

# 电子束蒸发制备纳米 ZnO 薄膜及其特性研究

汪壮兵,陈凌涛,李 祥,鲁迎春,梁 齐

(合肥工业大学 理学院,安徽 合肥 230009)

**摘 要:**用电子束蒸发制备一系列纳米 ZnO 薄膜,用 XRD 和 AFM 研究其结构和形貌,重点研究其拉曼谱. ZnO 靶的拉曼谱出现了 4 个明显的峰,与文献报道基本一致. 室温下沉积的 ZnO 薄膜中存在大量缺陷和氧空位,其拉曼频移只有 LO 模和低频  $E_2$  模,且其 LO 模有相对频移,峰展宽,强度加强. ZnO 膜的高频拉曼谱对其结构不敏感,各种制备条件下的 ZnO 膜其高频拉曼谱基本一致. 对拉曼谱,结合 XRD 和 AFM 分析给出了初步的解释.

**关键词:**电子束蒸发;X射线衍射;拉曼谱;原子力显微镜

**中图分类号:**O484 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-2162(2008)02-0060-05

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料,具有六角纤锌矿结构,在室温下禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV,与同是宽禁带材料的 ZnSe (22 meV) 和 GaN (25 meV) 相比都高出许多. ZnO 熔点高达 1975 °C,具有很高的热稳定性和化学稳定性. ZnO 薄膜可以在低于 500 °C 温度下获得,比其他宽禁带半导体材料 GaN、SiC 的制备温度低很多. 这些特点使 ZnO 在室温短波长光电子材料方面有许多潜在的应用前景. 目前制备 ZnO 薄膜的方法很多,如分子束外延 (MBE)<sup>[1]</sup>,金属有机化学气相沉积 (MOCVD)<sup>[2]</sup>,激光脉冲沉积 (PLD)<sup>[3]</sup>,溶胶-凝胶 (sol-gel)<sup>[4]</sup>,电泳法<sup>[5]</sup>和反应溅射<sup>[6]</sup>等. 电子束蒸发法制备 ZnO 也有报道<sup>[7-8]</sup>,电子束蒸发法可将靶材加热到 3 000 ~ 6 000 °C 高温,可制备高熔点薄膜材料. 由于电子束蒸发制膜是利用聚焦电子束对靶材加热,是一种局部加热,可避免容器材料的蒸发以及容器材料与膜材之间的反应,可得到高纯薄膜,具有成本低廉,成膜较快,便于大面积制备等优点.

拉曼是研究材料微结构的重要手段之一,具有检验灵敏度高,所需样品量少,且对样品无破坏性等优点. 拉曼光谱能给出丰富的有关晶态状况,元激发的结构和运动,晶体缺陷和相变等信息. 用拉曼研究 ZnO 的性质虽然有报道<sup>[9-13]</sup>,但是其拉曼频移一般都局限在 2 000  $\text{cm}^{-1}$  内,较高频移的研究未见报道.

用电子束蒸发法制备 ZnO 薄膜,分别用 XRD 和 AFM 对其结构和形貌进行研究,重点研究 ZnO 薄膜的拉曼光谱.

## 1 实 验

首先制靶,将纯度为 99.99% 的 ZnO 粉末放在制靶机内,先将压力加到 10 MPa,保持压力 5 min,再将压力加到 20 MPa,保持压力 5 min,最后将压力加到 30 MPa,保持压力 10 min. 将压好的靶放在高温管式炉中,在 1 200 °C 下煅烧 2 h. 使用的镀膜系统是中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的 DZS-500 型电子束镀膜系统. 将烧好的陶瓷靶放在坩埚内. 作为基片的玻璃和硅片先后用丙酮、无水乙醇超声清洗 5 min,烘干后装在基片托上. 制膜之前,先将真空室抽到  $5 \times 10^{-4}$  Pa,镀膜速率由石英晶体振荡仪实时控制,在保持电子束流为 10 mA 下,镀膜速率大约为 6 Å/s,通过控制镀膜时间来沉积不同厚度的薄膜. 薄膜的结构由合肥工业大学理化测试中心的旋转阳极 X 射线衍射仪 (型号 D/Max- $\alpha$ B) 测试,薄膜的形貌使用合肥工业大学微电子实验室本原生产的型号为 CSEM4000 原子力显微镜测试,薄膜的拉曼谱使用中国科学技术大学理化测试中心的激光共焦显微拉曼光谱仪测试,型号为 LABRAM-HR.

收稿日期:2007-10-20

基金项目: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,合肥工业大学副教授,博士.

## 2 结果和讨论

当单色光入射到介质上时,除了被介质吸收、反射和透射外,总会有一部分被散射.按散射光相对于入射光波数的改变情况,可将散射光分为 3 类:第 1 类,其波数基本不变或变化小于  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ,这类散射称为瑞利散射,属于弹性散射;第 2 类,其波数变化大约为  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,称为布里渊散射;第 3 类是波数变化大于  $1 \text{ cm}^{-1}$  的散射,称为拉曼散射,属于非弹性散射.在拉曼谱中非弹性散射光的波数与瑞利峰的波数之差,称为拉曼频移.拉曼频移是一个与入射光频率无关的物质特征峰,反映物质内部结构特征.拉曼光谱属于分子振动和转动光谱范畴.拉曼光谱与红外光谱联合使用,在物理、化学、材料科学、生命科学等诸领域有重要的应用价值.

六方晶体的 ZnO 为具有空间群  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ) 的纤锌矿结构. ZnO 光学声子中具有拉曼活性的模式有: LO (纵向光学模)、TO (横向光学模) 和  $E_2$  模式. LO 模式对尺寸限制效应敏感,对 ZnO 材料而言,此模式对氧空缺、锌填隙和掺杂敏感.  $E_2$  模式对膜中应力有很强的灵敏性,如果膜中存在压应力,则峰位向高频移动;对于拉应力,则峰位向低频移动<sup>[11,13]</sup>.

图 1 所示是 ZnO 靶和薄膜的常规拉曼谱. 其中曲线 *a* 是用纯度为 99.99% 的 ZnO 粉末经过压制和 1200 °C 烧结而得到的 ZnO 高纯陶瓷靶的拉曼谱. 从图 1 中可以看出,有 4 个明显的峰,分别为:拉曼频移为  $437 \text{ cm}^{-1}$  的峰为 ZnO 的主要特征峰,对应高频  $E_2$  模式,这个峰与文献报道的基本一致<sup>[9-11,13]</sup>; 频移  $98 \text{ cm}^{-1}$  的峰对应低频  $E_2$  模式. 频移  $578 \text{ cm}^{-1}$  的峰对应 LO 模式,根据文献<sup>[13]</sup>报道, ZnO 薄膜中有  $574 \text{ cm}^{-1}$  (对应  $A_1$  LO 模式) 和  $583 \text{ cm}^{-1}$  (对应  $E_1$ 、LO 模式) 两种形式的 LO 模,该靶只出现一个 LO 峰,且其频移介于 LO 模式的两种模式之间,这是 LO 两种模式叠加的效果,而且从图 1 中可以看出,LO 模的峰非常弱,原因是高纯的靶经过煅烧后,其氧空位减少. 频移为  $332 \text{ cm}^{-1}$  的峰对应为多声子模式. 没有出现 TO 模式的拉曼频移.

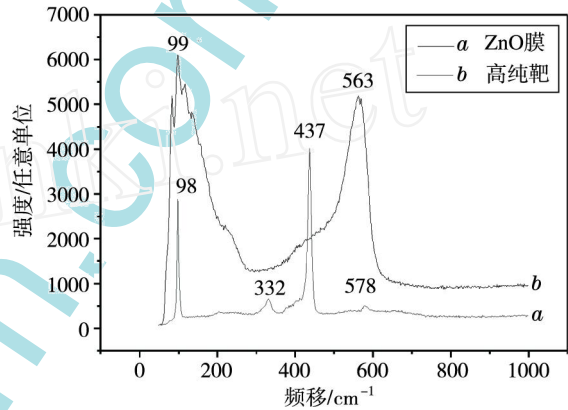


图 1 ZnO 陶瓷靶和薄膜的拉曼谱

图 1 中曲线 *b* 为 ZnO 薄膜的拉曼谱,制备条件为室温下在玻璃衬底上沉积,厚度为 50 nm. 该谱中只出现了频移为  $563 \text{ cm}^{-1}$  和  $99 \text{ cm}^{-1}$  的 2 个峰. 频移为  $563 \text{ cm}^{-1}$  的峰是对应 LO 模的特征峰,与靶的 LO 模相比有 3 个特征: 有频移,由靶的  $578 \text{ cm}^{-1}$  频移减小到  $563 \text{ cm}^{-1}$ ; 峰展宽; 峰的强度明显增大. 对此实验现象,解释如下: ZnO 薄膜只有 50 nm 厚,属于纳米体系,应该有小尺寸效应,随着体系尺寸的减小,拉曼频移有移动,谱线有展宽<sup>[10]</sup>; LO 模式对应的拉曼峰反映了 ZnO 膜中的氧空缺,锌填隙,由于制备的 ZnO 膜是在真空和室温下,没有退火处理, ZnO 膜与靶相比应该有大量的氧空位. 至于制备的 ZnO 膜拉曼谱中没有出现它的主特征峰  $437 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2$  模式),可能是 LO 模的特征峰太强,而且很宽,掩盖了较弱的主特征峰,另一方面有文献认为  $E_2$  模不仅与膜中应力有关,还与膜中缺陷有关<sup>[6]</sup>,所以有可能是制备的 ZnO 膜中存在大量缺陷,使得  $E_2$  模的强度大大减弱. 为了证明这种猜测,又做了 ZnO 薄膜的 XRD 谱.

图 2 所示是在玻璃衬底上沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 谱,薄膜的厚度均为 50 nm. 其中图 2A 图是在镀膜过程中基片保持 200 °C; 而图 2B 图所示是在室温下沉

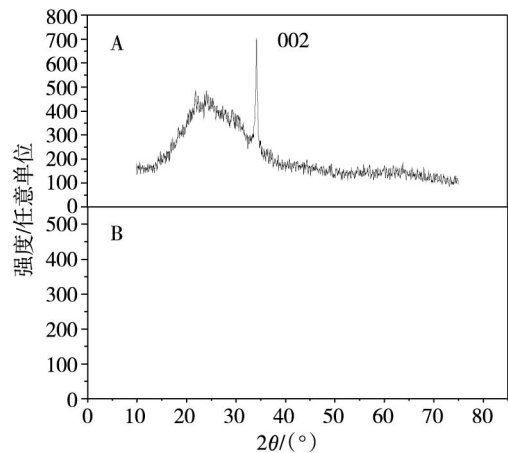


图 2 ZnO 薄膜的 XRD 谱

积.从图 2A 中可以看出,在沉积过程中基板保持  $200^{\circ}\text{C}$  的薄膜出现了一个 ZnO 的特征峰 (002),对应的晶面间距  $d_{002}$ ,  $d$  为:  $34.44^{\circ}$ ;说明此时薄膜为结晶态,且具有 C 轴择优取向生长特点.图 2B 的 XRD 谱没有出现明显的 ZnO 特征峰,说明室温下制备的 ZnO 薄膜为非晶态,薄膜结构是无序的,有大量的缺陷存在,这个结论和图 1 中 ZnO 薄膜的拉曼谱的解释是吻合的.

图 3 所示是 ZnO 靶和各种制备条件下 ZnO 膜的拉曼谱,测量频移为  $2500\text{ cm}^{-1}$  至  $25000\text{ cm}^{-1}$  范围,虽然研究 ZnO 拉曼谱有不少文献报道,但是,其拉曼频移仅仅局限在  $2000\text{ cm}^{-1}$  内,根据了解,在如此大的频移内研究 ZnO 还是首次.曲线 2 为 ZnO 高纯靶的拉曼谱.曲线 1、3、4 和 5 为用电子束制备的 ZnO 薄膜,其制备条件分别为:硅衬底室温沉积  $50\text{ nm}$ ;玻璃衬底室温沉积  $100\text{ nm}$ ;沉积过程中玻璃基板保持  $200^{\circ}\text{C}$ ,厚度  $50\text{ nm}$ ;玻璃衬底室温沉积  $50\text{ nm}$ .

表 1 是各个拉曼谱中各个峰的频移和相对频移,这里的相对频移指的是每个峰与靶(对应曲线 2)对应的峰差值占其频移的百分比.从表中可以很清楚地看出,各个拉曼峰的相对频移非常小,说明各种制备条件下的 ZnO 膜和 ZnO 靶,其拉曼峰的峰位非常一致,这一点从图 3 也能很直观的看出.图 3 表明 ZnO 膜的结构对高频的拉曼频移基本上没有太大的影响.各个拉曼谱相互之间整个谱位强度不同的原因,是由于在每次测试中光路不是完全一致所导致.个别的峰,如图中标示的峰 4,在同一个谱中与其他峰比较,相对其他的谱有明显的增强,如图中曲线 5,该峰对基片和衬底温度敏感.对比曲线 4 和曲线 5,基板均为玻璃,薄膜厚度均为  $50\text{ nm}$ ,不同的是曲线 4 在镀膜过程中基板保持  $200^{\circ}\text{C}$ ,而曲线 5 基板在室温.对比图 2 的 XRD 分析可知,曲线 5 为非晶态薄膜,而曲线 4 具有 C 轴择优取向生长的结晶态薄膜,因此,峰 4 与薄膜的结晶态有关,薄膜为非晶态时其强度大大增加.对比曲线 1 和曲线 5,薄膜厚度均为  $50\text{ nm}$ ,不同的是基板,曲线 1 基板为硅片,曲线 5 基板为玻璃,从图中可以看出,玻璃基板沉积的薄膜其峰 4 强度远大于硅基片.为了解释这个现象,做了 AFM 测试.

表 1 拉曼曲线上各个峰的频移和相对频移

	靶(曲线 2)	曲线 1	曲线 3	曲线 4	曲线 5	
峰 1	频移 / $\text{cm}^{-1}$	9222	9151	9182	9261	
	相对频移 / %	-	- 0.77	- 0.43	- 0.43	0.42
峰 2	频移 / $\text{cm}^{-1}$	15626	15379	15379	15450	15450
	相对频移 / %	-	- 1.58	- 1.58	- 1.13	- 1.13
峰 3	频移 / $\text{cm}^{-1}$	15961	15853	15853	15853	15925
	相对频移 / %	-	- 0.68	- 0.68	- 0.68	- 0.23
峰 4	频移 / $\text{cm}^{-1}$	18768	18656	18656	18656	18712
	相对频移 / %	-	- 0.60	- 0.60	- 0.60	- 0.30
峰 5	频移 / $\text{cm}^{-1}$	22992	22939	22870	22939	22939
	相对频移 / %	-	- 0.23	- 0.53	- 0.23	- 0.23

图 4 所示是 ZnO 薄膜的原子力显微镜图.其中 A 和 B 图分别是在硅片和玻璃衬底上沉积的 ZnO 膜,沉积参数相同,厚度为  $50\text{ nm}$ .从图中可以看出,A 图(衬底为硅片)的颗粒长度最大达到  $900\text{ nm}$ ,最小有  $400\text{ nm}$  左右,B 图(衬底为玻璃)颗粒分布比较密集,根据软件分析,其平均颗粒直径为  $370\text{ nm}$ ,以

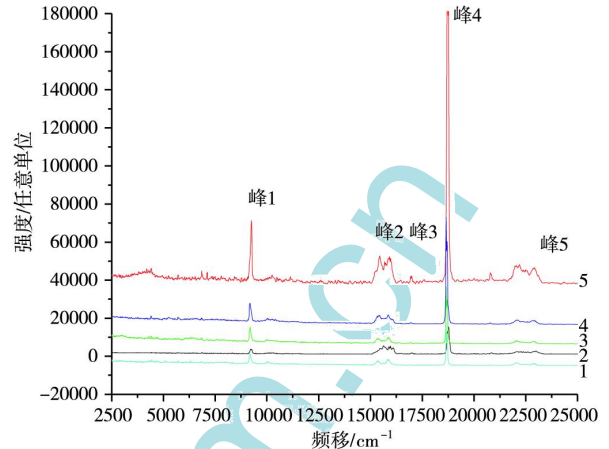


图 3 ZnO 靶和各种 ZnO 膜的拉曼谱



上对比可知 A 图颗粒明显大于 B 图,认为原因是当 ZnO 分子或团簇被电子束蒸发沉积到基片表面的时候,ZnO 分子或团簇在基片表面上会迁移,由于抛光的硅片表面比玻璃要光滑得多,即 ZnO 分子或团簇在硅片表面迁移遇到的势垒远远小于玻璃,这样在硅片上沉积的 ZnO 分子在迁移过程中容易遇到基片上其他的 ZnO 分子或团簇结合形成更大的颗粒.比较 B 图和 C 图,二者衬底相同,均是玻璃,薄膜厚度也均为 50 nm,不同的是前者在室温下制备,而后者在沉积过程中保持基片 200 °C.根据软件分析 C 图颗粒平均直径达到 540 nm,从图中也可以看出,C图的颗粒直径明显大于 B 图.认为原因是当基片保持 200 °C 时,沉积到基片上面的 ZnO 分子或团簇吸收了基片的热能,具有比基片室温条件下更大的迁移能力,容易遇到基片上沉积的其他颗粒,形成更大的颗粒. D 图是 C 图的三维视图,从 D 图中可直观的看出薄膜的表面形貌,颗粒是锥形形貌,说明薄膜的生长模式应该是核生长型.

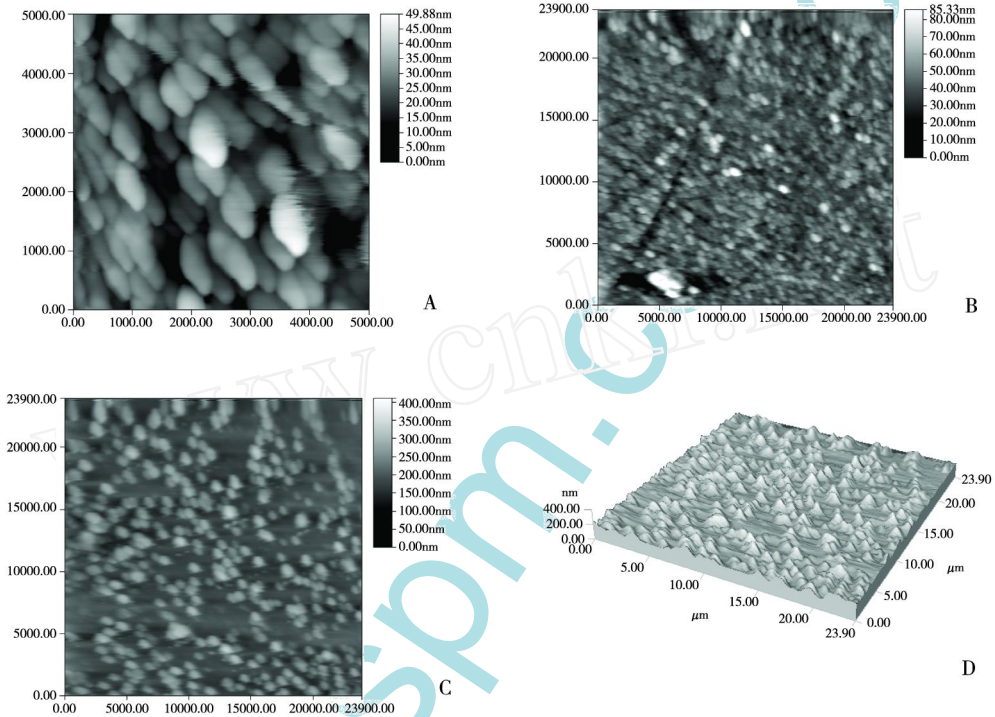


图 4 ZnO 薄膜的原子力显微镜图

ZnO 薄膜的 AFM 形貌表明,硅片沉积的薄膜粒径远大于玻璃,因此高频拉曼谱中的峰 4 强度与颗粒大小有关,颗粒越大,其强度越小. AFM 的 B、C 图也证实了这个观点,基片保持 200 °C 时的颗粒直径大于室温下的薄膜,而其峰 4 强度大大减小.由谢乐公式: 
$$D = \frac{0.9}{D \cos \theta}$$
 (其中  $\theta$  为衍射峰的半高宽,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $\theta$  为 Bragg 角,  $D$  为晶粒尺寸).可知,颗粒越小, XRD 衍射峰半高宽越大,其结晶度越差,所以高频拉曼谱中的峰 4 强度是薄膜中缺陷和无序的反映,这和前面的 XRD 结论也一致.

### 3 结 语

用电子束蒸发制备了一系列的纳米 ZnO 薄膜. XRD 显示室温下制备的 ZnO 薄膜为非晶态,而在沉积过程中基片保持 200 °C 的 ZnO 薄膜为 (002) 取向的结晶态.薄膜的 AFM 图显示在硅片上和基片保持 200 °C 生长的颗粒比较大. ZnO 靶的拉曼谱出现了 4 个明显的峰,分别对应为低频  $E_2$  模式、高频  $E_2$  模式、LO 模式和多声子模式. ZnO 薄膜只出现了 LO 模式和低频  $E_2$  模式,且其 LO 模有相对频移,峰展宽,强度加强,表明 ZnO 薄膜中存在大量缺陷和氧空位.频移在  $2\ 500\ \text{cm}^{-1}$  至  $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围内的拉曼谱显示各种制备条件下的 ZnO 薄膜,其谱结构基本一致,表明高频拉曼谱对 ZnO 薄膜的结构不敏感.频移为  $18\ 700\ \text{cm}^{-1}$  左右的峰 (对应拉曼高频谱线中的峰 4),强度与薄膜中的缺陷和非晶态有关.

## 参考文献:

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70 (17): 2230 - 2232
- [2] Bethke S, Pan H, Wesseks B W, et al. Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide [J]. Appl Phys Lett, 1988, 52 (2): 138 - 140
- [3] Craciun V, Elders J, Gardeniers J G E, et al. Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. Appl Phys Lett, 1994, 65 (23): 2963 - 2965.
- [4] 臧竞存, 田战魁, 刘燕行, 等. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的成核-生长和失稳分解研究 [J]. 物理学报, 2006, 55 (3): 1358 - 1362
- [5] 汪壮兵, 许小亮. 用电泳法制备  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜及其特性研究 [J]. 物理学报, 2004, 53 (11): 3924 - 3928
- [6] 孙成伟, 刘志文, 秦福文, 等. 生长温度对磁控溅射 ZnO 薄膜的结晶特性和光学性能的影响 [J]. 物理学报, 2006, 55 (3): 1390 - 1397.
- [7] 路丽霞, 季辉, 汤庆鑫, 等. ZnO/Zn 界面对纳米 ZnO 薄膜光学性质的影响 [J]. 发光学报, 2006, 27 (2): 229 - 233
- [8] 张彬, 林碧霞, 傅竹西, 等. 用电子束热蒸发技术制备 ZnO 薄膜 [J]. 发光学报, 2001, 22 (3): 309 - 311.
- [9] 秦秀娟, 邵光杰, 刘日平, 等. 高性能 ZnO 纳米块体材料的制备及其拉曼光谱学特征 [J]. 物理学报, 2006, 55 (7): 3760 - 3765.
- [10] 宋洋, 阎研. ZnO 纳米管的拉曼光谱学研究 [J]. 光散射学报, 2004, 16 (2): 103 - 106
- [11] 达文欣, 吴世法, 刘琨, 等. 掺杂和未掺杂氧化锌薄膜的拉曼光谱 [J]. 光散射学报, 2006, 18 (1): 43 - 47.
- [12] 黄焱球, 刘梅冬. 氧化锌薄膜的拉曼光谱研究 [J]. 功能材料, 2002, 33 (6): 653 - 655.
- [13] Du C L, Gu Z B, Lu M H, et al. Raman spectroscopy of (Mn, Co) - codoped ZnO films [J]. J Appl Phys, 2006, 99 (12): 123515 - 123518

## Characteristic study of nano ZnO films prepared by electron beam evaporation

WANG Zhuang-bing, CHEN Lin-tao, LI Xiang, LU Ying-chun, LIANG Qi  
(School of Science, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** A series of nano ZnO films were prepared by electron beam evaporation. The structure and patterns of ZnO surface were studied by XRD and AFM, and the Raman spectrum was the emphasis of our paper. There were four peaks in the spectrum of ZnO target, which was consistent with the spectrum reported in the other papers. The spectrum of ZnO film had only two peaks corresponding to LO and  $E_2$  modes. The peak of LO mode had relative frequency shift, and its intensity and width both increase comparing with the spectrum of target, which showed that there were lots of defect and oxygen vacancies in the nano ZnO films fabricated by us with the substrate at room temperature. The Raman spectra of high range were not sensitive to the structure of ZnO films and the position of peaks appearing in the spectra of different ZnO films is very similar. Primary explanation was given to the Raman spectra with the analysis of XRD and AFM.

**Key words:** electron beam evaporation; X-ray diffraction (XRD); Raman spectrum; atomic force microscope (AFM)

责任编辑:李镜平