

# 溅射气压对 ZnO 薄膜生长、发光性能和结构的影响

朱冠芳<sup>1</sup>, 闫明宝<sup>1</sup>, 姚合宝<sup>2</sup>, 高鹏鹏<sup>3</sup>

(1. 空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051; 2. 西北大学 物理系, 陕西 西安 710069; 3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710075)

**摘要:**沉积缺陷少、晶粒高度  $c$  轴择优生长的 ZnO 薄膜是制备短波发光器件和压电谐振传感器的关键问题之一。以 ZnO 为靶材, 采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备纳米 ZnO 薄膜, 实现了室温下强的紫外受激发射和弱的深能级发射。通过对薄膜表面形貌的观测, 以及对 X 射线衍射(XRD)谱和室温光致发光(PL)谱的分析, 研究了不同溅射气压对 ZnO 薄膜生长、结构和发光性能的影响。结果显示溅射气压在 1.9 Pa - 3.5 Pa 之间, 晶粒直径先增大后减小, 在 2.6 Pa 时晶粒生长到最大; 在 3.2 Pa 时薄膜单一取向性最优, 以此推断最佳的溅射气压在 2.6 Pa - 3.2 Pa 之间。实验在玻璃衬底上制备出了 XRD 衍射峰半高宽仅为  $0.12^\circ$  的、高度  $c$  轴择优生长的 ZnO 薄膜。

**关键词:** ZnO 薄膜; 溅射气压; 光致发光; 一维取向

**DOI:** 10.3969/j.issn.1009-3516.2009.06.018

**中图分类号:** O472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2009)06-0079-04

ZnO 是宽禁带 II - VI 族半导体材料, 室温下禁带宽度为  $3.36 \text{ eV}^{[1]}$ , 激子结合能为  $60 \text{ meV}^{[2]}$ , 具有室温下发射紫外光的必要条件, 与 ZnSe, ZnS, 和 GaN 相比, ZnO 更适合在室温或更高温度下实现高功率的激光发射。基于这些性质, 氧化锌被作为制造紫外发光器件和在紫外区内有低阈值的半导体激光器如发光二极管和激光二极管的重要候选材料之一。一维取向的多晶 ZnO 薄膜具有良好的压电特性、较高的机电耦合系数, 可以与单晶相媲美。众多的制备方法各有优点, 我们采用射频磁控溅射法制备了具有良好的紫外发光性能、高度  $c$  轴择优生长的 ZnO 薄膜。

## 1 薄膜制备与测量

本实验采用中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的 JGP560 溅射镀膜机, 以普通玻璃为衬底, 以纯度为 99% 的 ZnO 为靶材, 应用射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜。玻璃衬底分别用丙酮、酒精超声清洗 10 min, 用去离子水反复冲洗后干燥, 放入真空室。本底真空度为  $2.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 靶材到基片的距离约 15 cm, 偏压 75 V, 溅射时间为 1.5 h。为了研究溅射气压对薄膜生长、结构、光学性能的影响, 固定溅射功率 100 W, 氩氧流量比 2:1, 衬底温度  $250^\circ\text{C}$ , 改变溅射气压分别为: 1.9 Pa、2.2 Pa、2.6 Pa、3.2 Pa、3.5 Pa。

利用 WGY-10 型荧光分光计测试样品的 PL 谱, 激发光源为氙灯, 激发波长为 220 nm, 测试的波长范围为 220 nm - 700 nm, 分辨率 0.5 nm。利用 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha 1, \lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) 分析样品的晶相结构, 利用日本岛津公司生产的 SPM9500J3 型原子力显微镜观测样品表面形貌。

## 2 结果分析

### 2.1 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的生长

\* 收稿日期: 2009-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10804130)

作者简介: 朱冠芳(1979-), 女, 河南商丘人, 硕士, 主要从事薄膜材料研究. E-mail: zhugf2006@163.com

图1是原子力显微镜观测到的在不同溅射气压下制备的ZnO薄膜表面形貌。

由图1可以看出,在1.9 Pa的低气压下,ZnO薄膜表面晶粒较小,晶粒呈团簇状,各晶粒有合并的趋势,但晶粒之间的晶界仍明显存在;2.2 Pa气压下的团簇内部没有显示晶界,说明已经形成较大晶粒,但边缘呈不规则状;2.6 Pa气压下晶粒明显增大,且边缘平直化;3.2 Pa气压下薄膜表面颗粒大小均匀,紧致,且平整;3.5 Pa气压下的样品颗粒变小,大小均匀紧致。

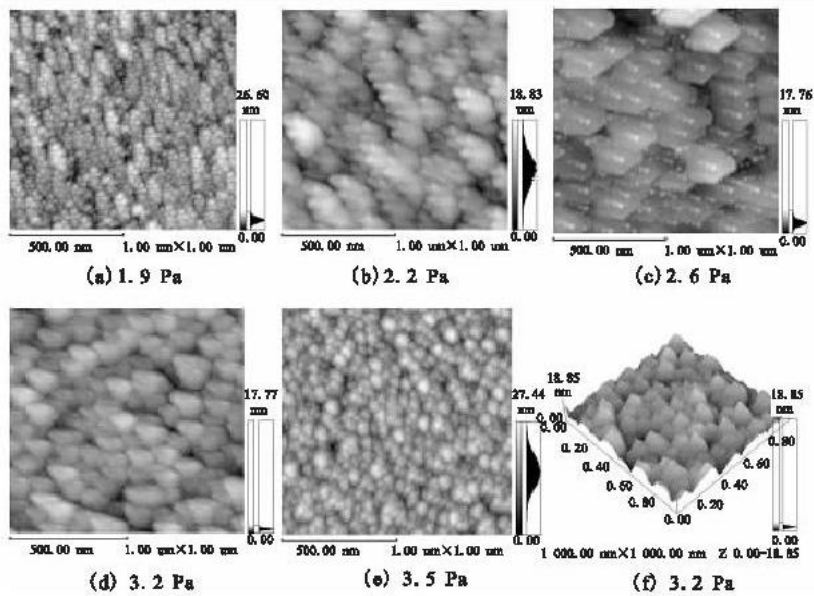


图1 ZnO薄膜在不同溅射气压下的表面形貌

Fig. 1 The surface appears of ZnO film at the different air pressure

当气压较低(1.9 Pa)时,工作气体中的氧原子以及从靶材溅射出的氧原子在空间的密度较低,在薄膜表面不足以匹配从靶材溅射出的锌原子数量,所以在短时间内没有足够的原子形成大的稳定核,只能形成小的稳定核,以减小表面能,此时薄膜中也容易产生氧空位;随着溅射持续,由于晶界中晶格畸变较大,存在晶界能,高的晶界能量表明它有自发地向低能态转化的趋势,使稳定核之间趋于合并形成团簇,但生长表面较小的原子数密度也不足以使它们之间的晶界消失。当气压增大(2.2 Pa)时,薄膜表面的氧原子密度增大,氧原子与锌原子数量失配度减小,有利于稳定核的生长;同时其向低能态转化的趋势使各核之间合并,核与核之间的界面消失,从而薄膜内部结合能减小,形成新的较大稳定核。随着气压的进一步增大(2.6 Pa),薄膜表面氧原子数密度进一步增大,与锌原子数密度更接近,满足了核的速度生长需要;又由于晶粒的长大和晶界平直化都能减少晶界面积,降低晶界能量,使核更稳定,所以形成了更大的晶粒(见图1(c))。但是气压继续升高(3.5 Pa),氧原子数密度大于锌原子数密度,过量的氧原子覆盖在生长表面上,反而阻碍了各核之间的合并,影响了晶粒的生长、长大,使晶粒趋于变小(见图1(d)和图1(e))。气压为3.2 Pa时薄膜表面趋于平整、紧致,晶粒大小均匀。由以上分析可以推测,如果氧空位与深能级缺陷相关,那么当气压为2.6 Pa时,样品的深能级发射(绿光发射)应该最弱。图1(f)是3.2 Pa气压下溅射生长样品的三维原子力图像,薄膜生长过程中垂直于衬底呈柱状生长,高度 $c$ 轴择优生长。其它样品的三维图象均显示为垂直于衬底呈柱状生长。

## 2.2 不同溅射气压对ZnO薄膜室温光致发光的影响

ZnO薄膜的光学性能取决于薄膜的结晶质量,光学特性分析可以反映出薄膜更细微层次上的结晶特征,如缺陷和杂质方面的信息。图2是不同气压下制备的ZnO薄膜样品的室温光致发光谱,各样品均有明显的紫外发光。近紫外发射已经被证实是来自自由激子的复合跃迁<sup>[1,3-4]</sup>,而自由激子复合发光在结晶质量好/缺陷较少的晶体中才能发现<sup>[2-5]</sup>。其中3.2 Pa时的紫外发射波长最短,其他溅射气压下样品的紫外发射相对3.2 Pa时都有不同程度的红移现象,这是束缚激子发射叠加的结果,因为束缚激子能量比自由激子能略低130 meV<sup>[3]</sup>;而束缚激子发射与杂质态相关,所以样品中与束缚激子相关缺陷密度相对较小。另一方面,3.2 Pa时样品的可见光发射明显减弱,深能级发射(538 nm)最弱,紫外发光与深能级发光之比为11.76,这说明此时晶粒深能级缺陷最低,晶粒结构相对较完整<sup>[6-7]</sup>,这与前面分析是相一致的,说明氧空位与深能级

的绿光发射有密切联系,合适的氧气气压对减少薄膜的深能级发射非常关键。

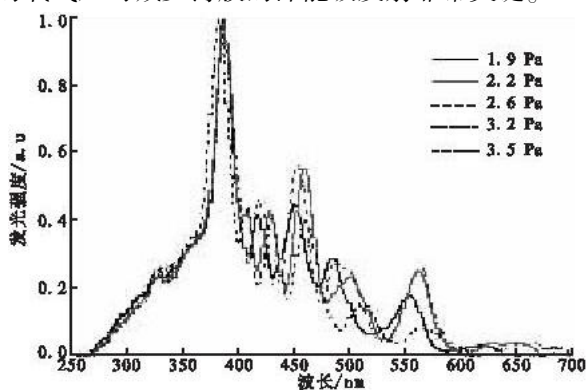


图2 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的室温光致发光谱

Fig.2 The PL spectra of ZnO film at room temperature at different air pressure

### 2.3 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的结构

图3是薄膜在不同气压下X射线衍射图样中(002)方向衍射峰的半高宽,在气压为3.2 Pa时样品的衍射峰最尖锐(见图4),衍射峰半高宽仅为 $0.12^\circ$ ,单一取向最好。根据 Scherrer 公式:

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos\theta$$

平均晶粒直径大小为72.31 nm,与原子力测试结果的估计值相符,说明测试结果可信。2.6 Pa下的样品紫外发光优异,与可见光相关的缺陷能级发射较弱,即缺陷密度较小;而在3.2 Pa气压下制备样品比2.6 Pa下的样品单一取向性更好;而晶粒的取向性与结构的完整性应该是相一致的,晶粒的缺陷越少,结构越完整,取向性就越单一<sup>[8-10]</sup>,所以最佳的溅射气压应该在2.6 Pa到3.2 Pa之间。

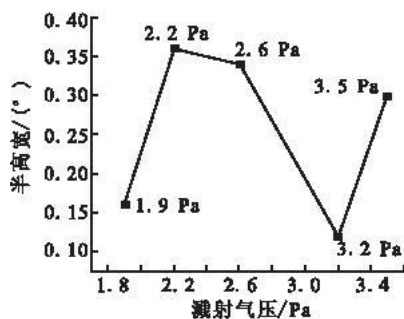


图3 不同溅射气压下 XRD 衍射峰的半高宽

Fig.3 The FWHM of XRD spectra of ZnO films for various

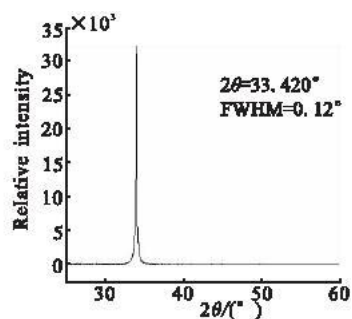


图4 溅射气压为3.2 Pa时样品的X射线衍射

Fig.4 XRD spectra of ZnO films prepared at 3.2 Pa

## 3 结论

实验结果表明:用磁控溅射法制备 ZnO 薄膜时,溅射气压对 ZnO 薄膜生长、结构和光致发光性能有明显影响。在氩氧流量比2:1确定的情况下,存在合适的窗口溅射气压,使薄膜生长表面的氧原子和锌原子数量相当,减少薄膜缺陷,增强紫外发射,优化晶粒取向性。本实验给出了磁控溅射法制备紫外发光性能优异、结晶度良好的 ZnO 薄膜的最佳溅射气压取值范围。

### 参考文献:

- [1] 唐鑫. 掺杂 ZnO 稳定性和电子结构的第一性原理研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.  
TANG Xin. First Principle Study on Stability and Electronic Structure of Doped ZnO[D]. Dalian: Dalian University of Technology,2008. (in Chinese)
- [2] 徐叙瑒,苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.  
XU Xurong, SU Mianzeng. Luminescence Science and Luminescence Material[M]. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company,2004. (in Chinese)

- [3] Chen S J, Liu Y C, Ma J G, et al. High - quality ZnO Thin Films Prepared by Two - step Thermal Oxidation of the Metallic Zn [J]. *Journal of Cryst Growth*, 2002, 240(3 - 4): 467 - 472.
- [4] 史林兴. 纳米 ZnO 复合薄膜制备与光学特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.  
SHI Linxing. Study of Preparation and Optical Properties of ZnO Coextruded Films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- [5] Kang H S, Kang J S, Kim J W, et al. Annealing Effect on the Property of Ultraviolet and Green Emissions of ZnO Thin Films [J]. *Appl Phys*, 2004, 95(3): 1246 - 1250.
- [6] 林碧霞, 傅竹西. 氧化锌薄膜 Zn/O 比和发光性能的关系[J]. *发光学报*, 2005, 26(2): 225 - 228.  
LIN Bixia, FU Zhuxi. Effect of Zn/O on Photoluminescence of ZnO [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(2): 225 - 228. (in Chinese)
- [7] 施朝淑, 张国斌. ZnO 薄膜的特殊光谱性质及其机理[J]. *发光学报*, 2004, 25(2): 72 - 276.  
SHI Chaoshu, ZHANG Guobin. Special Spectroscopic Properties of ZnO Thin Film and Its Mechanisms[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, 25(2): 72 - 276. (in Chinese)
- [8] 王卿璞, 张德恒, 薛忠营. 射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光[J]. *半导体学报*, 2003, 24(2): 157 - 161.  
WANG Qingpu, ZHANG Deheng, XUE Zhongying. Photoluminescence of ZnO Films Deposited on Si Substrate by RF Magnetron Sputtering on [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(2): 157 - 161. (in Chinese)
- [9] 宋国利, 孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜可见发射机制研究[J]. *光子学报*, 2006, 35(3): 389 - 393.  
SONG Guoli, SUN Kaixia. Study on the Visible Emission Mechanism of Nanocrystalline ZnO Thin Films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, 35(3): 389 - 393. (in Chinese)
- [10] Guo Changxin, Fu Zhuxi, Shi ChaoShu. Ultraviolet Super - radiation Luminescence of Sputtering ZnO Film under Cathode - ray Excitation at Room Temperature[J]. *China Phys Lett*, 1999, 16(2): 146 - 148.

(编辑: 姚树峰, 徐敏)

## The Effect of Air Pressure on the Growth, Crystallization and Photoluminescence of ZnO Films

ZHU Guan - fang<sup>1</sup>, YAN Ming - bao<sup>1</sup>, YAO He - bao<sup>2</sup>, GAO Peng - peng<sup>3</sup>

(1. Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. Physical Department, North West University, Xi'an 710069, China; 3. Academe of Shaanxi Yan - chang Petroleum Group, Xi'an 710075, China)

**Abstract:** The ZnO thin films which have unabridged fabric and are highly *c* - axis oriented is essential to the preparation luminescence apparatus which radiate shortwave and piezoelectric film resonator. High quality crystal ZnO thin films have been deposited by RF magnetron sputtering on glass substrates. Strong UV photoluminescence and feeble deep energy radiation are observed at room temperature. Under the different air pressures samples are studied by X - ray diffraction (XRD), PL (photoluminescence) spectrum and AFM. The surface, growth, crystallization condition and photoluminescence are analyzed. When the air pressure is in the range of 1.9 Pa - 2.6 Pa, the diameter of grain will increase, when the air pressure augments from 2.6 Pa to 3.5 Pa, the diameter of grain will decrease. When the air pressure is 3.2 Pa, the grains are highly *c* - axis oriented compared with others. So the optimal air pressure is in the scope of 2.6 Pa - 3.2 Pa. Highly *c* - axis uniquely oriented ZnO thin films with the FWHM of only 0.12° is deposited.

**Key words:** ZnO films; air pressure; photoluminescence; uniquely oriented