

γ -LiAlO₂ 上 a 面 ZnO 薄膜的光谱特性研究*

周健华^{1)†} 周圣明^{1)†} 黄涛华^{1)‡} 林 辉^{1)‡} 李抒智¹⁾ 邹 军^{1)‡} 王 军¹⁾ 韩 平³⁾ 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 12 月 21 日收到; 2007 年 4 月 2 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 (11 $\bar{2}$ 0) ZnO 薄膜, 光致发光谱 (PL) 带边发射峰半峰宽仅为 115 meV. 研究了非极性 ZnO 薄膜光谱特性的面内各向异性, 发现随着入射光偏振方向改变, 在偏振透射光谱上, 吸收边移动了 20 meV, 这与 A、B 激子和 C 激子的能量差一致, 而在拉曼光谱上, 激光光偏振方向的改变导致 E₂ 模式的强度发生明显改变.

关键词: 非极性 ZnO, γ -LiAlO₂, PLD

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

1. 引 言

近年来 ZnO 吸引了越来越多的关注, 主要原因在于它的宽直接带隙 (室温下 E_g ~ 3.37 eV) 和很大的激子结合能 (60 meV, 常温下热扰动能 k_BT ~ 26 meV). 宽直接带隙使得 ZnO 可被用于制作短波长发光器件 (LED, LD)^[1] 和紫外光探测器^[2], 很大的激子结合能可以降低受激发射所需的激发能量阈值^[3,4]. 理论和实验都表明 ZnO 薄膜趋向于沿 [0001] 方向生长^[5], 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而产生没有抵消的极化电荷, 在量子阱中产生内建电场. 这个内建电场对发光器件是不利的, 因为它一方面降低了辐射复合的概率, 影响发光器件的发光效率; 另一方面, 它使得电致发射光谱红移^[6]. 这就是所谓的 QCSE^[7,8] (quantum confined stark effect). 解决方法是使生长方向垂直于 [0001] 方向, 即生长非极性的 ZnO 薄膜. 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^[9]. Wu 等人^[10] 生长了非极性的 ZnO 薄膜, 研究了其作为

SAW 材料的性质, Gorla 等人^[9] 测得其有效的电-机耦合系数为 6%. Wraback 等人^[11] 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, 而比例系数为 70.

目前, 非极性 ZnO 薄膜大都在蓝宝石 R 面^[9] 和 m 面^[12] 上生长, 蓝宝石作为衬底的主要缺点是, 它和 ZnO 晶格失配比较大. 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 < 2%), 因此 γ -LiAlO₂ 应该可以用于生长 ZnO, 而且 ZnO 薄膜生长温度要比 GaN 低几百度, 可以避免 γ -LiAlO₂ 热不稳定 (> 900°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], 文中利用激光脉冲沉积 (PLD) 技术在 γ -LiAlO₂ (302) 面上生长 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) ZnO 薄膜, 并且利用偏振透射谱和偏振拉曼谱着重研究了薄膜的面内各向异性性质.

2. 实 验

我们采用提拉法^[13] 生长了高质量、大尺寸的 γ -LiAlO₂ 晶体, 并且切出了 (302) 面衬底, 抛光后用作 ZnO 薄膜生长. 用激光脉冲沉积生长薄膜, KrF 准分

* 国家自然科学基金 (批准号: 60676004), 上海市科技项目 (批准号: 06dz11402) 和国家高技术研究发展计划 (863) (批准号: 2006AA03A101, 2006AA03A103) 资助的课题.

† E-mail: zhousm@siom.ac.cn

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, 衬底温度为 500°C. 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) 和偏振拉曼谱 (RENISHAW, 氦离子激光, 514.5 nm) 研究薄膜面内各向异性, 采用光致发光谱 (激光共焦显微拉曼光谱仪 LABRAM-HR, 325 nm) 表征其光学性质.

3. 结果与讨论

XRD 结果显示 (图 1), 除了衬底的 (302) 峰外只有 ZnO 的 (11 $\bar{2}$ 0) 峰, 证明薄膜是单一的非极性 (11 $\bar{2}$ 0) 取向.

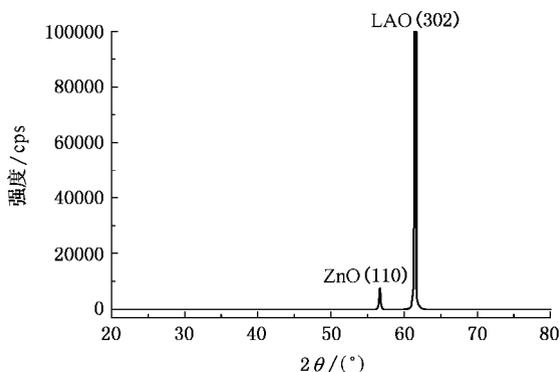


图 1 在 γ -LiAlO₂ (302) 面上生长 ZnO 薄膜的 X 射线 θ - 2θ 扫描图 (衬底温度为 500°C)

对于这种非极性的 (11 $\bar{2}$ 0) a 面 ZnO 薄膜, c 轴在面内, 面内光谱性质的各向异性是值得关注的, 因此我们首先测量了样品的偏振透射光谱. 测量的时候, 首先做偏振扫描, 入射光线垂直于样品表面, 随着入射光偏振角度的改变, 透射率也发生变化, 所使用的测量光波长为 532 nm. 这样可以获得两个相差 $\sim 90^\circ$ 的两个角度, 分别对应透过率的极大极小值. 再在这两个角度测量透过谱, 即测量透过率随波长的变化 (波长扫描, 如图 2). 从图 2 可以看出, 偏振方向的改变不仅造成了透过率的差异, 而且使得吸收边的位置发生了变化, 这个可以从 ZnO 能带结构获得解释. 众所周知, ZnO 的价带在晶场和自旋-轨道耦合的作用下分裂为三条能带, 这三条能带上的空穴可以分别与价带电子组成激子 A, B, C,

它们受激发的条件不同, 受晶体对称性的约束^[4, 14]. 若激发光为 σ 偏振 ($E \perp c, k \perp c$, k 表示光传播方向, c 表示 ZnO 极性轴方向, E 表示入射光电场矢量方向, 下同), 则 A, B 激子发射较强, C 激子较弱, 在 π 偏振下 ($E // c, k \perp c$), C 激子较强, A 激子被禁, B 激子很弱, 在 α 偏振 ($E \perp c, k // c$) 下, 三种激子都可以被激发^[4]. 常温下 A, B 激子能量接近, 几乎不可分辨, 它们与 C 激子的能量差约为 20 meV^[14, 15]. 在我们的实验中, 入射光垂直入射, 即光波矢方向 k 垂直于 ZnO 的 c 轴 ($k \perp c$), 偏振方向垂直和平行于 c 轴时, 偏振扫描出现极值. 在这两个极值处作波长扫描, 透过谱吸收边正好移动了 ~ 20 meV, 说明偏振方向改变, 激发了不同类的激子, 导致吸收边的改变.

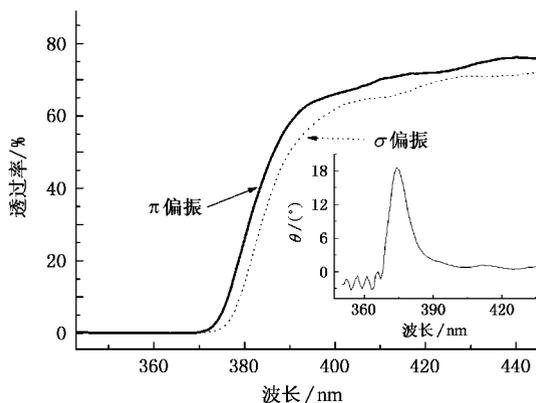


图 2 500°C 样品的偏振透射光谱, 偏振形式为 σ 偏振下 ($E \perp c, k \perp c$) 和 π 偏振 ($E // c, k \perp c$)。小图表示入射光与 c 轴成 45° 角入射时, 偏振面旋转角度与波长的关系)

对于这种非极性 ZnO 薄膜, 可以使透过它的光的偏振态发生改变, 因此紫外光调制器^[11]是它的一个可能的应用. 如果入射光的偏振方向与 c 轴成 45° 角, 那么出射光的偏振方向会旋转一定角度 θ , $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{T_{\parallel}/T_{\perp}}) - 45^\circ$ (T_{\parallel} 为入射光偏振方向平行于 c 轴时的透过率, T_{\perp} 为入射光偏振方向垂直于 c 轴时的透过率), 与波长有关, 最大达 18° (在 3.3128 eV 处), 比在蓝宝石上的结果大了近一倍^[11], 如图 2 中的小图.

在拉曼光谱中, 我们同样发现了样品的面内各向异性. ZnO 具有六方结构, 属 C_{6v}^4 ($C_{63}mc$) 空间群, 晶胞式量为 2, 所有原子都占据 C_{3v} 位. 根据群论, ZnO 中存在如下几种晶格振动模式^[16]: A_1 模式, 它在 z 方向上的振动是拉曼活性的; E_1 模式, 它在 xy

平面内的振动是拉曼活性的, 还有两个非极性的 E_2 模式, 是拉曼活性的, 分别表征 Zn 原子和 O 原子的振动; 另外还有 B_1 模式, 但是非拉曼活性. 具有拉曼活性的模式的拉曼张量如下:

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix},$$

$$E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix},$$

$$E_2 = \begin{pmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

E_2 模式是本文所要研究的, 这两个模式的拉曼位移分别在 437 cm^{-1} 和 101 cm^{-1} 附近.

拉曼实验采取背散射模式, 激光偏振方向和检偏方向一致, 测量一次拉曼光谱, 然后将样品旋转 90° , 再次测量拉曼光谱, 结果如图 3. 当样品位于 V 位置时, 除了衬底的峰外, 有 ZnO 薄膜的 E_2 模式, 分别在 101 cm^{-1} 和 437 cm^{-1} 附近; 当样品位于 P 位置时, 只有衬底峰, E_2 模式强度几乎为 0. 利用 E_2 模式的拉曼张量计算, 在 $X(ZZ)X$ 几何下,

$$(0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0,$$

表明这时候 E_2 模式不能被激发, 而在 $X(YY)X$ 几何下,

$$(0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -d \neq 0,$$

E_2 模式可被激发. 实验和理论符合. 用这种方法也可以确定薄膜面内的 c 轴取向. 这里, 我们可以断定, 样品在 P 位置时, 入射光偏振方向平行于 ZnO 的 c 轴方向. 事实上, 我们在实际测量的时候, 也是首先通过旋转样品, 找到一个位置, 在这个位置处, E_2 模式的强度为 0, 由此认为这个时候 ZnO 的 c 轴与激光偏振方向平行. 然后再将样品旋转 90° , 再次测量拉曼谱的.

图 4 是 ZnO 薄膜的常温 PL 谱, 采用 He-Cd 激光器 325 nm 激发. 可以看出, 常温下 ZnO 的 PL 谱有

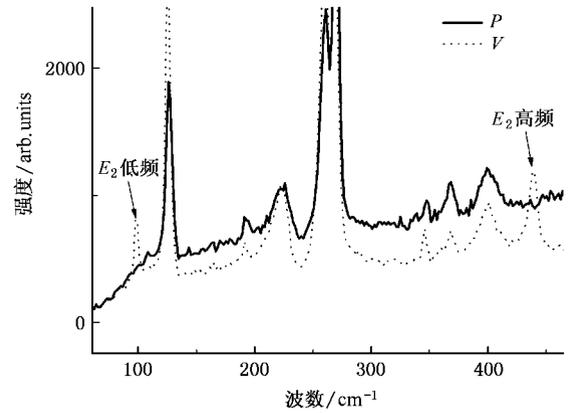


图 3 ($11\bar{2}0$ ZnO /(302) LAO) 的拉曼光谱 (P, V 表示不同的入射光偏振方向)

两部分组成, 其一是 380 nm 附近的带边激子发射峰^[17]; 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. 带边峰半峰宽 (FWHM) 为 $\sim 13.5 \text{ nm}$ ($\sim 115 \text{ meV}$). 文献报道的常温下带边发射峰半峰宽比较好的结果在 100 meV 附近^[18, 19], 比我们结果略小. 带边发射峰强度是可见光带的 70 倍.

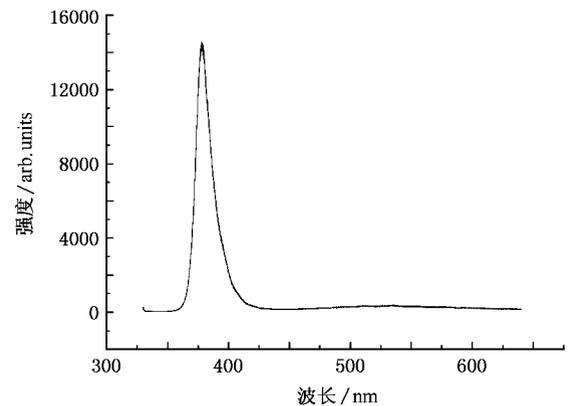


图 4 利用 PLD 方法在 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (302) 面上生长 ZnO 薄膜的光致发光谱

4. 总 结

我们成功的在 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (302) 面上利用激光脉冲沉积法生长了非极性的 a 面 ZnO 薄膜, XRD 结果表明了这一点, PL 谱中带边发射峰半峰宽为 115 meV . 我们做了偏振透射光谱实验和偏振拉曼光谱实验, 发现了薄膜在面内的各向异性. 在偏振透射光谱上, 我们发现吸收边变化了 20 meV , 与 A, B 激子

和 C 激子的能量差一致,表明薄膜具有较高的质量,在偏振拉曼光谱上,我们发现偏振方向的改变会

导致 E_2 模式强度的变化,与按照晶体拉曼光谱选择定则的分析相一致.

- [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] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [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] Li Z H, Yu T J, Yang Z J, Feng Y C, Zhang G Y, Guo B P, Niu H B 2005 *Chinese Physics* **14** 830
- [9] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, Mayo W E, Lu Y, Wraback M, Shen H 1998 *J. Appl. Phys.* **85** 2595
- [10] Wu M S, Atsushi A, Tadashi S, Kawabata A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 2482
- [11] Wraback M, Shen H, Liang S, Gorla C R, Lu Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 507
- [12] Zuniga P J, Munoz S V, Palacios L E, Colchero J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 261912
- [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] Liang W Y, Yoffe A D 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 59
- [15] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, Mayo W E, Lu Y, Wraback M, Shen H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2595
- [16] Arguello C A, Rousseau D L, Proto S P S 1969 *Phys. Rev.* **181** 1351
- [17] 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]
- [18] 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
- [19] Kim K K, Song J H, Jung H J, Choi W K, Park S J, Song J H 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3573

Research on spectral-properties of nonpolar ZnO film on γ -LiAlO₂ *

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⁾ Han Ping³⁾ Zhang Rong³⁾

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

² *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

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

(Received 21 December 2006; revised manuscript received 2 April 2007)

Abstract

Nonpolar a-plane ZnO film was successfully grown on (302) γ -LiAlO₂ substrate by pulsed laser deposition. The temperature of substrate was 500°C, the film was pure nonpolar a-plane ZnO. The FWHM of the peak of near band emission in the PL spectrum was found to be only 115 meV. Both polarized transmission spectra and polarized Raman spectra revealed the in-plane anisotropy of the nonpolar ZnO film by the shift of absorption edge and the change of intensity of Raman E_2 mode.

Keywords: nonpolar ZnO, γ -LiAlO₂, PLD

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60676004), Shanghai Science Program (Grant No. 06dz11402) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2006AA03A101 and 2006AA03A103).