

一种制备高质量 ZnO 薄膜的新型固相源*

戴丽萍 邓宏† 陈根 陈金菊

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 采用一种新型的单一固相源并利用单源化学气相沉积(SS CVD)技术,在 Si(100)上制备出高质量的 ZnO 薄膜.采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热重分析(TGA)表征源的化学和物理特性.FTIR 测试表明该源具有新型的化学结构,其结构可用 $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot 2H_2O$ 表示;TGA 表明该源在常温下稳定,在 211°C 下能完全分解.所制备的 ZnO 薄膜采用 X 射线衍射、扫描电镜、X 射线光电子能谱、光致发光谱进行了分析.分析结果表明,采用这种固相源能够制备出高质量的 ZnO 薄膜.

关键词: 固相源; SSCVD; ZnO 薄膜; 光致发光
EEACC: 2520D

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0271-04

1 引言

ZnO 为纤锌六方结构的直接带隙 II-VI 族氧化物半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37eV^[1],其生长温度低、化学稳定性高,且具有高的激子束缚能(60meV),使之具有优异的光学和电学特性,成为制备短波长激光、发光半导体器件最有价值的候选材料,从而在光通信、光信息处理、激光打印、彩色显示、光电传感器、太阳能电池的透明电极等光电子领域有着重要的应用前景.因此如何制备高质量 ZnO 薄膜成为众多研究的重点和热点.目前,ZnO 薄膜的制备方法很多,包括直流(磁控)溅射^[2]、脉冲激光沉积(PLD)^[3]、分子束外延(MBE)^[4]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[5]、溶胶-凝胶(sol-gel)^[6]、单源化学气相沉积(SS CVD)^[7,8]等.在上述众多制备方法中,前四种方法设备昂贵、工艺复杂;sol-gel 因其工艺条件的限制,所制备的薄膜存在一定的不足之处.SS CVD 制备 ZnO 薄膜所使用的源多为固相有机物,相比 MOCVD 所使用的气相金属有机物,这种源价格低廉,而且无需与其他气体反应.作为一种制备 ZnO 薄膜的新型方法,SS CVD 的设备成本低廉、容易控制、制备周期短、可用于大规模的工业生产且制得薄膜质量好,而且可以在较低的温度和较低真空条件下制得质量高、性能好的 ZnO 薄膜.因此,众多的研究人员投身这一领域并且制得质量和性能良好的 ZnO 薄膜^[7-12],此后,SS CVD 制备 ZnO 薄膜就迅速成为了研究热点.研究者们致力于

寻找一种可以制备出高质量的 ZnO 薄膜的新的固相源^[13],但很少有报道将成本低廉且合成方法简单的固相源用于制备 ZnO 薄膜.

本文介绍了一种适用于 SS CVD 制备 ZnO 薄膜的新型廉价无毒的固相源,并以此制备了高质量的 ZnO 薄膜.

2 实验

2.1 源的制备

固相源制备所选用的化学试剂为纯 ZnO 和 HAc,溶剂为乙醇.三者按一定比例混合后,加热蒸馏回流反应 48h,形成稳定的固相有机物.所有过程都是在干燥的空气中进行的.采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR NICOLET MX-1E)和热重分析仪(TGA Perkin-Elmer)分析源的化学和物理特性.

2.2 薄膜的制备

采用这种固相有机物,利用 SS CVD 技术在 450°C 下,在 Si(100)衬底上制备 ZnO 薄膜.用 X 射线衍射谱仪(XRD 英国 Bede D1)分析薄膜的晶体结构;用扫描电子显微镜(SEM 日本电子 JSM-5900LV)对其进行微观形貌表征;用 X 光电子能谱(XPS 英国 Kvatoss XSAM800)分析计算薄膜中的锌氧化学计量比;用 He-Cd 激光器(IK series laser)对薄膜的室温光致发光进行分析.

* 国家自然科学基金重大项目(批准号:60390073)及四川省应用基础研究项目(批准号:JY0290681)资助项目

† 通信作者. Email: hdeng@uestc.edu.cn

2006-12-29 收到

3 结果与讨论

3.1 源的特性

图1是固相源的傅里叶变换红外光谱图.在特征区 $3426\sim 3174\text{cm}^{-1}$ 有一宽而散的吸收峰,是由 $-\text{Zn}-\text{OH}$ 中的 OH 伸缩振动所产生的.与 H_2O 中的 OH 相比, $-\text{Zn}-\text{OH}$ 中的 OH 伸缩振动产生的吸收峰的位置向短波数方向移动. $1563.0, 1549.5$ 以及 1452.2cm^{-1} 三个峰是由 $-\text{COO}-\text{Zn}$ 中的羧基伸缩振动产生的,但中心位于 1341.3cm^{-1} 处的中等强度的吸收峰是由 $-\text{COOH}$ 中 OH 弯曲振动产生的,这是因为 H_2O 中的氢原子与 $-\text{CH}_3\text{COO}-\text{Zn}$ 中的氧原子形成了配位键.位于 $1049.1, 1025.1$ 以及 952.1cm^{-1} 三个吸收峰分别是由 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$ 和 $\text{Zn}-\text{O}$ 伸缩振动以及 $\text{Zn}-\text{OH}$ 的弯曲振动产生的. $\text{Zn}-\text{O}$ 和 $\text{Zn}-\text{OH}$ 的弯曲振动则产生了 $695.2, 612.3, 479.2$ 以及 447.4cm^{-1} 四个吸收峰.从峰的强度可以得出 $-\text{CH}_3\text{COO}-\text{Zn}$ 和 $\text{Zn}-\text{O}$ (或者 $\text{Zn}-\text{OH}$) 的摩尔比为 $3:2$.因此认为:一个 Zn 原子周围有四个 O 原子,其中三个 O 原子来自于 $-\text{CH}_3\text{COO}-$, 另外一个 O 原子来自 $\text{Zn}_4\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分子中的 O 原子与 Zn 原子形成配位键,同时其 H 原子又与 $-\text{CH}_3\text{COO}-$ 中的 O 原子形成配位键.根据对称原则, Zn_4O 中的 O 原子连接着四个 Zn 原子, Zn_4O 的中心 O 原子与 H_2O 分子中的 H 原子形成配位键.从以上分析可以得出固相源的结构可用 $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 表示.

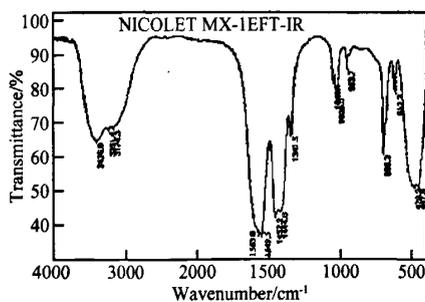


图1 固相源的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of the solid source

图2是固相源的热重分析曲线,样品在大气中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 40°C 升温至 440°C .曲线表明固相源的失重温度开始于 211°C ,此时固相源开始分解.快速失重温度区间在 $240\sim 258^\circ\text{C}$,当温度升高至 268°C 时,固相源已完全分解.

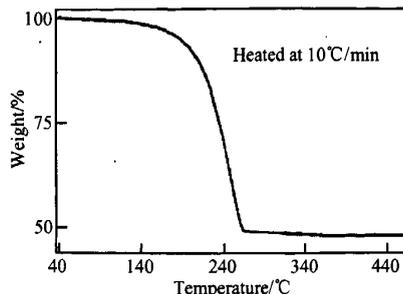


图2 固相源(1)的热重分析图谱

Fig. 2 Thermogravimetric analysis of the solid source (1)

3.2 ZnO 薄膜的表征

以(1)为固相源,在自行设计的 SS CVD 系统中制备 ZnO 薄膜.衬底采用 Si(100),源温 (T_p) 保持在 220°C 左右,衬底温度 (T_s) 为 450°C ,真空室压强维持在 $25\sim 45\text{Pa}$.图3是 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱,为了便于比较,图中引入了纯 ZnO 粉末的 XRD 衍射图谱.从图中可以看出,样品只存在 ZnO 晶体的 (100) 和 (101) 两个衍射峰.这说明:(1)固相源 $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解完全;(2)所制得的 ZnO 薄膜具有 $a\sim b$ 轴的混合取向,晶粒成柱状平行于衬底表面.由于 ZnO(002) 晶面具有较低的表面自由能,因此大多数方法都只能制备出 c 轴垂直于衬底表面生长的 ZnO 薄膜.而 $a\sim b$ 轴取向的 ZnO 薄膜制备很难,目前很少有这方面的报道,这也是(1)作为一种新型的固相源带来的一个新的发现.从图中可以看出, ZnO 薄膜(100)衍射峰的峰形十分对称,其不对称因子 (A) 为 1,表明此时 ZnO 薄膜具有良好的结晶质量,晶格缺陷和晶格畸变均较小.

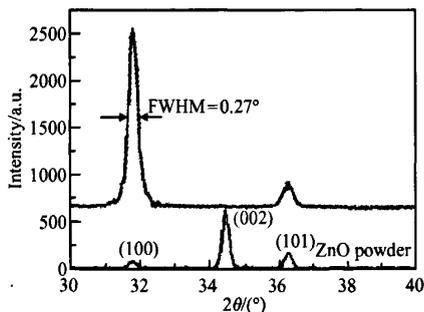


图3 ZnO 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD profiles of ZnO film deposited by SS-CVD using (1)

ZnO 薄膜样品的 SEM 形貌表明薄膜的膜层致密,图4(a)为 ZnO 薄膜的表面及断面 SEM 图,图4

(b)为典型的 *c* 轴垂直于衬底生长的 ZnO 薄膜断面 SEM 图.可清晰地看到,与 *c* 轴垂直于衬底生长的 ZnO 不同,样品晶粒成六角柱状,平行于衬底表面生长,这与 XRD 分析结果一致.

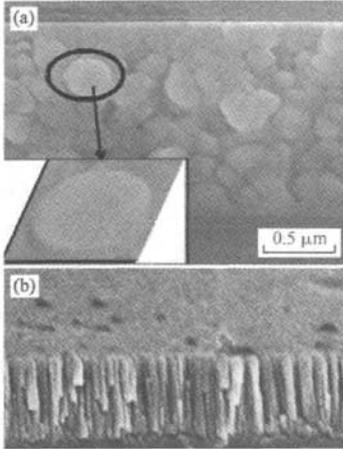


图 4 ZnO 薄膜的断面 SEM 图 (a)以(1)为固相源制备的 ZnO 薄膜;(b) *c* 轴垂直于衬底表面生长
Fig. 4 SEM micrograph of ZnO film cross-section (a) *a*~*b* oriented ZnO film; (b) *c*-axis oriented ZnO film

图 5 为薄膜样品的 O1s 和 Zn2p 光电子能谱,定量地确定 ZnO 薄膜样品中的锌氧摩尔比.O1s 峰 3 是通过两条 Gaussian 曲线 1 和 2 拟合得到的,这两条拟合曲线的中心点分别位于 532.4 和 530.23eV.曲线 1 是在薄膜表面存在的 Zn(OH)₂ 中与氢结合的氧的谱峰;曲线 2 是与 Zn 结合的 O 的谱峰^[9].同时图 5 还给出了 Zn2p 的 XPS 谱.锌氧摩尔比可由下式计算得出:

$$n_{Zn} : n_O = \frac{S_{Zn}/\alpha_{Zn}}{S_O/\alpha_O}$$

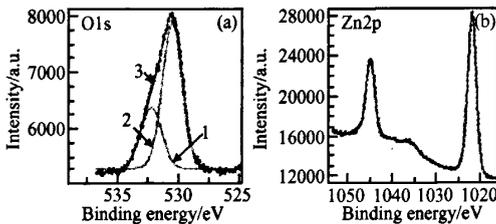


图 5 ZnO 薄膜样品的 O1s(a)和 Zn2p(b)的 XPS 图谱
Fig. 5 Typical XPS of O1s (a) and Zn2p (b) of prepared ZnO film

其中 *n* 为元素的摩尔含量;*S* 为元素 XPS 谱峰面积;*α* 为 XPS 分析所选灵敏度因子.经分析计算,薄

膜样品中锌氧摩尔比为 0.985 : 1.与利用其他多数技术所制备的 ZnO 薄膜存在氧空位不同,采用(1)为单一固相源,并利用 SS CVD 技术制备的 ZnO 薄膜中存在少量过量的氧.

ZnO 薄膜样品的光致发光测试是采用 He-Cd 激光器 325nm 激光线作为激发光源,功率为 100mW.图 6 是样品在激发光源功率衰减到 1% 时的室温光致发光(PL)谱图,内插图放大近边发射的放大示意图以及高斯拟合曲线.可以观察到在 382nm 处存在一个很强的近紫外发光峰,在大约 470nm 处有一个很弱的深能级蓝光发射峰(Peak D).这说明 ZnO 薄膜样品具有良好的结晶质量,结构缺陷较少.从内插图可以看出,近紫外发光峰是由两个峰叠加而成的,为了详细讨论这个现象,对其进行了高斯多峰拟合.图中高斯拟合峰的中心位置对应的能量为 3.243 和 3.184eV,分别为 ZnO 自由激子^[14]和中性受主束缚激子的发射峰^[15].一般认为薄膜的非极性面取向导致高强度的紫外发光^[16,17],因此认为本文的 ZnO 薄膜的高强度的紫外发光很大程度上来源于薄膜的非极性取向.此外,薄膜的好的结晶质量和化学计量比也有助于紫外发光.因此从 ZnO 薄膜样品的光致发光特性可以看出,利用(1)作为单一固相源所制备出的 ZnO 薄膜具有很高的质量.

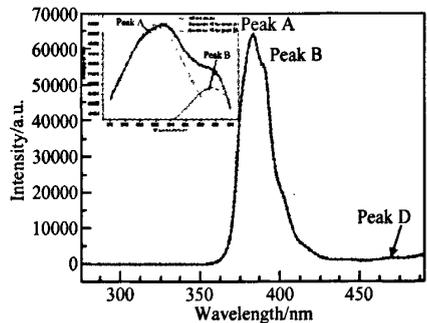


图 6 ZnO 薄膜样品的室温光致发光谱
Fig. 6 PL spectra of ZnO film grown using (1)

4 结论

利用简单方法合成了一种新型的固相源,傅里叶变换红外光谱表明其结构可用 Zn₄(OH)₂(O₂-CCH₃)₆·2H₂O 表示;热重分析表明该源在常温下稳定,在相对较低温度下能完全分解,可以满足制备高质量 ZnO 薄膜对源的要求.采用这种固相源并利用 SS CVD 技术在 Si(100)衬底上制备出了 ZnO 薄膜.XRD 以及 SEM 分析表明,ZnO 薄膜样品具有 *a*~*b* 轴的混合取向,薄膜具有良好的结晶质量,晶

格缺陷和晶格畸变均较小。XPS 测试表明, ZnO 薄膜样品的锌氧摩尔比为 0.985 : 1, 非常接近其化学计量比。光致发光谱分析表明, 这种具有非极性取向的 ZnO 薄膜在室温下有高强度的近紫外发光; 所有这些结果都证明, $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot 2H_2O$ 作为一种新型的单一固相源, 可以制备出高质量的 ZnO 薄膜。

参考文献

- [1] Chen Yefan, Bagnall D M, Zhu Ziqiang, et al. Growth of ZnO single crystal thin films on *c*-plane(0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1997, 181, 165
- [2] Li Zhengwei, Gao W. ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering. *Mater Lett*, 2004, 58, 1363
- [3] Wang Zhaoyang, Hu Lizhong, Zhao Jie, et al. Effect of the variation of temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared on Si(111) substrates using PLD. *Vacuum*, 2005, 78, 53
- [4] Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72, 3270
- [5] Lamb D A, Irvine S J C. Growth properties of thin film ZnO deposited by MOCVD with *n*-butyle alcohol as the oxygen precursor. *J Cryst Growth*, 2004, 273, 111
- [6] Jiménez-González A E, Soto Urueta J A, Suárez-Parra R. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique. *J Cryst Growth*, 1998, 192, 430
- [7] Petrella A J, Deng H, Roberts N K, et al. Single-source chemical vapor deposition growth of ZnO thin films using $Zn_4O(CO_2NEt_2)_6$. *Chem Mater*, 2002, 14, 4339
- [8] Hong Deng, B Gong, A J Petrella, et al. Characterization of

the ZnO thin film prepared by single source chemical vapor deposition under low vacuum condition. *Science in China(Series E)*, 2003, 46, 355

- [9] Lu Jianguo, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Synthesis and properties of ZnO films with (100) orientation by SSCVD. *Appl Surf Sci*, 2003, 207, 295
- [10] Lee E Y M, Tran N, Russell J, et al. Physicochemical characteristics of piezoelectric zinc oxide films grown by single source chemical vapor deposition. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4234, 12
- [11] Purica M, Budianu E, Rusu E. Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 2002, 403/404, 485
- [12] Deng H, Russell J J, Lamb R N, et al. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2004, 458, 43
- [13] Hill M R, Jones A W, Russell J J, et al. Towards new precursors for ZnO thin films by single source CVD: the X-ray structures and precursor properties of zinc ketoacidoximates. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358, 201
- [14] Zhang Xitian, Xiao Zhiyan, Zhang Weili, et al. A study on photoluminescence characterization of high-quality nanocrystalline ZnO thin films. *Chinese Acta Physica Sinica*, 2003, 52(3):740 (in Chinese) [张喜田, 肖芝燕, 张伟力, 等. 高质量纳米 ZnO 薄膜的光致发光特性研究. *物理学报*, 2003, 52(3):740]
- [15] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81, 830
- [16] McLaurin M, Mates T E, Speck J S. Molecular-beam epitaxy of p-type *m*-plane GaN. *Appl Phys Lett*, 2005, 86, 262104
- [17] Gardner N F, Kim J C, Wierer J J, et al. Polarization anisotropy in the electroluminescence of *m*-plane InGaN-GaN multiple-quantum-well light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2005, 86, 111101

A Novel Solid Source for Fabrication of High Quality ZnO Film*

Dai Liping, Deng Hong[†], Chen Gen, and Chen Jinju

(National Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: A novel solid source was used for fabrication of high quality ZnO thin film on silicon(100) by single source chemical vapor deposition (SSCVD). The ZnO films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis, proving that the solid source is with the chemical formula of $Zn_4(OH)_2(O_2CCH_3)_6 \cdot 2H_2O$ and has volatility and thermolysis properties suitable for the growth of ZnO film by SSCVD. Also, the ZnO films were evaluated X-ray diffraction, scanning electronic microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, and photoluminescence measurement. The results demonstrate that the films are of high quality.

Key words: solid source; SSCVD; ZnO thin film; photoluminescence
EEACC: 2520D

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0271-04

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (No. 60390073) and the Application Basic Research Program of Sichuan Province (No. JY0290681)

[†] Corresponding author. Email: hdeng@uestc.edu.cn

Received 29 December 2006