *J. Appl. Phys.* **85** 2595
- [11] Wu M S, Atsusni A, Tadashi S, Kawabata A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 2482
- [12] Wraback M, Shen H, Liang S, Gorla C R, Lu Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 507
- [13] Zou J, Zhang L H, Zhou S M, Xu J, Han P, Zhang R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4269 (in Chinese) [邹 军、张连翰、周圣明、徐 军、韩 平、张 荣 2005 物理学报 **54** 4269]
- [14] Fang R C 2003 *Solid State Spectrography* (Hefei :USTC Press)p32 (in Chinese) [方容川 2003 固体光谱学 (合肥 :中国科学技术大学出版社 第 32 页)
- [15] Choopun S, Vispute R D, Noch W, Balsamo, Sharma R P, Venkatesan T, Iliadis, Look D C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3947
- [16] Ko H J, Chen Y F, Zhu Zet, Yao T, Kobayashi I, Uchiki H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1905
- [17] Wang Zhi-Jun, Song Li-Jun, Li Shou-Chun, Lu You-Ming, Tian Yun-Xia, Liu Jia-Yi, Wang Lian-Yuan 2006 *Chinese Physics* **15** 2710
- [18] Yuan Y H, Hou X, Gao H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 446 (in Chinese) [袁艳红、侯 洵、高 恒 2006 物理学报 **55** 446]
- [19] Zhi Z Z, Liu Y C, Li B S, Zhang X T, Lu Y M, Shen D Z, Fan X W 2003 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **36** 719
- [20] Kim K K, Song J H, Jung H J, Choi W K, Park S J, Song J H 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3573
- [21] Koida T, Chichibu S F, Uedono A, Sota T, Tsukazaki A, Kawasaki M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1079
- [22] Wu X L, Siu G G, Fu C L, Ong H C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2285
- [23] Shi C S, Qi Z M, Zhang G B, Shi J Y, Lin B X, Tao Y 2000 *Beijing Synchrotron Radiation Facility Annual Report* **1** 246 (in Chinese) [施朝淑、戚泽明、张国斌、石军岩、林碧霞、陶 冶 2000 北京同步辐射装置年报 **1** 246]
- [24] Jin B J, Im S, Lee S Y 2000 *Thin Solid Film* **366** 107

Fabrication of nonpolar ZnO film on γ -LiAlO₂ substrate and its photo-luminescence properties^{*}

Zhou Jian-Hua^{1,2)} Zhou Sheng-Ming¹⁾ Huang Tao-Hua^{1,2)} Lin Hui^{1,2)} Li Shu-Zhi¹⁾
Zou Jun^{1,2)} Wang Jun¹⁾ Zhang Rong³⁾

1) *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

2) *Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*

3) *Physics department of Nanjing University, Nanjing 210093, China*

(Received 11 September 2006 ; revised manuscript received 14 December 2006)

Abstract

Nonpolar a -plane ($\bar{1}1\bar{2}0$) ZnO films were successfully grown on (302) γ -LiAlO₂ substrate by pulsed laser deposition. When the temperature of the substrate was 350 °C, the film was mix-oriented (a and c) with a wide distribution of crystal grain size, and the c -plane ZnO was dominant. When the temperature of the substrate was 500 °C, pure ($\bar{1}1\bar{2}0$) ZnO film was formed, with the FWHM of ZnO ($\bar{1}1\bar{2}0$) rocking curve $\sim 0.65^\circ$ and the grain size distribution narrowed. Its in-plane anisotropy was demonstrated by polarized transmission spectrum. The FWHM of the peak of near band emission in the PL spectra was found to be only 105 meV for the sample with substrate temperature of 650 °C, indicating the large size and uniform distribution of crystal grains which was also confirmed by AFM.

Keywords: nonpolar ZnO, γ -LiAlO₂, PLD, transmission spectrum

PACC: 6855, 7280E, 7855D, 8115I

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60676004), the Huangpu Program of Shanghai, China (Grant No. 05PJ14100), and the ' 100 Talents Project ' of Chinese Academy of Sciences, China.