

文章编号:1001-5078(2008)08-0796-03

· 光电材料与器件 ·

磁控溅射法在 LiNbO_3 衬底上制备 ZnO 薄膜及性能研究

王银珍¹, 初本莉¹, 何琴玉¹, 徐军²

(1. 华南师范大学物理与电信工程学院, 广东 广州 510631; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体研究中心, 上海 200500)

摘要:采用磁控溅射法在(001) LiNbO_3 衬底上制备了 ZnO 薄膜, 并对其进行了退火处理。利用 X 射线衍射仪(XRD)、紫外-可见光谱仪和光致发光谱(PL)对 ZnO 薄膜的结构和光学性能进行了分析。结果表明, ZnO 薄膜具有(002)的择优取向, 退火后 ZnO 薄膜的(002)衍射峰的强度增强, 半高宽减小, (002)峰向高角度方向移动。退火后样品可见光透过率增加, 光学带隙发生红移。退火后的样品, 紫外发光峰强度增强, 可见光发光峰强度相对减弱。

关键词: ZnO 薄膜; 磁控溅射; LiNbO_3

中图分类号: O484 文献标识码: A

Growth and Properties of ZnO Thin Films on LiNbO_3 Prepared by Magnetron Sputtering

WANG Yin-zhen¹, CHU Ben-li¹, HE Qin-yu¹, XU Jun²

(1. School of Physics & Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: ZnO films were grown on (001) LiNbO_3 substrates by magnetron sputtering. Annealing of ZnO films was performed in air for 1h at 800°C. The structural and optical properties of ZnO thin films on LiNbO_3 substrates were investigated. XRD patterns showed that the as-grown and the annealed ZnO films grown on LiNbO_3 substrates had *c*-axis preferential orientation, and the diffraction peaks shift to the higher angle with the annealing, the crystallinity of the ZnO films grown on LiNbO_3 substrates was improved by annealing. The transmittance of the ZnO thin films in the visible range was improved after annealing and optical band gap of the ZnO thin films annealed was red shift. The PL spectra showed that the intensity of the UV near-band-edge peak was increased after annealing, while the intensity of visible peak decreased.

Key words: ZnO thin films; magnetron sputtering; LiNbO_3 ; annealing

1 引言

ZnO 是一种新型的Ⅱ-VI族宽禁带化合物半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能高达 60 meV, 远大于 GaN 的 25 meV 和 ZnSe 的 22 meV, 是一种理想的短波长发光材料, 在发光二极管 LEDs (Light-emitting Diodes)、激光器 LDS (Laser Diodes) 等领域有着巨大的应用潜力; 同时, ZnO 还具有压电、透明导电、光敏、气敏等特性, 使其在压电转换器、透明导电膜、声表面波器件、气敏传感器、紫外光

探测器、光催化以及太阳能光电转换等众多领域得到广泛应用^[1-5]。因此, ZnO 是一种极具开发前途和应用价值的半导体材料。

目前, 已用多种方法在不同的衬底上制备了 ZnO 薄膜, 如 Si^[6], SiC^[7], GaAs^[8], ScAlMgO₄^[9],

作者简介: 王银珍, 女, 博士, 讲师, 主要从事半导体薄膜和光电子材料的研究。E-mail: agwyz@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-04-13; 修订日期: 2008-04-23

LiNbO₃^[10]作衬底和作为同质外延薄膜时的 ZnO 单晶衬底^[11]等,其中 LiNbO₃(LN)晶体具有优良的电光、热电、压电、声光性能和较大的非线性光学效应等。*c* 轴方向有最大的线性电光效应系数和非线性光学常数,最大的机电耦合系数和最大的弹性系数,*c* 轴取向的 LN 材料有利于提高器件的性能。因此在(001)面 LiNbO₃ 衬底上生长高质量具有*c* 轴取向的 ZnO 薄膜可应用在光电集成上,且 ZnO <1010> 方向与 LiNbO₃ <1120> 方向的晶格失配度为 9.3%。而相同的方向 ZnO 和蓝宝石晶格失配率约为 18.4%,因此可希望生长质量更好的薄膜。本文用磁控溅射法在(001) LiNbO₃ 衬底制备 ZnO 薄膜,并对薄膜进行退火处理,研究薄膜的结构和光学性能。

2 实验

本实验采用高纯度金属 Zn 靶的直流溅射。实验中以氧气作为活性反应气体,可以对薄膜的成分和性质进行控制。所用金属锌靶材的纯度为 99.99%,靶直径为 100mm,厚度为 4mm,靶与基片的距离为 140mm。沉积时,以氩气(Ar)和氧气(O₂)分别作为溅射气体和反应气体。氩气纯度为 99.99%,氧气纯度大于 99.2%。实验中真空室的本底真空为 1.0×10^{-3} Pa,工作气压为 0.15Pa。通过调节流量计以控制氩、氧的比例,在室温条件下制备出 ZnO 薄膜。采用快速热退火炉对样品在 800℃ 下进行退火处理。采用 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda = 0.154056\text{nm}$)分析薄膜的结构特性;利用 UV/VIS/NIR 分光光度计测量薄膜室温下的透过光谱;测试光致发光谱的激发源为 He-Cd 激光器($\lambda = 325\text{nm}$)。

3 结果与讨论

图 1 是室温制备和经 800℃ 退火的 ZnO 薄膜的 XRD 图。从图中只观察到 ZnO 薄膜的(002)衍射峰,说明 ZnO 薄膜具有*c* 轴择优取向,2θ = 33.96° 和 2θ = 34.34° 分别对应退火前后 ZnO 薄膜的(002)晶面。退火后,薄膜的(002)衍射峰的强度明显增大且尖锐,半高宽减小,衍射峰位置向高角度方向移动。说明退火后,样品的取向性和结晶质量都明显变好。根据布拉格公式 $2d \sin\theta = n\lambda$ 可计算 ZnO 的晶格常数,其中,λ 为 X 射线的激发波长。将所测的衍射峰值代入公式计算得到退火前后晶格常数分别为 $c_1 = 0.5275\text{nm}$ 和 $c_2 = 0.5218\text{nm}$ 沿着*c* 轴的应力可以根据从*c* 轴方向的晶格常数计算:

$$\sigma = 4.5 \times 10^{11} (c_0 - c)/c_0^{[12]}$$

式中, c_0 为无应变时的晶格常数, 标准值为 0.5206nm。

根据公式计算得到, 室温下的应力为 $0.5964 \times 10^{10}\text{Pa}$, 退火后应力为 $0.1037 \times 10^{10}\text{Pa}$, 表现为张应力, 应力减少。说明退火后外延层的材料质量得到明显的提高, 应力得到释放。

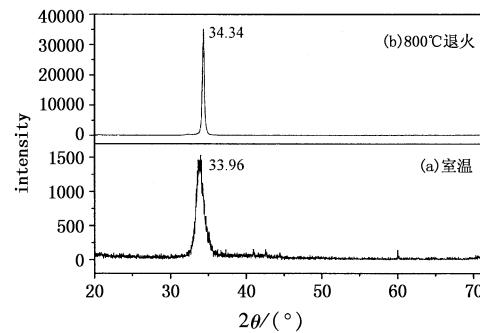


图 1 ZnO 薄膜的 XRD 图

图 2 是 ZnO 薄膜样品的透过率随波长变化的特性曲线。可以看出,ZnO 薄膜在可见光范围内具有高的透射率。样品的吸收边在 370nm 附近,呈现出明显的紫外吸收,室温下沉积的样品透射率较低,经退火后的样品可见光波段透射率明显增加。样品退火后,薄膜结晶质量提高,杂质散射下降,缺陷减少,因而薄膜透射率增加。

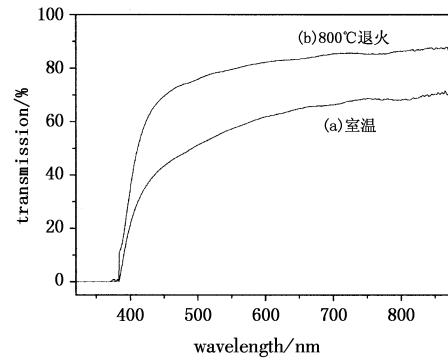


图 2 ZnO 薄膜的透过谱

可以利用关系式^[13](1) 和式(2), 可得出样品的禁带宽度。

$$\alpha = [(2.303 \times \lg(1/T))] / d \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中, α 为薄膜吸收系数; T 为透射系数; E_g 为薄膜禁带宽度; $h\nu$ 为光子能量; d 为薄膜厚度(约为 100nm), A 为常数。利用关系式(1) 和式(2), 可将图 2 转化为 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的函数曲线, 如图 3 所示, 将其线性部分拟合, 延长交于横轴, $(\alpha h\nu)^2 = 0$, 便可得 E_g 。样品室温下的光学带隙退火前后分别为

3.226eV, 3.175eV。

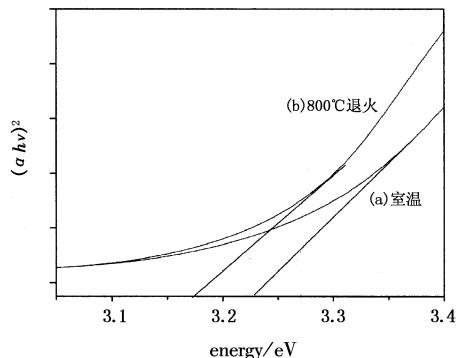


图3 ZnO薄膜的光学带隙

图4是样品的光致发光图。PL谱均由两部分组成:紫外发射带(UV)和深能级(DL)发射带;退火后紫外发光峰的强度明显增强,半高宽变窄,而DL发射的强度减弱,高温下退火的ZnO仍然有位于510nm绿带,绿带的产生一般归因于缺陷的存在,高温下氧氛围中的退火并没有彻底解决Zn/O比的失衡问题,因此,只有在材料的生长过程中,控制好生长温度以保持Zn/O比的均衡,才能获得较好的光学性质和晶体质量。比较退火前后可以发现,热处理后,材料质量提高,同时退火后,填隙锌原子和氧空位大量减少,大大降低了施主和受主的浓度,因此绿带发光逐渐减弱。说明高温退火对抑制可见光和提高晶体的发光特性非常有效。

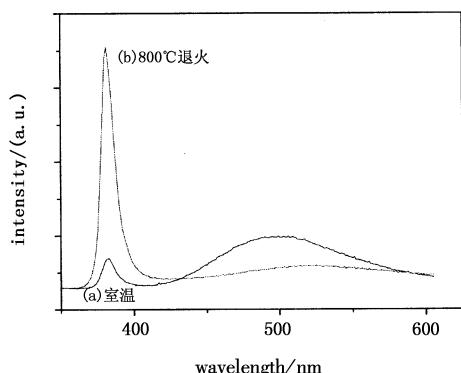


图4 ZnO薄膜的PL谱

4 结论

用磁控溅射法方法在(001) LiNbO₃衬底上沉积了ZnO薄膜,并进行了退火处理。XRD结果表明,ZnO薄膜具有(002)的择优取向,退火后XRD的强度增强,c轴晶格常数变小,衍射峰向大角度方向移动,晶格应力表面为张应力,退火后ZnO薄膜的质量得到提高。透射谱表明可见光波段的透过率退火后明显提高,退火前后样品的光学带隙分别为3.226eV, 3.175eV, 退火后较退火前变小。PL谱结

果表明,退火后的样品,紫外发光峰强度增强,可见光发光峰强度相对减弱,蓝带发光被有效抑制,说明退火工艺能有效地提高晶体的发光性质。

参考文献:

- [1] G Ferblantier, F Mailly, R Al Asmar, et al. Deposition of zinc oxide thin films for application in bulk acoustic wave resonator [J]. *Sens. Actuators A: Physical*, 2005, 122(2): 184 – 188.
- [2] A Goux, T Pauporte, J Chivot, et al. Temperature effects on ZnO electrodeposition [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50:2239 – 2248.
- [3] D R Clarke. Varistor ceramic [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999(82):485 – 502.
- [4] R F Serice. Will UV laser beat the blues? [J]. *Science*, 1997, 276:895 – 897.
- [5] 吕建国, 汪雷, 叶志镇, 等. ZnO薄膜应用的最新研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3):303 – 308.
- [6] X M Fan, J S Lian, Z X Guo, et al. ZnO thin film formation on Si(111) by laser ablation of Zn target in oxygen atmosphere [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 279: 447 – 453.
- [7] A B M A Ashrafi, Y Segawa, K Shin, et al. Nucleation and growth modes of ZnO deposited on 6H – SiC substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 249:139 – 144.
- [8] 杨光, Santos Paulo V. 磁控溅射制备ZnO薄膜及其声表面波特性[J]. 物理学报, 2007, 56(6):3515 – 3520.
- [9] B Wessler, A Steinecker, W Mader. Epitaxial growth of ZnO thin films on ScAlMgO₄(001) by chemical solution deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 242: 283 – 292.
- [10] G H Lee. Optical properties of ZnO thin films on LiNbO₃ and LiTaO₃ substrates grown by pulsed laser deposition [J]. *Solid State Communications*, 2003, 128:351 – 354.
- [11] Dirk Ehrentraut, Hideto Sato, Miyuki Miyamoto, et al. Fabrication of homoepitaxial ZnO films by low-temperature liquid-phase epitaxy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287:367 – 371.
- [12] 吕建国, 叶志镇, 赵炳辉, 等. 退火处理对ZnO薄膜结晶性能的影响 [J]. 半导体学报, 2003, 24 (7): 729 – 736.
- [13] D M Carballeda-Galicia, R Castanedo-Pérez, O Jiménez-Sandoval, et al. High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 371:105 – 108.