

文章编号: 1000-7032(2009)03-0344-07

高脉冲功率能量 PLD 法制备 MgZnO 薄膜中的沉积机理

汪壮兵¹, 李 祥¹, 于永强¹, 梁 齐¹, 揭建胜^{1*}, 许小亮²

(1. 合肥工业大学 应用物理系, 安徽 合肥 230009; 2 中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 用 PLD 法成功制备了一系列高质量的 MgZnO 薄膜。实验中发现高脉冲能量沉积薄膜的结构和发光特性随基片温度的变化规律与低脉冲能量下的结果不一样: 基片在室温时高脉冲能量制备薄膜的 XRD 峰的半峰全宽比高基片温度时的结果相对更小; AFM 显示其颗粒变大, 柱状生长突出; PL 谱紫峰与绿峰强度比最大, 结晶质量反而提高。另一方面, 与低脉冲能量时相反, 增大氧气压强后高脉冲能量沉积的薄膜 XRD 半峰全宽变窄。结合实验现象和表征, 合理解释了高脉冲能量沉积的机理。室温制备高质量 MgZnO 薄膜的 PLD 沉积机理对于以后在柔性衬底上沉积薄膜的研究有重要的参考价值。

关键词: MgZnO 薄膜; 脉冲激光沉积; X 射线衍射; 原子力显微镜; 光致发光谱

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855D

文献标识码: A

1 引 言

MgZnO 薄膜是在 ZnO 材料基础上通过掺杂 Mg 而实现 ZnO 带隙调节的一种新型的光电半导体材料, 其禁带宽度比 ZnO 大, 本征紫外发射的能量更大, 能改善 ZnO 基光电子器件的性能, 而且 MgZnO 性质与 ZnO 相似, 常被用作 ZnO 半导体量子阱、异质结器件及超晶格等结构的势垒层^[1-4]。PLD (脉冲激光沉积) 是制备 MgZnO 薄膜的一种重要方法之一, 系统地研究 PLD 参数对 MgZnO 薄膜结构和性质的影响, 根据作者掌握的资料, 尚没有相关报道。由于有些参数对薄膜性质的影响是相互关联的, 导致了不同作者对同一个参数的不同研究结果的报道: 基片温度是研究最多的一个参数, 认为最佳基片温度的有 400^[5], 500^[6], 550^[7], 650^[8], 700^[9]。脉冲能量对薄膜结构或性质影响的报道很少, 尽管文献 [10] 研究了脉冲能量对薄膜结构和光学性质的影响, 但是由于该文使用的是纯 Zn 靶, 需要在 100 Pa 氧气氛下才能保证得到好的化学配比的 ZnO 薄膜。本文直接使用 ZnO 高纯靶, 在低氧压下用不同脉冲能量沉积 MgZnO 薄膜, 发现高脉冲能量沉积薄膜的结晶质量随基片温度的变化规律与常规能量

不同, 在基片温度为室温时薄膜的结晶和发光反而最好。对此实验现象, 结合 X 射线衍射 (XRD)、光致发光 (PL) 谱和原子力显微镜 (AFM) 分析, 给出了合理的沉积机理解释。

柔性有机衬底具有可挠曲、重量轻、便于剪裁、易于大面积生产、便于运输、有利于电子器件的小型化和轻便化等独特优点, 但是柔性衬底不耐高温, 且无法进行后期热处理, 如何在柔性衬底上低温下制备高质量薄膜是当前研究热点^[11]。本文发现室温下用高脉冲能量 PLD 法可得到高质量 MgZnO 薄膜的反常现象, 可望将来在柔性衬底上用 PLD 法制备高质量的 MgZnO 薄膜, 其沉积机理具有很高的实用价值。

2 实 验

将纯度均为 99.99% 的 ZnO 和 MgO 粉末按摩尔分数 9:1 均匀混合, 并在玛瑙研钵内研磨 8 h, 再将研磨好的粉末放在制靶机制成压片靶材, 将靶材放在高温管式炉中于 600 °C 下煅烧 2 h, 再将靶材取出来等冷却后再次研磨 8 h, 再制靶, 放入管式炉中在 1200 °C 下烧结 5 h 制成陶瓷靶。将作为基片的硅片先后用丙酮、无水乙醇超声清洗, 在氮气氛下吹干装在基片托盘上。镀膜之前

收稿日期: 2009-02-13; 修订日期: 2009-03-09

基金项目: 国家自然科学基金 (50872129, 60806028); 合肥工业大学博士专项基金资助项目

作者简介: 汪壮兵 (1974 -), 男, 安徽桐城人, 博士, 副教授, 主要从事发光材料和纳米材料的研究。

E-mail: wangzb7421@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: jason_jsjie@gmail.com

系统先抽真空到 1.0×10^{-3} Pa, 分别设定基片温度、频率和氧气压强等参数来制备一系列的 MgZnO 薄膜。表 1 是脉冲能量分别为 160, 220 mJ; 在不

同基片温度下制备的样品 PLD 制备参数, 基片为硅片, 基片转速前面负号指逆时针旋转, “RT” 表示室温, 下同。

表 1 脉冲能量为 160/220 mJ 样品的 PLD 制备参数

Table 1 PLD growth parameters of MgZnO films with laser pulse energy of 160 mJ and 220 mJ, respectively

| 脉冲能量 (mJ) | 基片温度 (°C) | 氧气压强 (Pa) | 沉积时间 (min) | 频率 (Hz) | 靶间距 (mm) | 基片 靶转速 (min) |
|-----------|-----------|-----------|------------|---------|----------|--------------|
| 160 | RT | 15 | 30 | 5 | 48 | - 20/20 |
| | 300 | | | | | |
| | 650 | | | | | |
| 220 | RT | 15 | 30 | 5 | 48 | - 20/20 |
| | 300 | | | | | |
| | 650 | | | | | |

对所制备的薄膜样品用 XRD、AFM、稳态寿命荧光光谱仪进行表征。实验中使用的主要仪器为: 旋转阳极 X 射线衍射仪 (型号 D/Max-rB), 型号为 CSPM4000 (本原) 原子力显微镜。激光源为 COMPEX Pro 102 KrF 准分子激光器 (波长 248 nm, 最大脉冲功率能量 400 mJ, 最大频率 20 Hz, 脉冲宽度 25 ns) 的 PLD 设备。法国 JOBIN YVON 公司生产的 FLUOROLOG-3-TAU 型稳态寿命荧光光谱仪。

3 结果与讨论

图 1 是脉冲功率能量分别为 160 mJ (图 (a)) 和 220 mJ (图 (b)) 在不同基片温度下所制备的 MgZnO 薄膜的 XRD 谱。两图的共同特点是在较高基片温度下薄膜只出现 (002) 衍射峰, 显示出 *c* 轴择优取向生长, 且 *c* 轴垂直于基片^[12], 这是由于 ZnO (002) 晶面具有最低表面能导致的^[6]。从图 (a) 可以看出脉冲功率能量为 160 mJ 时沉积的薄膜, 当基片温度由 650 °C 降到室温时, 薄膜的 (002) 峰强度逐渐减弱, 半峰全宽逐渐增大。根据谢乐公式可知半峰全宽越大, 晶粒尺寸越小, 故 (a) 图显示随着基片温度降低, 薄膜的结晶质量变差, 室温下制备样品的两个弱的杂峰为 Zn₂SiO₄ 的 (042) 和 (240) 峰^[13]。图 (b) 的 XRD 谱与 (a) 图明显不同: 基片温度为 650 °C 时结晶质量较好, 当基片温度为 300 °C 时 (002) 峰强度变弱, 半峰全宽明显展宽, 显示结晶质量下降; 但基片温度为室温时, (002) 峰的半峰全宽比基片温度 650 °C 时还窄, 薄膜的结晶质量反而最好。这个对比说

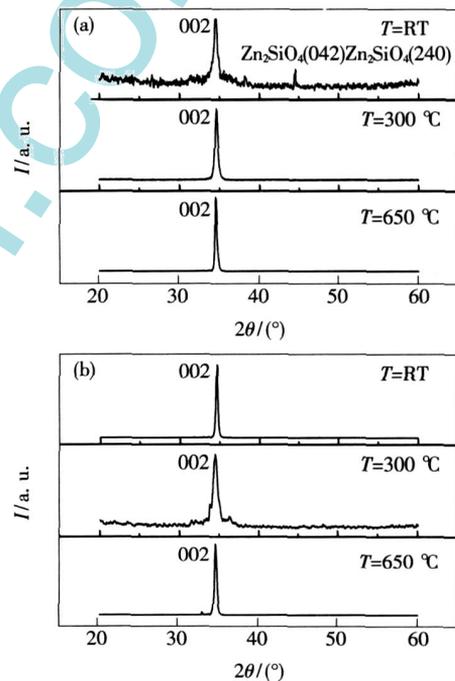


图 1 沉积脉冲功率能量分别为 160 mJ (a) 和 220 mJ (b) MgZnO 薄膜样品的 XRD 谱随基片温度的变化

Fig 1 Temperature dependence of XRD spectra of MgZnO films deposited with laser pulse energy of 160 mJ (a) and 220 mJ (b)

明, 使用不同脉冲能量沉积 MgZnO 薄膜, 薄膜的结晶质量随基片温度的变化关系并不一样; 高脉冲能量沉积机理与低能量相比有反常现象, 需要研究。为了进一步研究沉积脉冲功率能量对薄膜结构和发光性能的影响, 我们测试了这两个脉冲功率能量下所制备的薄膜的光致发光 (PL) 光谱, 见图 2。

通常 ZnO 的室温 PL 谱一般由位于 380 nm 附近的紫外发光区和位于 420 ~ 650 nm 很宽范围的可见发光区组成。紫外发光 (UV) 与晶体质量、化学配比等有关,一般认为结晶质量提高和好的化学配比将使 UV 发光增强,发射谱峰的半峰全宽变窄。可见区发光具体机理尚在研究,但一般认为由 ZnO 中缺陷引起,在禁带中形成分立能级,故该峰又称为深能级 (DL) 发射。紫峰与可见峰的强度之比 (U/D) 也是衡量结晶质量高低的一个判据,该比值越大表明结晶越好,缺陷越少^[14]。根据以上理论,下面来分析 PL 谱。

图 2(a) 是沉积脉冲能量为 160 mJ 时,所制备样品的 PL 谱随基片温度的变化。为了便于对比,其中 $T=650$ 曲线强度为实际的 $1/4$ 。从图中可看出:基片温度为 650 时 U/D 高达 28,且 UV 半峰全宽仅为 150 meV,表明我们用 PLD 方法制备了结晶优良的 MgZnO 薄膜;随着基片温度的下降,UV 强度减弱而 DL 强度却加强,显示薄膜结晶变差缺陷增多。PL 谱反映的薄膜结晶质量随基片温度变化的趋势与图 1(a) 中 XRD 所揭示的规律一致。图 2(b) 与图 2(a) 显示的趋势不

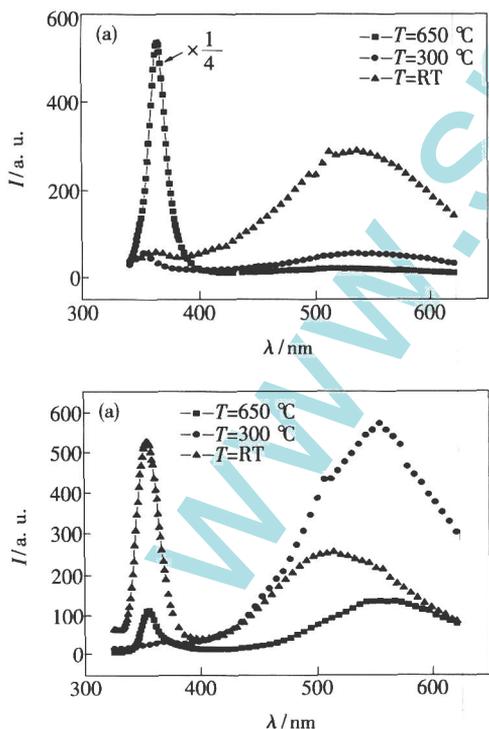


图 2 沉积脉冲能量分别为 160 mJ (a) 和 220 mJ (b) 时,所制备 MgZnO 薄膜样品的 PL 谱随基片温度的变化
Fig 2 Temperature dependence of PL spectra of MgZnO films deposited with laser pulse energy of 160 mJ (a) and 220 mJ (b)

同:基片温度为 650 时 UV 强度与 DL 相当;当基片温度为 300 ,UV 强度减弱,而 DL 强度却大幅度加强;但基片温度为室温时,UV 强度反而显著提高,尽管此时 DL 强度也得到加强,但是与基片温度 650 相比, U/D 得到提高,因此室温沉积的薄膜质量应该比基片 650 时还要好。脉冲功率能量为 220 mJ 时所制备样品的 PL 谱随基片温度变化所揭示的薄膜结晶质量变化趋势与图 1(b) 中 XRD 规律也一致,进一步说明 MgZnO 薄膜的高脉冲能量沉积机理不同于低能量。

图 3 是上述两个能量系列薄膜的 AFM 表面形貌,表 2 是根据仪器所带软件分析的有关数据。

低脉冲能量 160 mJ 沉积薄膜样品 a ~ c 的 AFM 形貌随温度变化趋势:随基片温度降低,颗粒明显变小,这个变化趋势与图 1(a) 中 XRD 的半峰全宽变化一致;但颗粒明显大于根据 XRD 半峰全宽计算的晶粒大小,有几个方面原因可导致如此,参见 [15],此处不再赘叙。表面粗糙度也是衡量薄膜质量的一个重要参数,基片温度 650

时其均方根粗糙度 RMS 明显大于低温,原因是此时薄膜柱状生长明显,导致表面起伏很大,粗糙度很大。高脉冲功率能量 220 mJ 沉积薄膜样品 (d ~ f) 随温度变化趋势明显不同于低能量沉积的情况:基片温度较高时其表面比较平整,随着温度降低表面粗糙度上升,且颗粒尺寸有一定减小;但基片温度为室温时,颗粒明显变大,此时薄膜呈现柱状生长态势,表面粗糙度增大;AFM 揭示的颗粒大小变化规律与图 1(b) 中 XRD 谱的变化趋势也一致。为了解释上述实验现象,我们认为高脉冲功率能量沉积 MgZnO 薄膜的机理有两个过程:粒子在基片表面的迁移和成膜过程,高功率能量激光熔蚀靶后产生的定向局域膨胀的余辉对薄膜表 2 两脉冲能量下所制备样品的 AFM 形貌参数随基片温度的变化

Table 2 AFM parameters of MgZnO films deposited at different substrate temperature with laser pulse energy of 160 mJ and 220 mJ, respectively

| | 160 mJ | | | 220 mJ | | |
|-------------|--------|------|------|--------|------|------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
| 颗粒直径 (nm) | 155 | 124 | 105 | 93.9 | 78.2 | 131 |
| 平均粗糙度 R_a | 23.2 | 4.34 | 4.16 | 2.85 | 3.85 | 11.3 |
| 均方根粗糙度 RMS | 31.3 | 5.77 | 5.38 | 3.65 | 4.9 | 14.3 |

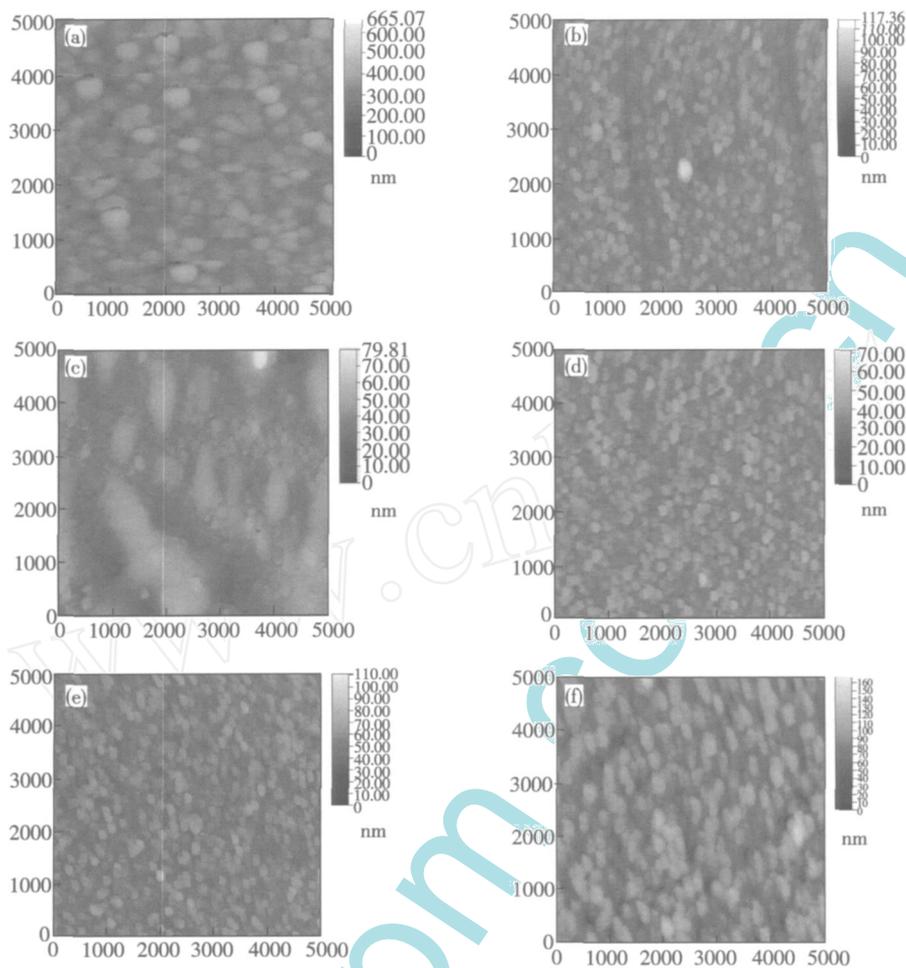


图 3 两个脉冲能量下所制备样品的 AFM 形貌随基片温度的变化 (a) 160 mJ, 650 °C; (b) 160 mJ, 300 °C; (c) 160 mJ, 室温; (d) 220 mJ, 650 °C; (e) 220 mJ, 300 °C; (f) 220 mJ, 室温

Fig 3 AFM images of MgZnO films deposited with pulse energy of (a) 160 mJ at 650 °C, (b) 160 mJ at 300 °C, (c) 160 mJ at room temperature, (d) 220 mJ at 650 °C, (e) 220 mJ at 300 °C and (f) 220 mJ at room temperature.

的轰击过程,第二个过程在低脉冲能量下作用不明显。MgZnO 薄膜的生长过程分为平面和柱状生长,两个生长过程实际并存,但柱状生长为体系能量最低的方向^[12,13],只要沉积到基片上的粒子具有足够的能量克服势垒则会优先柱状生长,这是 ZnO 基薄膜的特点,我们制备薄膜的 XRD 谱只有 (002) 峰取向也证实了这点。在低脉冲能量下,粒子在基片表面的迁移率和能量主要取决于基片温度,因此基片温度高时粒子有足够的能量迁移到一些已经形成的成核中心,并克服重力势能和表面能形成体系能量最低的柱状生长;当基片温度下降时,柱状生长受到削弱;基片室温时,甚至粒子的迁移率也很小,表现在 AFM 的 (c) 图上不均匀形貌。高脉冲能量沉积薄膜时,在基片室温情况下,余辉中高能粒子到达基片后残留下

来的较大动能仍具有足够的迁移率和柱状生长所需要的能量,平面生长和柱状生长相比不占优势,颗粒大小和柱状生长都增加;而基片温度越高,吸附的粒子越容易脱附,对于同样的薄膜和基片,粒子的脱附能 E_d 一定,假设余辉轰击能量 $E_p < E_d$,则基片温度越高,由于余辉轰击而脱离薄膜的粒子越多,这不仅直接抑制柱状生长,且被轰击脱离薄膜的粒子在余辉的作用下可能又回到基片表面,成为低能粒子(简称“二次粒子”)而不能再进行柱状生长,作平面生长,表现在 AFM 形貌得出的粗糙度随基片温度升高而降低。颗粒大小包括平面生长,其随基片温度的变化关系与粗糙度略有不同,当基片温度由室温升到 300 °C 时,由于低能的二次粒子增多,使得迁移率降低而颗粒变小;当基片温度升高到 650 °C 时,虽然二次粒子数更

多,但此时二次粒子可从基片获得较大的热能而增大迁移率,故颗粒大小相对 300 又有所增加(但此时二次粒子获得的能量低于柱状生长所需要克服的势垒,故粗糙度继续减小)。为了进一步验证我们的解释,即高脉冲能量产生的余辉具有较大的轰击作用,我们增大沉积时的氧气压强,由 15 Pa 增大到 30, 45 Pa,因为氧气压强的增大可降低高脉冲能量产生的余辉轰击,从而近似达到低脉冲能量的沉积效果,即薄膜结晶质量应该提高。

图 4 是氧气压强分别为 15, 30, 45 Pa 气氛下

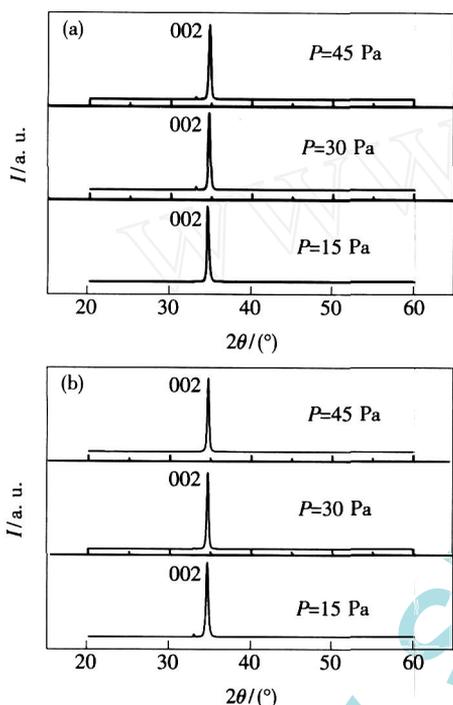


图 4 沉积脉冲能量分别为 160 mJ (a) 和 220 mJ (b) 时, 所制备 MgZnO 薄膜样品的 XRD 谱随氧气压强的变化

Fig 4 XRD patterns of MgZnO films deposited with pulse energy of (a) 160 mJ and (b) 220 mJ in oxygen pressure of 15 Pa, 30 Pa and 45 Pa, respectively.

我们所制备的 MgZnO 薄膜的 XRD 谱,为了对比,采用脉冲能量 160 mJ 和 220 mJ 两个系列。低脉冲能量沉积时(图 4(a))随氧气压强从 15 Pa 增加到 30, 45 Pa,其(002)峰的半峰全宽依次由 0.290 增大到 0.303°, 0.312°, 反映晶粒尺寸逐渐减小;而高脉冲能量下(图 4(b)) (002)峰半峰全宽随氧气压强增大则逐渐由 0.329 减小到 0.291°, 0.285°, 反映晶粒尺寸逐渐增大,与低脉冲能量情况下随氧气压强的变化不同,结晶质量反而提高。这个结果验证了我们上面的假设,也说明我们关于高脉冲能量的沉积机理的解释是合理的。

4 结 论

发现高脉冲能量与常规脉冲能量在沉积 MgZnO 薄膜时其结晶质量随基片温度的变化规律并不一致。脉冲能量为 160 mJ 时在基片温度为 650 左右结晶质量最好,低于这个温度后基片温度越低结晶越差;而脉冲能量为 220 mJ 时基片温度为室温其结晶质量反而最好。我们结合 XRD、PL 谱和 AFM 表征给出了一个合理的沉积机理解释: MgZnO 薄膜的生长分为平面和柱状生长,其中柱状生长为薄膜的 c 轴生长方向,表面能最低,只要沉积粒子的能量足以克服柱状生长的势垒,则优先柱状生长。在低脉冲能量沉积下,基片温度越高越有利于薄膜的成核长大和柱状生长;在高脉冲能量下余辉对薄膜表面有轰击作用,基片温度越高,余辉轰击脱离薄膜的二次粒子越多,柱状生长受到抑制,平面生长有优势;但此时直接沉积到基片的粒子残留有较大的动能,具备高的迁移率和克服柱状生长势垒的能量,室温沉积薄膜的结晶质量反而优于高的基片温度。实验证明增大沉积时的氧气压强可以减弱高脉冲能量的余辉轰击效果。

参 考 文 献:

- [1] Dong Xin, Zhao Wang, Zhang Baolin, *et al* Study on optical properties of p-type MgZnO fabricated by MOCVD [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2008, 29(1): 129-132 (in Chinese).
- [2] Dong Lipu, Liu Yuxue, Xu Changshan, *et al* High quality Mg_{1-x}Zn_xO films fabricated by electron beam evaporation combined with heat treatment [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2008, 29(2): 313-317 (in Chinese).
- [3] Liu Ying, Yang Shenghong, Zhang Yueli, *et al* Structural and optical properties of Mg_{1-x}Zn_xO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2008, 29(4): 718-722 (in Chinese).

- [4] Jiang Dayong, Zhang Jiying, Shan Chongxin, *et al* Solar-blind photodetector based on MgZnO thin films [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2008, **29**(4): 743-746 (in Chinese).
- [5] Liu M, Wei X Q, Zhang Z G, *et al* Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO films [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, **252**(12): 4321-4326
- [6] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, *et al* Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(111) substrates [J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **239**(2): 176-181.
- [7] Zou Jun, Zhou Shengming, Xia Changtai, *et al* Structure, optical and electrical properties of ZnO films grown on *c*-plane sapphire and (100) LiAlO₂ by pulse laser deposition [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **280**(1-2): 185-190
- [8] Wang Zhaoyang, Hu Lizhong, Zhao Jie, *et al* Effect of the variation of temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films prepared on Si(111) substrate using PLD [J]. *Vacuum*, 2005, **78**(1): 53-57.
- [9] Bian Jining, Du Guotang, Hu Lizhong, *et al* Growth and photoluminescence characteristics of high quality ZnO films by pulsed laser deposition (PLD) method [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2006, **27**(6): 958-962 (in Chinese).
- [10] Zhu B L, Zhao X Z, Su F H, *et al* Structural and optical properties of ZnO thin films on glass substrate grown by laser-ablating Zn target in oxygen atmosphere [J]. *Phys B*, 2007, **396**(1-2): 95-101.
- [11] Dong Lin, Ma Ying, Li hao, *et al* Preparation of Cu/Cu₂O thin films on flexible ITO substrates via electrochemical deposition [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(5): 798-801 (in Chinese).
- [12] Choozum S, Vispute R D, Zoch W, Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(25): 3947-3949.
- [13] Xu Xiaoliang, Guo Changxin, Qi Zemin, *et al* Annealing effect for surface morphology and luminescence of ZnO film on silicon [J]. *Chem. Phys Lett*, 2002, **364**(1-2): 57-63.
- [14] Fan X M, Lian J S, Jiang Qing, *et al* Effect of oxygen pressure on the photoluminescence properties of ZnO thin films by PLD [J]. *J. Mater Sci*, 2007, **42**(8): 2678-2683.
- [15] Zhang Lide. *Nanomaterial and Nanostructure* [M]. Beijing: Academic Press, 2001, 148.

The Deposition Mechanism of MgZnO Films by PLD with High Pulse Energy

WANG Zhuang-bing¹, LI Xiang¹, YU Yong-qiang¹, LIANG Qi¹, JIE Jian-sheng¹, XU Xiao-liang²

(1. Department of Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A series of high quality MgZnO films are successfully prepared by pulsed laser deposition (PLD) on silicon substrate. It was discovered that with high laser pulse energy deposition the substrate temperature dependence of the structure and luminescence characteristic of the films is not consistent with that under low laser pulse energy. Compared with higher substrate temperature, it is abnormal that the film deposited at room temperature with high laser pulse energy exhibits narrower full width at half maximum (FWHM) of X-ray diffraction (XRD), bigger grain size and roughness of root mean square (RMS) by atomic force microscopy (AFM). Moreover, the photoluminescence (PL) spectra show that the intensity of ultraviolet peak was enhanced remarkably and the ratio of ultraviolet peak to green peak is the largest when the film was deposited at room temperature. It can be concluded that the crystal quality of the film deposited with high laser pulse energy at room temperature is better than that of the film deposited at higher temperature. The growth of MgZnO film consists of plane and column direction, which is the preferred orientation because of lowest surface energy. There is strike of plasma plume against the film during high laser pulse energy deposition, which would result in more particles deviation from film with the increase of substrate temperature. However, even at room

temperature the particles directly deposited on substrate have enough residual energy due to high laser pulse energy to form high quality film. The FWHM of XRD of the film deposited with high laser pulse energy decreases as the oxygen pressure increases, which is an indirect proof that the enhanced oxygen pressure would weaken the strike of plasma plume against the film. Our work would be of great benefit to the research of growth high quality MgZnO films on flexible substrate at low temperature.

Key words: MgZnO films; PLD; XRD; AFM; PL spectrum

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855D

Document code: A

www.cnki.net
www.spm.com.cn