

衬底温度对 PLD 法生长的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜结构和发光特性的影响^{*}

吴小丽 陈长乐[†] 韩立安 罗炳成 高国棉 朱建华

(西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室 西安 710072)

(2007 年 7 月 26 日收到, 2007 年 10 月 31 日收到修改稿)

用脉冲激光沉积(PLD)法在不同温度的 $Sr(111)$ 衬底上成功制备了 c 轴择优取向的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜. 通过 X 射线衍射(XRD)和光致发光谱(PL)研究了衬底温度对 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜结构和发光特性的影响, 探讨了薄膜的结晶质量与发光特性之间的关系. 结果表明, 在衬底温度为 $450^{\circ}C$ 时生长的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜具有很好的 c 轴取向和较强的光致发光峰. 室温下分别用激发波长为 240, 300 和 325 nm 的氙灯作为激发光源得到不同样品的 PL 谱, 分析表明紫外发光峰和紫峰来源于自由激子的复合辐射且发光强度与薄膜的结晶质量密切相关, 蓝绿发光峰与氧空位有关. 此外, 探讨了衬底温度影响紫外光致发光峰红移和蓝移的可能机理.

关键词: $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜, PLD, 衬底温度, 光致发光

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

1. 引言

ZnO 是一种 II-VI 族直接带隙的宽禁带氧化物半导体材料, 在自然条件下具有单一稳定的六方纤锌矿结构, 室温下的禁带宽度为 $3.37 eV$ ^[1], 激子结合能 ($60 meV$) 比 GaN ($24 meV$), $ZnSe$ ($19 meV$), ZnS ($39 meV$)^[2] 都要高, 可以实现室温下的激子发射, 在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电薄膜、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用. 自从 Tang 等人^[3]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.

通过掺杂可以改善 ZnO 的各种性能. 目前 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜可以通过各种工艺和组分配比, 改变其中 Mg (或 Zn) 含量 ($0 \leq x \leq 1$), 使禁带宽度从 $3.3-7.8 eV$ 连续可调^[4], 从而可以制得覆盖从蓝光到紫外广谱区域的半导体激光器和探测器, 带隙连续可调性可以用来作为 $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ 半导体量子阱及超晶格等结构的势垒层, 也可直接作紫外发光材料. 因此研究 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的制备工艺对探索 ZnO 基材料短波长发光器件、激光器和紫外探测器

具有重要的意义. 目前, 关于脉冲激光沉积(PLD)法在 $Sr(111)$ 衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的报道较少. 在采用 PLD 法在 $Sr(111)$ 衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜时, 薄膜的质量和性能会受诸多因素的影响, 例如衬底温度、氧压、靶材与衬底间的距离、激光重复频率以及激光能量密度. 其中衬底温度是一个十分重要的因素, 因此研究衬底温度对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的影响又具有重要的意义.

本文采用 PLD 法在 $Sr(111)$ 衬底上成功制备了 c 轴择优取向的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜. 深入研究了衬底温度对 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜的晶体结构和光致发光特性的影响.

2. 实验过程

采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 靶材. 靶材所用原料为分析纯硝酸锌 ($\geq 99.0\%$), 硝酸镁 ($\geq 99.0\%$), 柠檬酸 ($\geq 99.5\%$), 经配料、溶解、烘烤、成粉、锻压和烧结而成. 选用 $Sr(111)$ 作为衬底, 基片的清洗采用标准工艺^[5]. 工作室本底真空度为 $5 \times 10^{-4} Pa$, 薄膜采用脉冲激光沉积方法制备, 光源由 KrF 准分子激光器提供: 波长 248 nm, 频率 5 Hz,

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50331040 和 60171034)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

能量为 130 mJ, 脉冲宽度为 20 ns, 沉积过程中氧压维持在 10 Pa, 沉积时间 30 min, 衬底温度分别为 350, 450, 550, 700 °C. 将制备好的薄膜在 750 °C 下原位退火 30 min, 以优化薄膜质量, 减少晶格缺陷.

采用日本理学 D/max2400 X 射线衍射仪 (CuK α , $\lambda = 0.154056$ nm) 分析靶材和薄膜的晶体结构; 英国 Edinburgh 公司的 FLS920 荧光光谱仪室温下测量了薄膜的 PL 谱, 激发光源是 450 W 汞灯, 激发波长分别为 240, 300, 325 nm, 选用以上三种光波长作为激发波长, 可较好的看到样品在紫外、蓝光及绿光范围内的发光情况.

3. 结果与讨论

3.1. XRD 测试结果

图 1 给出了样品在不同衬底温度 (350—700 °C) 下的 XRD 图谱. 从图 1 中可以看出, 所有样品的 XRD 图谱中除了对应 Si (111) 晶面的衍射峰外均只有一个衍射峰, 对应于 Mg_{0.05}Zn_{0.95}O 的 (002) 晶面. 这表明所有 Mg_{0.05}Zn_{0.95}O 薄膜属于单相六角纤锌矿结构, 没有形成任何明显的 MgO 分离相, 且有高度的 *c* 轴择优取向. 350 °C 制备的薄膜其 (002) 衍射峰的强度十分微弱, 提高衬底温度至 450 °C 时, 在 $2\theta = 34.60^\circ$ 出现了最强的 (002) 衍射峰, 但随着衬底温度的继续升高 (002) 衍射峰的强度相对减弱. 另外从图 1 的插图中可以看出当温度从 450 °C 变化到 700 °C 时 (002) 衍射峰的位置向低角度方向偏移, 这与孙成伟等人^[5]、Zeng 等人^[6]、孙伯等人^[7]观察到的偏移相反. 本文认为这可能是由于薄膜受到衬底的残余压应力而在垂直于衬底的方向上产生伸张应变, 张应变即晶格常数变大, 衍射峰向小角度方向移动.

图 2 给出了不同衬底温度下样品 (002) 衍射峰的半高宽与衬底温度的关系. 从图中可以看出当温度从 350 °C 上升到 450 °C 时, 半高宽从 0.72° 减小到 0.353°, 这说明样品的结晶质量随着衬底温度的升高有了明显的提高, 这是因为不同的衬底温度将直接影响衬底表面吸附原子的迁移率、再蒸发和结晶状况^[8]. 随着衬底温度的升高有利于吸附的原子在衬底上发生迁移和重排, 以致在衬底表面上的活动能力增大, 使其更容易向热力学平衡位置移动, 结晶程度提高; 当温度上升到 700 °C 时, 半高宽又增大到

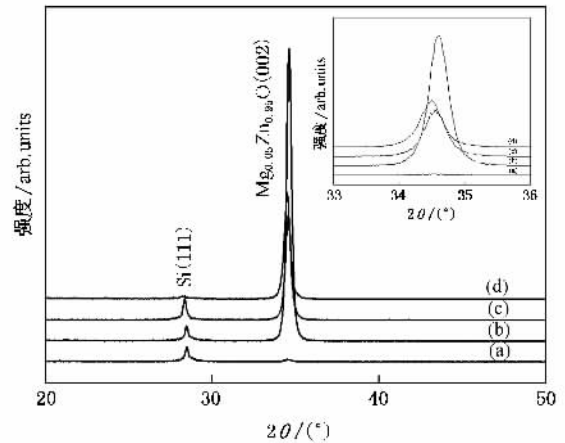


图 1 不同衬底温度下生长的 Mg_{0.05}Zn_{0.95}O 薄膜的 XRD 谱 (a) 350 °C (b) 450 °C (c) 550 °C (d) 700 °C (内插图为样品 (002) 衍射峰的坐标展宽图)

0.376°, 薄膜的结晶质量降低, 这可能是因为衬底温度过高时虽然吸附原子具有较大的动能, 但同时吸附原子在衬底表面的蒸发加剧, 在薄膜中形成大量缺陷, 使薄膜的结晶质量下降^[9], 引起 (002) 衍射峰的强度减弱以及半高宽增大. 这与其他一些研究结果^[7,10]一致. 在我们实验中 450 °C 是一个最适合生长高质量的 Mg_{0.05}Zn_{0.95}O 薄膜的温度.

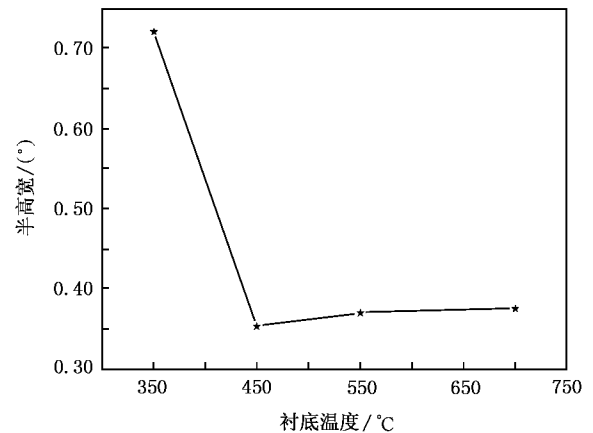


图 2 样品 (002) 衍射峰的半高宽随衬底温度的变化

根据 XRD 衍射峰不对称因子 (*A*) 的定义^[11] $A = b/a$, *a* 和 *b* 分别对应衍射峰的左、右半高宽, 可以得到我们制备的薄膜 (002) 衍射峰的不对称因子, 如表 1 所示. *A* 值越接近 1 则表明衍射峰的对称性越好. 从中可以看出衬底温度为 450 °C 时, *A* 值为 0.985, 呈现很好的对称性, 此时薄膜晶格缺陷和晶格畸变均较小, 具有良好的结晶质量.

表 1 不同衬底温度的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜(002)衍射峰的不对称因子

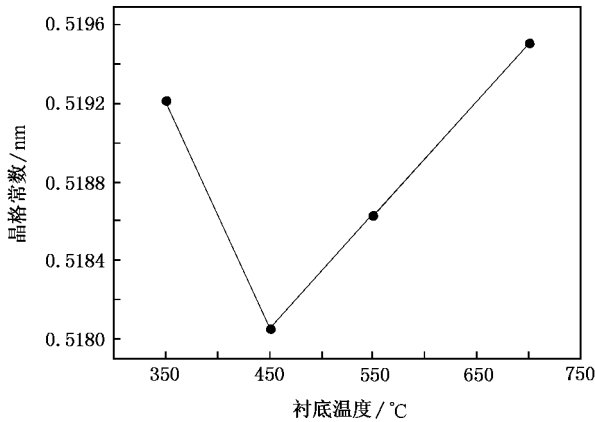
衬底温度/ $^{\circ}C$	350	450	550	700
不对称因子 A	1.060	0.985	0.883	0.897

$Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜相比于 ZnO 的(002)衍射峰的 2θ 角稍大,说明 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜的 c 轴晶格常数变小.这是由于 Mg^{2+} 的半径(0.057 nm)略小于 Zn^{2+} 的半径(0.060 nm), Mg 在 ZnO 晶格中对 Zn 的替代会引起 c 轴晶格常数变小.根据布拉格公式和六方晶系的晶面间距公式

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

计算 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜的 c 轴晶格常数,图 3 给出了 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜的 c 轴晶格常数随衬底温度变化的曲线.由图 3 给出的样品 c 轴晶格常数,可以计算出样品的 c 轴晶格常数仅仅比 ZnO 的小 0.28%,0.5%,0.4%,0.23%(目前报道的最小失配度为 0.4%^[12]),这表明 Mg 离子替代 Zn 离子后没有引起晶格常数显著的变化^[13],有利于 $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ 异质结和量子阱的制备.

图 3 样品 c 轴晶格常数随衬底温度的变化

3.2. PL 谱分析

薄膜的光致发光特性与薄膜的质量、结构、制备方法和激发光的波长都有关系,因此衬底温度的不同必然会导致薄膜光致发光行为的变化.为了研究不同衬底温度生长的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜在发光特性上的差异,我们对薄膜的光致发光谱进行了测量.图 4 图 5 图 6 给出了不同衬底温度制备的 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜在不同激发光波长下的室温 PL 谱.

图 4 是激发光源波长为 240 nm 的氙灯时在不同衬底温度下制备的样品的室温 PL 谱.从图 4 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:376 nm(3.30 eV)附近较弱的紫外发光峰和 401 nm(3.09 eV)附近较强的紫峰.

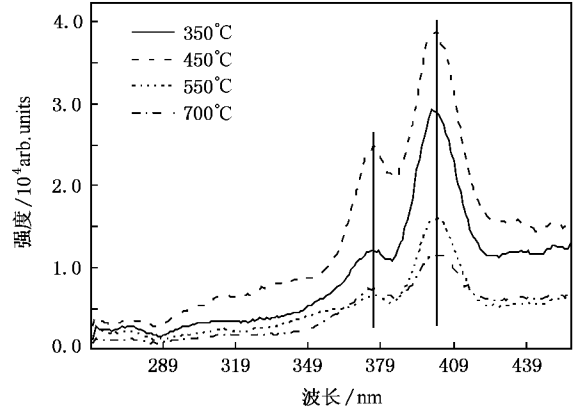


图 4 激发光源波长为 240 nm 的氙灯时不同衬底温度下制备的样品的室温 PL 谱

图 5 是激发光源波长为 300 nm 的氙灯时不同衬底温度下制备的样品的室温 PL 谱.从图 5 可以看出所有的样品都具有两个发光峰:一个是位于 396 nm 附近(3.13 eV)来源于带边发射的较强的光致发光峰,另一个是位于 484 nm 附近(2.56 eV)较弱的蓝光峰.

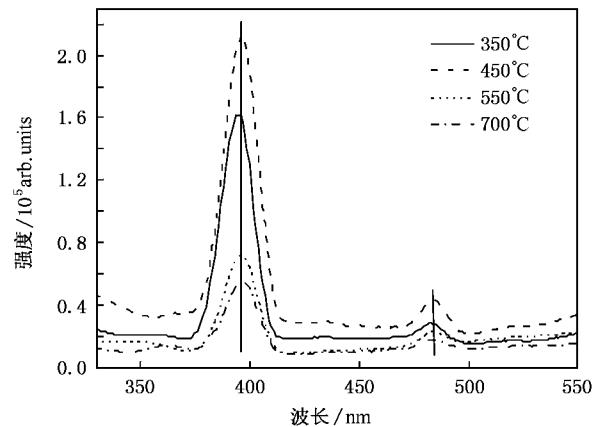


图 5 激发光源波长为 300 nm 的氙灯时不同衬底温度下制备的样品的室温 PL 谱

图 6 是激发光源波长为 325 nm 的氙灯时不同衬底温度下制备的样品的室温 PL 谱.从图 6 中可以看出除了衬底温度为 550 $^{\circ}C$ 时制备的样品没有观察到紫外发光峰外,所有的样品都观察到三个发光峰:

位于 370 nm (3.35 eV) 附近的紫外发光峰, 位于 428 nm (2.9 eV) 附近的蓝光峰和位于 509 nm (2.44 eV) 附近的绿光峰. 在衬底温度为 350°C 时出现位于 367 nm (3.38 eV) 的紫外发光峰, 当衬底温度升高到 450°C 紫外发光峰出现红移, 位置在 372 nm (3.34 eV). 随着衬底温度升高到 700°C 时, 紫外发光峰出现蓝移, 位置在 366 nm (3.39 eV). 分析认为这可能与晶格失配而在 c 轴方向上存在的应力有关^[14], 应力由张应力转变为压应力使带隙减小, 相反由压应力转变为张应力使带隙增大. 峰位移动的真正原因还有待进一步的研究.

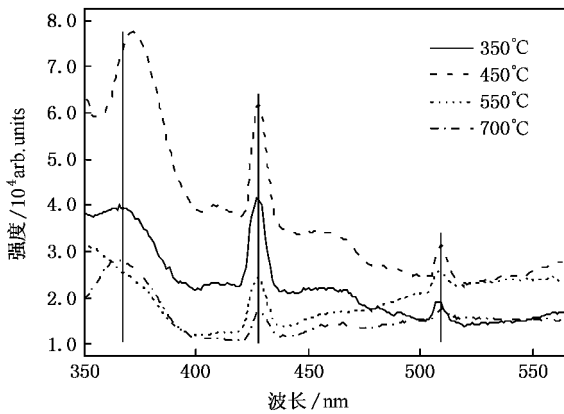


图 6 激发光源波长为 325 nm 的氙灯时不同衬底温度下制备的样品的室温 PL 谱

一般认为紫外发光与带间跃迁和激子复合有关. 光激发形成自由激子所需的能量小于激发自由电子从价带跃迁到导带所需的能量, 自由激子复合发光的概率比电子从导带到价带的跃迁发光的概率大^[15]. 样品 376 nm (3.30 eV) 附近的紫外发光峰和 401 nm (3.09 eV) 附近的紫峰小于 ZnO 的禁带宽度 (3.37 eV), 因此可以认为紫外发光峰和紫峰都来源于自由激子的复合辐射. 激子的存在与发光体的结晶质量密切相关, 在结晶差的薄膜中存在大量的缺陷和杂质会导致激子的淬灭^[15], 因此会减弱紫外发光峰和紫峰的强度.

ZnO 及其合金的可见发光的发射机理至今仍存在理论分歧. 通常认为可见发光的产生是由氧空位、

锌空位、氧填隙、锌填隙和氧错位等缺陷造成的^[6,7,14,15], 但具体是哪一种点缺陷对发光起主导作用尚有争议. 在脉冲激光沉积过程中, 通入的氧气没有离化, 容易形成偏离理想化学计量比而形成缺氧型薄膜. 因此我们认为, 在我们制备的样品中缺陷主要是氧空位, 蓝绿发光峰与氧空位密切相关. Vanheusden 等人^[16,17]认为氧空位能产生两种缺陷施主能级 (V_O^{\cdot} 和 V_O^{\bullet}), 浅施主能级 V_O^{\cdot} 位于导带下 0.3—0.6 eV, 深施主能级 V_O^{\bullet} 位于导带下 0.7—0.9 eV. 从浅施主能级到价带顶之间的能量间隔大约为 2.7—3.0 eV, 从深施主能级到价带顶之间的能量间隔大约为 2.4—2.6 eV, 因此我们认为 428 nm (2.9 eV) 附近的蓝光峰是氧空位形成的浅施主能级上的电子跃迁到价带顶的结果. 484 nm (2.56 eV) 附近的蓝光峰和 509 nm (2.44 eV) 附近的绿光峰是氧空位形成的深施主能级上的电子跃迁到价带顶的结果. 对可见发光的发射机理还有待更深入的研究.

另外, 从图 4—6 中还可以看出紫、蓝、绿发光峰受衬底温度的影响很大. 随着衬底温度的升高, 发光峰的强度增大, 在 450°C 时达到最强, 当衬底温度高于 450°C 时, 发光峰的强度明显减弱. 这是因为在 350—450°C 范围内, 随着衬底温度的升高, 样品的结晶质量提高, 缺陷减少, 从而改善了样品的发光性能. 当温度进一步升高后, 样品的结晶质量降低, 在薄膜中形成大量缺陷, 使样品的发光性能变差, 发光峰的强度减弱.

4. 结 论

衬底温度对 PLD 法制备 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜的晶体结构和发光特性有重大影响. 在衬底温度为 450°C 时薄膜具有最好的结晶质量并具有较强的光致发光峰. 室温下得到不同激发波长下的 PL 谱, 分析得出紫外发光峰和紫峰来源于自由激子的复合辐射且发光强度与薄膜的结晶质量密切相关, 蓝绿发光峰与氧空位有关. 此外衬底温度也能导致紫外光致发光峰的红移和蓝移, 分析表明这与晶格失配而在 c 轴方向上存在的应力有关.

[1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* 70

[2] Yamamoto A S, Miyajima K S, Goto T 2001 *J. Appl. Phys.* 90 4973

- [3] Tang Z K ,Wong G K L ,Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [4] Yang W ,Hullavarad S S ,Nagaraj B ,Takeuchi I ,Sharma R P , Venkatesan T ,Vispute R D ,Shen H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3424
- [5] Sun C W ,Liu Z W ,Qin F W ,Zhang Q Y ,Liu K ,Wu S F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1930 [in Chinese] 孙成伟、刘志文、秦福文、张庆瑜、刘 琨、吴世法 2006 物理学报 **55** 1930]
- [6] Zeng J N ,Low J K ,Ren Z M ,Liew T ,Lu Y F 2002 *Appl. Surf. Sci.* **197** – **198** 362
- [7] Sun B ,Zou C W ,Liu Z L ,Xu P S ,Zhang G B 2006 *J. Inorg. Mater.* **21** 1005 [in Chinese] [孙 柏、邹崇文、刘忠良、徐彭寿、张国斌 2006 无机材料学报 **21** 1005]
- [8] Szyszka B 1999 *Thin Solid Films* **351** 164
- [9] Kim K K ,Song J H ,Jung H J ,Choi W K ,Park S J ,Song J H 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3573
- [10] Fan X M ,Lian J S ,Guo Z X ,Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [11] Lü J G ,Ye Z Z ,Huang J Y ,Zhao B H ,Wang L 2003 *Chinese Journal of Semiconductors* **24** 729 [in Chinese] [吕建国、叶志镇、黄靖云、赵炳辉、汪 雷 2003 半导体学报 **24** 729]
- [12] Zou L ,Wang L ,Huang J Y ,Zhao B H ,Ye Z Z 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 935 [in Chinese] 邹 璐、汪 雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935]
- [13] Zhao D X ,Liu Y C ,Shen D Z ,Zhang J Y ,Lu Y M ,Fan X W 2003 *J. Cryst. Growth* **249** 163
- [14] Parmod S , Shishodia P K , Mehra R M , Okada H , Akhiro W , Akira Y 2007 *J. Lumin.* **126** 800
- [15] 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]
- [16] Vanheusden K , Warren W L ,Seager C H ,Tallant D R ,Voigt J A ,Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [17] Vanheusden K , Seager C H ,Warren W L ,Tallant D R ,Voigt J A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403

Influence of substrate temperature on the structure and photoluminescence of $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ thin films grown by pulsed laser deposition *

Wu Xiao-Li Chen Chang-Le[†] Han Li-An Luo Bing-Cheng Gao Guo-Mian Zhu Jian-Hua

(Shanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structural and Properties ,Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 ,China)

(Received 26 July 2007 ; revised manuscript received 31 October 2007)

Abstract

Highly *c*-axis oriented $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ thin films were fabricated on $Si(111)$ substrates at different temperature by pulsed laser deposition. The influence of the substrate temperature on the structure and luminescent properties of $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ thin films were studied by XRD and photoluminescence (PL) spectra and the relationship between the crystalline quality and PL properties of thin films was discussed. The results indicate that the $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ thin films grown at substrate temperature of 450 °C show good *c*-axis orientation and strong PL peaks. Different PL spectra are acquired at room temperature using xenon lamps as excitation light sources ,with excitation wavelengths of 240 , 300 and 325 nm , respectively. The UV peaks and violet peaks were found to originate from free excitation radiation recombination and the PL intensity was related to crystalline quality , and the blue-green peaks may be related to the oxygen vacancies. We also discuss the physical mechanism through which the substrate temperature affects the red shift and blue shift of UV PL peaks.

Keywords : $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ thin films , PLD , substrate temperature , photoluminescence

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50331040 and 60171034).

[†] Correspondent author. E-mail : chencl@nwpu.edu.cn