

ZnO 薄膜的制备和结构性能分析

贺永宁^{1,*} 朱长纯¹ 侯 洵^{1,2,3} 张景文¹ 杨晓东² 徐庆安² 曾凡光¹

(1. 西安交通大学陕西省重点实验室信息光子实验室 西安 710049;

2. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室 西安 710068;

3. 河南大学物理与信息光电子学院 开封 475001)

Growth and Characterization of ZnO Films by Laser Molecular Beam Epitaxy

He Yongning^{1,*}, Zhu Changchun¹, Hou Xun^{1,2,3}, Zhang Jingwen¹, Yang Xiaodong², Xu Qing'an² and Zeng Fanguang¹

(1. Department of electronic science and technology, the school of electronic & information, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China;

2. State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Xi'an, 710068, China;

3. School of physics and information optoelectronics, Henan University, Kaifeng, 475001, China)

Abstract High quality ZnO films have been successfully grown on (0001) sapphire substrate at low temperatures by laser molecular beam epitaxy (L-MBE). The ZnO ceramic target with a purity better than 99.99%, prepared in the clean environment, was ablated by KrF laser in ultra high vacuum. The as-grown film, characterized with X-ray diffraction (XRD), shows highly C-axis orientated wurtzite structure. High transmittance at the absorption edge was also observed. L-MBE growth mechanism(s) of the ZnO film was tentatively discussed.

Keywords Microelectronics, ZnO thin film, L-MBE growth process, ZnO ceramic target

摘要 ZnO 作为一种宽禁带半导体材料,近几年来已经成为国际上紫外半导体光电子材料和器件领域的研究热点。激光分子束外延(L-MBE)系统是获得器件级 ZnO 外延薄膜的先进技术之一。高质量精密 ZnO 陶瓷靶材对于该工艺的实施是十分关键的,本文中采用高纯原料,在洁净条件下制备了大面积、薄片型、尺寸可控的符合理想化学配比的高纯 ZnO 陶瓷靶材。采用所制备的靶材,利用 L-MBE 技术在(0001)蓝宝石基片上进行了 ZnO 薄膜的外延生长,在 280 °C~300 °C 低温条件下所生长的薄膜样品具有(0001)取向的纤锌矿晶体结构,薄膜光学性能良好,论文中对 ZnO 薄膜的低温 L-MBE 生长机理进行了探讨。

关键词 微电子学 ZnO 薄膜 激光分子束外延工艺 ZnO 陶瓷靶材

中图分类号:TB 43 文献标识码:A 文章编号:1672-7126(2004)06-0420-04

ZnO 属 II-VI 族宽禁带直接带隙化合物半导体材料,熔点为 1975 °C,室温下禁带宽度为 3.37 eV,激光束缚能为 60 meV,远远大于室温离解能,对于蓝光、紫光、近紫外波段的光电子器件是一种极具潜力的光电子半导体材料。此外,它具有高的击穿强度和饱和漂移速度,比 Si、GaAs、CdS、GaN 等大部分半导体材料抗辐照能力更强,还可以在高速器件和空间器件方面获得应用^[1]。

ZnO 晶体中存在的氧空位、锌填隙等点缺陷一直是影响 ZnO 材料的半导体电学性质的光电性质

的主要原因之一。随着脉冲激光沉积(PLD)、L-MBE、金属有机化合物气相沉积(MOCVD)等适合于高熔点无机材料外延生长技术的开发应用,高结晶质量的 ZnO 半导体薄膜及其光电性质的研究自 1997 年发现室温紫外激光受激发射现象以来^[2],逐渐成为宽禁带光电半导体材料领域的热点之一^[3~5]。激光分子束外延(L-MBE)技术集传统的分子束外延和脉冲激光沉积的优点于一体,对于 ZnO 这种高熔点宽禁带氧化物半导体薄膜的低温外延生长具有独到的优势^[6]。影响 ZnO 外延薄膜质量的

主要因素包括:

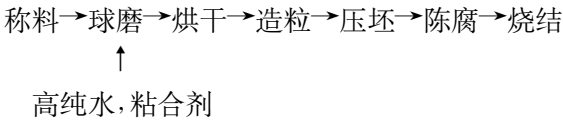
- (1) 获取理想化学配比的高纯 ZnO 陶瓷靶材;
- (2) 超高真空、氧分压、基片温度等工艺参数;
- (3) 激光与靶材的相互作用机理。

本文采用高纯原料,在洁净条件下,通过对传统陶瓷工艺的改进和烧结条件的摸索,制备了大面积、薄片型、尺寸可控的符合理想化学配比的高纯 ZnO 陶瓷靶材。采用所制备的靶材用 L-MBE 方法在低温生长条件下制备了(0001)蓝宝石基片上结晶质量良好的 ZnO 薄膜。对 ZnO 薄膜的 L-MBE 低温生长机理及其光学性质进行了分析讨论。

1 实验

1.1 ZnO 陶瓷靶材的制备

ZnO 陶瓷靶材的制备工艺流程如下:



实验中采用 99.999% ZnO 高纯粉末原料和 18.2 MΩ 的去离子水。首先利用聚乙烯醇与去离子水质量比为 1:200 合成稀粘合剂。球磨过程中 ZnO 粉:玛瑙球:去离子水的质量比为 1:1:1.5,并且加入一定量的粘合剂,球磨时间 2 h。烘干温度为 100℃~120℃,造粒粒径控制在 60 目~100 目之间,压坯平均压力为 1 tf/cm²。上述工艺过程均在半导体工艺洁净环境下进行,陈腐一定时间后在专用智能控温高温箱式炉中空气气氛下烧结。烧结温度为 1100℃~1300℃,保温时间为 2 h。通过调整升温过程的快慢,调整最高烧结温度及其保温时间,就确定了一定的烧结工艺曲线,在没有对 ZnO 粉进行预烧的条件下可以获得外径为 50 mm~52 mm,厚度为 1.8 mm~2.5 mm 的薄片型,密度为 5.30 g/cm³ 的 ZnO 陶瓷靶材,陶瓷靶色泽为乳白,电阻率(1~100)×10⁶ Ω·cm。实验中采用稀粘合剂和避免预烧,可以大大降低传统陶瓷烧结工艺环节所引入的杂质,在空气气氛下烧结可以减少氧空位的产生。

对所制备的 ZnO 陶瓷靶材利用 JSM 6460 SEM 进行了形貌分析和能谱(EDS)元素分析,采用 Philip 公司的四晶高分辨 X 射线衍射(XRD)仪(PW3040/00 XRD)进行 2θ 扫描等实验研究。

1.2 ZnO 薄膜的 L-MBE 低温生长

使用自行研制的 L-MBE 系统,生长室本底真空度好于 1×10⁻⁶ Pa,基片与靶材相距 2 cm~4 cm,利

用样品支架背面的钼丝对基片进行加热。在生长薄膜之前,将基片加热到 600℃~700℃通入 99.999%高纯氧对其表面进行清洁处理,时间为 0.5 h~1 h。确定外延生长温度之后,调整 KrF 准分子激光器的脉冲频率,一束强脉冲激光(248 nm)聚焦后,通过石英窗口进入生长室以 45°角入射到靶面,使靶面局部瞬间加热蒸发,随之产生蓝色羽辉物质沿靶面法线方向以极快的速度到达与靶相对的基片表面淀积成膜。薄膜淀积完成之后需要进行热处理,改善晶格的完整性。

本文中所测试的样品是在(0001)蓝宝石基片上外延生长的,生长前将基片加热到 650℃下通氧气处理 1 h,氧分压 1×10⁻⁴ Pa~3×10⁻⁴ Pa;生长过程中基片温度为 280℃~300℃,氧分压保持约 1.5×10⁻⁴ Pa,激光脉冲 1 Hz,200 mJ/cm²,生长时间 1 h;生长结束后在 500℃下原位退火 30 min,退火过程中保持与生长过程相同氧分压。对所制备的薄膜样品进行了 XRD 扫描分析,利用紫外-红外双光束分光光度计测量了薄膜的透射率光谱,在激发波长为 325 nm 和室温条件下测量了光致发光(PL)谱。

2 结果与讨论

2.1 高纯 ZnO 陶瓷靶材的晶体结构和组成

图 1 是所烧结 ZnO 高纯陶瓷靶材表面的 XRD 谱图。该 XRD 谱图表明该靶材的组成为多晶 ZnO 纤锌矿晶体结构,没有第二相的出现。对该靶材的表面 SEM 分析的结果如图 2 所示,图中可以看出,晶粒晶界清晰,没有第二相出现,陶瓷为 ZnO 纤锌矿微晶组成,微晶晶粒的尺寸为 1 μm~3 μm,晶粒

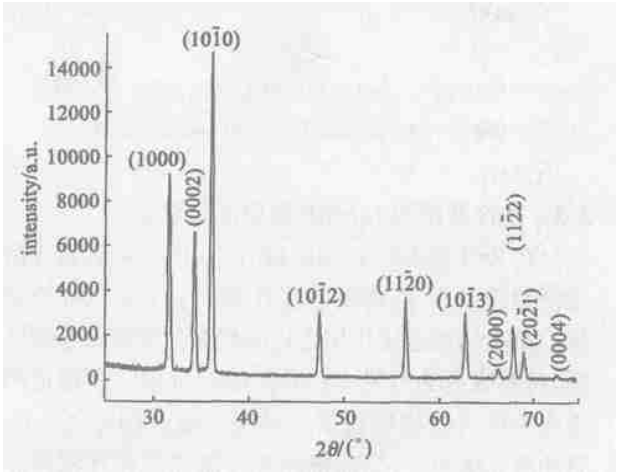


图 1 ZnO 陶瓷靶材的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of the ZnO ceramic target

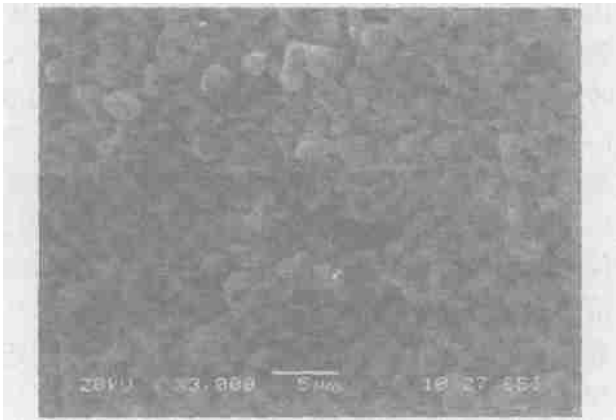


图 2 ZnO 陶瓷靶材的 SEM 图像

Fig.2 SEM image of the ZnO ceramic target

大小分布均匀,有一定比例的孔隙,孔隙分布也很均匀。在同一表面位置进行分析,结果表明在该检测设备的分辨率为 0.01% 的条件下,靶材中没有发现 Zn 和 O 之外的其他元素,且 Zn 和 O 比例为 1:1。图 3 所示为 ZnO 陶瓷靶面的 EDS 谱图。这种符合理想化学配比的陶瓷靶材对于获得高结晶质量的外延晶体薄膜是十分有利的。激光辐照停止之后靶材冷却会形成局部的高密度区,呈金属色泽,与周围靶面的原乳白陶瓷呈明显对比。

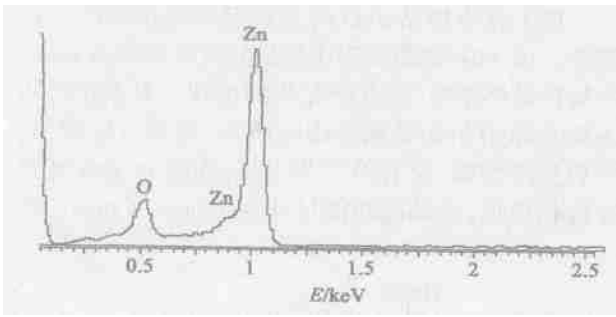


图 3 ZnO 陶瓷靶材的 EDS 谱图

Fig.3 EDS pattern of the ZnO ceramic target

2.2 ZnO 薄膜的 L-MBE 薄膜生长机理

在 ZnO 薄膜的 L-MBE 过程中,可以观察到在激光刻蚀作用下,在靶面垂直方向产生了蓝色羽辉物质。激光脉冲连续作用之后的靶面呈现熔融金属色泽,材料也更为致密,这与 V·Craciun 等^[7]所报道的激光刻蚀氧化物靶材研究结果一致。即在 248 nm 脉冲激光辐照下,局部靶面吸收激光能量在深度小于 50 nm 的靶面表层内温度可以达到 2000 K~3500 K 高温。在此高温之下,靶面 ZnO 熔融气化形成与

靶材相同成分的所谓 Kundsén 蒸气层,Kundsén 蒸气层继续吸收激光能量,温度持续升高,使部分靶蒸气原子处于激发态而电离,从而形成具有一定电离度的等离子体,等离子体继续吸收激光能量向外迅速膨胀形成等离子体冲击波,电离机制主要为中性原子的光致电离。激光以 45°角入射到靶面可以减弱等离子体对激光能量的屏蔽作用。Kundsén 层外的羽辉物质以亚声速在靶面法线方向传播,与入射激光方向无关。羽辉物质中的 Zn、O 原子及其离子以原子层/脉冲的沉积速率在基片上生长,控制基片的加热温度,可以得到不同结晶质量的 ZnO 外延薄膜。

由于靶表面蒸发物质与靶具有相同的组分,所以 ZnO 陶瓷靶材的质量,激光与靶材的相互作用对 L-MBE 生长 ZnO 薄膜的结构和性能是很关键的。在沉积过程中可通过选择激光脉冲重复频率、能量密度、衬底与靶间距、衬底温度以及氧气分压等工艺参数,得到合适的沉积速率和最佳成膜条件。由于 L-MBE 生长工艺涉及到激光与 ZnO 陶瓷相互作用和 ZnO 沉积成膜过程的物理化学作用两个方面,影响因素较为复杂,其生长机理有待于更深入的实验研究和理论分析。

2.3 ZnO 薄膜的晶体结构和光学性质

图 4 是 C 面蓝宝石基片上 ZnO 薄膜的 XRD 谱图,图中仅出现了 ZnO 纤锌矿晶体结构的(0002)及(0004)面的衍射峰,ZnO 外延薄膜与蓝宝石(0001)衬底的外延关系为 ZnO[0001]//Al₂O₃[0001],其(0002)衍射峰的半峰宽仅为 0.13°,可见 ZnO 外延薄膜为高结晶质量的 C 轴取向薄膜。在薄膜生长过程中 RHEED 原位监测表明,ZnO 薄膜在(0001)晶面的晶向与基片晶体结构存在对应关系,即 ZnO[11 $\bar{2}$ 0]//蓝宝

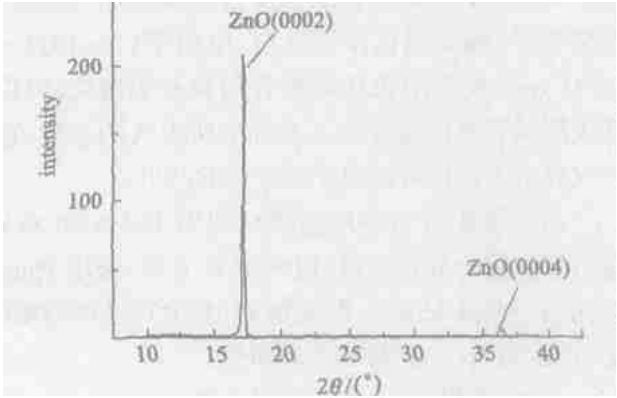


图 4 蓝宝石基片上 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of the ZnO thin film

石[10⁻¹⁰],这与文献[2]所报道的实验结果一致。

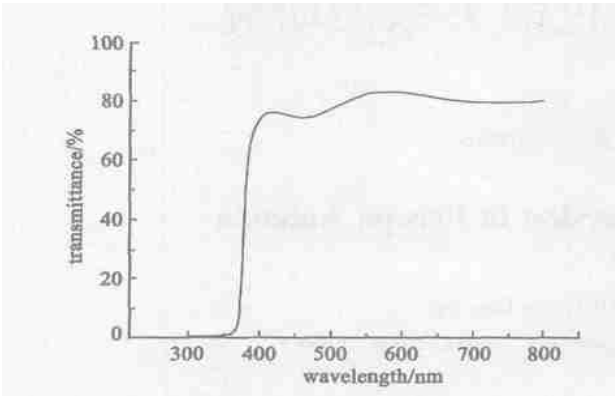


图 5 蓝宝石基片上 ZnO 薄膜的透射率谱图
Fig.5 Transmittance spectrum for the ZnO thin film

图 5 是该样品的室温下透射谱图,在该图中显示薄膜样品的截止频率为 370 nm。比较陡峭的吸收边说明了 ZnO 薄膜良好的结晶性。包括基片的影响在内,薄膜的透过率达到了 82%。图 6 为 ZnO

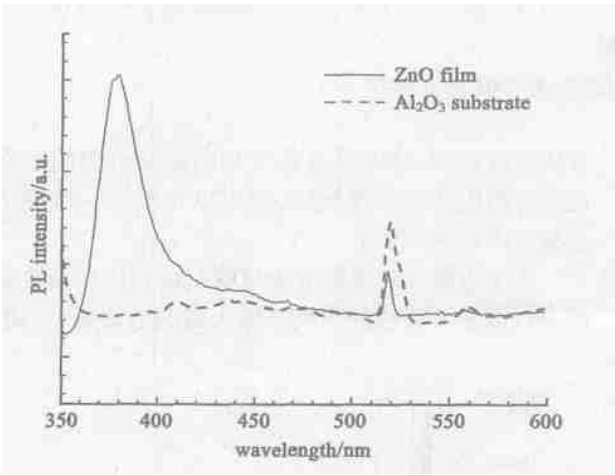


图 6 ZnO 薄膜的室温光致发光谱
Fig.6 Room temperature photoluminescence spectra of the ZnO thin film grown by L-MBE

薄膜在室温下的光致发光谱,其中位于 380 nm(3.26 eV)处的紫外发光峰为 ZnO 的近带边发射,来源于自由激子的复合,而在 520 nm 处的发光峰经证实为蓝宝石衬底的发射峰(图中虚线所示)。从图中可以看到,发光谱中未发现明显的源于氧空位或者锌填隙缺陷的深能级辐射发光峰,也表明采用高纯陶瓷靶材在氧气气氛条件下所生长的 ZnO 薄膜,其氧空位和锌填隙缺陷得到了抑制,晶体结晶质量较为完整。

3 结论

本文制备了高纯纤锌矿结构 ZnO 微晶陶瓷靶材,并且利用该靶材在 C 面蓝宝石基片上进行 L-MBE 工艺的 ZnO 宽带隙薄膜的低温生长,并且对其外延生长机理进行了分析。实验表明,高质量的 ZnO 陶瓷靶材获得了高结晶质量、光学性能良好的(0001)取向纤锌矿结构 ZnO 薄膜。对于 ZnO 基紫外波段光源器件、光探测器件以及高速半导体器件的研究来说,这是第一步也是关键的一步。本文所制备的靶材还可以推广应用在 PLD、磁控溅射等 ZnO 薄膜类材料的制备工艺中。

参 考 文 献

- 1 Look D C. Materials Science and Engineering B, 2001, 80, 383~387
- 2 Segawa Y, Ohtomo A, Kawasaki M *et al.* Phy Stat Sol(b), 1997, 202, 669~672
- 3 Kawasaki M, Ohtomo A, Ohkubo I *et al.* Materials Science and Engineering B, 1998, 56, 239~245
- 4 Lianga S, Shenga H, Liua Y *et al.* Journal of Crystal Growth, 2001, 225, 110~113
- 5 Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z *et al.* Appl Phys Lett, 1997, 70 (17), 28
- 6 杨国桢, 吕惠宾, 陈正豪等. 中国科学(A 辑), 1998, 28(3): 260~265
- 7 Craciun V, Craciun D, Bunescu M C *et al.* J Phy D: Appl Phys, 1999, 32, 1306~1312