

直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱*

叶志镇 陈汉鸿 刘 榕 张昊翔 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 用直流反应磁控溅射法在硅衬底上沉积 C 轴择优取向的 ZnO 晶体薄膜, 薄膜呈柱状结构, 柱状晶直径约为 100nm, 晶柱内为结晶性能完整的单晶, 而晶界处存在较大的应力。ZnO 薄膜在 He-Cd 激光器激发下有较强的紫外光发射, 晶界应力引起 ZnO 禁带宽度向长波方向移动, 提高衬底温度有利于降低晶界应力和抑制深能级的绿光发射。

关键词: ZnO 薄膜; 磁控溅射; 光致发光光谱

PACC: 6855; 8115C; 7855

中图分类号: TN 304. 2⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)08-1015-04

1 引言

近年来, 由于短波光学器件的巨大潜在应用, 宽带半导体化合物材料的研究越来越受到人们的重视, GaN 蓝光材料成为目前研究的热点。ZnO 和 GaN 同为六角纤锌矿结构, 有相近晶格常数和禁带宽度。与 GaN 相比, ZnO 具有较高的激子能量(60meV), 理论上有可能实现室温下的紫外受激辐射^[1]; ZnO 可以在 200 到 700℃左右成膜, 生长温度比 GaN 低几百度, 在很大程度上可降低对生长设备的要求; 此外, ZnO 材料来源广、价格低廉, 因此对 ZnO 薄膜的研究越来越引起人们的兴趣。目前, 对 ZnO 薄膜的研究主要集中在以下几个方面: 优化生长参数, 选择合适的衬底, 特别是通过生长缓冲层, 获得较好结晶质量的外延薄膜; 抑制杂质和缺陷, 降低背景电子浓度; 实现 ZnO 的转型, 获得 P 型材料; 提高载流子的迁移率; 实现 ZnO 薄膜的电致发光^[2]。文献关于 ZnO 薄膜光学性能的研究一般基于蓝宝石衬底^[1,3], 而基于硅衬底的研究较少, 如果能够在硅衬底上生长 ZnO 薄膜, 将薄膜光学器件与传

统的硅平面工艺相结合, 具有重要的意义。本实验室一直从事硅衬底上 ZnO 薄膜的研究^[4,5]。直流反应磁控溅射沉积 ZnO 薄膜, 具有沉积速率高(40nm/min)、反应衬底温度低(从室温到 500℃)、能有效地抑制固相扩散, 薄膜与衬底之间界面陡峭等优点。国内有文献报道了硅衬底 ZnO 薄膜高温退火后的阴极射线光致发光光谱(PL)^[6], 本文报道用直流磁控反应溅射在硅衬底上沉积的 ZnO 薄膜的室温光致紫外发光。

2 实验

磁控溅射生长 ZnO 薄膜的设备详见文献[5]。磁控溅射的工作气氛为 Ar 和 O₂ 的混合气体, 溅射气压为 4Pa。用机械泵和扩散泵组成的二级抽气系统可使本底真空度达到 5×10^{-3} Pa, O₂ : Ar 气压比通过流量计控制在 4 : 1, 靶材为纯锌靶(纯度 99.99%), 溅射前硅片用改进的 RCA 方法清洗。用 X 射线衍射(XRD, CuK α ($\lambda = 0.1542\text{nm}$)) 和透射电子显微镜(TEM)对 ZnO 薄膜的晶体结构进行了分析; 用原子力显微镜(AFM)对表面形貌进行观察,

* 国家重大基础研究资助项目(编号: G20000683-06)。

叶志镇 1955 年出生, 教授, 从事半导体薄膜和器件的研究。

陈汉鸿 1976 年出生, 硕士, 从事化合物半导体 ZnO 薄膜的研究。

2000-07-28 收到, 2001-01-03 定稿

© 2001 中国电子学会

并对薄膜的室温(RT)PL 谱进行了分析, PL 谱的激发源为 He-Cd 激光器($\lambda = 325\text{nm}$, $P = 25\text{mW}$)。

3 结果分析和讨论

图 1(a) 为衬底温度在 160°C 时 ZnO 薄膜的 XRD 图, 在图上 $2\theta = 34.4^\circ$ 处为 ZnO 薄膜的(002)峰, 半高宽(FWHM) 为 0.84° , 在 XRD 的分辨率内没有发现其它的峰, 表明 ZnO 薄膜 C 轴择优取向; 当衬底温度在 350°C 时, 图上也只出现(002)峰, 但(002)峰的 FWHM 仅为 0.34° , 表明薄膜的取向性有较大的提高。实验发现当衬底温度在 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 的范围内, ZnO 薄膜均有较好的结晶性能, 其 XRD 图上均只出现(002)峰, FWHM 宽一般小于 0.50° 。增加衬底温度, (002)峰的 FWHM 相应减小, 由谢乐公式可知, FWHM 越小, C 轴择优取向性越好, 晶

粒尺寸越大, 薄膜的结构性能越好。温度过低或过高时, ZnO 薄膜的 XRD 衍射图上(002)峰的 FWHM 变宽, 并出现多个晶面的衍射峰, 薄膜的择优取向性变差, 呈多晶状态。衬底温度对 ZnO 薄膜的结晶质量有较大的影响, 这是因为当衬底温度较低时, 溅射的锌原子和氧原子在硅衬底上吸附后, 由于原子的能量较低, 在到能量最低的位置前就进入晶格位置, 使薄膜的取向性变差; 当衬底温度过高时, 虽然吸附原子有较大的动能, 氧原子在衬底表面的脱附加剧, 同样会引起结晶质量的下降^[7]; 因此只有处于一定温度范围($250^\circ\text{C}\text{--}350^\circ\text{C}$), 吸附原子才有适当的能量迁移到能量最低的晶格位置, 同时又有较低的解析速率, 得到较好结晶性能的薄膜。由于 ZnO 晶粒的(002)晶面的表面能密度最低^[3], 因而在生长过程中(002)晶面不断长大, 而其它晶面的长大却受到抑制, 薄膜呈择优取向。

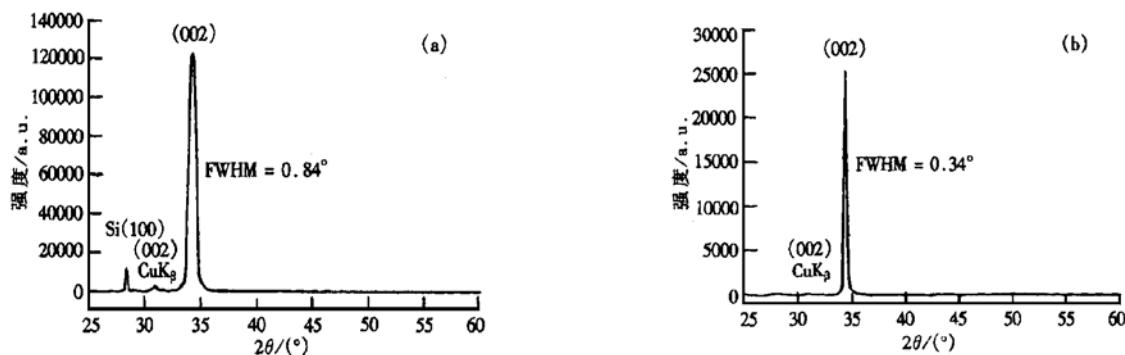


图 1 溅射法生长的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图 (a) 衬底温度 160°C ; (b) 衬底温度 350°C 。

FIG. 1 X-Ray Diffraction of ZnO Films by Magnetron Sputtering with Substrate Temperature
(a) 160°C , (b) 350°C

从薄膜的 AFM 形貌像(图 2)看, 当衬底温度较低时(160°C), ZnO 薄膜的晶粒较小, 约为几十纳米左右, 晶径大小有一定的分散性, 且晶粒的取向性较差; 当衬底温度较高时(350°C), 晶粒的尺寸变大, 约为 100nm 左右。从薄膜的 AFM 像上看出, 柱状的 ZnO 晶粒垂直于衬底表面。

ZnO 薄膜在沉积过程中具有自组装性能, 柱状晶的截面呈六边形。柱状晶垂直于衬底表面, ZnO 薄膜在室温下能够产生光致激光发射, 柱状晶三对互相平行的侧面中相对应的晶面在光注入时起反射面的作用, 光子在其间往复运动形成驻波而获得光放大^[8], 这一性质使 ZnO 薄膜有可能实现紫外激光发射器件。当对衬底温度为 350°C 时生长的 ZnO 薄

膜作选区电子衍射分析时, 得到规则的单晶衍射图样, 见图 2(b)右上角的插图, 这表明在柱状晶晶粒内, 为结晶性能优良的单晶, 从 ZnO 薄膜/Si 衬底 TEM 和界面高分辨像看, 柱状晶粒之间有严格平行的晶界, 因而 ZnO 在生长过程中, 是垂直于衬底表面生长的。

图 3 为 ZnO 薄膜在 He-Cd 激光器($\lambda = 325\text{nm}$, $P = 25\text{mW}$)激发下的室温 PL 谱, 峰 A 对应的光子能量为 3.30eV , 不随衬底温度的升高而变化, 为 ZnO 薄膜室温下的禁带宽度^[9]; 峰 B、C 的能量分别为 3.05eV 和 3.20eV , 略小于 ZnO 的禁带宽度。有文献报道 ZnO 薄膜的生长应力和与衬底的晶格失配会引起禁带宽度变窄^[8], 直流磁控反应溅射沉积

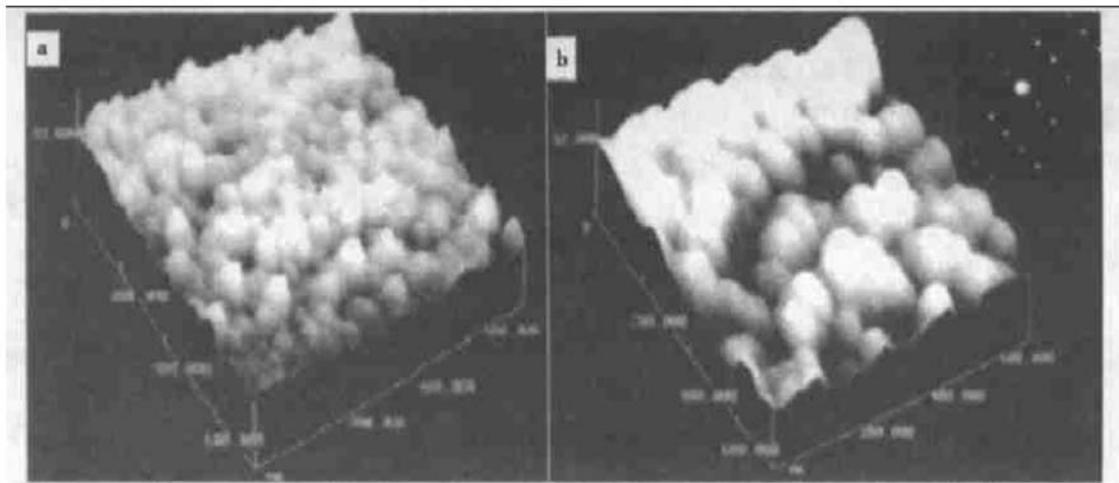


图 2 ZnO 薄膜的 AFM 表面形貌 (a) 衬底温度 160℃, (b) 衬底温度 350℃ 插图为 350℃ 时 ZnO 薄膜的选区电子衍射.

FIG. 2 AFM Surface Images of ZnO Film with Substrate Temperature (a) 160℃, (b) 350℃ Inset was selected area diffraction (SAD) of ZnO film grown at 350℃.

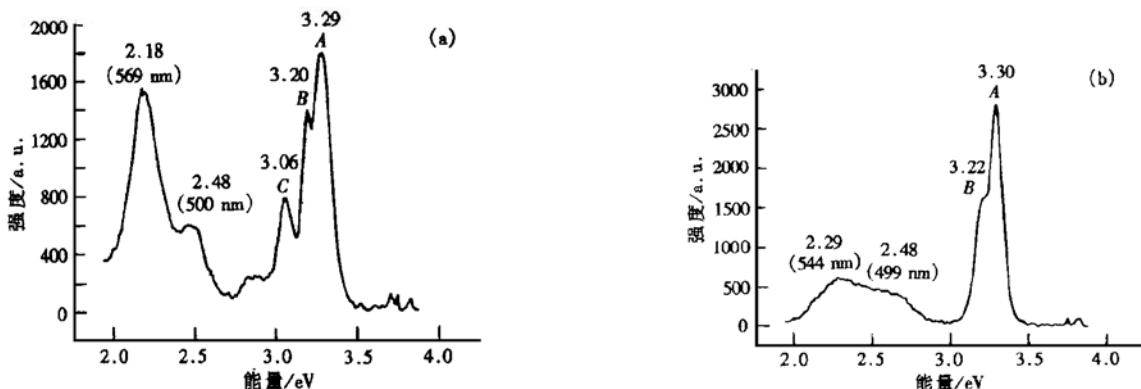


图 3 ZnO 薄膜的室温 PL 谱 (a) 衬底温度 160℃, (b) 衬底温度 350℃

FIG. 3 PL Spectra of ZnO Film at Room Temperature with Substrate Temperature (a) 160℃, (b) 350℃

的 ZnO 薄膜, 薄膜的沉积速率约为 40nm/s, 当衬底温度较低时, 由于吸附原子没有足够的能量迁移到最低的能量位置, 晶粒由于受到周围晶粒的挤压, 侧向生长受到抑制, 晶粒与晶粒之间存在着较大的晶界应力, 引起禁带宽度变窄^[10]. 当衬底温度从 160℃ 提高到 350℃, 峰 C 消失, 峰 B 的强度显著下降, 并从能量 3.20eV 移动到 3.22eV, 而峰 A 强度保持不变, 因此峰 A 对应于 ZnO 的室温禁带宽度; 从 XRD 图上看, 半高宽由 0.84°降到 0.34°, 这表明峰 B、C 的强度变化与晶界应力有关, 当衬底温度较低时, ZnO 的择优取向性较差, 柱状晶晶粒的 C 轴取向不完全平行, 在生长过程中, 随着薄膜厚度的增加, 由于空间的限制, 晶粒与晶粒互相挤压, 晶界处存在着

较大的应力; 当衬底温度提高时, C 轴取向性提高, 柱状晶都垂直于衬底表面生长, 晶界与晶界的应力降低, 因此在 160℃ 时出现的 C 峰消失, 峰 B 的强度降低, 并向高能量方向移动. 在 ZnO 薄膜的室温 PL 谱上, 除 ZnO 的本征 UV 峰, 还出现了一对应于绿光波段的展宽峰(2.2—2.5eV), 一般认为是由于在薄膜生长过程中锌原子和氧原子的非化学计量比引起的. 在 ZnO 薄膜中, 锌原子数和氧原子数之比小于 1, 易形成氧空位和锌间隙原子^[3], 在 ZnO 薄膜的禁带内引入施主能级, 在 PL 谱上出现绿光波段的展宽峰, 具体的机理目前尚不清楚^[6]. 从 PL 图上可看出, 在展宽峰中存在两个主峰, 分别位于能量为 2.18eV 和 2.48eV(图 3(a)), 当衬底温度升高时,

2.18eV 的峰移动到 2.29eV 处(图 3b), 而位于 2.48eV 处峰的位置没有发生改变, 但两个峰的荧光强度都随衬底温度的升高而下降。因此, 2.48eV 处的峰可能是由薄膜中的体缺陷引起的, 升高衬底温度有利于降低体缺陷的浓度, 但不改变深能级的位置; 而位于 2.18eV 处的峰可能与晶界应力, 峰位置的移动与应力的释放有关。

4 结论

在硅(100)衬底上用磁控溅射法制备了 C 轴高度择优取向的 ZnO 薄膜, 用 XRD 和 TEM 对薄膜分析, ZnO 薄膜呈柱状生长, XRD 的半高宽仅为 0.34°, 晶粒大小约 100nm, 柱状晶内为结晶完整的单晶, 晶粒尺寸大小约为 100nm。观察到 ZnO 薄膜在室温下的光致紫外发光, ZnO 薄膜的晶粒的择优取向性较差时, 晶界应力引起 ZnO 禁带宽度向长波方向移动, 提高衬底温度, 晶界应力减小, 可降低晶界应力。此外, 提高衬底温度有利于抑制杂质和缺陷

的产生, 降低缺陷和杂质的深能级发射。

参考文献

- [1] Z. K. Tang, G. K. L. Wong and P. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3270.
- [2] Robert E. Service, *Science*, 1997, **276**: 895.
- [3] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee and S. Im, *Mater. Sci. Eng.*, 2000, **B71**: 301.
- [4] Li Jianguang, Wang Lei and Ye Zhizhen, *Vacuum Science and Technology(in Chinese)*, 1999, **19**(5): 349.
- [5] Li Jianguang, Ye Zhizhen et al., *Chinese Journal of Semiconductors*, 1996, **17**(11): 887—880[李剑光, 叶志镇, 等, *半导体学报*, 1996, **17**(11): 887—880].
- [6] Guo Chang-xin, Fu Zhu-xi and Shi Chao-shu, *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**: 146.
- [7] Kyoung-Kook Kim, Jae-Hoon Song et al., *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**: 3573—3575.
- [8] M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma et al., *Mat. Sci. Forum*, 1998, **264—268**: 1459.
- [9] J. F. Muth and R. M. Kolbas, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**: 7884.
- [10] V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 6357.

Structure and PL Spectrum of ZnO Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*

YE Zhi-zhen, CHEN Han-hong, LIU Rong, ZHANG Hao-xiang and ZHAO Bin-hui

(National Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: C-axis uniquely oriented ZnO films composed of columnar crystallites of 100nm in size are prepared by DC reactive magnetron sputtering on (100) Si substrate. TEM image indicates that columnar crystallites are perfect single crystal insides, except for the larger stress along the grain boundary. UV photoluminescence (3.3eV) is observed when ZnO films are excited by He-Cd laser at room temperature. Stress at boundary causes an intrinsic UV emission peak shift to the lower energy. Oxygen vacancy or zinc interstitial causes deep-level emission. With higher substrate temperature, the crystallinity is improved and the stress and deep-level green emission is reduced.

Key words: ZnO thin film; magnetron sputtering; PL spectra

PACC: 6855; 8115C; 7855

Article ID: 0253-4177(2001)08-1015-04

* Project Supported by Special Funds for Major State Basic Research Project Under No. G20000683-06.

YE Zhi-zhen was born in 1955, professor. He is engaged in the research on the semiconductor films and devices.

CHEN Han-hong was born in 1976, master candidate. He is engaged in the research on the semiconductor ZnO film.

Received 28 July 2000, revised manuscript received 3 January 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics