

氧压对飞秒激光沉积 ZnO/Si(100) 薄膜 光学性能的影响*

杨义发¹⁾²⁾ 龙华¹⁾ 杨光^{1)†} 郑启光¹⁾ 李玉华¹⁾ 陆培祥^{1)‡}

1) (华中科技大学武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

2) (湖北师范学院物理与电子科学学院, 黄石 435002)

(2008 年 1 月 15 日收到, 2008 年 2 月 20 日收到修改稿)

利用飞秒脉冲激光沉积法在 n-Si(100) 单晶衬底上制备了 ZnO 薄膜, 分析了衬底温度、激光能量、氧压及退火处理对薄膜结构和光学性能的影响. X 射线衍射结果表明, 当激光能量为 1.5 mJ、氧压为 1.0 mPa 时, 80 °C 生长的薄膜取向性最好. 场扫描电子显微镜结果显示薄膜的晶粒尺寸随激光能量的增加而减小、随衬底温度的升高而增大且退火后明显变大. 紫外-可见透射光谱显示薄膜具有 90% 以上的可见光透过率. 光致发光谱表明当氧压为 1.0 mPa 时, 除了 ZnO 的紫外本征峰外, 还有一波长为 410 nm 的强紫光峰, 当氧压增至 2.0 mPa 以上, 所有缺陷峰均消失, 只有 376 nm 处的紫外本征峰. 与纳秒激光法所制备的薄膜特性进行了比较, 结果表明, 虽然纳秒激光沉积所制备的薄膜具有更高的 c 轴取向度, 但飞秒激光沉积制备的薄膜具有更好的发光性能.

关键词: 氧化锌, 飞秒脉冲激光沉积, 透过率, 光致发光

PACC: 7855E, 7865K

1. 引言

ZnO 是一种具有六方纤锌矿结构的直接带隙宽禁带半导体材料, 其晶格常数 $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5207$ nm, 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能为 60 meV^[1], 因此在发光二极管、蓝紫光激光器等方面都有很好的应用价值. 近年来, 由于 ZnO 的 p 型掺杂以及 ZnO 稀磁半导体的发展^[2,3], 已经形成了 ZnO 的研究热潮. 目前, 高质量 ZnO 薄膜的制备是 II-VI 族氧化物半导体的研究热点之一^[4]. 研究者们探索了制备 ZnO 的多种方法, 如化学气相沉积法、金属有机物化学气相沉积法、分子束外延法、射频磁控溅射法、脉冲激光沉积(PLD)法等^[5-11]. 其中, PLD 法特别是飞秒脉冲激光沉积(fsPLD)法^[12]以其保成分性、无污染、易控、沉积速度快、沉积温度低、所生成的薄膜致密度高等优点, 成为薄膜制备较为理想的方法. 由于 ZnO 薄膜的制备一般在较高温(如 700 °C)下进行, 因此多采用耐高温的蓝宝石作为衬底且获得了高质量的 ZnO 薄膜^[13,14], 但蓝宝

石不仅价格昂贵, 而且难于加工, 使得制造器件的成本大大提高. 与蓝宝石相比, Si 不仅价格便宜、可获得大面积衬底、易于加工等优点, 更重要的是可将 ZnO 光电子器件与传统的硅平面工艺相结合实现光电集成.

目前采用 PLD 方法特别是 fsPLD 方法在 Si 基片上沉积 ZnO 的研究还很少. 如 Okoshi 等^[15]以 fsPLD 法研究了 Si 及石英基片上的 ZnO 薄膜的结构及电学特性, Zhang^[16]等研究了蓝宝石及 Si 基片上 ZnO 薄膜的形貌等特性, Millon 等^[17]研究了石英、蓝宝石及 Si 基片上 ZnO 薄膜的特性差异等, 而对 fsPLD 工艺的研究如衬底温度、激光能量及氧压对 ZnO 薄膜的结构和性能影响的研究还不全面. 本文将分析这些参数对薄膜结构及氧压对发光性能的影响, 由于 fsPLD 与纳秒脉冲激光沉积(nsPLD)法制备的薄膜有很大的差异^[18], 因此对 nsPLD 法制备的薄膜的结构及发光性能也进行了研究.

2. 实 验

实验中所采用的 ZnO 陶瓷靶材是以高纯

* 国家自然科学基金(批准号:10604018)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20060487006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gyang@mail.hust.edu.cn

‡ 通讯联系人. E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn

(99.999%) ZnO 纳米粉为原料,经冷压(压强为 200 MPa)成形后烧结而成,其烧结温度为 800 °C,所制备的靶材直径为 30 mm,厚度为 4 mm. 衬底采用 n 型 Si(100)基片, Si 基片首先用标准半导体清洗工艺清洗,沉积前用浓度为 10% 的氢氟酸溶液浸泡 15 s,然后再用高纯氮气吹干并迅速放入沉积室,衬底与靶材平行放置,相距 60 mm;靶材及衬底均可绕各自的固定轴旋转,靶材旋转是为了使激光作用后产生的等离子体稳定,而衬底旋转是为了使制备的薄膜均匀. 沉积前真空室抽到约 3×10^{-4} Pa 的背底真空. 实验中所使用的激光系统为美国 Spectra-Physics 公司生产的 Ti:Sapphire 激光系统,其输出波长为 800 nm、脉冲宽度为 50 fs、重复频率为 1 kHz、最大单脉冲能量为 2.0 mJ. 采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪测试薄膜的结构、结晶性和取向度,采用 Sirion-200 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察其表面形貌,采用 Model U-3310 型双光束紫外-可见分光光度计测试其透射率,采用 FP-6500 型荧光光谱仪测量其光致发光(PL)谱.

3. 结果与分析

3.1. XRD 分析

图 1 为 fsPLD 法(激光能量为 1.5 mJ, 氧压为 1.0 mPa)在最佳生长温度(80 °C)下制备的 ZnO 薄膜退火(空气中 600 °C 退火 10 h, 以下同)前后的 XRD 结果.

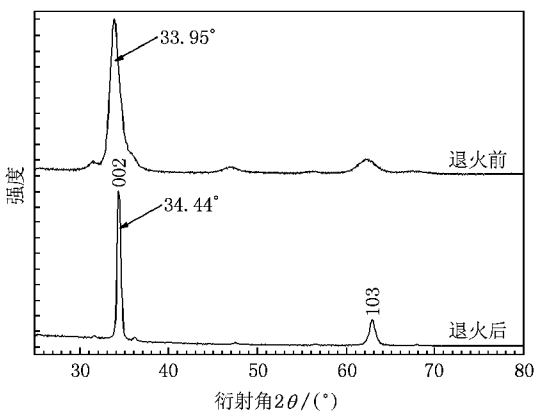


图 1 fsPLD 法 80 °C 生长的 ZnO 薄膜退火前后的 XRD 谱

从图 1 可以看出:薄膜具有典型的六方纤锌矿结构并沿(002)方向高度择优取向生长;退火后各衍射峰相对强度变化不大但绝对强度变大,半高宽

变窄,表明退火后薄膜晶粒变大,具有更好的结晶性能.(002)衍射峰位由退火前的 33.95° 增大到退火后的 34.44°, 由 Takahashi^[19]等给出的公式可以计算出对应的晶面间距 d 由 0.2638 nm 减小到 0.2602 nm, 接近 ZnO 块材的晶面间距,表明退火后存在于薄膜中的应力得到释放. 对于不同温度(50—250 °C)下生长的薄膜(保持激光能量 1.5 mJ 及氧压 1.0 mPa 不变)退火前后的 XRD 结果列于表 1.

表 1 衬底温度及退火处理对薄膜的结晶性能的影响

| 温度/°C | 取向度/% | | 晶面间距/nm | | 晶粒尺寸/nm | |
|-------|-------|------|---------|--------|---------|-------|
| | 退火前 | 退火后 | 退火前 | 退火后 | 退火前 | 退火后 |
| 50 | 39.4 | 39.0 | 0.2631 | 0.2601 | 21.1 | 42.18 |
| 80 | 82.4 | 81.2 | 0.2638 | 0.2602 | 20.1 | 42.26 |
| 100 | 65.2 | 65.0 | 0.2651 | 0.2602 | 23.4 | 42.27 |
| 150 | 59.0 | 58.5 | 0.2634 | 0.2600 | 30.2 | 42.28 |
| 200 | 39.0 | 37.8 | 0.2615 | 0.2600 | 30.2 | 42.26 |
| 250 | 32.7 | 30.5 | 0.2615 | 0.2601 | 30.2 | 42.26 |

从表中可以得出:(1)不同衬底温度下生长的薄膜都沿 c 轴择优生长,80 °C 以下, c 轴取向度随温度的升高而升高,80 °C 以上,取向度随温度的升高而降低,即 80 °C 时薄膜的取向性最好.(2)薄膜的晶面间距随温度的升高而降低,温度越高越接近 ZnO 块材的晶面间距,表明高温下生长的薄膜应力较小.(3)晶粒度随温度的升高而增大,表明高温下更有利于薄膜晶粒的长大. 退火后薄膜的取向度变化不大,晶面间距变小,晶粒尺寸变大,表明退火并不能提高薄膜的取向性,但可提高薄膜的结晶性能,使晶粒长大,应力得到释放.

表 2 给出了不同激光能量(保持温度 80 °C 和氧压 1.0 mPa 不变)下 fsPLD 法制备的薄膜的 XRD 结果. 从表 2 可以看出, c 轴取向度随着激光能量的增加而增加,当激光能量超过 1.5 mJ 时,其增加幅度变得缓慢,逐渐趋向于饱和;同时还可以看到,随着激光能量的增加,薄膜的晶粒尺寸越来越小,即高激光能量密度下所获得的薄膜晶粒更为细小.

表 2 激光能量对薄膜结晶性能的影响

| 激光能量/mJ | 取向度/% | 晶面间距/nm | 晶粒尺寸/nm |
|---------|-------|---------|---------|
| 1.0 | 77.8 | 0.2650 | 28.1 |
| 1.2 | 80.4 | 0.2645 | 25.6 |
| 1.5 | 82.4 | 0.2638 | 20.1 |
| 2.0 | 82.8 | 0.2646 | 17.6 |

表 3 为不同氧压(保持温度 80 °C 及激光能量 1.5 mJ 不变)下 fsPLD 法所制备的薄膜的 XRD 结果. 从表 3 可以看出,薄膜的取向度随着氧压的增加而减小,低氧压有利于薄膜沿 *c* 轴方向择优生长,薄膜的晶粒度随氧压的变化不大.

表 3 氧压对薄膜结晶性能的影响

| 氧压/mPa | 取向度/% | 晶面间距/nm | 晶粒尺寸/nm |
|--------|-------|---------|---------|
| 2 | 82 | 0.2629 | 32.0 |
| 50 | 73 | 0.2639 | 32.0 |
| 140 | 50 | 0.2624 | 32.0 |
| 2000 | 22 | 0.2600 | 33.0 |

同时,通过对 KrF(248 nm, 20 ns, 5 Hz) nsPLD 法最佳沉积参数分析,得出获得高 *c* 轴取向薄膜所需的激光能量、氧压及衬底温度分别为 220 mJ, 0.5 Pa 及 700 °C. 在此条件下生长的薄膜的 *c* 轴取向度、晶面间距及晶粒度分别为 99.3%, 0.2600 和 68.0 nm. 表明 nsPLD 比 fsPLD 法所制备的薄膜取向

性更高,几乎可得到单一取向薄膜,而且晶粒度高,结晶性能好,薄膜中的应力小,但必须在较高的温度下进行.

产生上述结果的原因可能是由于 fsPLD 中所产生的等离子体具有较高的动能,因而即使在较低的衬底温度下也有足够的能量在薄膜表面移动而到达能量最低的晶格位置,而 nsPLD 法中产生的等离子体中的粒子能量相对较小,必须在很高的衬底温度下才有足够的能量在薄膜表面运动.由于 nsPLD 法是在高温下进行,因而晶粒大,结晶性能好,但低温下 fsPLD 法制备的薄膜可以通过退火来改善其结晶性能,因此低温生长 ZnO 薄膜对于与 Si 基集成具有重要意义.

3.2. FESEM 分析

图 2 为表 1 中 80 °C 生长的薄膜退火前后的 FESEM 图像.从图 2 可以看出,退火后薄膜晶粒明显增大,晶粒边界更为规则,表明退火后薄膜具有更好的结晶性能,与 XRD 结果相符.

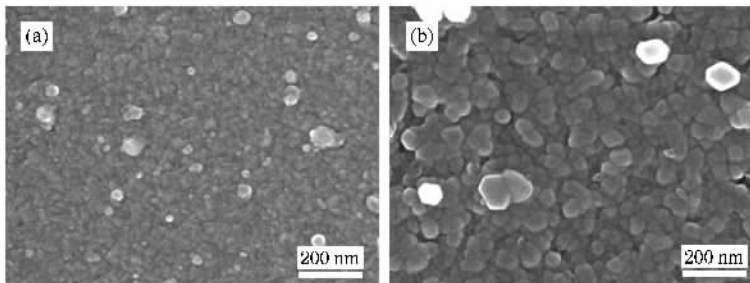


图 2 fsPLD 法 80 °C 生长的退火前后的 ZnO 薄膜 FESEM 图像 (a)退火前 (b)退火后

图 3 为与表 2 样品对应的 FESEM 图像.从图 3 可以看出,激光能量较小时所生长的薄膜晶粒边界非常规则,具有典型的六方相结构但薄膜比较稀疏;随着激光能量的增加,薄膜的致密度增加、晶粒尺寸减小.

图 4(a)和(b)分别是氧压为 2 和 50 mPa 下的 FESEM 图像.从图 4 可以看出,在不同的氧压下,薄膜的晶粒度差别不大,与 XRD 结果一致(见表 4).

图 5 为最佳沉积参数下采用 nsPLD 和 fsPLD 法所制备的薄膜的 FESEM 图像.从图 5 可以看出,nsPLD 法所制备的薄膜晶粒更大,但较为稀疏,而 fsPLD 法所制备的薄膜细小而致密.其主要原因是由于 fsPLD 法的功率密度较大,与靶材作用所产生

的等离子体能量较大(参见文献[18])所致.

3.3. 透射谱分析

图 6 为 fsPLD 法在氧压为 2.0 mPa、激光能量为 1.5 mJ、80 °C 生长在石英晶片上的 ZnO 薄膜退火前后的紫外-可见光透射谱以及与之对应的 $(\ln T/h\nu)$ 与 $h\nu$ 的关系.这里, T 为透过率, $h\nu$ 为光子能量.从图 6(a)可以看出,薄膜具有很陡峭的吸收边(373 nm).谱线的强烈起伏是由于薄膜干涉引起的,表明薄膜具有较好的均匀性,可见光波段的透过率在 80% 以上.根据 Shana 等^[21]给出的方法按图 6(b)所示计算得到 ZnO 的禁带宽度为 3.32 eV,略低于 ZnO 块材.退火后,薄膜的吸收边变得更为陡峭(377 nm),有轻微的红移,在可见光波段的透过率达

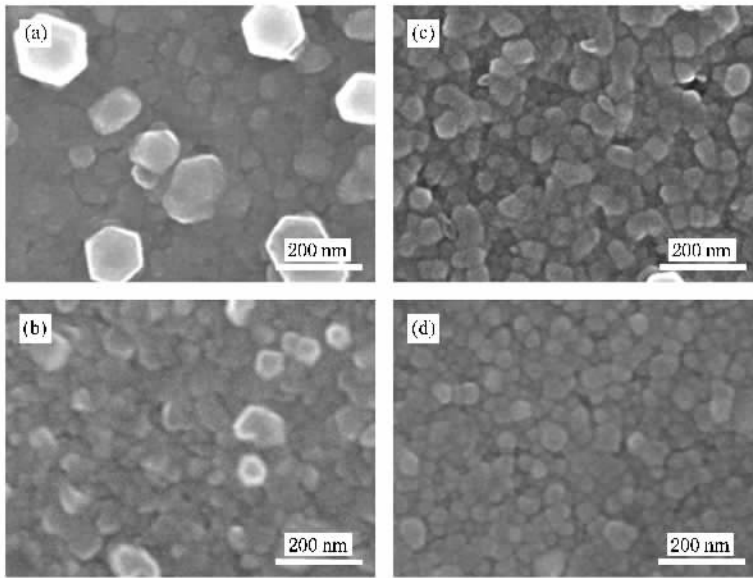


图 3 不同激光能量下 fsPLD 制备的薄膜退火后 FESEM 比较 (a) 1.0 mJ, (b) 1.2 mJ, (c) 1.5 mJ, (d) 2.0 mJ

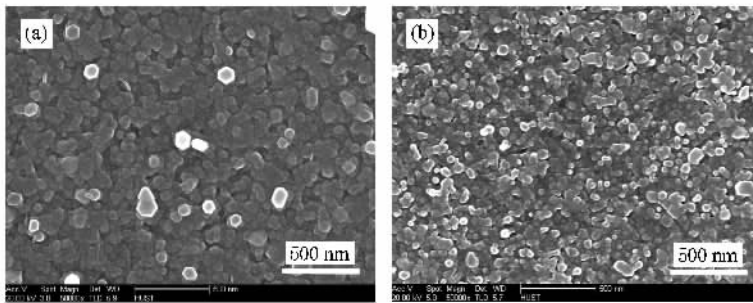


图 4 不同氧压下 fsPLD 制备的薄膜退火后 FESEM 比较 (a) 2 mPa, (b) 50 mPa

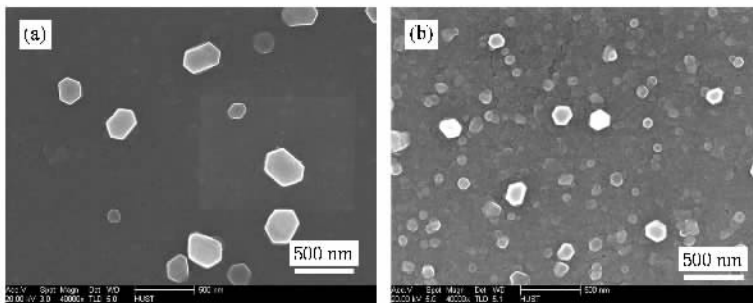


图 5 nsPLD 与 fsPLD 法制备的薄膜退火后 FESEM 比较 (a) nsPLD, (b) fsPLD

90% 以上. 这表明薄膜退火后, 结晶性能更好, 透过率增大. 退火后薄膜的禁带宽度为 3.29 eV, 比退火前略有降低.

3.4. PL 谱分析

图 7(a) 和 (b) 为 fsPLD 法 80 °C 生长(激光能量

为 1.5 mJ, 氧压为 1.0 mPa) 的薄膜退火前后的 PL 谱, 虚线为对谱线峰的高斯拟合. 从图 7 可以看出, 除了在 382 nm (3.25 eV) 处的紫外发射峰外, 在 410 nm (3.03 eV) 处还有一很强的紫光发射峰, 退火后紫外发射峰消失, 出现了波长为 433 nm (2.87 eV) 的紫光发射峰. 由 ZnO 的能带结构可知, 3.25 eV 的

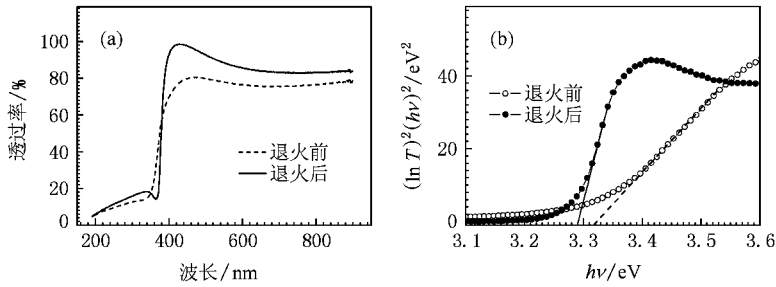


图6 fsPLD法80℃生长的ZnO薄膜的透射谱和 $(\ln T)^2/h\nu$ 关系 (a)透射谱,(b) $(\ln T)^2/h\nu$ 与 $h\nu$ 的关系

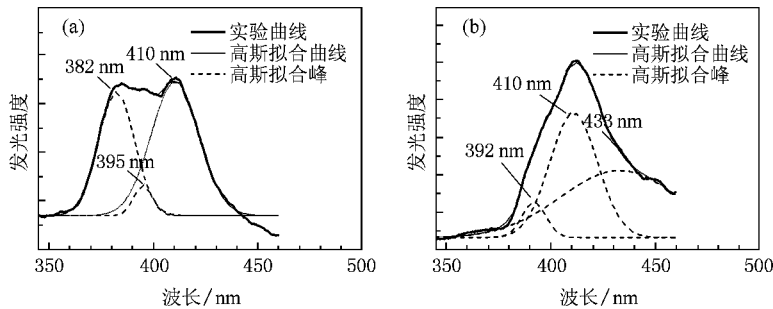


图7 采用fsPLD法制备的ZnO薄膜退火前后的PL谱比较 (a)退火前 (b)退火后

紫外发射峰是由于ZnO的自由激子跃迁而产生的,退火后此峰位消失的原因之一是由于退火后晶粒尺寸变大,激子浓度降低,从而由自由激子复合而产生的紫外发射强度降低.其二是退火过程中氧的大量丢失导致缺陷浓度增加,自由激子非辐射复合概率增加,使得紫外发射强度降低.而3.03 eV的紫光发射能与电子从导带底到锌空位形成的浅受主能级的能隙3.06 eV^[22]非常接近,退火后出现2.87 eV的紫光发射能与电子从由锌填隙而产生的浅施主能级到价带的能隙2.9 eV非常接近.因此,退火使得紫外发射峰消失而出现紫光发射的主要原因可能是由于退火过程中氧的大量丢失而造成氧空位或锌填隙浓度增加以及晶粒变大所致.

为了证明上述缺陷峰与氧空位有关,在薄膜制备过程中选取更高的氧压(2—2000 mPa,其他沉积参数不变),所制备的样品的PL谱如图8中的实线所示.从图8可以看出,当氧压大于2 mPa时,所有缺陷峰消失,只有一强而狭窄的波长为376 nm(3.31 eV)的紫外发射峰,此峰位即由ZnO中的自由激子辐射复合而产生,且峰值随着氧压的增加而增大,即薄膜中的氧空位浓度随着氧压的增大而减小,表明氧压越高,ZnO薄膜越接近理想的化学

配比.

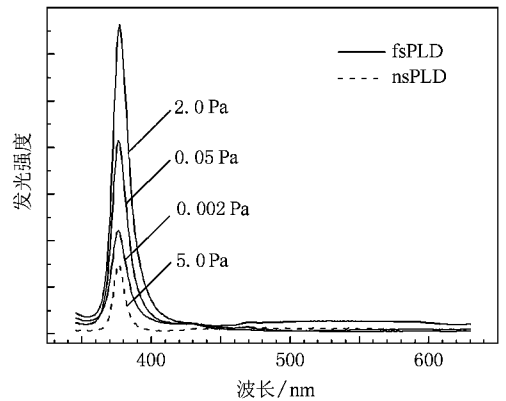


图8 不同氧压下fsPLD(实线)与最佳参数下nsPLD(虚线)制备的ZnO薄膜的PL谱比较

选取nsPLD最佳沉积参数(700℃,220 mJ,5.0 Pa)下所制备的薄膜PL谱如图8中虚线所示.从图8可以看出,即使在0.002 Pa氧压下,fsPLD法所制备的薄膜的紫外发光强度也比nsPLD法在最佳氧压(5.0 Pa)下所制备的薄膜强得多,且随着氧压的增加而增强.因此,与nsPLD法相比,fsPLD可在较低的氧压下制备发光性能更好的薄膜.这一方面可能是由于fsPLD法所制备的薄膜晶粒更为致密,另

一方面,高能等离子体可能会导致沉积室中的氧气电离而更易与锌离子结合,使氧空位减少,形成理想的化学配比,从而紫外发光强度增加.

4. 结 论

利用 fsPLD 法在 Si(100)衬底上以最佳工艺参数制备了具有六方结构且高度 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜. XRD 及 FESEM 结果表明,激光能量增加时,

薄膜的致密度逐渐增加,晶粒度逐渐减小且退火后明显增大. 透射谱表明退火后薄膜的透过率增大,可见光范围内透过率在 90% 以上. PL 谱表明,当氧压 1.0 mPa 时,薄膜除紫外本征峰外,还有一极强的紫光发射峰,氧压增至 2 mPa 时,所有缺陷峰消失,仅存在一狭窄的 376 nm 紫外本征峰. 并与 nsPLD 法制备的薄膜进行了比较,结果表明 fsPLD 法制备的薄膜具有更好的发光性能.

- [1] Lin B X , Fu Z X , Jia Y B , Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [2] Look D C , Reynolds D C , Litton C W , Jones R L , Eason D B , Cantwell G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1830
- [3] Zhang Y B , Liu Q , Sriharan T , Gan C L , Li S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042510
- [4] Gao P X , Ding Y , Mai W J , Hughes W L , Lao C S , Wang Z L 2005 *Science* **309** 1700
- [5] Li Y J , Feneberg M , Reiser A , Schirra M , Enchelmaier R , Ladenburger A , Langlois A , Sauer R , Thonke K , Cai J , Rauscher H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 054307
- [6] Yao Z T , Sun X R , Xu H J , Jiang W F , Xiao S H , Li X J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6098 (in Chinese) [姚志涛、孙新瑞、许海军、姜卫粉、肖顺华、李新建 2007 物理学报 **56** 6098]
- [7] Shen W J , Yao D , Wang J , Wang Q Y , Zeng Y P 2006 *Proc. SPIE* **6029** 60290G
- [8] Onuma T , Chichibu S F , Uedono A , Yoo Y Z , Chikyow T , Sota T , Kawasaki M , Koinuma H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5586
- [9] He H B , Fan Z X , Yao Z Y , Tang Z S 2000 *Sci. China E* **43** 55
- [10] Wei J , Zhang B L , Yao N J 2001 *Vac. Sci. Tech. B* **19** 1082
- [11] Lu Y F , Ni H Q , Mai Z H , Ren Z M 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 498
- [12] Zhou Y H , Lu P X , Yang G , Long H , Zheng Q G 2007 *Physica B* **399** 33
- [13] Park H C , Byun D , Angadi B , Park D H , Choi W K , Choi J W , Jung Y S 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073114
- [14] Park S H , Hanada T , Oh D C , Minegishi T , Goto H , Fujimoto G , Park J S , Im I J , Chang J H , Cho M W , Yao T , Inaba K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231904
- [15] Okoshi M , Higashikawa K , Hanabusa M 2000 *Appl. Surf. Sci.* **154—155** 424
- [16] Zhang Y F , Russo R E , Mao S S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 133115
- [17] Millon E , Albert O , Loulergue J C , Etchepare J , Hulin D , Perriere J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6937
- [18] Perriere J , Millon E , Seiler W , Leborgne C B , Albert O , Loulergue J C , Etchepare J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 690
- [19] Takahashi J , Kawano S , Shimada S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 493
- [20] Kim S S , Lee B T 2004 *Thin Solid Films* **446** 307
- [21] Shana F K , Liu G X , Lee W J , Lee G H , Kim I S , Shin B C , Kim Y C 2005 *J. Cryst. Growth* **277** 284
- [22] Fan X M , Lian J S , Guo Z X , Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176

Effect of oxygen pressure on the optical properties of ZnO/Si(100) thin films deposited by femtosecond pulse laser^{*}

Yang Yi-Fa^{1,2)} Long Hua¹⁾ Yang Guang^{1)†} Zheng Qi-Guang¹⁾ Li Yu-Hua¹⁾ Lu Pei-Xiang^{1)‡}

1) (Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (College of Physics and Electronics Science, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

(Received 15 January 2008; revised manuscript received 20 February 2008)

Abstract

Zinc oxide (ZnO) thin films have been grown on n type Si(100) substrate using femtosecond pulsed laser deposition (PLD). The effect of change in parameters, including substrate temperature, laser energy and oxygen pressure, on the structure and optical properties of ZnO films is discussed. The X-ray diffraction results show that the ZnO films are highly *c*-axis oriented when deposited at substrate temperature of 80 °C with laser energy of 1.5 mJ under oxygen pressure of 1.0 mPa. The field emission scanning electron microscopy indicates that the mean grain size increases with the increase of temperature, but decreases with the increase of laser energy. The ultraviolet-visible transmissivity shows that the annealed films have a transmittance of 90% in visible rang. The photoluminescence spectra of ZnO films are discussed. In comparison, the structure and photoluminescence properties of ZnO films produced by using nanosecond PLD are also studied.

Keywords : zinc oxide, femtosecond pulse laser deposition, transmissivity, photoluminescence

PACC : 7855E, 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10604018) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20060487006).

[†] Corresponding author. E-mail: gyang@mail.hust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn