

脉冲激光沉积(PLD)法生长纳米 ZnO 薄膜的探索

仇旭升¹, 谢可¹, 孔明光², 汪壮兵¹, 刘炳龙¹, 马渊明¹, 章伟¹, 梁齐¹

(1 合肥工业大学理学院, 合肥 230011; 2 中国科学院合肥固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

摘要 在 Si 衬底上用脉冲激光沉积法生长 C 轴取向高度一致的 ZnO 纳米薄膜。实验制备 ZnO 纳米结构, 其颗粒尺寸的控制是关键。通过改变衬底温度(400~700℃)和沉积时间, 获得不同的 ZnO 纳米结构。SEM 观察, 在 600℃ 时颗粒均匀且间隔明显, 且该薄膜结构为不连续膜, 这与其他衬底温度下所形成的薄膜结构有很大差异。XRD 显示, 600~700℃ 结晶良好。

关键词 纳米薄膜 PLD XRD

Study of ZnO Nano Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

QIU Xusheng¹, XIE Keke¹, KONG Mingguang², WANG Zhuangbing¹,
LIU Binglong¹, MA Yuanming¹, ZHANG Wei¹, LIANG Qi¹

(1 School of Science, Hefei University of Technology, Hefei 230009; 2 Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract C-axis oriented ZnO nanofilms are prepared on silicon substrates by pulsed-laser deposition(PLD). The size control of ZnO nanofilms is the key of the experiment. The different ZnO nanostructures are got by changing the substrate temperature and deposition time. The SEM image shows that grains of ZnO nanofilms are distributed with good uniformity and distinct intervals when T_s is located at 600℃ and it is a discontinuous film which is much different from other films. The results of X-ray diffraction show that the nanocrystalline ZnO thin films have a good crystal structure when T_s is between 600℃ and 700℃.

Key words nanofilms, PLD, XRD

0 引言

ZnO 是最近受到极大关注的一种半导体材料。它具有六方纤锌矿结构, 室温下禁带宽度达到 3.37eV, 激子的束缚能达到 60meV, 因此具有良好的光电特性^[1]。这些特性有利于实现室温下的激子发射, 而且在紫外波段有很强的自由激子跃迁发光, 原料廉价、易得、无污染, 因此在紫外探测器、蓝紫光发光二极管(LEDs)和激光二极管等光电子器件(LDs)的研制中应用潜力巨大。纳米 ZnO 与普通 ZnO 相比, 其独特的颜色效应、光催化作用及散射和吸收紫外线的的能力, 使其一经面世即备受青睐, 因此有着很高的研究价值。

关于 ZnO 的生长技术, 大体上可以分为体单晶生长技术、薄膜生长技术和纳米材料生长技术。当前生长 ZnO 体单晶的方法主要有助熔剂法、水热法、气相法等。薄膜生长技术包括磁控溅射技术、分子束外延、脉冲激光沉积、金属有机物化学气相沉积、原子层外延、溶胶-凝胶技术及低温液相生长技术等^[2]。相对于其它薄膜生长技术, 脉冲激光沉积(PLD)技术具有独特的优点, 如易于获得与靶材成分一致的优质外延膜(通过控制陶瓷靶材的成分有效地控制薄膜成分), 衬底温度可以很低, 成膜速率高^[3]。因此本实验力图通过 PLD 的方法形成生长良好的 ZnO 纳米薄膜。

1 薄膜的制备和分析

1.1 样品的制备

采用 1 cm × 1 cm Si(100) 衬底。生长前对衬底进行丙酮、乙醇的标准超声清洗。工作室用分子泵抽到背景真空度 3×10^{-4} Pa。采用 COMPexPro 102 KrF 准分子激光器, 实验中的激光脉冲能量为 150mJ。靶材纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶, 样品放置在距离靶材 5cm 处。靶材以 10r/min 的速度转动, 以保证靶材能被激光均匀烧蚀。为使薄膜均匀生长, 样品以 5r/min 的速度转动, 生长时间为 45min。温度变化时, 环境氧压维持在 16Pa, 激光重复频率为 10Hz, 分别在 400℃、500℃、600℃ 和 700℃ 的温度下沉积 ZnO 薄膜。

用本原纳米仪器公司的 CSPM4000 型扫描探针显微镜系统(AFM)和美国 FEI 公司的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜表面形貌, 通过日本 Rigaku 公司的 D/Max-rB 型旋转 Cu 靶($\lambda=0.15406\text{nm}$)的 X 射线衍射仪获得样品的 XRD 图谱。

1.2 实验结果分析

图 1 是 ZnO 薄膜在不同衬底温度(400~700℃)下的 XRD 图谱。表 1 为样品(002)衍射峰的 FWHM 值。可以看出, 在较低的衬底温度 400℃ 下样品在 $2\theta=34^\circ$ 和 $2\theta=69^\circ$ 附近出现了

仇旭升:男, 1982 年生, 硕士研究生, 主要从事半导体材料研究

E-mail:qxsh820428@163.com 梁齐:通讯作者, 副教授, 硕士生

ZnO(002) X 射线衍射峰和(004)衍射峰。其中 34°附近的(002)峰为 ZnO 的标准峰,其半高宽 FWHM 为 0.305,说明薄膜已经呈现(002)晶面生长的趋势。但是伴有较弱的(004)峰,这是由于低温下到达衬底的粒子动能损失很快,迁移比较困难,所以难以生成高质量的薄膜。当温度升高至 500℃时,(002)峰半高宽 FWHM 降至 0.258,表明结晶性能提高,而(004)峰依然出现,并伴有较强的(201)峰,该峰为 Si 衬底的衍射峰,因此表现为多晶的结构。此时随着衬底温度的升高各种粒子的迁移能增大,更有利于成核和结晶^[4]。当温度升高到 600℃时,(201)方向的衍射峰消失,仅存在较强的(002)衍射峰($2\theta=34.54^\circ$)和较弱的(004)衍射峰($2\theta=73.8^\circ$),说明薄膜最终呈现(002)晶面取向,表明其晶粒的生长方向是六角密排面的 C 轴垂直于衬底,即 C 轴高度择优取向生长。700℃时,(002)峰半高宽 FWHM 仅为 0.277,说明结晶效果达到最佳。根据薄膜生长原理,当衬底温度较低(低于 500℃)时,外来分子或原子即使具有较高能量也容易被衬底快速冷却下来,使其表面扩散长度大为减少而不能迁移到成核位置,这样获得的薄膜表面粗糙,结构呈多晶或非晶。继续升温,随着衬底温度的升高,成膜质量逐渐改善。当衬底温度在 600~700℃时成膜良好,在 700℃时达到最佳。但温度继续升高时,薄膜质量反而下降。这是由于过高的温度容易使已经吸附的分子或原子(如氧原子)又重新脱附,导致晶体内引入大量缺陷^[5]。

表 1 不同衬底温度下 ZnO 样品 XRD(002)衍射峰的 FWHM
Table 1 FWHM of (002) peaks of XRD patterns of ZnO films at different substrate temperature

衬底温度/℃	400	500	600	700
FWHM/(°)	0.305	0.258	0.306	0.277

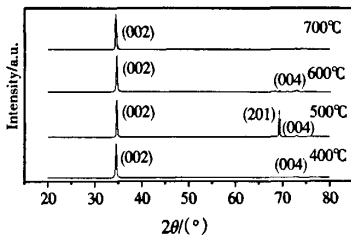


图 1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 1 The XRD of ZnO thin films grown at different substrate temperature

图 2 分别是衬底温度在 400℃、500℃、600℃、700℃下所形成 ZnO 薄膜的 SEM 图像。由 2(a)可以看出,薄膜表面颗粒相互联结生长取向不明显,薄膜质量并不理想。图 2(b)薄膜表面出现近似绳状结构。底部绳状结构一致性较好,生长取向较明显,长度为 200nm 左右,直径只有几十纳米,而顶部分布着大颗粒,形成了纳米双层结构。Sang 等^[6]在衬底温度为 600℃、氧压为 6.65Pa 的生长条件下得到过这种结构。Wang 等^[7,8]在衬底温度为 700℃、氧压为 100Pa 和衬底温度为 400℃、氧压为 50Pa 时得到过类似的结构。图 2(c)为 600℃时所形成的 ZnO 薄膜。表面颗粒直径在 100nm 左右,颗粒均匀,排列较致密,说明结晶情况良好,成膜质量较好。当衬底温度升高到 700℃时,(如图 2(d)所示,ZnO 样品表面呈现片状晶结构,颗粒尺寸变大,趋向于

连续膜。

形成不同纳米结构的机理非常复杂,但传统理论认为,生长初期即成核阶段是关键。而初期成核的形成与诸多因素有关,如激光能量、靶材类型以及衬底温度、衬底的物理、化学特性等。对生长机制起作用的两个重要参数是衬底温度和过饱和度^[9]。前者对薄膜结构的影响许多论文都有所阐述。当靶材受激光轰击,许多粒子通过羽辉的形式到达衬底时粒子会在衬底上重新排列,显然此时的衬底温度就是最重要的制约因素。实验证明,较低的衬底温度下,粒子在接触衬底后能量损失很快,所形成的膜是连续膜,但不均匀。温度升至 600℃时,颗粒间隔明显,形成近似的纳米棒状结构。而当温度升至 700℃时,又有形成连续膜的趋势。笔者更关心过饱和度带来的影响。

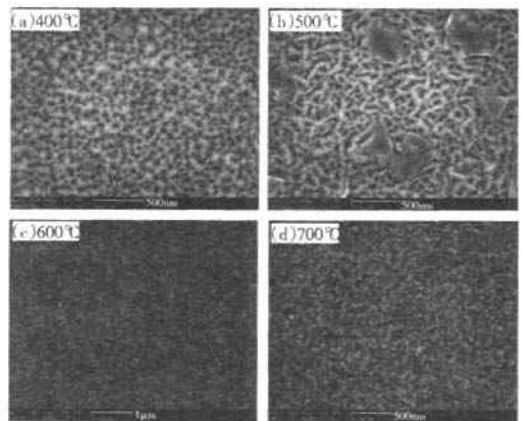


图 2 ZnO 薄膜的 SEM 图像

Fig. 2 The SEM image of ZnO thin films

图 3 为衬底温度均为 600℃时 ZnO 薄膜的 AFM 图像。通过图 3(a)和图 3(b)可以看出,频率为 1Hz 和 10Hz 时均能生长出颗粒均匀、缺陷较少的薄膜结构。但是,图 3(a)中 ZnO 颗粒结构的一致性更好,间隔更明显,有生长不连续膜的趋势。而图 3(d)中 ZnO 颗粒更密集,分隔不明显,呈现连续膜的结构。所以频率的大小对于所成膜的结构也有较大影响。较低的频率对应较低的沉积速率,进而带来较低的表面蒸气压,同时就意味着较低的过饱和度。这里所指的过饱和度反映了单位时间内到达基底的粒子数量与基底吸纳粒子进行重新排列的能力之间的平衡关系。较低的饱和度下,到达基底的粒子数量较少,因此在生长初期的成核阶段,晶核间隔较为明显,最终形成图 3(a)图中的结构。而在较高的饱和度下,短时间内大量的粒子到达基底,来不及完成表面移动的过程就被后续沉积的粒子覆盖,因而形成的膜层结构均匀致密,如图 3(b)所示。

图 3(c)为 10Hz、72s 时 ZnO 薄膜的 AFM 图像。虽然生长时间较短,但是已经形成了一定的薄膜结构。图 3(c)与图 3(a)中所用的激光脉冲数相同,即两组实验基底沉积了近似相同数量的粒子。比较两图像可以看出,低频且生长时间长的图 3(a)中薄膜颗粒分布更均匀,且间隔明显,而图 3(c)中薄膜有生成连续膜的趋势。与图 3(b)相比,图 3(c)图中颗粒平均直径较大,分隔较明显,但不是很均匀,局部连接成团状。由此可见,在较高的激光重复频率下,短期内生长的薄膜质量较差,颗粒直径

较大,随着时间的延长有较大的改善。图3(d)为1Hz,5min时ZnO薄膜的AFM图像。此时颗粒直径在100nm以下,颗粒间分割明显,但薄膜的均匀性与前3个样品相比,相差很大,这是由于在低频下,单位时间内到达基底的粒子相对较少,不能均匀地分布,因此必须延长沉积时间,才能改善薄膜的质量。

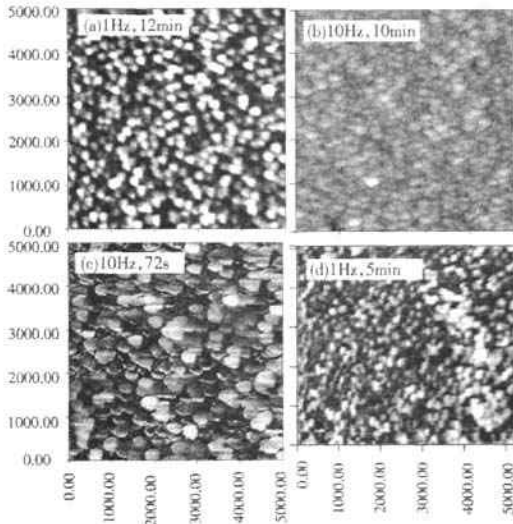


图3 600°C时ZnO薄膜生长的AFM图像

Fig.3 The AFM image of ZnO thin films grown at 600°C

关于颗粒尺寸的变化,通过比较上述4幅AFM图像可以发现一个有趣的现象。低频下,沉积12min后的薄膜颗粒比沉积5min后的薄膜颗粒大。而高频下,恰好相反。这主要取决于横向生长和纵向生长中哪种生长机制起主要作用。低频下,最初生成的颗粒尺寸很小,间隔很明显,相邻颗粒之间易相互融合,此时横向生长占主导地位。而在高频下初期即形成较大的颗粒,随之沉积的大量粒子就在前期生长的粒子上继续向顶端生长,因此随着时间的延长,薄膜表面的粒子直径反而减小。

2 结论

利用脉冲激光沉积的方法对ZnO薄膜的生长过程进行研究。通过对薄膜早期生长情况的研究可以得出,与低频率成膜相比,在较高频率下,要想获得薄膜的稳定结构,需要在基底沉积更多数量的粒子,且最终的薄膜结构更为致密。通过改变衬底温度,薄膜的表面形貌有较明显的变化,且从衬底温度由低到高的变化过程中经历了由连续至不连续又到连续膜的过程。在600~700°C时生长出质量较好的薄膜结构。

参考文献

- Huang M H, Mao S, et al. Roomtemperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292(5523):1897
- Bae S H, Lee S Y, Jin B J, et al. Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission. *Appl Surf Sci*, 2000, 154-155:458
- 刘坤,季振国. 氧化锌薄膜制备技术的评价. *真空科学与技术*, 2002, 22(4):282
- 边继明,等. PLD法生长高质量ZnO薄膜及其光电导特性研究. *无机材料学报*, 2006, 21(3):701
- Sieber I, Wanderka N, Urban I, et al. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels. *Thin solid Films*, 1998, 330(2):108
- Kim S S, Lee B T, Sang Sub Kim, et al. Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si(001). *Thin Solid Films*, 2004, 446(2):307
- 王璟璟,等. 脉冲激光沉积制备ZnO薄膜及其发光性质研究. *光电子·激光*, 2006, 17(9):1065
- 王璟璟,等. 氧分压对PLD制备ZnO薄膜结构和发光性质的影响. *发光学报*, 2006, 27(5):787
- Liu Z W, Ong C K. Synthesis and size control of ZnO nanorods by conventional pulsed-laser deposition without catalyst. *Mater Lett*, 2007, 61(16):3329