

## 摘 要

ZnO 具有六角纤锌矿的晶体结构,是一种直接带隙的宽禁带半导体材料,室温下的带隙宽度为 3.37eV,激子束缚能高达 60meV。由于具有大的束缚能,激子更易在室温下实现高效率的激光发射,是一种适用于在室温或更高温度下应用的短波长发光材料。因此,在平面显示器、太阳能电池透明电极、气敏元件等光电子器件领域有着广阔的应用前景,成为半导体领域里的一个研究热点。本论文系统地研究了采用 KrF 准分子脉冲激光沉积技术制备 ZnO 薄膜的工艺和性质,用 X 射线衍射 (XRD)、荧光光谱 (PL)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 以及霍尔 (Hall) 测量等测试手段对 ZnO 的制备工艺和掺杂进行了分析。得到以下结论:

1. 在不同衬底温度下制备了 ZnO 薄膜,衬底温度 500℃—650℃样品的 XRD 结果表明其都具有 c 轴取向的生长特性。随着衬底温度的升高,ZnO(002)衍射峰的高宽减小,薄膜的晶体质量有所提高。600℃沉积的样品表面平整、致密,界面清晰可见。衬底温度为 600℃生长的样品具有较强的紫外发射。
2. 在不同的氧气压力下生长了 ZnO 薄膜,在 5Pa—60 Pa 氧气氛围中生长的 ZnO 薄膜 c 轴择优取向良好。当氧气压力为 25Pa 时,衍射峰最强,薄膜表面形貌清晰,紫外峰强度增大,这可能是由于 ZnO 薄膜的一些性能与其中的结构缺陷有关。
3. 在不同的激光频率下生长 ZnO 薄膜,在 3Hz—20Hz 激光频率中生长的 ZnO 薄膜 c 轴择优取向良好。当激光频率为 3Hz 时,薄膜质量最好,这可能是由于激光频率对 ZnO 束流到达生长表面的时间间隔产生影响。
4. 在不同 Al 掺杂含量的条件下生长 ZnO 薄膜,Al 含量为 0.2%—3.7%的样品 XRD 结果表明其都具有 c 轴取向的生长特性。随着 Al 含量的增加,ZnO 薄膜的主峰 (002) 逐渐变弱。从样品的霍尔测试结果表明当 Al 含量为 1.7%时,AZO 的电阻率最低,这可能是由于 Al 作为施主态原子的加入引起了载流子浓度的增加,使电阻率降低。然而,当 Al 掺杂含量大于 1.7%时,随着 Al 质量分数的进一步增加,电阻率反而上升,可能是由于 Al 在 ZnO 中有限的固溶度,过量的 Al 原子不可能完全进入 ZnO 晶格中,有些 Al 与 O 作用形成了不导电的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 丛,使部分晶格处于无序状态,反而阻碍了电子的运动。

关键词: ZnO 薄膜; 脉冲激光沉积; 掺杂; 光电特性

## Abstract

ZnO is a wide band gap semiconductor with optical transparency in the visible range. It's crystallizes is a hexagonal wurtzite structure with 3.37eV band gap and large exciton binding energy of 60meV at room temperature. ZnO is a kind of very promising materials for making the optoelectronics devices such as UV/blue light-emitting diodes and short-wavelength semiconductor diode laser devices and put in application. In recent years, the fabrication of ZnO films has attracted a considerable amount of interest due to their potential application in flat-paned displays, solar cells, gas sensors and optical waveguides, which makes it a promising material for using in many fields. In this thesis, a series of ZnO films were prepared by using a KrF excimer laser at different deposited condition. preparation and doping of ZnO films have been studied by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectra (PL), scan electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and Hall measurements. The results are as follows:

1. The ZnO films were prepared at different substrate temperature. XRD results suggested that all samples have c-axis orientation. As the substrate temperature changes from 500°C to 650°C, the FWHM of ZnO(002) diffraction peaks become narrower. The crystallinity of the samples is improved. The surface morphology of the sample grown at 600°C is even-orderly, compact and clear-cut. The sample grown at 600°C has the strongest UV emission.
2. The ZnO films were prepared at different oxygen partial pressure. As the oxygen pressure for the thin films deposition increases from 5 Pa to 60 Pa, all samples have c-axis orientation. As the oxygen pressure at 25 Pa, the (002) diffraction peak of the thin film is strongest, the surface morphology is clear and the UV is strongest, it may be due to some capabilities of the ZnO films related to the structural defect.
3. The ZnO films were prepared at different laser frequencies. As the laser frequencies for the thin films deposition increases from 3Hz to 20Hz, all samples have c-axis orientation. As the laser frequencies at 3Hz, the quality of thin film is highest, it may be due to the interval of ZnO gotten to substrate surface related to the structural defect.
4. The doped ZnO films were prepared at different percentage of Al. XRD results suggested that all samples have c-axis orientation. As the percentage of Al changes from 0.2% to 3.7%. As the percentage of Al increasing, the ZnO(002) diffraction peaks

become weaker. Hall test results suggested AZO has the lowest resistivity at a percentage of 1.7% Al, it may be due to the carrier concentration increasing related to the Al atoms introduced, thus it induces the decline of resistivity. However, as the Al-doped content increases beyond 1.7%, as the Al content further increases, the resistivity increases, it may be due to Al limited solid-solubility in ZnO films causing excessive Al atoms to not be completely incorporated into the crystal lattice of ZnO, which makes some Al atoms and O atoms form a non-conductive  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cluster, some of the lattice in the state of disorder hinders the electronic movement.

**Key Words:** ZnO thin films; pulsed laser deposition; doped; optical and electrical properties

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：吴林 签字日期：2008年5月31日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生学院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生学院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：吴林

签字日期：2008年5月31日

导师签名：叶文

签字日期：08年6月4日

# 第一章 绪 论

## 1.1 引言

近些年来, 宽禁带半导体材料由于其高功率和高频器件、紫外探测器、短波长发光二极管、激光器及其相关器件方面的潜在应用而引起了人们的广泛关注。

1994 年以来, 日本科学家在 GaN 以及相关 III 族氮化物合金的研究中取得重大进展, 成功开发出 GaN 蓝色发光二极管和激光二极管, 后者能在室温下连续长时间稳定工作。目前 GaN 蓝绿光 LED 已实现商品化, 在 1997 年日亚 (Nichia) 公司利用 GaN 研制的蓝光 LD 连续工作寿命已超过 10000 小时<sup>[1]</sup>。然而, GaN 也有一些不足, 如 GaN 基的器件由于原材料昂贵因而成本较高, 而且通常 GaN 是生长在较贵的蓝宝石衬底上; GaN 的制备需要很高的温度, 一般在 1000℃ 以上; GaN 的腐蚀工艺也比较复杂和困难。这些不足大大制约了 GaN 的实际应用。

因此, 人们希望能找到与 GaN 材料性质相近, 并能克服 GaN 材料不足的替代品。其中 ZnO 就是备选替代材料中的佼佼者。ZnO 薄膜由于具有和 GaN 相似的晶格结构, 其禁带宽度也近于相等且对衬底没有苛刻要求, 而且很容易成膜, 已成为人们重点研究的对象<sup>[2, 3]</sup>。特别是 1997 年香港科技大学的 Tang 首次报导了 ZnO 薄膜的光泵浦近紫外受激发射现象<sup>[4]</sup>, 并发现和氮化镓相比 ZnO 具有激光阈值低<sup>[3]</sup>、高温工作、成本低以及易刻蚀而使后继工艺加工更方便等优点, 在某些应用领域显示出比 GaN 更大的发展潜力。1997 年日本和香港科学家合作研究得到了氧化锌薄膜的近紫外受激发光, 开拓了氧化锌薄膜在发光领域的应用<sup>[5]</sup>。该研究成果发表后, 在国际上引起强烈反响, “Science” 第 276 卷以 “Will UV Laser Beat the Blues?” 为题对此作了专门报道<sup>[6]</sup>。ZnO 近紫外光发射 (发射波长为 380—400nm) 比氮化镓的蓝光发射具有更短的波长<sup>[7]</sup>, 并且在室温下可观察到激光发射现象。因此, ZnO 发光管、激光器和紫外光探测器等有可能取代或部分取代 GaN 光电器件, 也可与 GaN 互作缓冲层、用于光电器件的单片集成、制作表面声波器件。ZnO 的紫外激光研究成为继 GaN 的蓝光热之后的又一热点<sup>[8]</sup>。ZnO 薄膜是一种光学透明薄膜, 与氮化镓相比, 其作为一种具有六方结构的自激活宽禁带半导体材料, 以较大的禁带宽度 (3.37eV<sup>[9]</sup>)、较高的激子结合能 (60meV<sup>[9]</sup>) 的特点在目前常用的半导体材料

中首屈一指，这一特性使它具备了室温下短波长发光的有利条件；纯 ZnO 及其掺杂薄膜具有优异光电性能，用途广阔，而且原料易得、价廉、毒性小，成为最有开发潜力的薄膜材料之一。

但是有关 ZnO 的研究工作还存在着明显的不足之处。首先是 ZnO P 型材料的获得并没有得到真正意义上的解决，有关 P 型 ZnO 材料的生长和 p-n 结原形器件有所报道，有报道利用 Ga 和 N 共掺杂的方法实现了 P 型 ZnO 薄膜<sup>[10, 11]</sup>，Y.R.Ryu 和 X.L.Guo 等人先后在 2000 年和 2001 年报道了 ZnO p-n 结<sup>[12]</sup>和 ZnO 发光管的原形器件<sup>[13]</sup>，但距离制作真正意义上的器件还相差很远。P 型半导体材料是半导体材料在实际应用方面一个极为关键的因素。D.C.Look 等人从理论上研究了解决 P 型掺杂 ZnO 的方案<sup>[14, 15]</sup>；理论上 N 掺杂被认为是有效实现 P 型 ZnO 薄膜的方法<sup>[16]</sup>，在 ZnO 半导体材料的研究、制备与应用领域又掀起了一个新高潮。

本论文研究的主要内容是用 PLD 法在硅衬底上通过改变生长气氛生长出高质量的 ZnO 薄膜，研究 ZnO 薄膜的组织结构、形貌特征等随生长参数变化的规律，得到最优化的条件；并在硅衬底上生长出 Al 掺杂的 ZnO 薄膜，对其组织结构、形貌特征和电学特性进行研究。旨在为 ZnO 单晶薄膜的生长、ZnO 薄膜掺杂研究提供一定的实验依据。

## 1.2 ZnO 的基本性质

ZnO 是一种直接宽禁带半导体，具有很好的热稳定性，熔点高达 1975℃，比同为 II-VI 族材料的 ZnSe 高出 455℃，因此 ZnO 晶体在电场和热应力下具有较强的抗缺陷增殖能力，这一点保证了 ZnO 基器件在工作时不易失效，具有足够的寿命。而相对于 GaN 而言 ZnO 还是较软的，因此 ZnO 的切割和刻蚀比 GaN 要相对容易一些。另一方面，ZnO 化学稳定性相对差。在强酸和强碱中，ZnO 都有比较大的腐蚀速率。在生长温度下，H<sub>2</sub> 和氢化物都将强烈地腐蚀 ZnO，但是在空气中，ZnO 具有很好的稳定性。表 1.1<sup>[17]</sup>列出了 ZnO 的一些基本物理性质。

表 1.1 ZnO 的基本物理参数

Tab.1.1 ZnO basic physics Parameter

物理参数	符号	数值
300 K 时的稳定相		六方纤锌矿结构
300K 时的晶格常数(nm)	$a_0$	0.32495
	$c_0$	0.52069
	$a_0/c_0$	1.602(理想的六方结构为 1.633)
分子量	M	81.38
密度(g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$	5.606
熔点(°C)	1975	1520
热导率(W/cm K)	$\sigma_v$	0.595(a 轴方向),1.2(c 轴方向)
折射率	n	2.008(a 轴方向),2.029(c 轴方向)
压电常数(C/m <sup>2</sup> )	$e_{ij}$	$e_{31} = -0.61, e_{33} = 1.14, e_{13} = -0.59$
300K 时的禁带宽度(eV)	$E_g$	3.37,直接带隙
激子结合能(meV)	$E_{ex}$	60
激子 Bohr 半径(nm)	$\alpha_B$	2.03
本征载流子浓度(cm <sup>-3</sup> )	n	<10 <sup>6</sup>
电子有效质量( $\times m_0$ )	$m_e^*$	0.24
300K 下 n 型低阻 ZnO 的电子 Hall 迁移率(cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\mu_e$	200
空穴有效质量( $\times m_0$ )	$m_h^*$	0.59
300K 下 p 型低阻 ZnO 的电子 Hall 迁移率(cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\mu_h$	5~50

### 1.3 ZnO 的晶体结构

ZnO的稳定结构是六角对称的纤锌矿结构,属于P6<sub>3</sub>mc空间群。晶格常数  $a=3.250\text{\AA}$ ,  $c=5.207\text{\AA}$ ,  $u=1.992\text{\AA}$ ,  $c/a=1.602$ , 略小于理想六方密堆的 $c/a$ 值(理想值为 1.633)。因此  $c$  轴的常数相对于受到压缩。 $Zn^{2+}$ 、 $O^{2-}$ 的离子半径分别为  $0.74\text{\AA}$  和  $1.32\text{\AA}$ 。 $Zn-O$ 键长为  $1.96\text{\AA}$ , 小于  $Zn$  与  $O$  的离子半径之和  $2.06\text{\AA}$ , 即在成键时有部分电子云重叠。这种结构可以看成是两套六角结构的晶格( $Zn$ 原子晶格和  $O$ 原子晶格)沿  $c$ 轴方向错开一个  $u$ 值长度而形成,如果把包含一层  $Zn$ 原子和一层  $O$ 原子的双原子层看成一层的话,则整个晶格就是  $ABABABAB\cdots$ 排列(见图 1-1)。这种结构的一大特点是:没有垂直于  $c$ 轴的对称面,从而导致  $c$ 方向,即 $\langle 0001 \rangle$ 方向上晶体具有极性。习惯上,把(0001)面称作  $Zn$ 面,(000-1)面称作  $O$ 面。

由于沿  $c$ 轴方向的键受到压缩。 $c$ 方向的  $Zn-O$ 键长比其它三个键短,因此  $c$ 方向的极性不能相互抵消;又由于晶体排列的周期性和重复性,沿  $c$ 方向会产生自发极化现象,此极化对  $ZnO$ 薄膜的电学性质和光学性质产生重要影响。

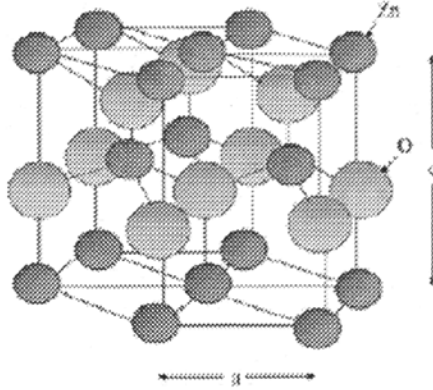


图 1-1 纤锌矿 ZnO 的晶体结构

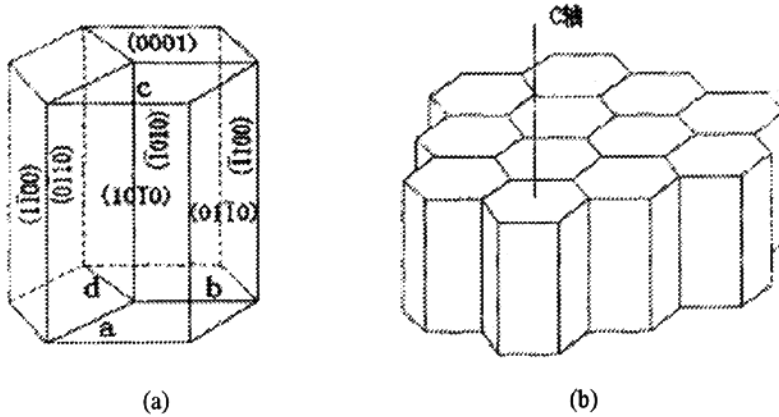


图 1-2 ZnO 薄膜的晶胞原子面指数和微晶结构

微晶的晶体取向与基体材料的组分、晶体结构、表面状态及基体温度有密切关系。常用的基体有蓝宝石、硅、石英和玻璃。在硅的(111)面和蓝宝石的(0001)面上, ZnO 微晶都有较好的取向。衬底的选择至关重要, 不然会存在晶格失配问题, 从而会影响薄膜的附着力和晶化程度。图 1-2(a)是 ZnO 薄膜的晶胞原子面指数, 图 1-2(b)是 ZnO 薄膜的微晶结构。

### 1.4 ZnO 的光电特性

ZnO 同时具有压电和光电特性, 由于其禁带宽度大于可见光的光子能量 (3.1eV), 可见光的辐射难以引发本征激发, 可做成透明材料。激子结合能达 60meV<sup>[5]</sup>, 比室温热离子能 26meV 大很多, 同时与其它几种宽禁带发光材料如 ZnSe(束缚激子能 22meV)、ZnS(束缚激子能 40meV) GaN(束缚激子能 25meV)相比, ZnO 是一种合适的用于室温或更高温度下的紫外光发射材料。表 1-2 列出了 ZnO 和其它宽禁带半导体发光材料的基本性质。



表 1-2 ZnO 和其它宽禁带半导体发光材料的基本性质

Table 1.2 The basic nature of ZnO and other band gap materials

材料	晶体结构	$E_g$ (eV)	$E_b^{ex}$ (meV)	a(Å)	c(Å)	$T_{me}$ (°C)	$T_g$ (°C)
ZnO	六角	3.2	60	3.25	5.20	1970	-600
GaN	六角	3.4	25	3.19	5.19	1700	-1100
ZnSe	闪锌矿	2.7	22	5.67	—	1520	-400
ZnS	闪锌矿	3.6	40	5.41	—	1850	-400

(其中  $E_g$  为室温下禁带宽度,  $E_b^{ex}$  为激子束缚能, a 与 c 为晶格常数,  $T_{me}$  为熔点,  $T_g$  为生长温度)

在室温下, 氧化锌由于带隙较宽, 纯净的理想化学配比的氧化锌是绝缘体, 而不是半导体。其自由载流子浓度仅为  $4m^{-3}$ , 这比半导体中的自由载流子浓度 ( $10^{18}-10^{19}cm^{-3}$ ) 和金属载流子浓度 ( $8 \times 10^{19}cm^{-3}$ ) 要小得多。ZnO 中的本征点缺陷共有 6 种形态, 如图 1-3 所示: (1) 氧空位  $V_o$ ; (2) 锌空位  $V_{zn}$ ; (3) 反位氧  $O_{zn}$ ; (4) 反位锌  $Zn_o$ ; (5) 间隙氧  $O_i$ ; (6) 间隙锌  $Zn_i$ 。在纤锌矿结构中含有两种间隙位: 四面体配位 (tet) 与八面体配位 (otc)。

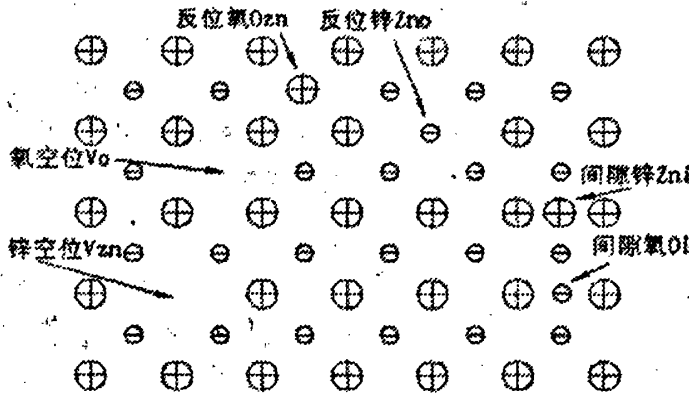


图 1-3 ZnO 结构本征点缺陷

Fig.1.3 The defects of ZnO structure

Sun 等人<sup>[18]</sup>利用全势能线形多重轨道线性方法 (full-potential linearmuffin-tin orbital) 即 FP-LMTO 方法, 计算了 ZnO 中几种本征缺陷能级, 图 1-4 为根据计算结果画出的能级图。

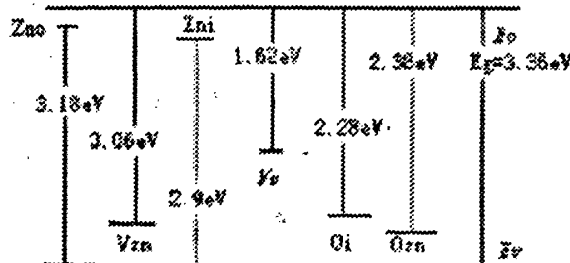


图 1-4 ZnO 中本征缺陷的能级

Fig1-4 the intrinsic defect energy levers in ZnO film

从上图可以看到从导带到 Zn 空位能级和从 Zn 间隙能级到价带的能级之差为 3.0eV 和 2.9eV，为蓝光发光跃迁。

根据相关理论，共价半径小的原子形成空位所需的能量小，同时共价半径小的原子空位的电离较小，因此半径小的原子可脱离样品面使其变为非化学配比。Zn 和 O 原子的共价半径分别为 17.55nm 和 9.71nm，根据 Van Vechten 的估算锌空位和氧空位的浓度分别为：

$$V_z = Ne^{-W_z/KT} \quad (1-1)$$

$$V_o = Ne^{-W_o/KT} \quad (1-2)$$

(其中， $W_z = 5.41eV$  和  $W_o = 3.0eV$  分别是形成锌空位和氧空位所需的能量，N 是晶体中锌原子或氧原子的总数，K 是玻尔兹曼常数，T 是绝对温度)，求得  $V_z/V_o = 10^{40}$ ，得出，在室温下，氧空位的浓度远大于锌空位的浓度，易于形成氧空位。

又根据自补偿原理和质量作用定律 (1-3)：

$$[O_i][V_o] = C(P, T) \quad (1-3)$$

得出，氧空位浓度很大，这导致氧间隙浓度很小。同理可得出锌间隙浓度较大。

图 1-5(a)是 3 种本征缺陷的形成随费米能级的位置不同而变化的曲线，假设富锌的情况；图(b)是另 3 种本征缺陷的形成随费米能级的位置不同而变化的曲线，假设富氧的情况。缺陷形成能的斜率表明了电荷态，如果斜率有了变化，则说明由一个电荷态跃变到了另一个电荷态。形成能低表明形成相应的缺陷。由图(a)不难看出，对于一般费米能级位置较高的 n 型 ZnO，最易产生的缺陷是氧空位和锌空位，其次是八面体配位的间隙锌。对于费米能级位置较高的 P 型 ZnO，由图(b)可看出，最易产生的缺陷是锌空位和反位氧。一般认为  $V_o$  是一种深施主， $Zn_i$  是浅施主，但由变温霍尔实验证实 ZnO 有两个浅施主能级，分别位于导带下 31meV 和 1meV，其载流子浓度分别为  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  和  $1 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$ ，31meV 可看作  $Zn_i$  是浅施主，61meV 被认为是中性施主，属于中性电荷态氧位空位  $V_o$ ，则可认为  $V_o$  有一深一浅两个能级。

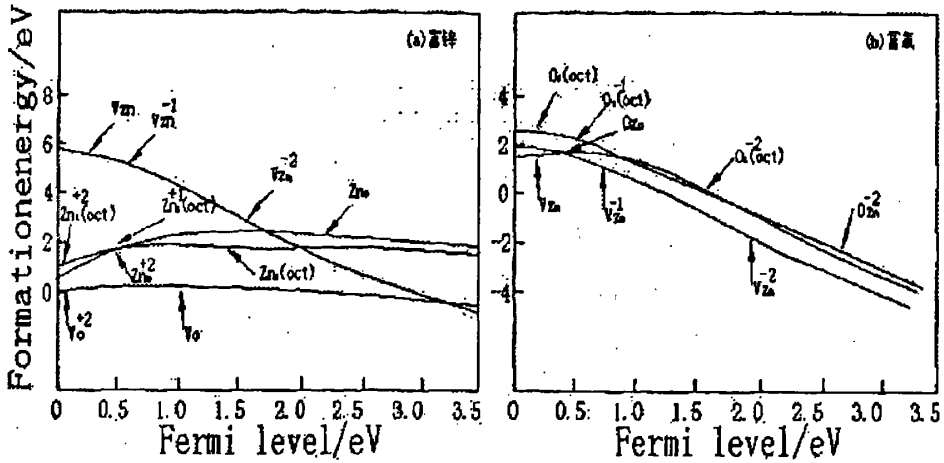


图 1-5 富锌和富氧情况下 ZnO 中几种缺陷的形成能随费米能级的变化  
(图中费米能级为零对应价带的顶, 形成能为负表明离解)

ZnO 薄膜中的自补偿是在几种施主和受主之间进行的。由于中性电荷态的氧空位  $V_o$  形成能约为  $0.02\text{eV}$ , 远小于  $Zn_o$  和  $Zn_i$  的形成能。因此可以认为, 在质量较好的原生 ZnO 薄膜中,  $V_o$  是最重要的施主及补偿度的来源; 实验也证实了  $V_o$  比  $Zn_i$  的浓度大约高一个量级。但由于  $Zn_i$  的能级只位于导带下  $30\text{meV}$  左右, 接近于室温下的  $KT=26\text{meV}$ , 比  $V_o$  的能级 ( $61\text{meV}$ ) 小了一倍, 所以在室温下, ZnO 薄膜的导电特性主要来自  $Zn_i$  施主。

## 1.5 ZnO 薄膜的发光机理

随着人们对 ZnO 研究的深入, 已经发现了多种不同的发光机制, 得到了在不同波长下的多个发光峰。这些发光机制包括带间跃迁发光, 激子复合发光, 杂质或缺陷能级跃迁引起的发光。下面对各种发光机制作简单介绍。

### 1.5.1 绿光的发光机制

目前人们普遍关注的是 ZnO 薄膜蓝-绿光发射的特性, 以便使其作为一种绿色荧光材料应用于平板显示领域, 或用于制备短波长发光二极管。对于本征 ZnO 薄膜发射绿光的解释已提出了多种模型。研究者普遍认为绿光与氧空位有关, 例如: 认为绿光来自氧空位与价带空穴之间的复合跃迁<sup>[19, 20]</sup>、氧空位与锌空位之间的跃迁<sup>[21]</sup>等。也有不少研究者认为绿光与锌间隙<sup>[22]</sup>有关。此外最近几年有些人提出与上述解释相反的观点, 认为绿光来自导带底到氧位缺陷能级之间的跃迁<sup>[23]</sup>。究竟哪种点缺陷在 ZnO 薄膜的绿光发射中占据主导地位, 值得人们进一步的探索。

## 1.5.2 其他光的发光机制

除了蓝-绿光的发射外, ZnO 薄膜紫外光的发射也是人们关注的焦点。然而不同于蓝-绿光的是紫外光的发光机理得到了人们的共识, 即: 紫外光源于带边激子的复合<sup>[24]</sup>, 其发光强度取决于薄膜的结晶质量、化学配比, 结晶质量好的薄膜发射紫外光的强度高。此外, 在研究 ZnO 薄膜发光的过程中人们发现 ZnO 还可发射红光、橙光、黄光和紫光。对于这些谱带的解释为: ZnO 红光和橙光与富氧的 ZnO 结构<sup>[25]</sup>、或与沉积过程中形成的自然缺陷<sup>[26]</sup>相关。黄光的发射与过剩的氧形成的氧间隙<sup>[27]</sup>、或者与一种 ZnO 的配比结构<sup>[28]</sup>有关。紫光来自于晶界产生的辐射缺陷能级与价带之间的跃迁<sup>[29]</sup>。

## 1.6 ZnO 薄膜的掺杂研究

要制作电注入发光器件, 就必须控制材料的电导类型和导电率, 因此需要对材料进行掺杂。ZnO 的 n 型掺杂较容易实现, 而 p 型掺杂却很困难, 成为现在世界各地的 ZnO 研究者共同面对的难题。

### 1.6.1 n 型掺杂

未故意掺杂的 ZnO 薄膜都呈 n 型导电, 其背景载流子的来源目前还处于争论中, 其中最普遍的看法是来自 O 空位、Zn 间隙或 H 原子<sup>[30]</sup>。但是在高结晶质量的 ZnO 晶体中实现高 n 型电导率, 仍然需要进行故意掺杂。早在 ZnO 被作为发光材料以前, 它的 n 型掺杂研究就已经有人做过大量工作。ZnO 在可见光范围内是透明的, 可以用来制作透明电极应用于太阳能电池; 以及制作透明导电膜用于显示器、触摸屏和其他发光器件。在这些研究中, 一般采用 III 族 (Al, Ga, In 等) 或 IV 族 (Si, Ge, Sn 等) 元素作为掺杂剂, 其中 Al, Ga 使用最普遍。掺有一定量 Al 的 ZnO 薄膜一般称为 AZO 薄膜, 为低阻高透明导电膜。化学气相沉积<sup>[31]</sup>、磁控溅射<sup>[32]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[33]</sup>、喷雾热解法<sup>[34]</sup>等多种方法已经成功用于制备 AZO 薄膜。A.Suzuki<sup>[33]</sup>等人用 PLD 法沉积的 AZO 薄膜电阻率为  $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 透光率 90% (厚度 200nm)。T.Minami<sup>[32]</sup>等人用磁控溅射法生长的厚度为 420nm 的 AZO 薄膜的电阻率为  $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 透光率 85%。A.V.Singh 报道的 AZO 薄膜的电阻率为  $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 平均透光率在 86—92% 之间。M.L.Addonizio<sup>[35]</sup>研究发现 H 对于 AZO 薄膜中 Al 的掺入有很大影响, 在适量 H 的作用下, Al 的掺入效率会明显提高, 从而薄膜的电导率提高。

掺 Ga 也可以提高 ZnO (也称 GZO 薄膜) 的电导率, Suzuki 等人<sup>[36]</sup>用 PLD 法在 200℃ 衬底温度下, 得到的电阻率为  $2.08 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 而且 GZO 还有表

面光滑等优点。H.Hirasawa 等人用直流溅射法制备的 GZO 薄膜电阻率达到了  $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而且生长速率较快。B.M.Ataev<sup>[37]</sup>等人报道的 GZO 薄膜电阻率更低，为  $1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ，透光率为 85%。

P.Nunes 等人<sup>[38]</sup>研究了 ZnO 薄膜的 In 和 Al 掺杂对比，观察到 In 比 Al 具有更高的掺杂效率。S.H.Park 等人<sup>[39]</sup>利用溅射法生长的 ZnO:In 薄膜的电阻率可达  $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，在可见光范围内平均透光率在 90% 以上。

根据 Van. De. Walle<sup>[40]</sup>理论计算，H 在 ZnO 中是一个浅施主。因此掺 H 也是提高 ZnO 载流子浓度和电导率的一个途径。K. Ip<sup>[41]</sup>等人用 H 等离子体辐射和退火研究了 H 在 ZnO 体单晶中的掺入和扩散，发现 H 很容易掺入 ZnO 中并且在其中具有很大的迁移速度。但是在 500 度以上退火可以把 ZnO 的 H 完全赶出。S. Y. Myong<sup>[42]</sup>等人用 MOCVD 研究了 ZnO:H，发现 H 确实对 ZnO 的 n 型电导起重要作用，而且 H 的掺入还会影响薄膜的表面形貌。

## 1.6.2 p 型掺杂

p 型掺杂的实现是制备结型发光器件的关键问题，也是目前 ZnO 研究面临的重大问题。虽然已经有了关于 p 型 ZnO 和同质 p-n 结的报道，但总的来说效果仍不理想，离实际应用还用很大距离。ZnO 难以实现 p 型化的原因主要有以下几个方面：

(1) 本征载流子浓度高。由于 O 空位、Zn 间隙原子的形成能低，很容易在 ZnO 薄膜中产生，以及生长气氛中含有的 H 原子的掺入，都使未故意掺杂 ZnO 材料呈 n 型，且载流子浓度高达  $10^{17}/\text{cm}^3$ 。

(2) 与其他宽禁带半导体一样，ZnO 具有严重的自补偿效应。同时随着 p 型掺杂 ZnO 晶格的马德隆能升高，使薄膜的结构不稳定。

(3) 虽然经过筛选，N 被认为是实现 p 型的最佳掺杂剂，但 N 在 ZnO 中的固溶度不高，而且即使掺入的 N 也未必能起到受主作用。Lee Eun-Cheol<sup>[43]</sup>根据研究认为，只有 NO 能起受主作用，而 NO 并不能直接起受主作用。

然而，要获得成功的 p 型掺杂，往往需要采用一些特殊技术，概括起来目前获得 p 型的途径可以分为以下几类：

## 1.6.3 未掺杂（控制气氛）

控制溅射气氛中的 O 分压得到 p 型 ZnO。G.Xiong 和 Tuzemen<sup>[44]</sup>等人发现，控制溅气氛中的 O 分压可以控制沉积的 ZnO 的导电类型。当衬底温度为 350℃，O<sub>2</sub> 和 Ar 总压强为 0.03Torr 时，如果 O<sub>2</sub> 分压为 50%，得到的 ZnO 为 n 型，O<sub>2</sub> 分压为 83% 时得到的 ZnO 为 p 型。

#### 1.6.4 ZnO : N

1997年, K. Minegishi 等人用 CVD 法在蓝宝石衬底上制备了电阻率为  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  的 p 型 ZnO 薄膜。并且他们发现, 只有在使用 Zn 原子过量的 ZnO 源才能实现 N 掺入。他们分析认为 N 是和 Zn、H 形成 ZnNH 复合体进入晶格的, 因此获得 p 型有一合适温度, 温度太低是 Zn 倾向与 O 结合而非 N, 但温度太高 ZnNH 在气相中已经分解也得不到 p 型。Guo<sup>[45]</sup>等人用 ECR-PLD 技术在蓝宝石上也生长出了 ZnO:N 薄膜。在合适的 ECR 功率 (250W) 下, 样品呈 p 型导电趋势, 但由于电阻率很高 ( $180 \Omega \cdot \text{cm}$ ), 导电类型的确定比较困难。A.Kamata<sup>[46]</sup>研究了 H 和 N 的相互作用, 发现用  $\text{NH}_3$  掺杂 N 和 H 会以 1:1 的比例进入薄膜, 并且他们认为 N-H 的联合进入, 可以有效地避免  $\text{NO}^{\cdot}$ ,  $(\text{N}_2)^{0^{2+}}$  等非受主缺陷形成。而且 H 可以取代 Zn, 也可以形成 Zn-H-N 的桥键, 避免 Zn 间隙原子的形成。N.Y.Garces<sup>[47]</sup>等人研究了退火对 N 受主的影响, 发现在  $600^{\circ}\text{C}$ - $900^{\circ}\text{C}$  之间在空气或氮气下退火可使 N 变成 NO。

#### 1.6.5 ZnO : P

2000年, 日本 Sizuoka 大学的 Aoki<sup>[48]</sup> 等利用准分子激光将磷掺杂于 ZnO 薄膜中生长出 p 型 ZnO。具体生长过程是: 首先将 35nm 厚的 p 型  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  膜作为磷源, 通过常规真空蒸发生长在 ZnO 膜上; 然后, 在高压氮气或者氧气氛中用 KrF 激子激光照射此组成的薄膜, 激光产生的热能将  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  分解为 Zn 和 P 原子, 并使之扩散进入 ZnO 中, 在界面处 P 取代 O 原子形成 P 型 ZnO。样品的 I-V 特性显示, 样品是由 P 型 ZnO 和 n 型 ZnO 组成的半导体 p-n 结。

110K 下, 该 p-n 结的光致发光谱中包括了 370-380nm 处属于带边发射的峰和 400—460nm 处的发光带, 该温度下的电致发光谱很弱, 且比较杂乱, 但大致可以看出有一个紫白色峰和所观测到的光致发光峰一致。

#### 1.6.6 ZnO : As

2000年, Y.R.Ryu 等人<sup>[49]</sup>用 PLD 法在 Ga As 衬底上, 采用 As 掺杂获得了 p 型 ZnO, 并且测得薄膜中的 As 受主浓度高达  $10^{21}/\text{cm}^3$ 。最近他们又报道<sup>[50]</sup>了在 SiC 衬底上生长出 ZnO 同质 p-n 结, 并制作了 n 型和 p 型欧姆接触, 报道了 p-n 结的 I-V 特性, 但没有报道发光。

#### 1.6.7 施主受主共掺杂

T.Yamamoto<sup>[51]</sup>通过对 ZnO 电子能带结构的理论计算指出, n 型掺杂可以降

低晶体的马德隆能量,而 p 型掺杂则会使之升高,这是 p 型 ZnO 难以达到的一个重要原因,因此必须在掺入受主的同时考虑降低马德隆能。为此, M. Joseph<sup>[52]</sup> 等人采用施主和受主共掺杂的方法,用施主与受主之间的引力取代原有受主原子间的斥力,以达到增加受主掺入量的作用。通过 N-Ga 共掺的办法,他们用 PLD 方法在蓝宝石上制备了空穴浓度达到  $10^{21}/\text{cm}^3$ ,迁移率  $0.96 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  的 p 型 ZnO。XPS 测试表明样品中 Ga:N 原子浓度比约为 1:2,因此 Ga 和 N 的存在形式可能是 N-Ga-N,即 Yamamoto 预测的理想掺杂模型。A.V.Singh 等人也用 Ga-N 共掺杂的办法得到了 p 型 ZnO,并且研究了溅射气氛中的 O 分压对获得 p 型的影响,根据他们的结果,随着 O 分压的增加,导电类型逐渐由 n 型向 p 型转变,转变点约为 O 分压 40%左右。

### 1.6.8 掺 Er

Zhao 等人研究了 ZnO 掺 Er 薄膜的电学性质。他们用 PLD 技术,在 Si 片上沉积薄膜,采用含  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的 ZnO 陶瓷做靶,并在  $700^\circ\text{C}$  下,对样品进行 3 分钟退火。发现退火后样品的电阻率大大增加,达到  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。他们认为这是因为原有的 O 空位被受主补偿。因此掺 Er 也是一种 p 型 ZnO 的可能途径。

## 1.7 ZnO 的广泛应用

ZnO 薄膜在晶格、光电、压电、气敏、压敏等许多方面具有优异的性能,热稳定性高,在表面声波器件、太阳能电池、气敏和压敏器件等很多方面得到了较为广泛的应用,在紫外探测器、LED (发光二极管)、LD (激光二极管) 等诸多领域也有着巨大的开发潜力。而且 ZnO 薄膜的许多制作工艺与集成电路工艺相容,可与硅等多种半导体器件实现集成化,因而备受人们重视,具有广阔的发展前景。目前, ZnO 薄膜主要有以下几方面的应用:

### 1.7.1 制作紫外光探测器

近年来的研究发现,无论是单晶还是多晶的 ZnO 薄膜,在室温下都能产生较强的紫外受激辐射。利用 ZnO 的宽禁带和高光电导特性,可制作紫外光探测器。特别是 ZnO 光泵浦紫外激光的获得和自形成谐振腔的出现,更使 ZnO 薄膜在制造紫外半导体激光器方面极具开发和应用的價值。H.Fabricius 等人<sup>[53]</sup>利用溅射的 ZnO 薄膜制作出上升时间和下降时间分别为  $20 \mu\text{s}$  和  $30 \mu\text{s}$  的光探测器。而 L.Ying 等人<sup>[54]</sup>利用 MOCVD 生长的 ZnO 薄膜制作出上升时间和下降时间分别为  $1 \mu\text{s}$  和  $1.5 \mu\text{s}$  的 MSM 紫外光探测器,大大提高了器件的质量。

### 1.7.2 可与 GaN 互作缓冲层

GaN 是一种宽带半导体材料,在光电子器件及高温、高功率器件中有着广泛的应用前景。近年来,世界各国都展开了 GaN 及相关的 III-V 族材料的研究。在这些材料的生长中,一个关键的问题是缓冲层的生长,这个缓冲层可以为 GaN 外延生长提供一个平整的成核表面。但是由于晶格失配,要生长高质量的 GaN 材料及其合金还是有相当大的难度。目前,一般利用蓝宝石作衬底,但生长出的 GaN 的缺陷密度还是太高。研究显示,商用的 GaN 发光管位错密度竟高达  $10^{10}/\text{cm}^3$ 。而用 ZnO 基本上不会出现上述问题。ZnO 与 GaN 具有相似的晶格特性, a 轴方向失配度为 1.9%, c 轴方向仅为 0.4%, 利用 ZnO 作为衬底或缓冲层可获得高质量的 GaN 薄膜,尤其是 c 轴择优取向的 ZnO<sup>[55]</sup>, 利用 ZnO 作衬底或缓冲层生长的 GaN 外延层中, X-射线双晶衍射显示失配度比在 SiC 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底所生长的外延层小得多。这种失配度用极化反射法甚至无法测出。另外, ZnO 的电导率较大,因此利用 ZnO 作 GaN 的衬底比其他材料好得多。同样,我们也可利用 GaN 作 ZnO 的缓冲层和衬底。

### 1.7.3 用于光电器件的单片集成

ZnO 在 400~2000 nm 甚至更长的波长范围内都是透明的,加之所具有的电光、压电等效应,成为集成光电器件中一种极具潜力的材料。采用 Si 晶体将电学、光学,以及声学器件进行单片集成的途径,而这些正是 LiNbO<sub>3</sub> 声光器件所缺少的。这种集成方法还有其他许多常规材料所无法比拟的优越性,如可以利用成熟的 Si 平面工艺,将光源、探测器、调制器、光波导及相关电路等进行单片集成,适于大规模、低成本、生产具有小型化、高稳定性的光中, Zn 原子被 Li 原子所取代,因而在适当的温度和组成下,材料具有强介电特性,这个发现使 ZnO 薄膜在集成铁电器件中也具有潜在的应用前景。

### 1.7.4 制作表面声波器件

ZnO 作为一种压电材料,它以其所具有较强的机电耦合系数和低的介电常数,使其在超声换能器、Bragg 偏转器、频谱分析器、高频滤波器、高速光开关及微机械上有相当广泛的用途。这些器件在大容量、高速率光纤通信的波分复用、光纤相位调制、反雷达动态测频、电子领域的应用也非常广泛。随着通信技术的发展及通信流量的增加,在较低频率通信量已趋饱和,使得通信频率向高频发展,同时移动通信也要求具有更高的频率。在高于 1.5GHz 的频率范围内,具有低损耗的高频滤波器成为移动通信系统的最关键部件之一。而 ZnO



是制作这种高频表面声波器件的首选材料。SAW 器件要求 ZnO 薄膜具有 C 轴择优取向,电阻率高,从而有高的声电转换效率;且要求晶粒细小,表面平整,晶体缺陷少,以减少对 SAW 器件的散射,降低损耗。目前,日本村田公司已在蓝宝石衬底上外延 ZnO 薄膜制作出低损耗的 1.5 GHz 的射频 SAW 滤波器,而且正在研究开发 2 GHz 的产品。J.J.Chen 等<sup>[56]</sup>用直流反应磁控溅射法制备的 ZnO 薄膜具有良好的 c 轴择优取向性,电阻率高达  $1.97 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这比 Jae Bin Lee 等人<sup>[57]</sup>研制的电阻率为  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  的 ZnO 薄膜又前进了一大步,是迄今为止制作的最佳声表面波器件用 ZnO 薄膜。ZnO 还被广泛地用于制作发光显示器件、气敏传感器、异质结太阳能电池等, Kouros Kalantar-Zadeh 等人<sup>[58]</sup>研制出了一种新型的多层膜声表面波器件,它能够在氮气气氛中检测到浓度为 0.2ppm 的氧气,在液体环境中最小能测量的质量密度为  $100 \text{pgr/cm}^2$ ,检测阈值低且噪声影响小。

## 1.8 ZnO 薄膜的制备方法

近年来 ZnO 已成为人们研究的热门课题。但要使之达到实用化,不仅要进一步提高制备薄膜的质量,还需要对它的物理性质加以深入研究。许多文献对 ZnO 禁带宽度的报道存在明显的差别。例如, Ohta 等人<sup>[59]</sup>和 Barnes 等人<sup>[60]</sup>在研究 ZnO 单晶的性质时,引用的 ZnO 禁带宽度为 3.2eV; Izaki 等人在文章中采用的数据是 3.3eV<sup>[61]</sup>; Yoshikawa 等人测量氧化锌的光学常数得出禁带宽度为 3.4eV<sup>[62]</sup>; 而 Nause 等人则认为 ZnO 的禁带宽度是 3.5eV<sup>[63]</sup>。显然,氧化锌的不同状态(体单晶或薄膜)以及用不同方法制备的氧化锌薄膜可能具有不同的禁带宽度。因此,研究 ZnO 薄膜的形成条件、工艺参数对薄膜的物理性能的影响是非常关键的。

目前,制备 ZnO 薄膜的方法很多,有脉冲激光沉积(PLD)、原子层外延(ALE)、金属有机物气相沉积(MOVCD)、分子束外延(MBE)、溅射法(sputter)、化学气相沉积(CVD)、电子束蒸发、喷涂热解、溶胶凝胶(Sol-gel)法以及其他的制备方法。本节只就几种常用的方法及目前所能达到的样品质量加以简单介绍。

### 1.8.1 脉冲激光沉积(PLD)

脉冲激光沉积(PLD)是近年来发展起来的一种真空物理沉积工艺,是高功率的脉冲激光束经过聚焦之后通过窗口进入真空室照射靶材,激光束在短时间内使靶表面产生很高的温度,并使其气化,产生等离子体,其中包括的中性原子、离子、原子团等以一定的动能到达衬底,从而实现薄膜的沉积。此工艺生长参数独立可调,可精确控制化学计量,膜的平整度较高,易于实现超薄膜

的制备与多层膜结构的生长,而且采用光学系统,避免了不必要的玷污。H.Kim 等人<sup>[64]</sup>用 KrF 激光器(248nm,10Hz,30ns)烧蚀 ZnO 靶材( $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=2\%$ ),得到 ZnO:Al 薄膜,在 200℃、 $6.67\times 10^5\text{Pa}$  的氧分压下,有最小电阻率  $3.8\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ ,最大透射率 91%。PLD 法还适于制备高度择优取向的 ZnO 压电薄膜<sup>[65]</sup>,其压电系数  $d_{33}=4.5\text{mC/N}$ ,机电耦合系数  $k^2=0.20$ 。J.Mathew 等人<sup>[66]</sup>则利用 PLD 技术,400℃,Ga、N 共掺杂,制得 p-ZnO,载流子浓度  $5\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ,室温下电阻率为  $0.5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。最近 R.P.H.Chang 的研究小组利用改进 PLD 法生长出较高质量的 ZnO 薄膜<sup>[67]</sup>。

### 1.8.2 金属有机化学气相沉积(MOCVD)

化学气相沉积技术是将相应的气源输送到有衬底的反应室内,在衬底表面上有一种或多种气体反应物,在一定的温度和压力下,通过气相化学反应而沉淀在衬底上来生长薄膜的方法。可分为常压(APCVD)、低压(LPCVD)、等离子增强(PECVD)、光激活化学气相沉积(PCVD)和金属有机物化学气相沉积(MOCVD)等。其中,MOCVD 是生长高质量 ZnO 薄膜的技术之一,图 1.6 是 MOCVD 装置的示意图。MOCVD 技术生长 ZnO 薄膜的锌源有二乙基锌、二甲基锌, $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等是常用的氧源。Y. Kashiwaba 等采用常压 MOCVD 以  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$  和氧气为源,生长的 ZnO 薄膜的(002)峰 X 射线摇摆曲线半高宽最小达到  $0.35^\circ$ <sup>[68]</sup>。MOCVD 经过 30 多年的发展,已经成为半导体外延生长的一种重要技术,尤其是适合于大规模生产的特点使其成为在生产中应用最广的外延技术。MOCVD 有如下的优点:

(1) 金属有机分子一般为液体,可以通过精确控制流过金属有机分子的气体流量来控制金属有机分子的量,从而控制形成的化合物的组分。并且易于通过精确控制多种气体流量来制备多组元化合物。

(2) MOCVD 由于不采用卤化物原料,因而在沉积过程中不存在刻蚀反应,可通过控制载气来控制沉积速率,有利于沉积沿膜厚度方向成分变化极大的膜层和多次沉积不同成分的极薄膜层(几纳米厚),因而可用来制备超晶格材料和外延生长各种异质结构。

(3) MOCVD 的适用范围广,几乎可以生长所有化合物和合金半导体。

(4) MOCVD 可以生长大面积、均匀性的半导体薄膜,非常适合于工业生产。

MOCVD 除了具有以上优点外还有如下的缺点:

(1) 虽然采用有机金属化合物取代普通 CVD 中常用的卤化物,排除了卤素的污染和腐蚀性带来的危害,但许多有机金属化合物蒸气有毒和易燃,给有机金属化合物的制备、贮存、运输和使用带来了困难,必须采取严格的防护措施。

(2) 由于反应温度低, 有些有机金属化合物在气相中就发生反应, 生成固态微粒再沉积到衬底表面, 形成薄膜中的杂质颗粒, 破坏了膜的完整性。

Gruber<sup>[69]</sup>等人利用 MOCVD 方法以 ZnO 为衬底, 在衬底温度 3800°C, 反应气压 400mbar 的条件下生长出了单晶 ZnO 薄膜, 其双晶摇摆曲线半高宽仅为 100arcsec, 并观察到了低温下的带边发光和声子伴线, 带边发光半高宽仅为 5meV。

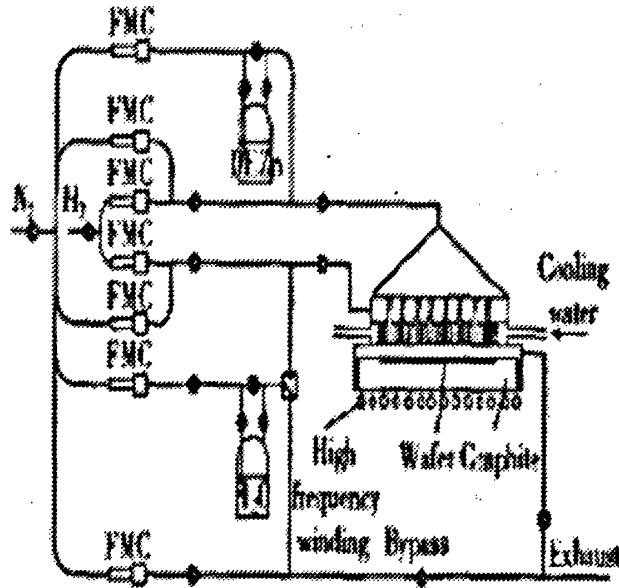


图 1.6 常压 MOCVD 装置示意图

### 1.8.3 分子束外延 (MBE)

分子束外延法生长高质量的 ZnO 薄膜有两种, 一种是采用加微波的 MBE<sup>[70,71]</sup>, 典型生长条件是采用蓝宝石衬底, 微波功率为 120 W, 氧分压约为  $1 \times 10^{-2}$  Pa, 反应温度为 500°C。另一种是激光 MBE(L-MBE)<sup>[72,73]</sup>, 用 KrF 激光器烧蚀 99.999% 的 ZnO 靶, 使 ZnO 生长在(0001)蓝宝石衬底上, 氧分压约为  $1 \times 10^{-4}$  Pa, 生长温度为 500°C。采用这两种方法均已生长出高质量的 ZnO 薄膜, 并观察到其光泵浦紫外激光。

### 1.8.4 溅射 (Sputter)

溅射法是最广泛的薄膜制备的方法之一, 包括直流磁控溅射、射频磁控溅射、反应溅射、离子束溅射以及电子回旋共振等离子增强溅射等, 图 1.7 是磁控溅射法装置示意图。溅射过程一般是在真空系统中通入少量的惰性气体, 使

它放电产生惰性气体离子，经偏压加速后轰击靶材，靶材表面的原子或分子从表面被溅射出并淀积在衬底上形成薄膜，或与通入的少量活性气体在衬底形成化合物薄膜。因而被溅射出的原子或分子具有较好的方向性。由于溅射淀积到衬底上的粒子能量较高，可以对衬底起到清洗和升温作用，使得形成薄膜的附着力相应增大。对 ZnO 薄膜的生长通常用氩气和 O<sub>2</sub> 的混和气体作为溅射气体，直流溅射通常使用高纯 Zn 靶，磁控溅射通常使用高纯 ZnO 靶。Lin 等<sup>[74]</sup>用 200W 的射频磁控溅射，高纯 ZnO 为靶，在 150℃ 的玻璃衬底上制备了具有高度 c 轴取向的 ZnO 薄膜。磁控溅射法的优点是薄膜的附着力较大，并可以大面积生长，成膜均匀，易于实现掺杂，尤其是金属掺杂。缺点是：不能实现强磁性材料的低温高速溅射，因为几乎所有磁通都通过磁性靶子，所以在靶面附近不能外加强磁场；使用绝缘材料靶会使基板温度上升；靶的利用率较低(约30%)，这是由于靶侵蚀不均匀的原因。

在溅射生长过程中，影响 ZnO 薄膜的结晶质量的因素有：衬底温度，溅射功率，溅射时的气压，氧氩比等。只有在这几种工艺条件都比较合适的情况下才能生长出高质量的薄膜。Kim 等<sup>[75]</sup>在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上，生长出了(002)衍射峰的双晶摇摆曲线半高宽为 0.13° 的 ZnO 单晶薄膜。Jeong 等<sup>[76]</sup>利用磁控溅射方法，在 c 轴取向的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上，使用 500℃ 生长的 ZnO 薄膜的作为缓冲层，在 600℃、75W 的溅射功率下成功制备了 ZnO 的单晶薄膜，其(002)衍射峰双晶摇摆曲线半高宽仅为 0.03°，比 Kim 等人的结果有了进一步的提高。

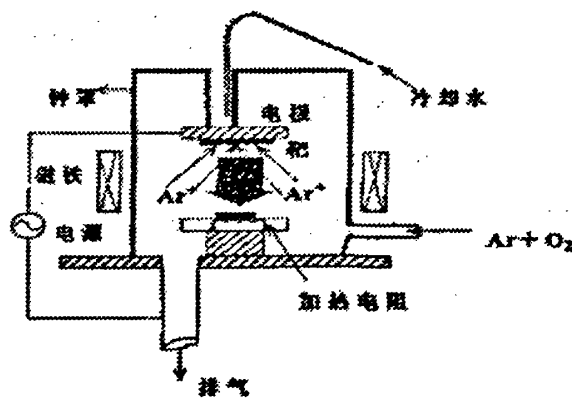


图 1.7 磁控溅射法装置示意图

### 1.8.5 原子层外延 (ALE)

原子层外延 (ALE) 是制备化合物半导体超薄层及异质结构很有发展的技术。在 ALE 中，厚度可以控制到单层的精度，并且只与循环周期数模有关。

因此, ALE 可以在大面积衬底上精确控制层厚和组分, 获得平整无缺陷的表面, 也适用于原子层掺杂和选择外延生长。由于在 ALE 模式下表面原子, 分子容易扩散, 因此在较低温度下也可生长高质量的薄膜。另外还可以用光辅助的方法进一步降低生长。ALE 的缺点是生长速度低并且使用 MO 源时碳沾污严重。

### 1.8.6 溶胶凝胶法 (Sol-gel)

溶胶凝胶法是制备材料的低温湿化学合成法。其是使氧化物经液相沉积出来, 在较低的温度下直接制成涂层, 并退火得到多晶结构<sup>[77]</sup>。它的合成温度较低(300℃), 材料均匀性好。此法以固态醋酸锌( $\text{Zn}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_2$ )为原料, 无需真空设备, 因而降低了成本, 简化了工艺。而且易于控制薄膜组份, 生成的薄膜对衬底附着能力强。此法还可以在分子水平控制掺杂, 尤其适合于制备掺杂水平要求高的薄膜。Masashi Ohyama 等人<sup>[78]</sup>和 Dinghua Bao<sup>[79]</sup>等人均利用该法制备了高 c 轴取向的透明 ZnO 薄膜。

### 1.8.7 喷射热分解法(Spray pyrolysis)

喷射热分解(Spray pyrolysis) 法基本上是一种化学过程<sup>[80, 81]</sup>。是把一种溶液喷射到具有特定温度的衬底上, 在衬底上溶液进行反应生成需要的薄膜。在生长 ZnO 时, 衬底加热到 400℃, 并用氩气作为输运气体运载用甲醇稀释的乙酸锌。如果想掺入铟、铝或镓以获得掺杂 ZnO 薄膜, 可分别在溶液中掺入浓度为 1-5at% 的  $\text{InCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{GaO}_6$ 。这种方法无需真空设备, 并获得了电学性能很好的 ZnO 薄膜。

### 1.8.8 电子束蒸发

图 1-8 是电子束蒸发装置示意图, 坩埚相对于灯丝是正电位, 从灯丝发射出来的电子在聚焦电极作作用下向坩埚内的 ZnO 材料轰击, 使其蒸发并在基片上生成 ZnO 薄膜。电子束蒸发的优点:

- (1) 适用于制备高熔点 (2000℃左右) 的氧化物薄膜;
- (2) 改变电压可方便的控制气化温度, 不需直接加热坩埚。

缺点: 化合物受电子轰击后会部分分解, 残余气体分子和原料蒸发会部分被电子电离。

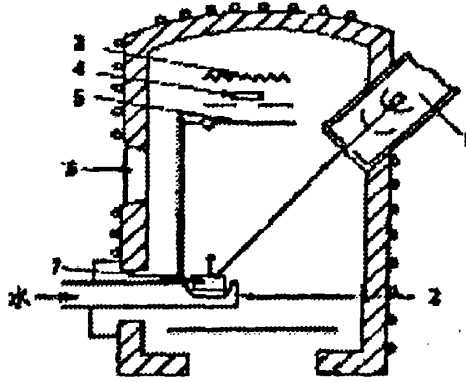


图 1-8 电子束蒸发装置示意图

Fig1.8 the sketch map of electron beam evaporation device  
1-电子枪 2-坩埚 3-加热器 4-基片 5-屏蔽 6-观察窗 7-蒸发原料

## 1.9 本人所做的工作

ZnO 适用于紫外光电器件、变阻器、透明大功率电子器件、表面声波导、压电传感器和气敏元件，因此，ZnO 材料受到越来越多的关注。要使 ZnO 在光电器件等方面得到应用，必须解决 P 型掺杂这一难题。目前虽已实现一些 ZnO 薄膜的 P 型掺杂，但实验重复性、导电类型稳定性均不太理想，薄膜性能尚不能与 n 型薄膜相比。因此，ZnO 薄膜的 P 型掺杂依然是其研究的重点。

为了找到 ZnO 薄膜的结构、结晶性和电学特性随生长参数及变化的规律及杂质浓度对 ZnO 薄膜电学特性的影响，得到最优条件，本文用脉冲激光沉积方法按照衬底温度、氧压及激光频率等不同条件生长了高质量 c-轴取向的 ZnO 薄膜，并生长 Al 掺杂的 ZnO 薄膜，探讨不同的 Al 含量对薄膜导电性能的影响。用 XRD 对薄膜的结构进行了分析；用 SEM、AFM 分析了薄膜的表面形貌；用霍尔测试仪对掺杂样品进行载流子浓度、导电类型和迁移率进行测试，根据对 ZnO 薄膜较为系统的研究，找到生长薄膜的优化条件，为以后生长优良性能的 ZnO 单晶薄膜、ZnO 薄膜掺杂研究及 p 型 ZnO 薄膜的生长打下实验基础。

## 第二章 实验方法及工艺研究

### 2.1 脉冲激光沉积 (PLD) 概述

脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition) 实验是在 20 世纪 80 年代迅速发展起来的一种全新的薄膜制备技术。但实际上, 在 1965 年 Smith 等人开始进行激光法制备薄膜的研究, 最初用脉冲红宝石激光、二氧化碳激光等远红外激光制备铁电体、铁氧体、非晶金刚石和超硬材料、生物兼容的耐磨镀层、高聚物、化合物半导体和纳米材料等。但经过对比, 用这种方法类似于电子束打靶蒸发镀膜, 未见有多大优越性, 所以一直不被人们重视。直到 1987 年美国贝尔实验室成功地利用了短波长脉冲准分子激光沉积了高温超导薄膜, 随后人们广泛开展这项技术的研究。据统计, 目前世界上半以上高温超导薄膜均由 PLD 技术制备。而且, 脉冲激光薄膜制备技术在难熔材料及多组分材料 (如化合物半导体、电子陶瓷、超导材料) 等精密薄膜, 尤其是外延单晶纳米薄膜及多层结构的制备上显示出良好前景。图 2-1 是典型的 PLD 技术装置图。从图中可以看到, 一束激光经透镜聚焦后投射到靶上, 使被照射区域的物质烧蚀, 烧蚀物择优地沿着靶的法线方向传输, 形成一个看起来像羽毛状的发光团——羽辉 (plume), 最后烧蚀物沉积到前方的衬底上形成一层薄膜。在沉积的过程中, 通常在真空中充入一定压强的某种气体, 如沉积氧化锌时总是充入氧气, 以改善薄膜的性能。

大量事实表明, 对范围广泛的材料, 可以调节实验条件使薄膜的化学成分与靶的化学成分一致。制得某一特定成分的靶就能获得与之成分基本相同的薄膜, 而靶的制备是陶瓷科学中的成熟技术, 正是这一点使 PLD 成为制备具有复杂组分的薄膜材料的重要手段。

PLD 技术起始想法来自 60 年代中期世界第一台激光器的问世不久对激光与物质相互作用的研究。由于发现强激光能将固态物质熔化并蒸发, 人们于是想到将蒸发物沉积在基片上以获得薄膜。由于材料研究水平和激光器性能的限制, PLD 技术在 80 年代末以前并没有受到关注, 但也在制备诸如电介质、半导体的薄膜等方面摸索了一定的经验。

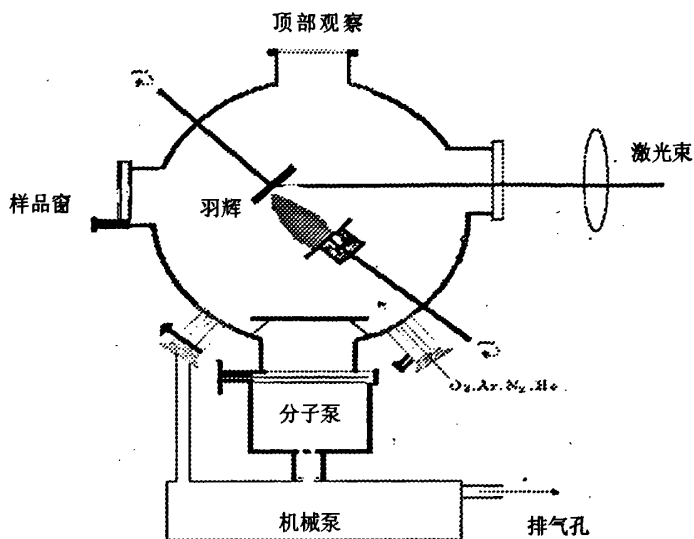


图 2-1 脉冲激光沉积 (PLD) 系统示意图

Fig2-1 Schematic diagram of the PLD system

## 2.2 PLD 的基本原理

当一束强的脉冲激光照射到靶上时，靶就会被激光所加热、熔化、气化直至向衬底传输，变为等离子体，然后是等离子体（通常是在气氛气体中）从靶向衬底传输，最后是输运到衬底上的烧蚀物在衬底上聚集、成核到形成一层薄膜。因此，整个 PLD 过程可以分成三个物理过程<sup>[82]</sup>。

### 2.2.1 激光与靶相互作用及等离子体的气化、产生及膨胀

激光与靶作用决定了烧蚀物的组成、产率、速度和空间分布，而这些直接影响和决定着薄膜的成分、结构和性能。PLD 中几个最重要的特征，如能保持靶膜成分一致，烧蚀物呈现  $\cos^2 \theta$  形式的空间分布，烧蚀物有很高的离子和原子能量等都是激光与靶作用的结果。当高强度脉冲激光辐射在不透明的凝聚态物质上被吸收时，被照射表面的一个薄层被加热，结果使表面温度升高，与此同时物质的内层发生热传导，因此使被加热层的厚度增加。由于热传导引起的热输运速度随时间而减慢，因此热传导不能使足够的热量进入物质内部，这导致表面和表面附近的温度持续上升，直到蒸发开始。在 PLD 所常用的功率密度下，蒸气的温度很高，足以使相当多的原子被激化和离化，于是蒸汽开始吸收激光辐射，导致在靶的表面出现等离子体。在靶表面附近形成复杂的层状结构，如图 2-2 所示。这个层状结构将随时间向靶的深处推进，同时在最外层靶材以等离子体状态喷出。实际烧蚀物中还包括众多的原子和分子，以及少量的团簇和微米尺度的液体和固体颗粒物。



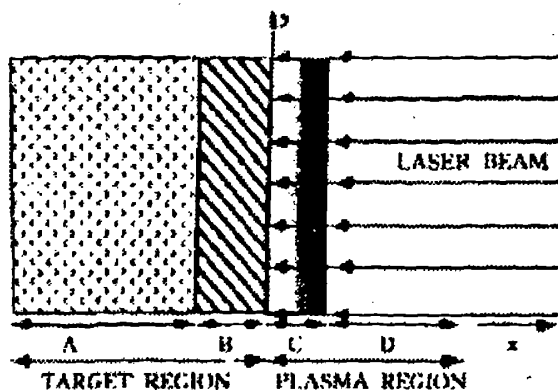


图 2-2 脉冲激光与靶作用示意图 A-固态靶；B-熔化液态层；  
C-气态和等离子体层；D-膨胀后等离子

Fig2-2 structure of target surface during pulse laser deposition

激光与靶相互作用的最大特征是在靶表面形成所谓的 Knudsen 层<sup>[83]</sup>。在典型的 PLD 条件下，激光辐照使靶材料蒸发出的粒子的密度可达  $(10^{16}-10^{21})/\text{cm}^3$ ，如此高密度的粒子能够发生可观的相互碰撞，结果是蒸发物粒子的速度重新进行了调整 and 分布，这导致蒸发物从  $\cos \theta$  形式的空间分布变为有  $\cos^n \theta$  形式的沿靶法线方向的高度择优分布。研究表明这些碰撞发生在靶表面约几个气体自由程的区域内，该区域中的过程是高度非平衡的，称之为 Knudsen 层。Knudsen 层的存在从根本上使激光对靶的作用不同于蒸发，人们常称的所谓烧蚀。这是 PLD 能保持靶膜成分一致的根本原因。在激光脉冲辐照下，靶表面约  $(1-10) \mu\text{m}$  的范围内形成密度可达  $(10^{16}-10^{21})/\text{cm}^3$  和温度达 20000K 的致密的等离子体，这些等离子体继续与激光作用而使自身的温度迅速升高，形成在靶面法线方向的高温和压力剃度，使其沿靶面法线方向向外进行等温（激光作用时）和绝热（激光终止后）膨胀发射，这种高速膨胀发射过程发生于数十纳秒的瞬间，具有微爆炸的性质以及沿靶面法线方向向外的轴向约束性，可形成一个沿靶面法线方向向外的细长的等离子区，即所谓的等离子体羽辉。

### 2.2.2 激光等离子体与基片表面的相互作用

在高能离子作用下，固体中产生了各种不同的辐射式损伤，其中之一就是原子的溅射。类似的情况也发生在激光等离子体与基片表面的相互作用的时候。激光等离子体与基片表面相互作用的机理可描述如下：开始时向基片输入高能离子，其中一部分表面原子溅射出来，由于输入离子流和从表面打出的原子相互作用，形成了一个高温的高粒子密度的对撞区，阻碍了离子流直接通向基片，如图 2-3。

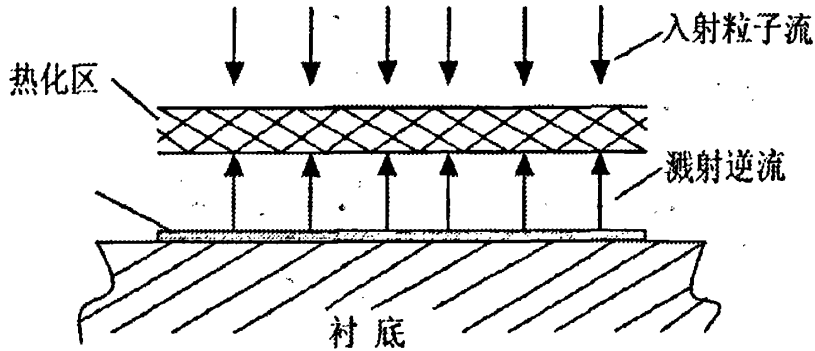


图 2-3 粒子流相互作用图

Fig2-3 schematic illustration of particle fluence

### 2.2.3 在衬底表面凝结成膜

在上述情况下，薄膜在热化区形成以后才开始形成。热化区是凝聚粒子源。凝聚速度随时间上升，从其速度超过由靶材跃出粒子速度的瞬间起，热化区开始瓦解。当热化区最终消散后，薄膜的增长只能靠直接离子流。薄膜中的凝聚作用和缺陷的形成平行发展，直到输入粒子的能量小于缺陷形成的阈值为止，因此在基片表面的热化区产生的时候，薄膜的生长只能靠能量较低的粒子，这符合比较均衡的条件。

## 2.3 PLD 特点

由于脉冲激光渡膜的极端条件和独特的物理过程，与其它的制膜技术相比较，它主要有下述一些特点。

### 2.3.1 PLD 技术的优点

目前，PLD 被国际公认是制备薄膜的最好方法之一，与其它传统的薄膜制备技术相比，具有以下优点：

(1) 只要入射激光的能量密度超过蒸发阈能，靶材的各种组成元素都具有相同的逸出率，使得薄膜与靶具有相同的化学计量比，所以，组分比容易控制，易于制备具有复杂组分的薄膜材料。

(2) 蒸发粒子中含有大量处于激发态和离化态的原子、分子，以等离子体的状态高速沿靶面法线方向运动，与通常的制膜技术相比，到达衬底的粒子能量较高，可达到几十 eV，有助于沉积粒子在表面的迁移，增强了与衬底的结合力及薄膜生长过程中原子之间的结合力，即使在较低的衬底温度下也能生长

出高质量的外延薄膜。

(3) 在激光蒸发过程中,粒子的空间分布与传统的热蒸发不同。在热蒸发过程中,蒸发粒子在空间分布与  $\cos \theta$  成正比,  $\theta$  为粒子出射方向与靶面法线的夹角。而在激光蒸发过程中,蒸发粒子的空间分布正比于  $\cos^n \theta$ , 实验测得  $n$  为 8~10。这说明绝大多数粒子具有前向速度,即沿靶面法线方向运动,并且与激光入射角无关,从而避免了蒸发元素在输运过程中的成分偏离。所以只要衬底位于靶子的正前方就拿得到组分正确的薄膜。

(4) 靶材料消耗少,而且靶可以做得很小,原则上只需比束斑大一点即可,可用于制备金属薄膜。

(5) 生长速率快,沉积参数易调。

### 2.3.2 PLD 技术的缺点

当然 PLD 也有自己的不足,主要体现在以下几个方面:

(1) 很难精确控制膜厚,不易制备原子尺度的超薄型薄膜或超晶格。

(2) PLD 方法制备的薄膜存在表面颗粒的问题,因此很难实现原子尺度控制的层状外延生长。

(3) 很难进行的大面积薄膜均匀沉积。激光和靶材相互作用会产生等离子体的高度定向性使得在激光剥离的靶表面法线上,等离子体的密度最大,偏离法线方向等离子体的密度迅速减小,这将导致正对于剥离点的基片上沉积的薄膜的厚度大些,而其他方向相对较薄,薄膜的均匀性较差(其均匀性一般小于  $1\text{cm}^2$ )。要得到均匀性较好的薄膜,可采用三种措施:①基片旋转法;②靶材旋转法;③激光束运动。这三种办法其本质都是使在基片上沉积的薄膜最厚的位置不断地改变,多次叠加的结果可以使得薄膜的均匀性得到较好的改善。

## 2.4 PLD 薄膜生长实验设备简介

如图 2.4 所示,脉冲激光沉积薄膜生长的实验系统主要包括激光器、聚光系统、反应室系统、供气系统、冷却循环系统以及控制系统。

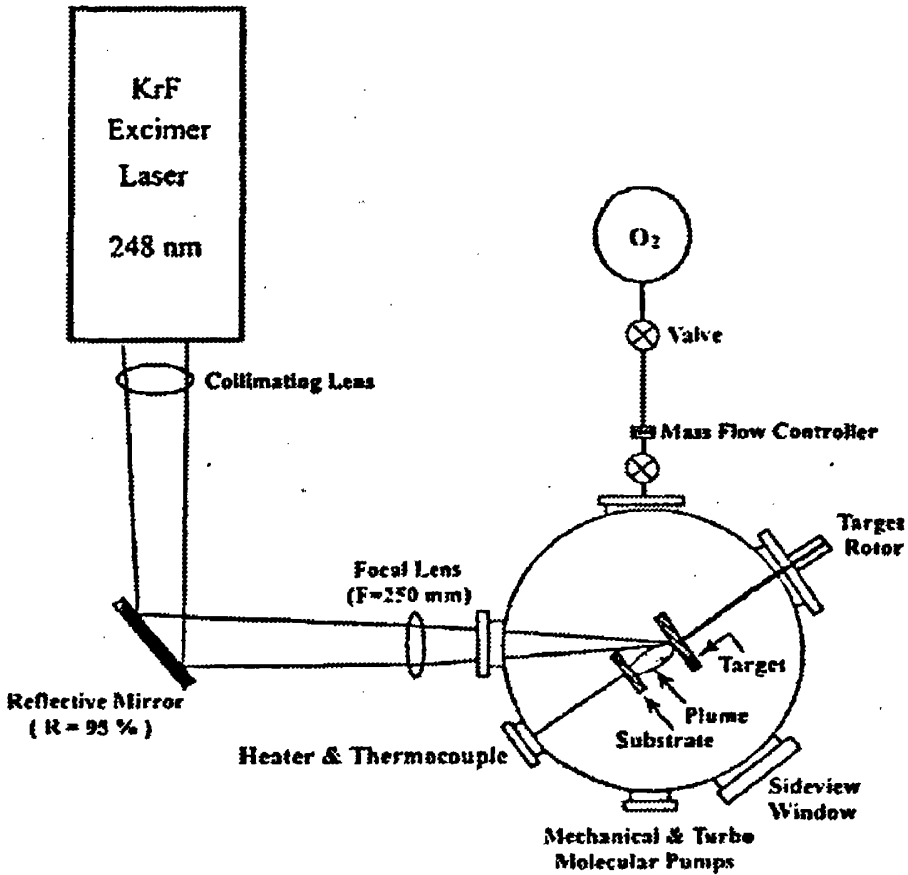


图 2.4 PLD 薄膜生长实验系统简图

### (1) 反应室系统

真空反应室系统主要由真空室、衬底加热器、样品台、靶台、挡板组成，真空室密封性良好，极限真空为  $10^{-5}$  Pa。实验时通过抽气系统，真空度可以达到  $10^{-4}$  Pa。盘状衬底加热器采用铁铬铝高电阻电热丝，该加热丝具有优良的抗氧化性、抗渗碳性，且强度高不软化等特性，加热温度可达  $800^{\circ}\text{C}$ 。样品台紧靠着加热器，可固定任意形状的衬底。靶台带有 4 个靶座，每个靶座可以自转，同时还可以随着靶台公转。靶台和样品台的转动是为了改善薄膜的均匀性，转动速率同控制系统控制。二者之间的距离可在 30-100mm 范围调节。在靶台和样品台之间有一挡板，用来防止颗粒状杂质对衬底的沾污。本实验室的反应系统由中科院沈阳科学仪器厂生产的 PLD—III 脉冲激光沉积系统，如图 2.5 所示。

### (2) 抽气系统

抽气系统同机械泵、分子泵和真空测量仪器组成。机械泵作为分子泵的前级泵，本实验室用的是直边旋片式机械泵 (2XZ-8B)，极限压强小于  $2 \times 10^{-2}$  Pa。分子泵是 HTFB 型复合分子泵，极限压强可达  $10^{-5}$  Pa。真空的测量仪器采用睿宝

ZDF-5327 微机型热偶电离复合真空计, 可测量低真空到高真空, 配接的规管型号为 ZJ-52T/ZJ-27B, 测量范围为  $1 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{-5}$  Pa, 测量精度  $\pm 10\%$ , 控制精度  $\pm 1\%$ 。抽气系统和反应系统可以满足我们材料生长的要求。

### (3) 供气系统

包括氮气和氧气气路。氮气主要是保护气体, 用于装卸样品和仪器维修时保护腔内避免受空气污染。氧气气氛对与生长 ZnO 薄膜是必不可少的。我们采用高纯氧(纯度为 99.99%) 提供反应气氛, 钢瓶内气压约为 10Mpa, 调节输出气压后, 在质量流量控制器的控制下向反应室系统供气。

### (4) 冷却循环系统

用于激光器、分子泵的氧气净化器的小循环冷却。

### (5) 控制系统

控制系统主要用来控制 PLD 生长过程中激光器工作电压、激光器重复频率、衬底温度、氧气的流量控制等实验参数, 精确控制这些参数是薄膜生长的关键。

### (6) 激光器及聚光系统

准分子激光器是实验系统的核心部分, 激光波长、单脉冲能量及稳定度对薄膜的生长有十分重要的影响。本实验室使用的是由德国 TUILASER 公司生产的 Excistar M-100 型 KrF 准分子脉冲激光器(波长 248nm), 如图 2.6 所示, 可以通过改变激光光斑和激光频率来改变激光能量密度。输出的激光束经过透镜反射, 改变光束传播的方向, 再聚焦到靶材表面。增加一个反射的步骤是为了更加方便地对光路进行调节, 如将反射安装在扫描装置上, 就可以控制聚焦光斑沿 x-y 平面扫描靶面, 以改善薄膜的均匀性。

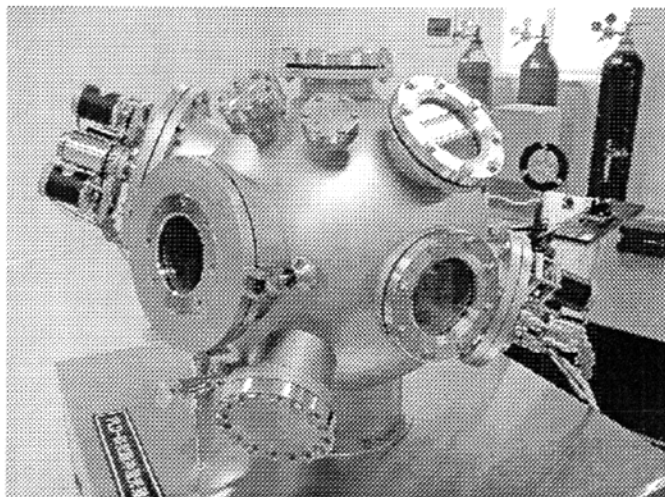


图 2-5 脉冲激光沉积系统

Fig2-5 System of pulsed laser deposition

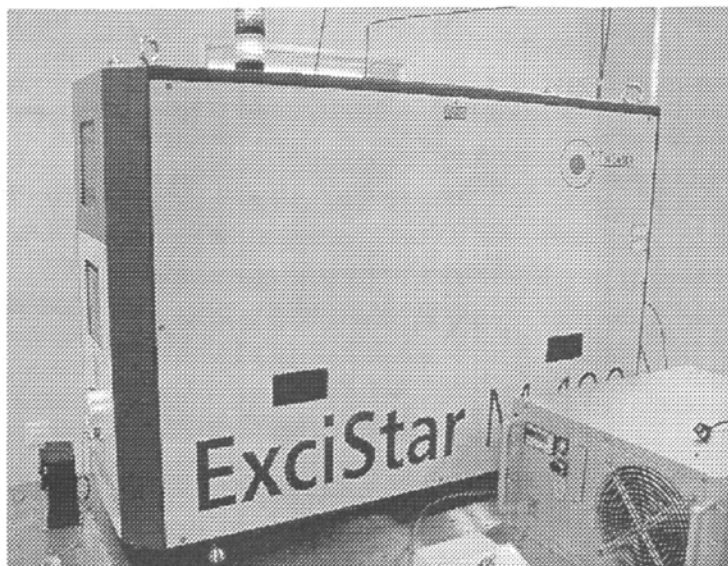


图 2-6 248nm 准分子激光器

Fig2-6 248nm KrF excimer laser

## 2.5 ZnO 薄膜的制备工艺

### 2.5.1 ZnO 薄膜的生长方式和衬底的选择

一般来说 PLD 制备 ZnO 薄膜有两种生长方式:

(1) 以激光蒸熔纯锌靶, Zn 等离子体与同活性氧源 ( $O_2$ ,  $NO_2$ , 原子氧, 氧等离子体) 碰撞形成等离子体羽辉, 在加热的衬底上结晶成膜。这种方法成本较便宜 (锌靶较氧化锌靶便宜), 有利于得出生长气氛 (特别氧压) 对薄膜的影响, 因此我们采用该方式生长 ZnO 薄膜。

(2) 以激光熔蒸高纯 ZnO (99.99%) 靶, ZnO 分子束流在热衬底上形成 ZnO 薄膜。这种方法有利于保证 ZnO 的化学比及其组分的稳定性, 且利用其粉末进行掺杂比较容易烧结成靶, 是目前最常用的方法。因此我们采用该方法进行 ZnO 薄膜的掺杂生长。

本文在 ZnO 薄膜的制备实验中, 以 Si (100) 为衬底, 靶材采用直径为 3cm 的金属锌 (99.99%) 靶, 衬底与靶面间距为 3.5cm。把硅片切割成  $1 \times 1 \text{cm}^2$  小片, 再用甲苯、丙酮、乙醇依次进行标准超声清洗, 然后用 HF 酸浸泡几分钟, 最后用去离子水冲洗干净备用。我们通过改变不同的生长参数, 系统研究了在不同生长条件下薄膜的结构和发光特性; 在 ZnO 薄膜的掺杂实验中, 以硅片为衬底, 靶材采用氧化锌粉末和  $Al_2O_3$  粉末烧结而成的直径为 3cm 的 ZnO 靶材, 衬底与靶面间距为 3.5cm。

## 2.5.2 靶材烧结

本实验激光靶采用 Al 掺杂的 ZnO 的陶瓷靶,此靶材是经纯 ZnO(99.99%)粉末和纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末为原料,经过称量、研磨、成形、烧结而成。由于是陶瓷靶,其制备工艺就是传统陶瓷的烧结工艺, Al 掺杂的 ZnO 靶材烧结过程如下:

### (1) 称量

选用的原料是纯度为 99.99%的 ZnO 粉末,以及纯度为 99.9%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末。按 Al 的质量比分别为 0.2%、1.7%、2.5%和 3.7%的比例称取 ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末。称量仪器采用上海恒平科学仪器有限公司生产的电子天平(型号:MP12001)。

### (2) 球磨

将按一定配比称量好的原料倒入球罐中,以玛瑙为磨球,进行球磨。球磨的目的有两个:首先是为了让不同粉末充分混合,以保证烧结靶材的均匀性;其次是为了细化粉末,以利于后续的成形与烧结。

### (3) 造粒与成形

研磨后的混合粉末,就进入造粒阶段。造粒时加入少量的粘结剂利于成形。造粒之后过筛以保证颗粒的大小均匀,然后倒入模具中压制直径 3cm,厚度为 3-4mm 的圆片。压片机采用天津市思创精实科技发展有限公司生产的台式粉末压片机(型号:FY-A0)。

### (4) 烧结

将压制好的圆片置入炉膛中烧结,烧结温度为 800℃,烧结 10h。经过这些步骤,靶材便烧结好了,一般是直径约为 3cm,厚度为 3-4mm 的圆片。烧结设备采用上海锦屏仪器仪表有限公司生产的箱式电阻炉(型号:SRJX-2.5-12)。

## 2.5.3 生长过程

以下是以硅为衬底生长本征 ZnO 薄膜的实验过程:

### (1) 硅衬底清洗

硅片在放入沉积室之前用甲苯、丙酮、乙醇依次进行标准超声清洗,然后用 HF 酸浸泡几分钟,最后用去离子水冲洗干净备用。

### (2) 样品安装

将靶和清洁的衬底固定在相应的样品架上,调整衬底和靶的距离,用挡板将衬底和靶隔开,关闭真空室。

### (3) 系统抽真空

打开高真空阀,开启机械泵,系统真空度达到 0.1Pa 时,打开分子泵的冷却水并启动真空泵,约半小时后,系统真空度可达  $5 \times 10^{-4}$  Pa。

(4) 衬底加热

设定加热器升温程序，升温至薄膜生长的温度。不可超过 700℃。

(5) 激光器预热

打开激光器的冷却水并启动激光器电源，预热 20 分钟。

(6) 通入氧气

加热器到达设定温度时，关闭分子泵。待分子泵停止后，关小高真空阀，开启流量计，打开氧气瓶总阀，然后调节流量计，通入氧气，使系统真空度达到所需的压强。等到衬底温度升高到所需要的温度后，开始生长 ZnO 薄膜。

(7) 沉积过程

开启激光器，将激光重复频率调节到 3Hz，调节反射镜使激光照射在靶面上，并调节聚光透镜使激光照射在靶面上的光斑尽可能小。移开挡板，开始沉积。沉积到所需的时间后，关断激光器，关闭氧气阀，停止加热衬底。图 2-7 是正在进行薄膜沉积的真空工作室。



图 2-7 正在进行薄膜沉积的真空工作室

Fig2-7 The working cavity growing films

(8) 关机

分子泵关闭 20 分钟后，关闭冷却水。激光器关断 20 分钟后，关闭激光器总电源，关闭激光器冷却水。关闭高真空阀，关闭机械泵。为了减少真空系统暴露于大气的的时间，下次实验时再打开真空室取出样品。



## 2.6 ZnO 薄膜的表征手段和分析方法

对材料特性进行测试与表征是材料研究工作中必不可少的一部分内容。只有通过多种测试仪器对材料的各种性能进行充分的表征和分析之后，才有可能对它的质量做出正确的评价，从而为改善材料性能提出有效的措施。本章中将简单介绍几种在表征 ZnO 薄膜的特性时常用的测试和分析方法。

### 2.6.1 X 射线衍射(XRD)

X 射线是由德国物理学家伦琴于 1895 年在研究阴极射线时偶然发现的，它是指波长在  $0.01-100\text{\AA}$  范围内的电磁波。X 射线的最大特点是能穿过不透明物质，而且在穿过物质时会被吸收。1912 年，劳厄 (Laue) 等人提出，当波长与晶体的晶格常数相近的 X 光通过晶体时，必定会发生衍射现象。他们用实验验证了这一推断，并从透射的观点出发，推导出了衍射加强的位置由 Laue 方程决定。当一束连续波长的 X 射线照射到一单晶薄片上时，在晶格点阵的后方与单晶表面平行的底片上会出现一系列的衍射斑点，即三维衍射花样。劳厄照相法用来评价晶体内部的完整性，通过它可以了解晶体结构中的畸变、位错、应力等信息。

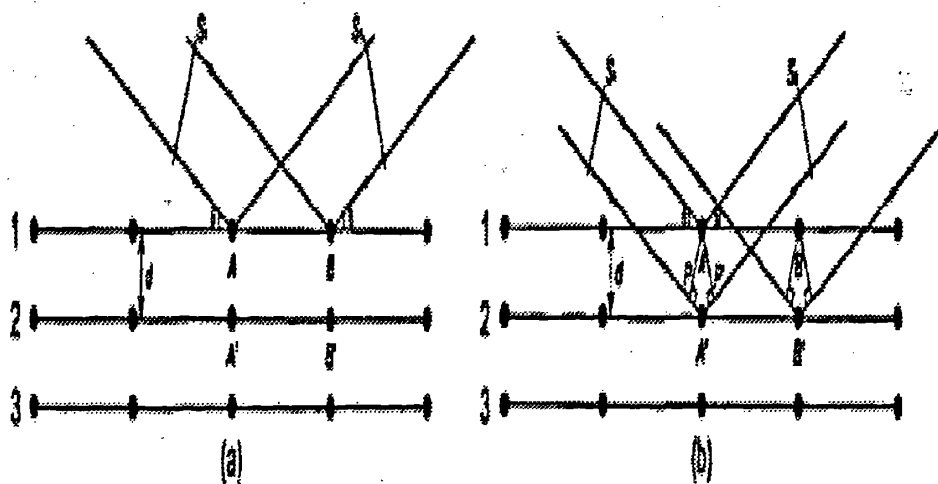


图 2-8 布喇格方程的推导图

Fig2.8 Deducing patterns of Bragg equation

描述 X 射线的另外一种方法是从反射观点考虑的布喇格 (Bragg) 法。几乎在 Laue 实验的同时，英国的物理学家布喇格父子从反射的角度出发，提出当 X 射线照射到晶体中一系列相互平行的晶面上时会发生反射的设想。只有在相邻晶面的反射线因叠加而加强时才会有反射，即反射是有选择性的。图 2-8 为

Bragg 方程的推导图。对图 2-8 (a)，当波长为  $\lambda$  的 X 射线以衍射角  $\theta$  射到晶面 1 上时，被格点 A、B 反射后引起的光程差为 0，故在反射方向可以获得干涉加强，而不存在干涉相消的情况。但实际晶体中等间距的晶面是无限多的，因此需要考虑图 2-8 (b) 中的多晶面情况。X 射线被相邻晶面的格点 A 与 A' (或 B') 反射后，引起的光程差为：

$$\Delta\delta = PA' + A'P' = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

只有当  $\Delta\delta$  为 X 射线波长的整数倍时，才能发生干涉加强，所以有：

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n=0,1,2,3\cdots) \quad (2.2a)$$

上式中的  $d$  为晶面间距， $\theta$  为衍射角， $n$  为衍射级数。这就是著名的 Bragg 方程，它反映了 X 射线在晶体中衍射时所遵循的规律，又叫做 Bragg 定律。以 Bragg 定律为基础发展起来的多晶或粉末，X 射线衍射技术是目前应用最广泛的晶体结构分析方法，常以  $\theta-2\theta$  方式进行连续扫描。在用 X 射线衍射仪测试样品的结构特性时需要注意的几点是：

(1) 衍射中采用的 X 射线是单色的，这一点与 Laue 衍射不同。

(2) 实验中，以晶体表面为反射面，入射线与接收器方向必须严格满足反射定律。

(3) Bragg 方程只是出现衍射峰的必要条件，原因是衍射强度由许多因素决定，满足布喇格方程而未出现衍射的现象称为消光现象。比如对于体心立方或面心立方晶体的  $\{100\}$  晶面族，当相邻的两个  $(100)$  晶面发生干涉加强时，相邻的  $(100)$  和  $(200)$  晶面却是干涉相消的，结果不能得到  $(100)$  晶面的衍射峰。

(4) 在式 (2.2a) 中，来自晶面间距为  $d$  的晶面族的  $n$  级反射可以看作是与其平行的间距为  $d/n$  的晶面族的 1 级反射。因此在实际应用中通常将 Bragg 方程简化为：

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (2.2b)$$

用多晶 X 射线衍射表征 ZnO 薄膜的结构特性时，常从以下几方面进行分析：

(1) 晶向的标定

ZnO 属于六方纤锌矿结构，根据式 (2.2b)，当 X 射线的波长确定后，来自 ZnO 不同晶面的衍射将对应一个确定的衍射角  $\theta$ 。如果在 ZnO 样品的 XRD 谱中，某一衍射峰对应的  $2\theta$  值与标准值相差过大 (如  $1^\circ$ )，或出现了不属于 ZnO 的衍射峰，则有可能制备的材料中掺入了其他杂质，此时应予以认真对待。

(2) 结晶度的评价

从 XRD 的测试结果可以评估 ZnO 薄膜的结晶质量。首先是定性分析，对于结晶性能较好的 ZnO 薄膜，晶粒沿生长方向的取向几乎是单一的。由于 ZnO(002)

晶面的表面能最小，所以在 ZnO 的 XRD 谱中通常会出现很强的 (002) 衍射峰。只出现某一取向晶面的衍射峰显然要比出现多种取向的衍射峰代表更高的结晶度。但是，仅仅通过 X 射线  $\theta-2\theta$  扫描并不能判断薄膜是否为单晶体，还需要通过面内扫描或双晶 X 射线衍射才能确定。接着是定量分析，判断薄膜结晶度高低的一个重要数据就是 XRD 谱中最强衍射峰的半高宽值 (FWHM)。FWHM 越小，说明样品的结晶质量越好。另外，如果可以排除膜厚的差异、薄膜的均匀性以及测试中引起的误差等因素对实验结果的影响，衍射峰的强度也是比较样品结晶性能优劣的一个重要数据。薄膜的结晶质量越好，表面越光滑，则衍射峰的强度就会越大。

### (3) 估算晶粒尺寸

利用谢乐 (Scherrer) 公式<sup>[84]</sup>:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.3)$$

可以估算 ZnO 薄膜的平均晶粒尺寸  $D$ 。公式中的  $\lambda$  为入射 X 射线的波长， $B$  为最大衍射峰的半高宽 (单位: 弧度)， $\theta_B$  为相应的衍射角。通常  $B$  值越小， $D$  值就越大，因此晶粒尺寸的大小也反映了薄膜结晶的高低。此公式只适用于  $D < 100\text{nm}$  的情况。

### (4) 计算晶格常数

将 Bragg 方程:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (2.4)$$

和六方晶系的晶面间距公式<sup>[85]</sup>:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

联立，可以计算 ZnO 的晶格常数。例如由 (002) 晶面的衍射数据可得  $c$  轴晶格常数

$$c = 2d_{002} = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (2.6)$$

同理，用 (100) 晶面的衍射数据可得  $a$  轴晶格常数

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (2.7)$$

对于立方晶系，晶面间距公式为:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.8)$$

由 (111) 晶面的衍射数据得:

$$a = \sqrt{3}d_{111} = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.9)$$

由 (002) 晶面的衍射数据得:

$$a = 2d_{002} = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (2.10)$$

### (5) 分析薄膜内部应力

在异质外延的 ZnO 薄膜中通常存有残余应力, 应力会影响电子器件的性能, 引起器件成品率及可靠性问题。因此分析薄膜内部应力随生长条件的变化是有一定意义的。假设薄膜与衬底材料均属于立方晶系, 在界面处衬底的晶格常数为  $a_s$ , 薄膜的晶格常数为  $a_f$ , 定义晶格失配度<sup>[86]</sup>为:

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_s} \quad (2.11)$$

若  $f > 0$ , 即  $a_s > a_f$ , 那么在外延生长时, 薄膜晶胞在平行于衬底的生长面内将会受到拉伸, 而在垂直于衬底表面的方向被压缩;  $f < 0$  时, 与此相反。对于  $c$  轴择优生长的 ZnO 薄膜, 由式 (2.2b) 可知, 当 (002) 衍射峰的  $2\theta$  值大于标准值时,  $d_{002}$  就小于体材料的晶面间距值。说明薄膜沿  $c$  轴方向被压缩, 即样品中存在着面内张应力。而当  $2\theta$  值小于标准值时, 样品中存在着面内压应力。

假设薄膜内沿  $a$ 、 $b$  轴方向受到的应力大小相等, 性质相同, 则 ZnO 薄膜受到的双轴应力<sup>[87]</sup>可表示为:

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 [(c - c_0)/c_0] \quad (\text{Pa}) \quad (2.12)$$

其中  $\sigma$  为双轴应力,  $c$  为沉积薄膜的晶格常数,  $c_0$  为不受应力的薄膜的晶格常数 (5.207Å)。负号表示当薄膜沿着  $c$  轴方向 (生长方向) 被拉伸时, 它将受到压应力; 反之, 则受到张应力。

## 2.6.2 扫描电子显微术与原子力显微术

扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 都是用来观察样品表面微观形貌的测量工具。用 SEM 测试样品时, 由电子枪发出的电子束在样品表面作二维扫描, 通过探测电子束激发出的二次电子 (或背散射电子) 的发射强弱可以得到样品的二维表面形貌照片。图像的分辨率主要由扫描电子束的直径决定, 所谓图像分辨率是指能清楚地分辨出同一平面上最相近两点之间的距离。目前, 用场发射电子枪能够获得极细的电子束, 分辨率可达到 5nm。SEM 的突出特点是可以观察极粗糙的表面形貌, 如薄膜的横断面等。但图像的分辨率受材料导电性的影响, 对于绝缘样品, 在测试前需要在样品表面蒸镀一层薄的 Au 或 Ag 导电膜, 以防止入射电子在样品表面的大量积累。

AFM 是利用针尖原子与样品表面原子之间的作用力引起针尖高度变化来测试样品表面形貌的。针尖工作的模式有三种：接触式、非接触式和轻敲式。由于是靠原子力的作用测试表面形貌，所以 AFM 的分辨率不会受到样品导电性的影响，适合于所有样品。另外，AFM 可以给出样品表面的三维立体图以及扫描范围内的方均根 (rms) 粗糙度，对于分析表面平整度很有用。但是 AFM 不能测试表面粗糙度过大的样品，否则可能会撞断针尖。

用 SEM 和 AFM 分析样品表面形貌，可以从表面晶粒的尺寸、形状、均匀性以及表面的致密性和粗糙度五方面入手。通常结晶性能较好的 ZnO 薄膜会表现出表面致密性好、粗糙度小、晶粒大小均匀的特征。如果微晶粒尺寸较大，晶粒边界相对就较少，那么由晶粒边界产生的表面态和载流子势垒区相对就较少，材料会表现出较好的光电特性。微晶粒的形状是对薄膜表面结构特性的反应。

### 2.6.3 光致发光测试分析

光致发光特性采用 He-Cd 激光器来进行分析。He-Cd 激光器是一种金属蒸气离子激光器。其中产生激光跃迁的是镉离子 ( $Cd^+$ )，氦气 (He) 作为辅助气体。它与氦氖激光器类似，可以在直流放电的条件下连续工作。它比氦氖激光有更高的输出功率（一般为几十毫瓦），发射波长较短，为 441.6nm（蓝紫色）和 325nm（紫外），因此，是一种更适用于光敏材料曝光和全息印刷制版的较理想的光源。

He-Cd 激光器的工作原理：激光管用硬料玻璃或石英玻璃制作。阳极为直径 2mm 的钨杆，阴极为铝质圆筒状，毛细管长 60-100cm，孔径为 1.5-3mm。阳极端附近有一镉池，内装有光谱纯金属镉。镉在室温下为固体，熔点 321°C，在真空中升华温度为 164°C。通过热源可使金属镉升华成蒸气。阳极与镉池之间有一电泳限制段，用以阻止镉蒸气扩散到阳极端，避免污染窗片。固态镉在真空中加热到 164°C 时，即升华为蒸气。镉蒸气源源不断地从镉池向放电管扩散。随着镉池温度的升高，镉蒸气密度越来越大。在放电区域，镉原子被氦亚稳态原子电离并激发。在电场作用下， $Cd^+$  从阳极向阴极流动，这个过程称为电泳效应。为使  $Cd^+$  在电泳传输过程中，不致冷凝在毛细管内壁上，毛细管内壁的温度须高于镉蒸气的冷凝温度，一般使用外套管结构，依靠放电加热作用（因放电电流大于 60mA），即可使放电管温度保持在镉的冷凝温度以上。通过放电区以后，镉蒸气便凝结在温度较低的管壳上，以防止金属蒸气污染窗片。一般 He-Cd 激光器在正常运转时，镉蒸气从阳极向阴极的流动速度约为 1-2mg/h。激光器一般为全外腔结构，便于更换反射镜，既能产生 441.6nm 的激光，又能产生 325nm

的激光。如图 2-9 所示。

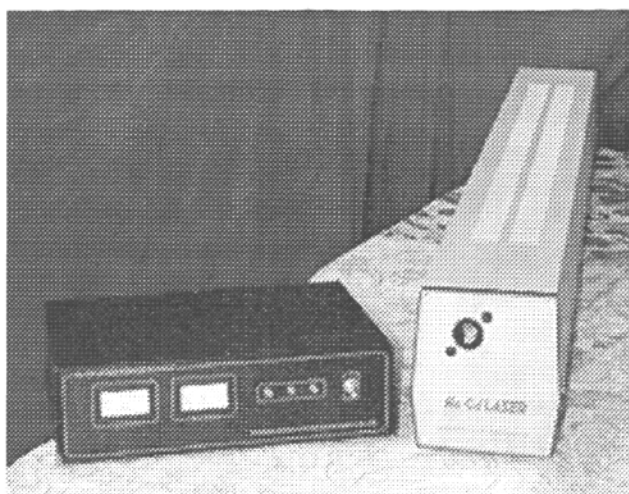


图 2-9 He-Cd 激光器

## 2.6.4 霍尔 (Hall) 测量

### (1) 基本原理

霍尔效应是研究半导体电学性质最重要的手段之一。通过测量 Hall 系数可以确定半导体导电类型, 载流子浓度, 霍尔迁移率, 禁带宽度, 杂质浓度和杂质能级的位置等信息。霍尔效应从本质上是运动的带电粒子在磁场中受洛伦兹力作用而引起的偏转。当带电粒子(电子或空穴)被约束在固体材料中, 这种偏转就导致在垂直电流和磁场方向上产生正负电荷的聚积, 从而形成附加的横向电场, 即霍尔电场  $E_H$  如图 2.10(a)所示的半导体试样, 若在  $x$  方向通以电流  $I_x$ , 在  $z$  方向加磁场  $B$ , 则在  $y$  方向即试样  $A-A'$  电极两侧就开始聚集异号电荷而产生相应的附加电场。电场的指向取决于试样的导电类型。对于 N 型试样, 霍尔电场逆  $y$  方向, P 型试样则沿  $y$  方向。即有:

$$E_H(Y) < 0 \Rightarrow (N型); E_H(Y) > 0 \Rightarrow (P型)$$

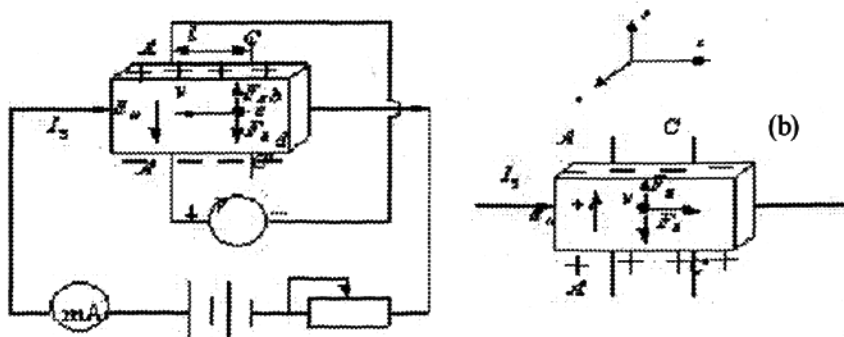


图 2.10 霍尔效应原理图

显然, 霍尔电场  $E_H$  是阻止载流子继续向侧面偏移, 当载流子所受的横向电场力  $eE_H$  与洛伦兹力  $e\bar{v}B$  相等, 样品两侧电荷的积累就达到动态平衡, 故有:

$$eE_H = e\bar{v}B \quad (2.13)$$

其中  $E_H$  为霍尔电场,  $\bar{v}$  是载流子在电流方向上的平均漂移速度。

设试样的宽为  $b$ , 厚度为  $d$ , 载流子浓度为  $n$ , 则:

$$I_s = ne\bar{v}bd \quad (2.14)$$

由(2.13)、(2.14)两式可得:

$$V_H = E_H b = \frac{1}{ne} \frac{I_s B}{d} = R_H \frac{I_s B}{d} \quad (2.15)$$

即霍尔电压  $V_H$  (A、A' 电极之间的电压) 与  $I_s B$  乘积成正比与试样厚度  $d$  成反比。比例系数  $R_H = \frac{1}{ne}$  称为霍尔系数, 它是反映材料霍尔效应强弱的重要参数。只要测出  $V_H$  (V) 以及知道  $I_s$  (A)、 $B$  (特斯拉 T) 和  $d$  (cm) 可按下式计算  $R_H$  ( $\text{cm}^3/\text{c}$ ):

$$R_H = \frac{V_H}{I_s B} \times 10^4 \quad (2.16)$$

上式中的  $10^4$  是由于磁感应强度  $B$  用电磁单位 (T)。

## (2) 霍尔系数 $R_H$ 与其它参数间的关系

根据  $R_H$  可进一步确定以下参数:

① 由  $R_H$  的符号 (或霍尔电压的正负) 判断样品的导电类型。判别的方法是按图 2.10(b) 所示的  $I_s$  和  $B$  的方向, 若测得的  $V_H = V_{AA'} < 0$ , 即 A 点电位高于 A' 的电位, 则  $R_H$  为负, 样品属 N 型; 反之则为 P 型。

② 由  $R_H$  求载流子浓度  $n$ , 即  $n = \frac{1}{|R_H|e}$ 。应该指出, 这个关系式是假定所有载流子都具有相同的漂移速度得到的, 严格一点, 如果考虑载流子的速度统计分布, 需引入  $\frac{3\pi}{8}$  的修正因子 (可参阅黄昆、谢希德著《半导体物理学》)。

③ 结合电导率的测量, 求载流子的迁移率  $\mu$ 。电导率  $\sigma$  与载流子浓度  $n$  以

及迁移率  $\mu$  之间有如下关系:

$$\sigma = ne\mu \quad (2.17)$$

即  $\mu = |R_H|\sigma$ , 测出  $\sigma$  值即可求  $\mu$ 。



### 第三章 高质量的 ZnO 薄膜制备与特性分析

从材料学的观点来看, 现在还没有找到一种与 ZnO 生长非常匹配的衬底。不同的生长衬底, 对 ZnO 样品的质量都会产生较大的影响。目前多种衬底已经被用来尝试生长 ZnO 薄膜, 研究比较多的是蓝宝石 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Si、GaAs 和 GaN。对于这几种衬底, 从晶格失配的热失配的角度来看, GaN 占优势, 但是 GaN 很难形成体材料, 即使是 GaN 薄膜, 生产成本也较高; 从成本的角度来看, 蓝宝石和 Si 占优势, 但是蓝宝石衬底自身绝缘且硬度大, 而且导热性能差, 不利于器件集成; 从器件集成的角度看, Si 和 GaAs 占优势, 但晶格失配较大。综合考虑, 这几种衬底各有优缺点, 实际应用中对薄膜的性能要求不同, 所选择的基片的种类也不同。Si 作为一种微电子的基础材料, 其价格低, 晶体质量高, 并且硅片本身可以作为电极, 从而减少器件制作工艺, 降低器件成本。所以从成本和器件集成的角度来考虑, 我们在本章实验中采用了单晶 Si 做衬底。如果在价格便宜的硅衬底上生长出高质量的 ZnO 薄膜, 有可能实现 ZnO 器件与成熟的 Si 电路的集成, 因此开展 Si 基 ZnO 薄膜材料的处延生长具有重大的意义。

在 ZnO 薄膜的制备过程中, 不同的制备方法和生长条件以薄膜的结构和性能有较大的影响, 所以选择和调整工艺参数是十分必要的。Jin 等曾报道用脉冲激光沉积的方法在蓝宝石 (0001) 面制备了厚度约为 1 $\mu$ m 的 ZnO 薄膜。通过改变真空室氧压的大小, 研究了 ZnO 薄膜的光致发光特性。研究表明, 当氧压增大时, ZnO 薄膜中氧含量趋近于 1, 晶粒变大, c 轴取向得到改善。同时样品发射的紫外光 (375nm) 以及黄绿光 (550nm) 的强度都增大。而当氧压过低时, 薄膜的化学配比以及结晶状况都较差, 只观测到中心位于 420nm 的紫光 PL 谱。由此可见, 沉积时反应气氛压强的不同, 会影响薄膜的结晶状况、化学配比, 从而使薄膜呈现出不同的发光特性。

本章的目的在于用实验比较不同生长条件下沉积的 ZnO 薄膜的结构和性质, 一方面研究沉积条件对 ZnO 薄膜结构影响的变化规律和生长机制, 优化制备 ZnO 薄膜的实验参数, 另一方面讨论了 ZnO 薄膜的光电性质。

#### 3.1 衬底温度对 ZnO 薄膜的影响

在大多数薄膜制备方法中, 衬底温度都是一个重要的沉积参数。它对薄膜

材料与衬底间的粘附性、原子表面迁移率、无定性衬底（如玻璃材料）上薄膜的结晶和取向、薄膜中的缺陷和应力都产生很大的影响。衬底温度是薄膜成核、生长以及结构变化的外部条件，在薄膜生长过程中，ZnO 靶材料被等离子体中的高能电子激活后，被衬底表面吸附，在表面形成 ZnO，如果要形成有序化的薄膜，吸附的原子必须有一个迁移的过程，原子进入到正确的格位上才能实现薄膜的有序化。而吸附原子的迁移能力和衬底温度有着密切的关系。吸附原子的迁移能可以从衬底提供的热能获得。当衬底温度  $T_s < \frac{1}{3}T_m$  ( $T_m$  为 ZnO 靶的熔点) 时，蒸发原子（分子）直接从气相凝成固相；当  $\frac{1}{3}T_m < T_s < \frac{2}{3}T_m$  时，被吸附的蒸发原子（分子）在基片上迁移并凝成液相，冷却后形成多晶结构，即凝结过程为气-液-固；当  $T_s > \frac{2}{3}T_m$  时，蒸发原子（分子）在基片上不再凝结，而全部蒸发。通常情况下，衬底温度低时，则没有足够大的能量提供给吸附原子，这样吸附原子就会被限制在吸附点附近，材料生长只能依赖直接从气相沉积的物质，表面迁移的过程不能充分进行，结果就会形成不同取向的多晶薄膜。另外，衬底温度低时，衬底会吸附大量的气体分子，而这些吸附一方面会影响原子的迁移，阻碍薄膜的有序化和晶粒的长大；并且这些气体分子被包埋在薄膜中，会影响薄膜的质量。随着衬底温度升高时，吸附原子的动能随之增大，迁移能力增强，原子会迅速地迁移到格位上，形成的薄膜容易结晶化，并使晶格缺陷减少，形成较高质量的薄膜。

### 3.1.1 实验过程

单晶 Si (100) 片经第二章所述方法处理后作为生长衬底放入真空室。靶材采用纯度为 99.99% 的金属 Zn 靶，靶到衬底的距离是 3.5cm，脉冲能量为 160mJ/pulse，重复频率设定为 5Hz，系统真空低于  $10^{-4}$ Pa，沉积过程中引入高纯(99.99%)氧气，真空室生长氧气氛压强为 20Pa。为了得到厚度较均匀的 ZnO 薄膜，靶材和衬底均按照 80 转/分的速度旋转。样品生长时间均为 120min。具体实验参数列于表 3-1。

表 3-1 不同生长温度下制备 ZnO 薄膜的实验参数

Fig.3.1 Growth of the ZnO thin films at different deposited temperature

样品编号	生长温度	工作氧压	激光频率	沉积时间	退火温度	退火时间
a	500℃	20Pa	5Hz	120min	650℃	60min
b	550℃	20Pa	5Hz	120min	650℃	60min
c	600℃	20Pa	5Hz	120min	650℃	60min
d	650℃	20Pa	5Hz	120min	650℃	60min

### 3.1.2 XRD 分析

为了研究薄膜的结构,我们用  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ) 为射线源对 500、550 和 600℃ 生长的 ZnO 薄膜进行了 XRD 测试,如图 3-1 所示。为了避免高强度的 Si (100) 衬底峰的干扰和清楚地观察主峰,扫描范围选在 30° 到 38° 之间,因为 Si (100) 峰的位置在 28° 附近。由图 3-1 可知所有的 ZnO 薄膜都出现了尖锐的 (002) 峰,而且几乎看不到其它方向的衍射峰,这说明了用 PLD 方法可以获得高度 c 轴取向的 ZnO 薄膜。图示中所有样品的 X 射线衍射谱中衍射峰强度最大的 ZnO 的 (002) 衍射峰,出现在  $2\theta$  为 34.5° 处,还在  $2\theta$  为 31° 处存在非常弱的 (001) 衍射峰。表明我们生长的样品为 (002) 择优的多晶薄膜。由图可见,在衬底温度为 500℃ 时, (002) 衍射峰强度很弱,而且不太对称。因为衬底温度低,所以在到达衬底的原子和离子中,很少有能得到足够的能量进行再蒸发或者沿表面方向迁移。但原子沿 c 轴方向生长的优势已经相当明显。ZnO (002) 衍射峰的强度在 500~600℃ 之间随生长温度的升高而显著增强,其它晶面的生长被抑制。(002) 晶面的择优生长,表明晶体质量越来越好。因为高的生长温度有利于使吸附在衬底表面的残余气体脱附,因而可提高膜层的附着力,使膜层结构致密,结晶也就自然越来越好。

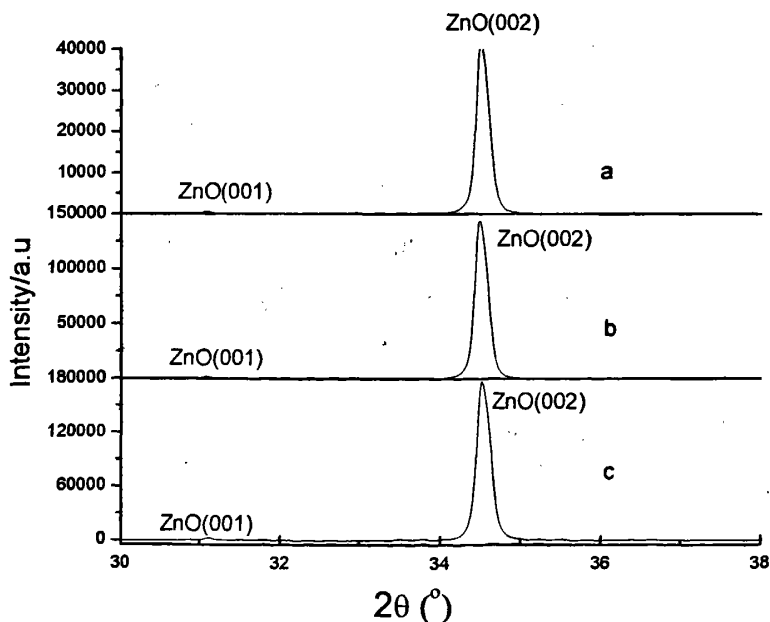


图 3-1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig3.1 XRD spectra of ZnO films at different deposited temperature of  
(a) 500℃ (b) 550℃ (c) 600℃

一般而言, 峰值的半高宽 (FWHM) 能够说明晶体质量的高低。我们对不同温度下生长在硅衬底上的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射峰的半高宽 (FWHM) 做了计算, 并做了比较。由图 3-2 可以看出, 随着衬底温度的升高 ZnO 薄膜 XRD (002) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 呈近线性减小。这些变化表明衍射峰的半高宽 FWHM 随衬底温度的变化很明显和具有规律性。

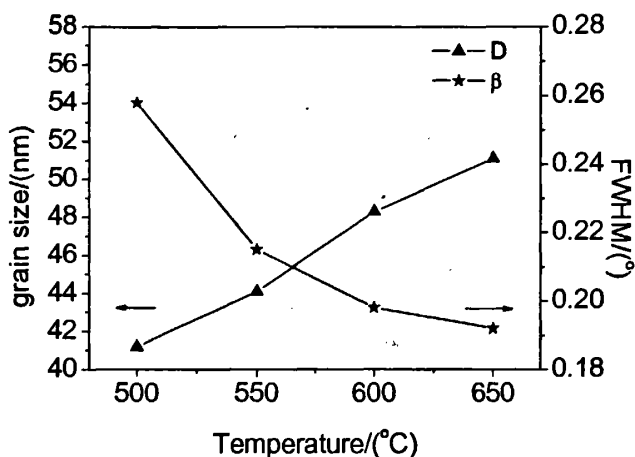


图 3-2 衬底温度对薄膜晶粒尺寸(D)及半高宽( $\beta$ )的影响

Fig 3.2 The effect of deposition temperature on grain size(D) and FWHM ( $\beta$ ) of ZnO film

### 3.1.3 AFM 分析

我们通过原子力显微镜 (AFM) 观测样品的形貌, AFM 是在 Park Autoprobe CP 型原子力显微镜上进行的, 测试使用模式为 SiN 针的接触模式。图 3-3 分别为在不同衬底温度下沉积 ZnO 薄膜的 AFM 平面视图。衬底温度分别为 500°C, 550°C, 600°C。由图 3-3 可知, 在衬底温度为 500°C 的 ZnO 薄膜生长致密, ZnO 晶粒尺寸小而均匀, 晶界较为模糊; 衬底温度为 550°C 时, 已有一些晶粒开始长大。衬底温度为 600°C 时, ZnO 薄膜表面呈鹅卵石密堆积结构, 晶粒完全聚集长大, 尺寸明显增加, 约为 50nm, 呈现了很好的 C 轴取向性, 界面清晰可辨。我们可以看到晶粒的变化过程和表面形貌, 与 XRD 显示的结果基本一致。

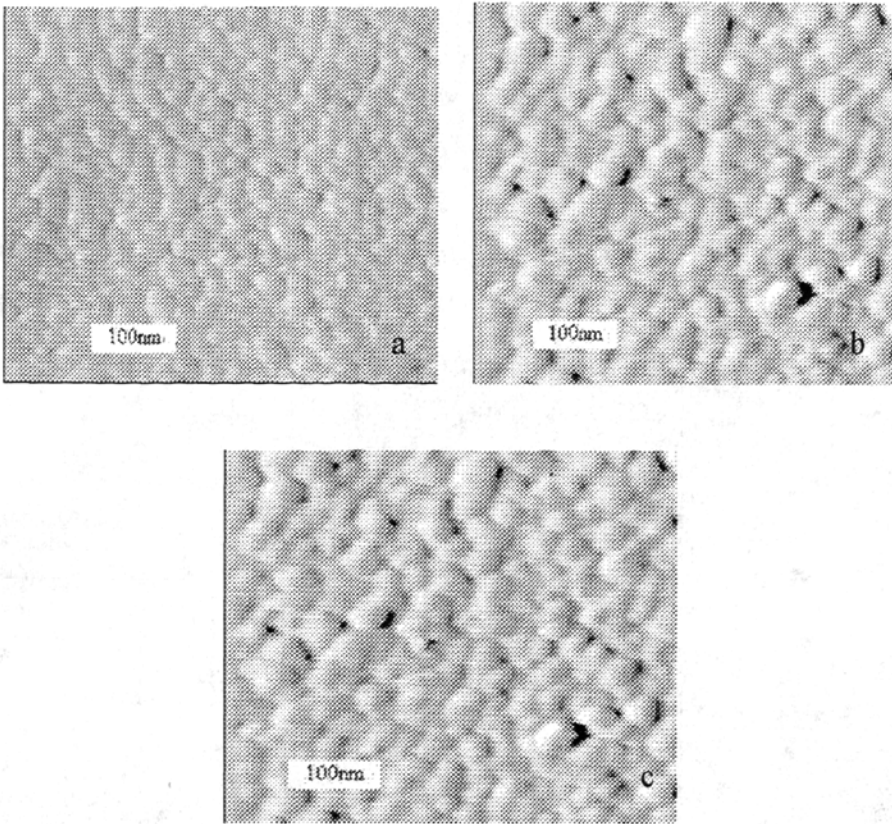


图 3-3 在 500℃, 550℃和 600℃衬底温度下所生长的 ZnO 薄膜表面形貌的原子力显微图

Fig 3.3 AFM image of ZnO films deposited at

(a) 500℃, (b) 550℃ and (c) 600℃

### 3.1.4 荧光谱分析

以 He-Cd 激光器为光源在室温下对 500℃, 600℃生长的 ZnO 薄膜进行荧光光谱测量。从图 3-4 中可以看到, 有很强的紫外 (UV) 发射峰位于 380nm 处和较弱的可见光发射带位于 500nm。其中紫外发光峰来自 ZnO 的带边发射, 为自由激子的复合。因为 ZnO 的激子束缚能为 60mev, 而室温的动能为 26mev, 因此自由激子在室温下不能离化, 表现为强的紫外发射。而较弱的可见光发射带, 则与缺陷能级有关, 主要是氧空位, 一般认为是由一价离化的氧空位引起的。

同样, 可以看到紫外峰的强度随薄膜的生长温度明显增强。这表明, 温度越高, 薄膜在氧气氛下吸收的氧原子越多, 薄膜中的氧空位缺陷越少。600℃时生长的 ZnO 薄膜显示出较强的紫外荧光峰, 这个结果和 XRD 测试结果是一致的。可以说, 好的晶体结构对紫外发射有明显的贡献。500℃的 ZnO 薄膜的荧光谱在 500nm 处有较强的可见光, 其原因应当从氧空位等缺陷的密度和晶体的质量两个方面综合考虑。而缺陷的产生主要是由于晶格失配引起。因为硅的晶格常数

和 ZnO 的晶格常数不同,从而在薄膜中产生内应力,这种应力会产生位错、点缺陷。总之,600℃生长的 ZnO 薄膜既有强的紫外发射峰,也有较大的紫外光与可见光强度比。

20Pa 氧气氛下的 500℃和 600℃生长的 ZnO 薄膜 XRD 曲线、表面形貌和荧光光谱分析都得出十分一致的结果:在 600℃或者更高温度沉积 ZnO 薄膜时,其表层原子才能有足够的能量找到合适的晶格位置,薄膜也能够最大限度的吸收氧原子,减少氧空位这类缺陷,从而得到晶体结构和紫外发光特性都较好薄膜。

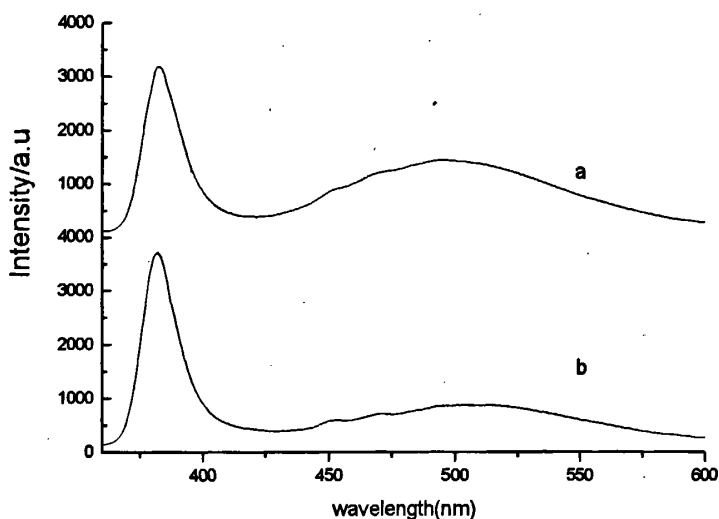


图 3-4 ZnO 薄膜在不同衬底温度上的 PL 谱

Fig3.4 PL spectra of ZnO films at various substrate temperatures  
(a)500℃,(b) 600℃

### 3.2 环境氧压对 ZnO 薄膜的影响

在用脉冲沉积制备 ZnO 薄膜时,氧气压力是一个重要的工艺参数。要制备性能优良的 ZnO 薄膜,有效的控制氧气分压是非常必要的。因为 ZnO 膜的一些性能与其中的结构缺陷有关,而其中的结构缺陷都是来自薄膜生长过程中氧供给量不足,即锌和氧的化学计量比失衡。如果氧气压力过高,气体原子会与溅射出的离子或原子相互碰撞以减慢这些粒子向基体的过度,因此一方面会缩减薄膜的沉积速度,不利于薄膜的制备;另一方面也影响薄膜的晶体结构。氧压过低,会导致薄膜沉积过程中氧供给量的不足,使结构缺陷增多。因此,选择最优化的氧压对制备高质量的薄膜是很有必要的。本节通过 PLD 法在一定的生长条件下利用氧压的变化,生长出高质量的 ZnO 薄膜,并对 ZnO 薄膜在不

同氧压下的结构特性、晶体形貌、电阻率等进行了对比研究。

### 3.2.1 实验过程

单晶 Si (100) 片经第二章所述方法处理后作为生长衬底放入真空室。靶材采用纯度为 99.99% 的金属 Zn 靶, 靶到衬底的距离是 3.5cm, 脉冲能量为 160mJ/pulse, 重复频率设定为 5Hz, 系统真空低于  $10^{-4}$ Pa, 沉积温度为 600℃, 沉积过程中引入的氧气纯度为 99.99%。为了得到厚度较均匀的 ZnO 薄膜, 靶材和衬底均按照 80 转/分的速度旋转。样品生长时间均为 120min。具体实验参数列于表 3-2。

表 3-2 ZnO 薄膜的生长参数

Table 3.2 Growth conditions of the ZnO thin films

样品编号	氧气压强	激光频率	衬底温度(°C)	生长时间	退火温度	退火时间
a	5 Pa	5Hz	600	120 min	650℃	60min
b	11Pa	5Hz	600	120 min	650℃	60min
c	25 Pa	5Hz	600	120 min	650℃	60min
d	45 Pa	5Hz	600	120 min	650℃	60min
e	60Pa	5Hz	600	120 min	650℃	60min

### 3.2.2 XRD 分析

图 3-5 给出了用 Bede D1 System 40kv X 衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ )测得的氧压分别在 5Pa、25 Pa、60Pa 的 X 射线衍射光谱。从该实验条件下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱中可以看到, 在三种氧压下生长的薄膜都具有尖锐的 (002) 峰和平滑的曲线, 说明薄膜具有较高的质量和高度 c 轴取向的, 只是当氧压从 25Pa 增到 60Pa 时, 薄膜曲线有些粗造, 说明氧压增加到 60Pa 时薄膜质量有所下降。图 3-6 给出了 (002) 峰的半高宽和位置随氧压的变化, 从图(a)中可知, 当氧压从 5Pa 增加到 25 Pa 时, 衍射峰变强而且更尖, 这表明晶粒尺寸变大结晶质量好, 这很可能是由于氧气浓度增大, 沉积速率减小, 从而使溅射原子有足够的时间在基片表面迁移, 有利于核的形成和晶粒尺寸的长大。当氧压增加为 45 Pa 时薄膜质量有所下降, 这说明过高氧压条件下氧分子会阻碍 ZnO 束流顺利地到达样品表面; 从图(b)可以看出, 当氧压从 5~11Pa 时,  $2\theta$  的数值随着氧压的增加而增加, 在 25Pa 时  $2\theta$  的数值有所下降, 而氧压在 25~60Pa 时  $2\theta$  的数值随着氧压的增加一直增加。根据 JCDPDS (#79-0205) 的 ZnO 数据, ZnO (002) 峰的标准位置为  $34.421^\circ$ 。当氧压在 25Pa 时与其最接近, 此时薄膜质量最好。

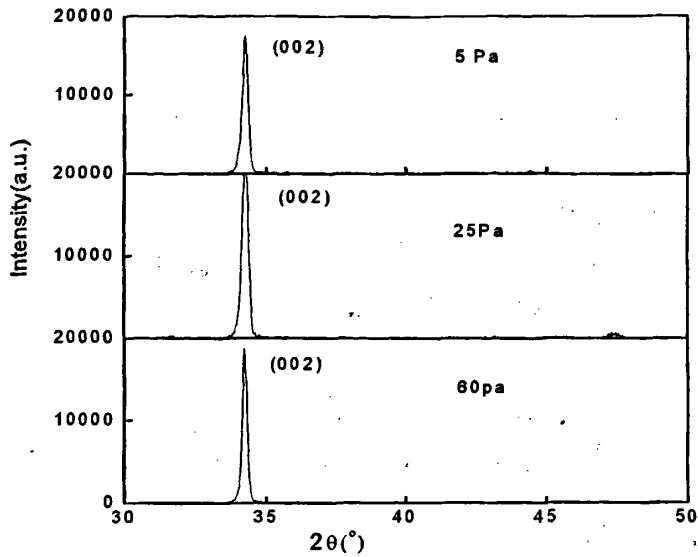


图 3-5 氧压为 5Pa,25Pa 和 60Pa 时生长的 ZnO 薄膜的 XRD 曲线  
Fig3.5 XRD patterns of ZnO films at 5Pa、25Pa and 60Pa

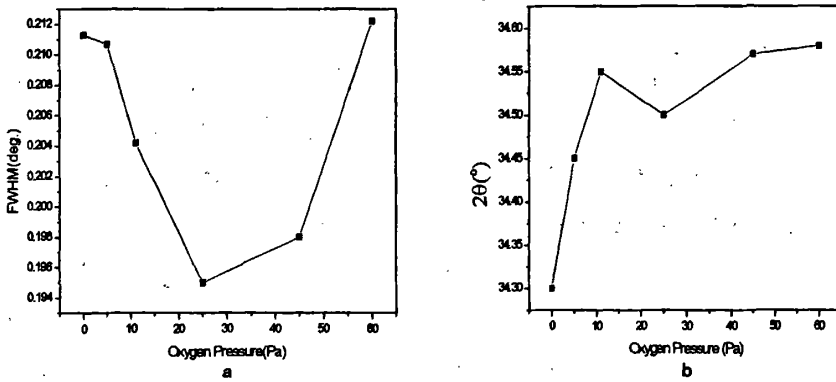


图 3-6 不同氧压下 ZnO 薄膜 (002) 峰的半高宽 FWHM(a)和 (002) 峰的位置 (b)  
Fig3.6 The FWHM of (002) peak of XRD patterns and the position of (002) of ZnO films at various oxygen pressures.

### 3.2.3 AFM 分析

氧气压力对 ZnO 薄膜表面结构的影响如图 3-7 所示, 从图中可以看出在低的氧气压力(如 5Pa)条件下形成的 ZnO 薄膜组织比较细小, 结构非常致密, 但晶粒大小不十分均匀, 在原子力显微镜下看不出明显的晶界。这是因为在低氧压(5Pa)的条件下, 激光烧蚀靶表面所溅射的离子体与氧原子碰撞几率较低,



因此沉积速率较快，晶核长大时间短导致晶粒细小。而在高氧压(25Pa)的条件下，激光烧蚀靶表面所溅射的离子体与氧原子碰撞几率较大，因此沉积速率慢，晶核有足够的时间长大，最后导致晶粒粗大。当氧压增加到 60Pa 时，可以看到薄膜表面粗糙模糊不清，说明薄膜质量有所下降，这与 XRD 曲线一致。

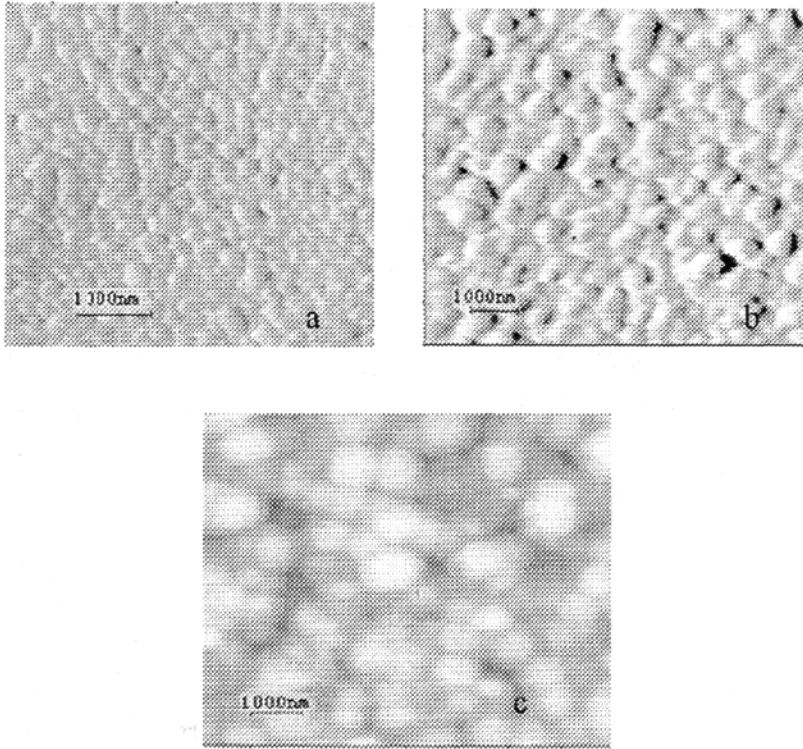


图 3-7 不同氧气压力下生长的 ZnO 薄膜 AFM 图象 (a)5Pa (b)25Pa (c)60Pa  
Fig3.7 AFM morphology of ZnO films deposited at different oxygen pressure of  
(a) 5 Pa (b) 25 Pa (c)60 Pa

### 3.2.4 荧光谱分析

图 3-8 是分别在 5Pa、25Pa 氧压下用 PLD 方法生长 ZnO 薄膜荧光光谱。从图中可以看出，所有的发光谱都是由强的紫外光发射（发光中心集中在 373~383nm）和宽的黄绿光发射（发光中心集中在 510~540nm）组成。能够看到，在 25Pa 的氧气压力条件下沉积的 ZnO 薄膜的发射紫外光的强度比较大，在 5Pa 的氧气压力条件下沉积的 ZnO 薄膜发射紫外光的强度较低。在 5Pa 的条件沉积 ZnO 薄膜的紫外光的发射中心在约在 373nm（或 3.31eV），而在 25Pa 的条件沉积 ZnO 薄膜的紫外光的发射中心大约在 383nm（或 3.23eV）。通常认为紫外光的室温发射源自由激子发射，这是因为 ZnO 薄膜 60meV 高的激子结合能，典型

的 ZnO 紫外光发射峰的中心位置在 379nm (或 3.26eV)。因此认为在高氧压的条件下, 紫外光的位置向长波的方向偏移, 在低氧压的条件下, 紫外光的位置向短波的方向偏移。由于 ZnO 薄膜的结构是由纳米晶粒组成, 能带偏移很可能是由量子限制效应引起能带提高导致的。

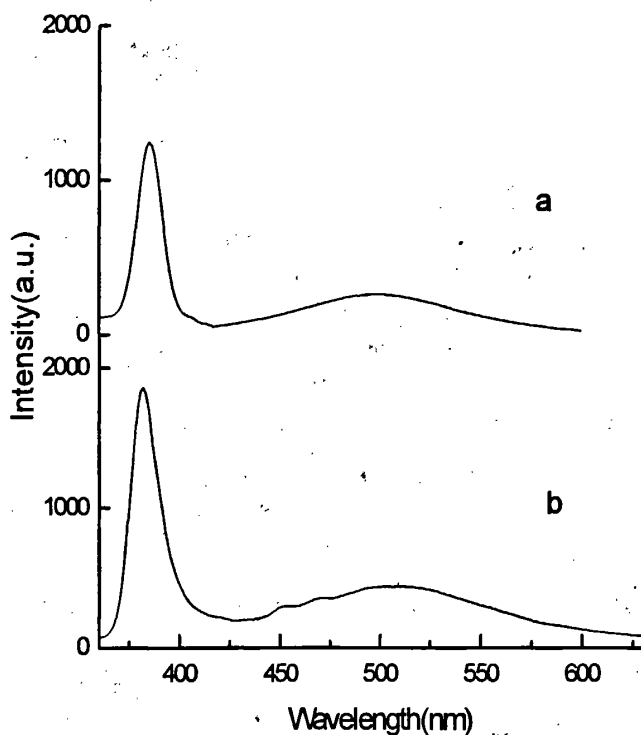


图 3-8 不同氧压下用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜荧光光谱 (a) 5Pa, (b) 25Pa  
Fig3-8 PL spectra of ZnO films at various oxygen pressures (a) 5Pa, (b) 25Pa

### 3.2.5 霍尔 (Hall) 测试

利用 HL5500 型霍尔测试仪对不同氧气压强沉积得到的 ZnO 薄膜样品进行电阻率、Hall 迁移率、载流子浓度及导电类型的测试, 所用磁场强度为 0.5Tesla, 电流由 Hall 系统自动确定, 得到表 3-3。图 3-9 为氧气压强对 ZnO 薄膜导电类型、载流子浓度、霍尔迁移率和电阻率的影响所示, 氧气压强从 5Pa 变化到 60Pa。

表 3-3 不同生长氧压下沉积得到的 ZnO 薄膜的电学特性

Table 3.3 Electrical Properties of ZnO films deposited at various oxygen pressure

氧压 (Pa)	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	迁移率( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	载流子浓度( $\text{cm}^{-3}$ )	导电类型
5	5.78	0.0046	$2.35 \times 10^{20}$	n
11	21.256	0.052	$9.56 \times 10^{19}$	n
25	25.495	0.033	$7.53 \times 10^{19}$	n
45	136	0.022	$6.37 \times 10^{18}$	n
60	658	0.152	$6.25 \times 10^{18}$	n

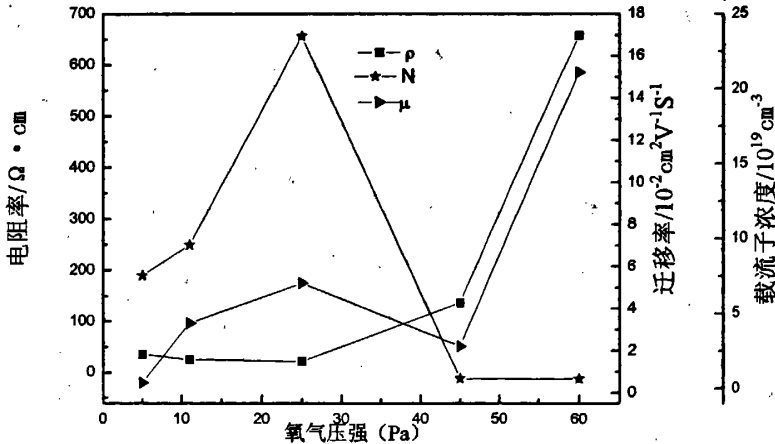


图3-9 不同生长氧压对ZnO薄膜电阻率 $\rho$ 、迁移率 $\mu$ 和载流子浓度 $N$ 的影响

Fig 3.9 Variation of resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$  and carrier concentration  $N$  of ZnO thin film at various oxygen pressure

从实验数据可以看到当氧压从5Pa 增到60Pa 时 ZnO 薄膜均为 n 型。当薄膜沉积氧压比较低时, 如 5~25Pa, ZnO 薄膜的电阻率较小, 载流子浓度和迁移率都比较大。这可能是因为薄膜中氧的含量比较低, 膜中的氧空位很多, 施主浓度很高, 受主被补偿。随着氧压的增大, 当氧压达到 45~60 Pa 时, ZnO 薄膜的电阻率较大, 载流子浓度基本没什么变化保持在  $10^{18}$  数量级。这可能是氧压增大, 薄膜中的氧空位得到有效的抑制, 从而使载流子浓度下降, 但随着氧压的变化 ZnO 薄膜的半导体类型一直都为 n 型, 这说明在单纯的富氧条件下也很

难得到 P 型的 ZnO 薄膜。

从 XRD、AFM、PL 谱和 Hall 测试结果表明当氧压在 25 Pa 时, ZnO 薄膜最好。根据电阻率、载流子浓度及导电类型随氧压的变化关系, 可确定在富氧条件下很难得到 P 型的 ZnO 薄膜。研究表明适当的氧压有利于得到高质量的 ZnO 薄膜, 但很难实现导电类型的转变。

### 3.3 激光频率对 ZnO 薄膜的影响

在用脉冲激光沉积系统制备 ZnO 薄膜时, 脉冲激光频率是一个重要的工艺参数。激光频率对 ZnO 束流到达生长表面的时间间隔产生影响。间隔过大时, 生长不能连续, 趋于两次生长; 间隔过小时, 前后两次到达薄膜表面的束流之间相互影响, 原子不能充分进入适当的晶格位置, 因此影响生长的质量和速度。因此, 选择合适的激光频率对于生长高质量的 ZnO 薄膜起着非常关键的作用。本节通过 PLD 法, 在一定的生长条件下, 通过对不同激光频率下生长的 ZnO 薄膜的结晶质量、发光特性等进行了对比研究, 并进一步对其机理进行了分析。

#### 3.3.1 实验过程

单晶 Si (100) 片经第二章所述方法处理后作为生长衬底放入真空室。靶材采用纯度为 99.99% 的金属 Zn 靶, 靶到衬底的距离是 3.5cm, 脉冲能量为 160mJ/pulse, 系统真空低于  $10^{-4}$ Pa, 沉积温度为 600℃, 沉积过程中引入的氧气纯度为 99.99%, 生长氧压为 20Pa。为了得到厚度较均匀的 ZnO 薄膜, 靶材和衬底均按照 80 转/分的速度旋转。激光脉冲个数均为 36000 个。具体实验参数列于表 3-4。

表 3-4 ZnO 薄膜的生长参数

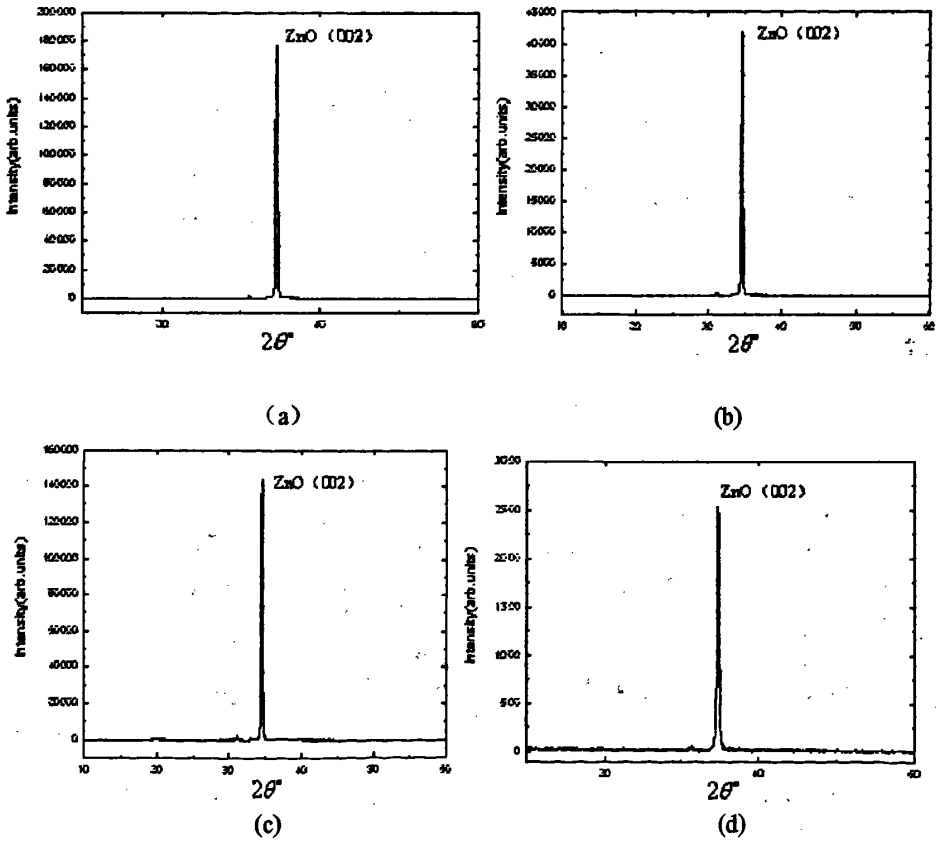
Table 3.4 Growth conditions of the ZnO thin films

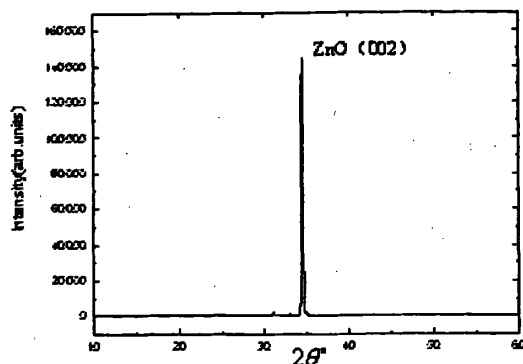
样品编号	激光频率	生长温度	工作氧压	激光脉冲数	退火温度	退火时间
a	3 Hz	600℃	20Pa	36000 个	650℃	60min
b	6 Hz	600℃	20Pa	36000 个	650℃	60min
c	10 Hz	600℃	20Pa	36000 个	650℃	60min
d	16 Hz	600℃	20Pa	36000 个	650℃	60min
e	20 Hz	600℃	20Pa	36000 个	650℃	60min

#### 3.3.2 XRD 分析

图3-10给出了用 Bede D1 System 40kv X衍射仪 (Cu  $K\alpha$ ) 测得的在 450℃、20Pa 时激光频率分别在 3Hz、6Hz、10Hz、16Hz、20Hz 的 X 射线衍射光谱。从该实验条件下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱中可以看到, ZnO 薄膜的结晶质量和激光频率的关

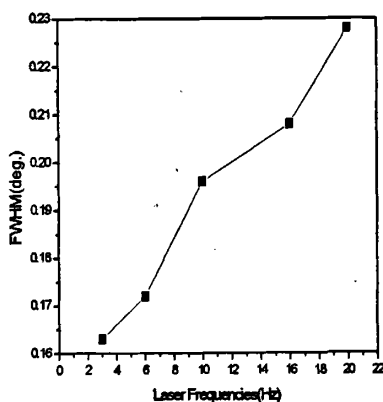
系,所有的样品都有尖锐的(002)峰,表明薄膜是高度c-轴取向的。3Hz和6Hz的样品几乎没有其他方向的峰,曲线非常平滑。而16Hz和20Hz的样品则有几个别的方向的小峰,说明晶体质量随着激光频率的增加而变差。这可能是由于当激光频率增加时,前后两次到达薄膜表面的束流之间相互影响,原子不能充分进入适当的晶格位置,因此影响生长的质量和速度。图3-11给出了(002)峰的半高宽和位置随激光频率的变化,从图3-11(a)可以看出,随着激光频率的增加,薄膜(002)峰的半高宽增大,激光频率为20Hz时FWHM最大;根据JCDPDS(#79-0205)的ZnO数据,ZnO(002)峰的标准位置为 $34.421^\circ$ ,从图3-11(b)可以看出当激光频率为3Hz时与其最接近,此时薄膜质量最好。



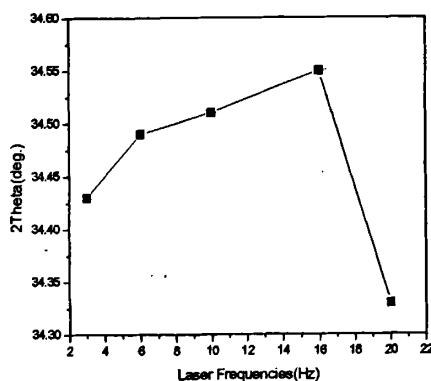


(e)

图3-10 不同频率的ZnO薄膜的XRD衍射谱线(a)3Hz (b)6Hz (c)10Hz (d)16Hz (e)20Hz.  
Fig.3.10 XRD patterns of ZnO films at various laser frequencies of (a)3Hz, (b)6Hz, (c)10Hz, (d)16Hz, (e)20Hz.



(a)



(b)

图 3-11 ZnO 薄膜的 (002) 峰的半高宽 FWHM (a) 及位置 (b) 随激光频率的变化  
Fig.3.11 The effects of FWHM (a) and location (b) of (002) peaks of ZnO films on laser frequencies

### 3.3.3 SEM 分析

脉冲激光制备方法的缺点是薄膜组织中液滴的存在。液滴的存在对 ZnO 薄膜的实际应用影响很大。激光频率强烈影响着 ZnO 薄膜表面液滴的数量和大小。图 3-12 是在不同激光频率的条件下沉积的 ZnO 薄膜的组织形貌。从图中可以看到，采用小的激光频率沉积的 ZnO 薄膜的表面有很少的液滴，并且液滴的尺寸也很小，如图 3-12a、3-12b 所示。采用大的激光频率沉积的 ZnO 薄膜的表面形貌如图 3-12c、3-12d 所示，从图中可以看出，随着激光能量密度的增大，

薄膜表面液滴数量增加，并且液滴的尺寸也变大。当激光频率为 20Hz 时，薄膜表面的液滴数量最多，尺寸最大。在图 3-12c、3-12d 中，薄膜组织中出现许多黑洞，随着激光频率增加黑洞的数量增多，这是因为激光能量密度过大时，氧气供应量不足导致的。

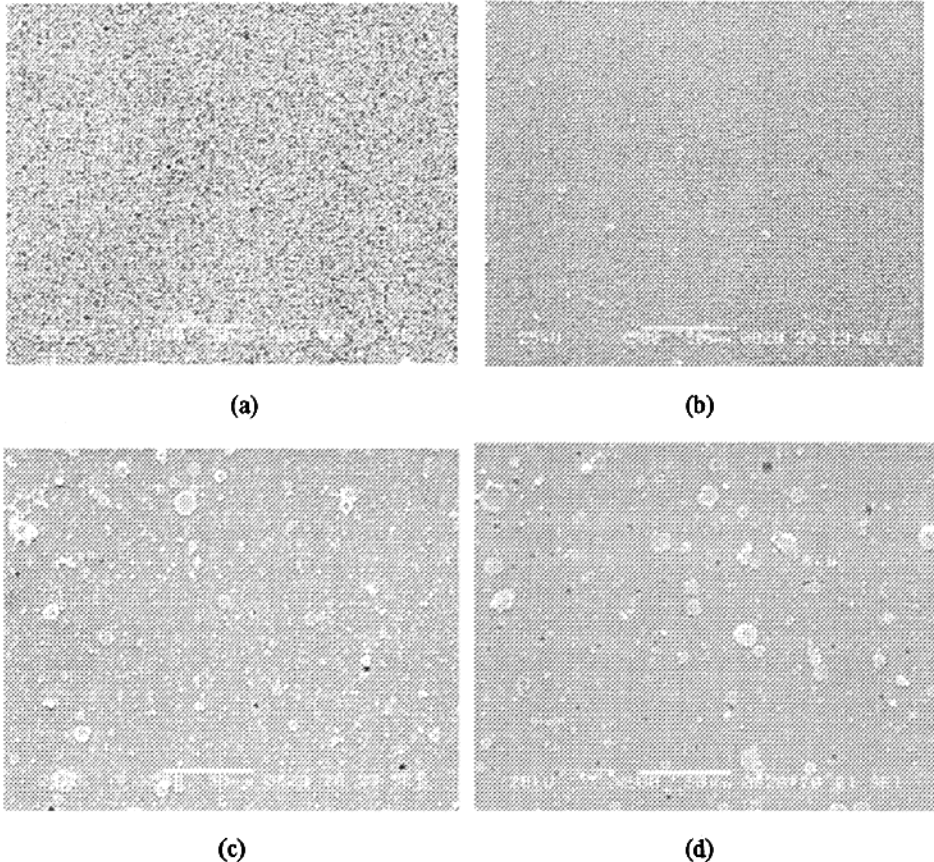


图 3-12 不同激光频率下 ZnO 薄膜的低倍扫描电镜形貌(a)3Hz (b)6Hz (c)16Hz (d)20Hz  
Fig.3-12 SEM morphology of ZnO films deposited at various laser frequencies of  
(a)3Hz, (b)6Hz, (c)16Hz, (d)20Hz

### 3.3.4 荧光谱分析

图 3-13 是在 45℃、20Pa 时激光重复频率分别为 3Hz、6Hz、20Hz 下用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的荧光光谱。从图中可以看到 3Hz 的样品紫外峰强度最大，20Hz 的样品紫外峰强度明显变小。激光频率为 3Hz 的样品其紫外发射峰在 380nm 附近，并且出现了一个 500nm 的宽带绿光发射。一般认为绿光峰来自于缺陷所致的深能级复合和施主-受主间复合。当激光频率增加到 20Hz 时，由于 ZnO 的分解使氧空位浓度增加，深能级缺陷增加，导致紫外峰大大减弱，绿光发射相对展宽并极大增强。

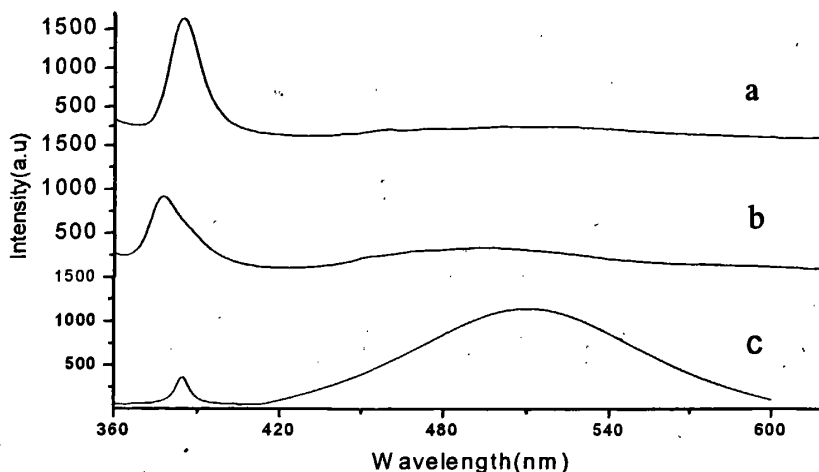


图 3-13 不同频率的 ZnO 薄膜的 PL 谱(a)3Hz (b)6Hz (c)20Hz

Fig.3.13 PL spectra of ZnO films at various laser frequencies of (a)3Hz (b)6Hz (c)20Hz

从实验结果中可以发现，当激光频率为 3Hz 时，能使原子获得足够的能量迁移到能量最低的位置，使薄膜的晶体质量变好，缺陷减少，紫外峰增强，深能级峰减弱。研究表明激光频率在决定 ZnO 薄膜的晶体质量方面起着重要的作用，并且 ZnO 薄膜的紫外发射与它的晶体质量有着密切的关系。

### 3.4 小结

本章介绍了采用脉冲激光沉积 (PLD) 系统生长 ZnO 薄膜的研究。以波长为 248nm 的 KrF 准分子激光器作光源，在 Si 基体上在氧的活性气氛中通过激光烧蚀锌靶来沉积 ZnO 薄膜。根据沉积温度、氧气压力、激光频率对 ZnO 薄膜组织、结构及发光性能影响的研究，得出如下结论：

(1) 在 20Pa 的氧气、5Hz 的激光频率氛围中，当衬底温度从 500℃升高到 650℃时，XRD 结果表明样品都具有高度 c 轴取向生长，在 600℃下沉积的 ZnO 薄膜具有高度 (002) 择优取向，且晶粒大小比较均匀。

(2) 在 600℃、5Hz 氛围中，当氧气压力从 5Pa 升高到 60Pa 时，ZnO 薄膜生长的 c 轴择优取向良好，25Pa 氧压下生长的薄膜具有高度的 c 轴择优取向。不同氧压下形成的 ZnO 薄膜有的表面形貌及电学特性也在发生变化。

(3) 在 600℃、20Pa 氛围中，当激光频率从 3Hz 升高到 20Hz 时，ZnO 薄膜生长的 c 轴择优取向良好，随着频率的增加，薄膜的多晶化明显，并且薄膜表面液滴数量较多，液滴的尺寸也较大。在小的激光能量密度条件下，薄膜表面液滴较少而且小。



## 第四章 Al 掺杂 ZnO 薄膜的性能测试

未故意掺杂的 ZnO 薄膜都呈 n 型导电，要在高结晶质量的 ZnO 晶体中实现高电导率，仍然要进行故意掺杂，在 ZnO 被作为发光材料研究以前，它的 n 型掺杂研究就已经有人做过大量工作，其中 Al、Ga 使用最普遍。研究结果发现在 ZnO 中掺入 Al 后，导电性能大幅度提高，其电阻率可降低到  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，并且薄膜的稳定性也得到提高。掺有一定量 Al 的 ZnO 薄膜一般称为 AZO 薄膜。掺杂铝氧化锌 (Al doped zinc oxide, AZO) 具有高的光学禁带宽度，有对可见光的高透射率和对红外的高反射率等特点，同时由于载流子浓度提高，因而具有较低的电阻率；并且制备 AZO 所需的原料自然界中蕴含量丰富，制造成本低，无毒，在等离子体中性能稳定等优点。AZO 透明导电薄膜已成为人们研究的一个热点。在平面显示器、太阳能电池透明电极、气敏元件等光电子器件领域有着广阔的应用前景。

### 4.1 实验过程

靶材按前面第二章所述的方法进行制作，采用纯度为 99.99% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末与纯度为 99.99% 的 ZnO 粉末按 Al 的质量分数分别为 0.2%、1.7%、2.5%、3.7% 进行研磨烧结。单晶 Si (100) 片经第二章所述方法处理后作为生长衬底放入真空室，靶到衬底的距离是 3.5cm，脉冲能量为 160mJ/pulse，重复频率设定为 5Hz，系统真空低于  $10^{-4} \text{Pa}$ ，沉积温度为 600℃，沉积过程中引入的氧气纯度为 99.99%。为了得到厚度较均匀的 ZnO 薄膜，靶材和衬底均按照 80 转/分的速度旋转。样品生长时间均为 70min。具体实验参数列于表 4-1

表 4-1 ZnO 薄膜的生长参数

Table 4.1 Growth conditions of the AZO thin films

样品编号	Al 质量比	氧气压强 (Pa)	激光频率 (Hz)	衬底温度 (°c)	生长时间 (min)	退火温度 (°c)	退火时间 (min)
a	0.2%	20	5	600	70	650	30
b	1.7%	20	5	600	70	650	30
c	2.5%	20	5	600	70	650	30
d	3.7%	20	5	600	70	650	30

### 4.2 AZO 薄膜的 X-射线衍射 (XRD) 谱

图 4-1 所示为掺杂不同质量分数铝的 AZO 薄膜的 X 射线图谱。从图可以

看到薄膜样品在(002)方向上明显的择优取向生长,基本没有出现其它的衍射峰,也没有出现 Al 的特征峰,一方面主要是因为 Al 的掺入量较小的缘故,Al 原子进入 ZnO 晶格而产生的影响不显著造成的;另一方面在于 Al 离子的散射截面较小。说明我们制备的 AZO 薄膜保持了 ZnO 六角纤锌矿结构。从谱线中发现随着铝的质量分数的增加,(002) 峰的强度逐渐降低,薄膜特征衍射峰的衍射角发生变化,随着  $Al^{3+}$  进入 ZnO 晶格,晶格会产生微小的畸变,表现在 AZO 薄膜的各衍射峰位向小角度偏移。因此,铝的掺杂引起晶体生长过程中择优取向的改变,薄膜中 Al 的存在改变了 Zn 和 O 在沉积过程中的扩散速度,同时也将改变(002) 面的表面能,进而导致了在某种条件下(002) 取向的弱化。

薄膜的平均晶粒尺寸可以通过 Scherrer 公式计算得到:

$$D = 0.94 \lambda / (B \cos \theta) \quad (4.1)$$

式中:  $\lambda$ 、 $\theta$  和 B 分别为 X 射线的波长(0.15405nm)、Bragg 角和修正后的衍射峰宽度。

经计算得到对应于不同质量分数铝(由低到高)的晶粒尺寸分别为 33 nm, 29 nm, 24 nm 和 23nm。因为  $Al^{3+}$  的离子半径(0.53 Å)比  $Zn^{2+}$  的离子半径(0.60 Å)小,Al(1.61)和 Zn(1.65)的电负性差别很小,基于这两个原因,使得  $Al^{3+}$  可以掺入 ZnO 的晶格中,形成替位式杂质或间隙杂质,因此可以看到晶粒的尺寸随 Al 质量分数的增加而变小。AZO 薄膜(002) 峰的位置(34.47~34.58 °)比标准的 ZnO 晶体(002) 峰的位置(34.45 °) 略大些,可能是由于平行于 C 轴的残余应力引起的。

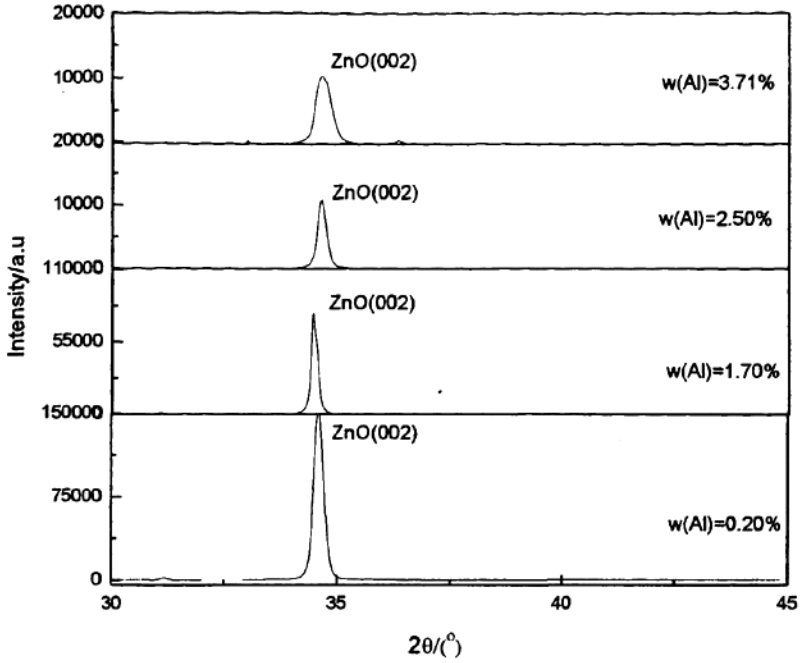
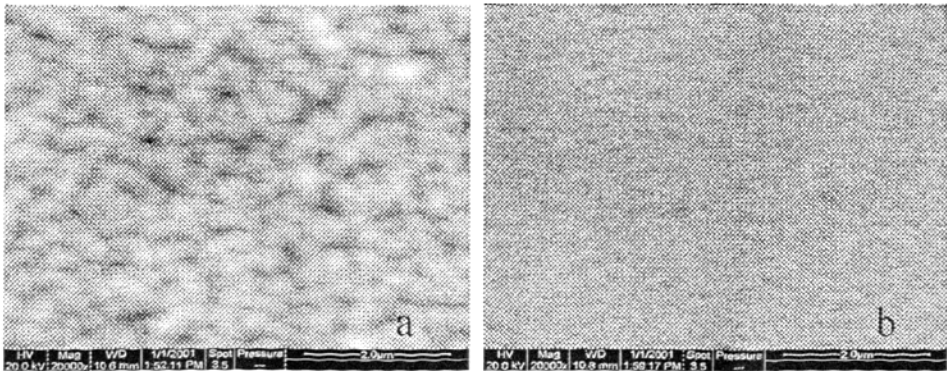


图 4-1 不同 Al 含量的 AZO 薄膜的 XRD 谱  
Fig.4.1 XRD patterns of AZO thin films with different Al content

### 4.3 SEM 分析

图 4-2 是不同 Al 含量的 ZnO 薄膜 SEM 图。可以看出, AZO 薄膜表面平整光滑, 晶粒比较大, 均匀分布的白色小点应该是已经长大的 ZnO 晶粒。随着 Al 掺杂浓度的提高, 薄膜中出现了众多杂乱排列的棒状晶粒, 该棒状物为 ZnO 晶粒, 棒状晶粒的杂乱排列导致该薄膜 (002) 定向指数下降。这些形貌的变化情况与上述 XRD 的实验结果相一致。



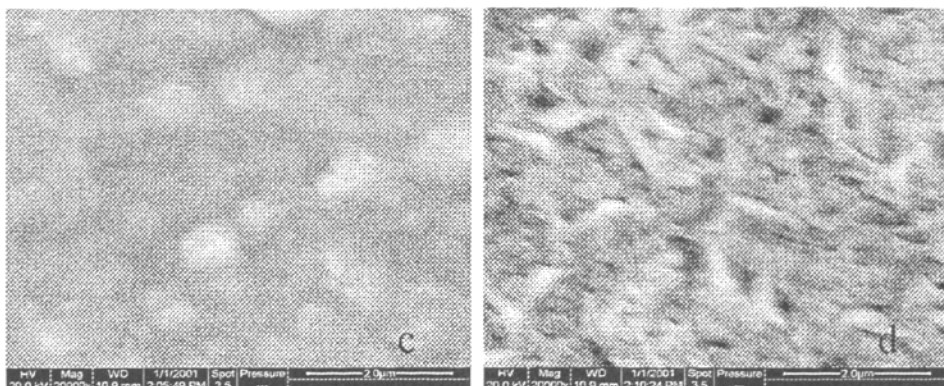


图 4-2 不同 Al 含量的 ZnO 薄膜的 SEM 图  
(a)0.2%Al(b)1.7% Al (c)2.5% Al (d)3.7% Al

#### 4.4 AZO 薄膜的电学性质

ZnO 薄膜属于 n 型电导的简并半导体材料，因带隙较宽，故在室温下，纯 ZnO 应是绝缘的。但由于本征缺陷的存在，使得 ZnO 往往具有一定的导电性。ZnO 晶体存在化学计量偏离理想配比时，在绝大多数情况下是形成阴离子空位（氧空位），从而产生氧空格点及金属填隙原子使相应的能带发生畸变，在晶体中产生过剩的电子，形成施主能级。该施主能级一般靠近导带底，在室温下，施主能级上的电子即可激发到导带，从而形成 n 型电导。

AZO 薄膜是 n 型半导体薄膜，在 AZO 薄膜内，氧空位和替位掺杂是载流子的主要来源，即薄膜内的载流子浓度主要来源于氧空位以及  $Al^{3+}$  对  $Zn^{2+}$  的置换所提供的导电电子。在 AZO 薄膜中存在两种导电机制，即本征施主的存在或引入外来施主均对导电产生作用。本征施主包括间隙 Zn 原子和氧空位；外来施主即替位 Al 离子。即理想状态下每个 Al 离子替位提供 1 个导电电子，而每个氧空位提供 2 个导电电子。

电阻率是反应导电薄膜质量的一个非常重要的指标，它反比于载流子浓度和迁移率的乘积，可以表示为  $\rho = \frac{1}{ne\mu}$ ，式中 n 为载流子浓度， $\mu$  为电子迁移率。

薄膜内的载流子浓度主要来源于氧空位以及  $Al^{3+}$  对  $Zn^{2+}$  的置换所提供的导电电子，迁移率的大小由电离杂质散射、晶界散射和晶格振动散射等因素决定。研究 AZO 薄膜的电阻率的变化原因，需要从迁移率及载流子浓度随着 Al 含量改变的变化中分析 Al 含量对 AZO 薄膜电阻率的影响。

表 4-2 和图 4-3 给出了不同 Al 含量的 ZnO 薄膜的 Hall 测试结果。从图中可以发现，在 Al 的质量分数为 0.2%~1.7% 内，AZO 薄膜的电阻率随着 Al 质量分数的增加而降低。这是由于 Al 作为施主态原子的加入引起了载流子浓度

的增加,使电阻率降低。然而,当薄膜电阻率达到一个最小值(Al 的质量分数为 1.7%) 时,随着 Al 质量分数的进一步增加,电阻率反而上升。基于 Al 在 ZnO 中有限的固溶度,过量的 Al 原子不可能完全进入 ZnO 晶格中,有些 Al 与 O 作用形成了不导电的  $Al_2O_3$  丛,使部分晶格处于无序状态,反而阻碍了电子的运动。从图 4-3 也可以看到,随着 Al 质量分数的增加,薄膜的霍尔迁移率降低,这也可能与晶粒尺寸的变小有关。晶界散射作用对霍尔迁移率产生了影响,因此,当靶材中的 Al 的质量分数超过 1.7% 时,电阻反而增加。

表 4-2 不同 Al 含量靶材沉积得到的 ZnO 薄膜的电学特性

Al 含量 / (%)	电阻率 / ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	迁移率 / ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	载流子浓度 / ( $\text{cm}^{-3}$ )	导电类型
0.2	0.0918	16.943	$1.38 \times 10^{20}$	n
1.7	0.0092	12.746	$1.75 \times 10^{21}$	n
2.5	0.0324	5.783	$1.53 \times 10^{21}$	n
3.7	0.0426	4.256	$1.39 \times 10^{21}$	n

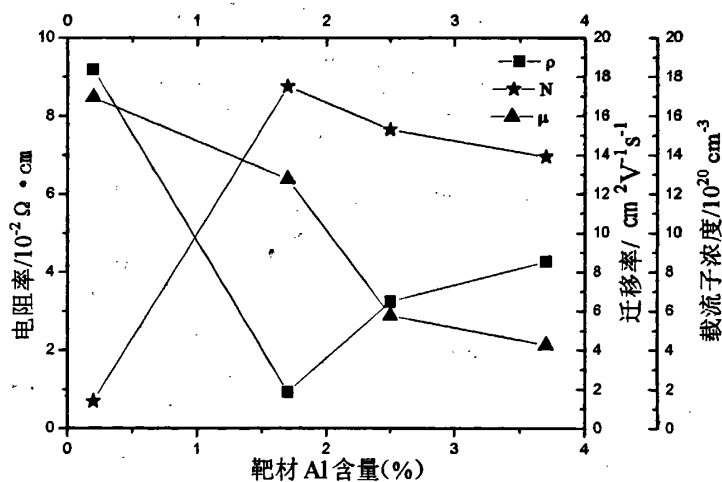


图4-3 不同Al含量对AZO薄膜电阻率  $\rho$ 、迁移率  $\mu$  和载流子浓度  $N$  的影响

Fig 4.3 Variation of resistivity  $\rho$ , mobility  $\mu$  and carrier concentration  $N$  of AZO thin film with Al content

## 4.5 小结

本章主要用 XRD、SEM、Hall 效应分析手段对制备的 AZO 薄膜进行了表征，主要结果如下：

(1) 在不同的 Al 含量下制备的 AZO 薄膜，均具有 (002) 面择优取向的纤锌矿 ZnO 结构，衍射峰的半高宽 (FWHM) 随 Al 含量升高而变窄。薄膜晶粒尺寸随着 Al 含量的增加而变小，晶体质量变差。且其 (002) 峰的衍射角与标准峰相比发生移动。

(2) SEM 研究结果表明，实验所制备的薄膜其表面平整度较好，粗糙度较小。随着 Al 含量的增加，薄膜表面变得较为粗糙。

(3) Hall 测试结果表明，不同 Al 含量的 AZO 薄膜均为 n 型半导体薄膜，Al 含量为 1.7% 时，电阻率、载流子浓度最大，薄膜的电学特性最好。

## 第五章 结论与展望

### 5.1 结论

ZnO 具有纤锌矿结构, 这种结构适合于高质量的定向外延薄膜的生长, 因此可以制成一种兼有半导体、压电性、热电性、光导电性和荧光性等多种功能的薄膜材料。ZnO 作为一种具有宽带隙 ( $E_g=3.37\text{eV}$ )、低介电常数、高化学稳定性及优异的光电、压电特性的功能材料在许多领域尤其是光电器件有着重要应用。本文采用波长为 248nm 的 KrF 准分子激光器, 在 Si (001) 衬底上沉积 ZnO 薄膜, 并在硅衬底上沉积 Al 掺杂的 ZnO 薄膜。根据衬底温度、氧气压强、激光频率及 Al 掺杂的含量对 ZnO 薄膜结构、形貌及光电性能影响的研究。得出如下结论:

(1) 在不同衬底温度形成的 ZnO 薄膜有不同的表面形貌, 在 600℃ 沉积的 ZnO 薄膜呈现较好 c 轴取向性并且薄膜表面平整、致密, 界面清晰可见。紫外光的发射强度依赖于晶体结构, 可见光的发射与 ZnO 薄膜的内部缺陷有关。

(2) 在不同的氧气压力下 (5Pa~60 Pa) 生长 ZnO 薄膜, 薄膜有着不同的结构与性能。当氧气压力为 25Pa 时, 衍射峰最强, 薄膜表面形貌清晰, 紫外峰强度增大, 这是因为 ZnO 薄膜的一些性能与其中的结构缺陷有关, 而其中的结构缺陷都是来自薄膜生长过程中氧供给量不足, 即锌和氧的化学计量比失衡。如果氧气压力过高, 气体原子会与溅射出的离子或原子相互碰撞以减慢这些粒子向基体的过度, 因此一方面会缩减薄膜的沉积速度, 不利于薄膜的制备; 另一方面也影响薄膜的晶体结构, 氧压过低, 会导致薄膜沉积过程中氧供给量的不足, 使结构缺陷增多。

(3) 在不同的激光频率下 (3Hz~20Hz) 生长 ZnO 薄膜, 当激光频率为 3Hz 时, 薄膜质量最好, 这是因为激光频率对 ZnO 束流到达生长表面的时间间隔产生影响。间隔过大时, 生长不能连续, 趋于两次生长; 间隔过小时, 前后两次到达薄膜表面的束流之间相互影响, 原子不能充分进入适当的晶格位置, 因此影响生长的质量和速度。

(4) 在不同 Al 掺杂含量 (0.2%~3.7%) 的条件下生长 ZnO 薄膜, 随着 Al 含量的增加, ZnO 薄膜的主峰 (002) 逐渐变弱, 这可能是由于薄膜中 Al 的存在改变了 Zn 和 O 在沉积过程中的扩散速度; 当 Al 含量为 1.7% 时, AZO 的电阻率最低, 这是因为当 Al 掺杂含量在 0.2%~1.7% 时, 由于 Al 作为施主态原子

的加入引起了载流子浓度的增加,使电阻率降低。然而,当 Al 掺杂含量在 1.7%~3.7%时,随着 Al 质量分数的进一步增加,电阻率反而上升。基于 Al 在 ZnO 中有限的固溶度,过量的 Al 原子不可能完全进入 ZnO 晶格中,有些 Al 与 O 作用形成了不导电的  $Al_2O_3$  丛,使部分晶格处于无序状态,反而阻碍了电子的运动。

## 5.2 展望

经过攻读硕士期间的工作,基本掌握了 PLD 方法生长 ZnO 薄膜的工艺过程,优化条件,生长参数对薄膜晶体结构和光电特性影响的规律,了解了 ZnO 材料的掺杂对其特性的影响,为以后的工作打下较好的基础。如果有可能的话可以开展以下工作:

- (1) 不同衬底上 ZnO 薄膜的生长。
- (2) 在玻璃衬底进行 Al 掺杂的 ZnO 薄膜的透光性能研究。
- (3) P 型 ZnO 薄膜的生长。
- (4) 尝试 ZnO 发光二极管 p-n 结的制作。
- (5) 尝试制作简单 ZnO 异质和同质结构发光二极管等工作。

由于 ZnO 具有较为复杂的能带结构,发光谱线极为丰富,围绕 ZnO 材料的研究有大量的工作可以做,前景十分广阔,处在前沿的一些科学工作者已经取得一些可喜的结果,开始向应用方向发展。继续研究 ZnO 薄膜的发光机理和 P 型掺杂,以实现其单一波长的发射,将会极大地推动 ZnO 在发光、显示领域实际应用的发展。



## 参考文献

- [1] Kling shirn C. The luminescence of ZnO under high one-and two-quantum excitation[J]. Phys. Stat. Sol. B, 1975, 71(2):547-559.
- [2] X. L. Xua, S. P. Laua, J. S. Chena et al. Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2001, 4:617-620.
- [3] Bagnall D.M, Chen Y.F, Zhu Z, et al. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers[J]. Appl. phys. Lett., 1998, 73 (8):1038-1040.
- [4] Tang Z. K, et al. Room temperature ultraviolet laser emission from microstructured ZnO thin film[J]. Nonlinear Opt., 1997, 18:355-359.
- [5] Tang Z K, Wong G K L, Yu P M , et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72:3270-3274.
- [6] Service R. F, Materials Science: Will UV Lasers Beat the Blues?[J]. Science, 1997, 276:895.
- [7] Tavernier P R, et al. Photoluminescence from laser assisted debonded epitaxial GaN and ZnO film[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(18):1678-2680.
- [8] Bagnall D M, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70:2230-2232.
- [9] Look D C, Claflin B. P-type doping and devices based on ZnO[J]. Phys. Stat. Sol. (B), 2004, 241:624.
- [10] T Yamamoto, H Kataya mayoshida. Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO[J]. Japanese Journal of Applied physics Part 2, 1999, 38:166.
- [11] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, et al. Synthesis of p-type ZnO films[J]. J. of Crystal Growth, 216(2000):330-334.
- [12] Y. R. Ryu, W. J. Kim, H. W. White, Fabrication of heterostructural ZnO p-n junctions[J]. J. Cryst. Growth, 2000, 219:419-422.
- [13] Xin-Li Guo, Hitoshi Tabatga, Tomoji Kawai, J. Cryst. Growth. 2001, 223: 135-139.
- [14] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove. Residual native shallow donor in ZnO[J]. physical Review Letters 1999, 82(12):2552.
- [15] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, et al. Electrical properties of bulk ZnO[J]. Solid State Communications, 1998, 105(6):399.
- [16] K Iwata, P Fons, A Yamada, et al. Nitrogen-induced defects in ZnO:N grown on sapphire substrate by gas source MBE[J]. Journal of Crystal Growth 2000, 209(2):526-531.
- [17] D. P. Norton, Y. W. Heo, et al. ZnO: growth, doping & processing[J]. Mater. Today, 2004, 7(6):34.
- [18] Y. M. Sun, Ph. D. thesis, University of Science and Technology of

China. July, 2000.

[19] Vanheusden K, Seager C. H, Warren W. L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors[J]. Appl. Phys. Lett, 1996, 68(3):403-405.

[20] Vanheusden K, Seager C. H, Warren W. L, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders[J]. Appl. Phys. Lett, 1996, 79(3):7983-7990.

[21] Jin B. J, Im S, Lee S. Y. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Film, 2000, 36:107-110.

[22] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Hyun Young Kim, et al. Comparison of the optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science, 2000, 168: 332-334.

[23] A. Miyake, H. Kominami, H. Tatsuoka, et al. Luminescent properties of ZnO thin films grown epitaxially on Si substrate[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214:294-298.

[24] Guo Chang-xin, Fu Zhu-xi, Shi Chao-Shu. Ultraviolet super-radiation luminescence of sputtering ZnO film under cathode-ray excitation at room temperature[J]. Chin. Phys. Lett, 1999, 16(2):146-148.

[25] S. A. Studenikin, Nickolay Golego, Michael Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent undoped ZnO films using spray pyrolysis[J]. Appl. Phys, 1998, 84(4):2287-2294.

[26] Minami, Nantoh, Takatas. UV emission from sputtered zinc oxide thin film[J]. Thin Solid Film, 1983, 109(4):379-384.

[27] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher. Point defects and luminescence centers in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese[J]. J. Luminescence, 1992, 54:35-42.

[28] Vanheusden K, Seager C. H, Warren W. L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors[J]. Appl. Phys. Lett, 1996, 68(3):403-405.

[29] Jin B. J, Im S, Lee S. Y. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Film, 2000, 36:107-110.

[30] F. A. Kroger. The Chemistry of Imperfect Crystals. North Holland, Amsterdam, 1974.

[31] J. Hu, R. G. Gordon, Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition[J]. Appl. Phys, 1992, 71: 880.

[32] T. Minami, H. Sato, H. Natnto, Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Jpn. J. Appl. Phys, 1985, 24: 781.

[33] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition[J]. Appl. Phys. Part 2, 1996, 35:56.

- [34] D. Goyal, P. Solanki, B. Maranthe, Deposition of Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis[J]. Appl. Phys. 1992, 131:361.
- [35] M. L. Addonizio, A. Antonaia, G. Cantele. Transport mechanism of RF sputtered Al-doped ZnO films by H<sub>2</sub> process gas dilution[J]. Thin Solid Films, 1999, 349:93.
- [36] G. A. Hirata, J. McKittrick, J. Siqueiros. High transmittance-low resistivity ZnO:Ga films by laser ablation[J]. J. Vac. Sci. Technol, 1996, 14:791.
- [37] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, et al, Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD [J]. Thin Solid Films, 1995, 260:19.
- [38] P. Nunes, A. Malki, B. Femandes, E. Fortunato, et al. Influence of the doping and annealing atmosphere on zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis[J]. Vacuum, 1999, 52:45.
- [39] S. H. Park, H. M. Kim, B. R. Rhee, Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-sputtered In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin films[J]. Jpn. J. Appl. Phys, 2001, 40:1429.
- [40] C. G. Van de Walle. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide[J]. Phys. Rev. Lett, 2000, 85:1012.
- [41] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, et al. Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82:385.
- [42] S. Y. Myong, K. S. Lim, Highly stable and textured hydrogenated ZnO thin films[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82:3026.
- [43] Lee Eun Cheol, Kim Y S, et al. First-principles study of the compensation mechanism in N-doped ZnO[J]. Phys B, 2001, 912:308-310.
- [44] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, et al, Control of p and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80:1195.
- [45] X. L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, Epitaxial growth and optoelectronic properties of nitrogen-doped ZnO films on (11-20)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate [J]. Cryst. Growth, 2002, 237:544.
- [46] A. Kamata, H. Mitsuhashi, H. Fujita. Origin of the doping efficiency of nitrogen acceptor in ZnSe grown by metalorganic chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett, 1993, 63:3353.
- [47] N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, et al, Production of nitrogen acceptors in ZnO by thermal annealing[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80:1334.
- [48] T. Aoki, Y. Hatanaka, D. C. Look, Appl. Phys. Lett., 2000, 76:3257.
- [49] R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. Cryst. Growth, 2000, 216:330.
- [50] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. H. Lee, et al Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions and ohmic contacts to arsenic-doped p-type ZnO[J]. Appl. Phys. Lett, 2003, 83:4031.
- [51] T. Yamamoto, Y. H. Katayama. Jpn. J. Phys, 1999, 38:166.
- [52] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki. Fabrication of the low-resistive p-type

- ZnO by codoping method[J]. *Physica B*, 2001, 302:140.
- [53] H. Fabricius, T. Skettrup, P. Bisgaard. ultraviolet detectors in sputtered ZnO films[J]. *Appl. Optics*, 1986, 25:2764.
- [54] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, et al. ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD[J]. *J. of Electronic Materials*, 2000, 29(1):60.
- [55] Lixin Yi, Yanbing Hou, Hui Zhao, et al. The photo-and electro-luminescence properties of ZnO:Zn thin film[J]. *Displays*, 2000, 21:147-149.
- [56] J. J. Chen, Y. Gao, F. Zeng, et al. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 223:318-329.
- [57] Jae Bin Lee, Hyeong Joon Kim, Soo Gil Kim, et al. Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435:179-185.
- [58] Kourosch Kalantar-Zadeh, Yuen Yuen Chen, Benjamin N. Fry et al. Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for SAW filters[J]. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 2001, 353-356.
- [59] Ohta H, Kawamura K, Orita M, et al. Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(4):475-477.
- [60] Barnes J. O, Leary D. J, et al. Relationship between deposition conditions and physical properties of sputtered ZnO[J]. *Electrochem. Soc*, 1980, 127(7):1636-1640.
- [61] Yoshiyuki O, Tetsuya H, Yutaka A. Crystallographic features of ZnO single crystals[J]. *Jpn. J. Appl. Phys*, 1997, 36:1040-1042.
- [62] Yoshikawa H, Adachi S. Optical constants of ZnO[J]. *Jpn. J. Appl. Phys*. 1997, 36:3237-3243.
- [63] Nause, J. E. Cermet, ZnO broadens the spectrum[J]. *Research Review*, 1979, 12(4):28-31.
- [64] Kim H, Gilmore C M, Horw S, et al. Transparent conducting aluminum doped zinc oxide thin films for organic light emitting devices [J]. *App. Phys. Lett.*, 2000, 76(3):259-261.
- [65] Verard I P, Din Escum, And Reia. Characterization of ZnO thin films deposited by laser ablation in reactive atmosphere [J]. *App Surf Sci*, 1996, 96(98):8272.
- [66] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, et al. Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method[J]. *Physica B*, 2001, 302: 140-148.
- [67] Washington P. L, Ong H. C, Dai J. Y, et al. Determination of the optical constants of zinc oxide thin films by spectroscopic ellipsometry [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(25): 3261-3263.
- [68] Y. Kashiwaba, K. Haga, H. Watanabe, et al. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2002, 229: 921.
- [69] Th. Gruber, C. Kirchner, A. Waag, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 2002, 229:841.

- [70] Zu P, Tang Z. K, Wang G. K. L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature[J]. Solid State Communications, 1997, 103(8):459-463.
- [71] Zu P, Tang Z. K, Wang G. K. L, et al. Room-temperature gain spectra and lasing in microcrystalline ZnO thin films[J]. J. Cryst. Growth, 1998, 184:601-605.
- [72] Tan Z. K, Wong G. K. L, Yu P, et al. Room temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films[J]. Appl. Phys Lett, 1998, 72(25):3270-3272.
- [73] Zu P, Tang Z. K, Wang G. K. L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature[J]. Solid State Communications, 1997, 103(8):459-463.
- [74] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, Surf. Coatings Technol, 2004, 185:222.
- [75] K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, et al, Journal of Applied Physics 2000, 87:3573
- [76] S. H. Jeong, I. S. Kim, S. S. Kim, et al, Journal of Crystal Growth 2004, 264:110.
- [77] M N Kama lasanan, subhas Chandra. Sol-gel Synthesis of ZnO Thin Films [J]. Thin solid films, 1996, 288(1-2):112-115.
- [78] 章天金, 彭芳明. 溶胶-凝胶工艺合成  $ZrO_2$  超微粉末的研究[J]. 无机材料学报, 1996, 11(3):435-440.
- [79] 栾伟玲, 高濂等.  $BaTiO_3$  纳米粉体的制备和性能[J]. 无机材料学报, 1998, 13(4):457.
- [80] J M Bian, X M Li, X D Gao et al. Deposition and Electrical properties of N-In Codoped P-type ZnO Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(4):541-543.
- [81] B M Bian, X M Li, C Y Zhang et al. Synthesis and Characterization of Two-Layer-Structured ZnO p-n Homo junctions by Ultrasonic Spray pyrolysis[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(19):3783-3785.
- [82] 赵九蓬, 刘丽等编著. 新型功能材料设计与制备工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 150-152.
- [83] M. Von 奥尔曼. 激光束与材料相互作用的物理原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [84] Cullity B D. Elements of X-ray diffractions[J]. Reading, MA: Addison-Wesley, 1978.
- [85] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [86] 杜经宁, 迈耶 J W, 费尔德曼 L C. 电子薄膜科学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [87] Yoichiro Nakanishi, Aki Miyake, Hiroko Kominami, et al. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation[J]. Applied Surface Science, 1999, 142:233-236.

## 攻读硕士学位期间发表的学术论文

1. 激光频率对用 PLD 法生长氧化锌薄膜质量的影响 江西师大学报（自然科学版） 2008（第一作者）
2. 氧压对用 PLD 法生长氧化锌薄膜的电学特性的影响 中国材料科技与设备 2007（第一作者）
3. 沉积温度对 ZnO 薄膜波导的 PLD 生长影响的实验研究 江西科学 2007（第二作者）

## 致 谢

时光荏苒，一转眼三年的硕士生活就快结束了，回想起过去三年的学习和生活，心情百感交集，得到了许多老师、同事及同学的关怀与帮助，在此，我只能以这种方式向每一位帮助和关心过我的人致以深深的谢意。

本人能顺利地完学业及论文与我的导师叶志清教授的悉心指导和无微不至的关怀是密不可分的。叶老师渊博的知识、坚深的学术造诣、朴实认真的工作作风、严谨的治学态度和高超的实验技能在我心里打上了永久的烙印。叶老师在学习和生活上给予我很大的帮助，使我各方面的素质都有了长足的进步。恩师传授给我的治学方法，使我一生受益，在此我谨向我的恩师致以崇高的敬意和最衷心的感谢。

此外我特别要感谢马善均教授、聂义友教授、罗开基教授、陶向阳教授、谢芳森教授、桑明煌教授等老师也在我的学习和生活期间给予了很多关怀和帮助，在此对他们表示诚挚的感谢。

感谢邱晓剑副书记在工作和生活给予我的关心与帮助，他平易近人、作风笃实、敬业爱岗，这些都时刻影响、激励着我。

感谢江西省光电子通信重点实验室的喻鸽老师，她给予我学习环境上很大的帮助，在此深表谢意。

感谢我的同事龚九香老师、闵秋应教师、刘木林老师、饶春芳老师、况庆强老师、胡鸿辉老师、李晓兰老师、付贵阳老师、辛建之老师、熊小华老师、罗文崴老师及通信系的所有老师，在我学习、工作困难的时候给予我的宝贵支持和帮助。

我还要感谢与我曾经在一起朝夕工作的师兄弟、同学和朋友。他（她）们是欧阳桂仓、易小杰、刘德生、欧阳小芳、姜迪友、黎小鹿、刘刚、陈鹏、张兴娇、洪智慧、戴江南等同学在生活和学习上的关心和帮助。

最后，我还要感谢父母多年来对我的养育之恩，感谢我的家人对我的支持和关心，特别是我的女朋友滕卉对我的支持和鼓励。谨以此文献给我的父母、家人。

吴木生  
2008年4月9日