

ZnO 薄膜的椭圆偏振光谱研究

张斌恩, 李书平*, 黄斌旺, 姜伟, 詹华瀚, 李孔翌, 康俊勇

(厦门大学 物理与机电工程学院, 微纳光子材料与器件教育部工程研究中心,
福建省半导体材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用椭圆偏振光谱法, 在 1.50~4.50 eV 光谱范围内, 研究了在蓝宝石衬底上使用分子束外延方法制备的纤锌矿结构 ZnO 薄膜的光学性质. 对椭圆偏振光谱拟合结果表明, 坦吉扩展(Tanguy extend)色散公式能更准确、方便地描述 ZnO 薄膜带边附近的折射率和消光系数的色散关系. 提供了 ZnO 薄膜在 1.50~4.50 eV 光谱范围内的寻常光(o 光)和非常光(e 光)折射率和消光系数色散关系, 为定量分析 ZnO 薄膜带边附近各向异性的光学性质提供了依据.

关键词: 椭圆偏振光谱; ZnO 薄膜; 光学常数; 色散模型

中图分类号: O 433.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)06-0971-04

ZnO 是一种直接宽禁带隙 II-VI 半导体材料, 其带隙约为 3.3 eV, 激子束缚能约 60 meV, 在压电传感器、气敏元件、光学覆盖层、薄膜太阳能电池、透明电极等方面得到广泛应用^[1]. 近年来, 人们对 ZnO 的性质, 特别是光学常数等已有许多研究. 其中部分工作通过测量带隙之下波段光学常数与材料的关系了解光学常数色散规律, 例如 Huang 等研究了不同退火温度与材料质量和光学性质的关系^[2]; Yakuphanoglu 等研究了 ZnO 薄膜的厚度对其带隙的影响^[3]; Caglar 等研究了掺镉对 ZnO 光学常数的影响^[4]. 但对带隙之上波段的光学性质还较难描述, 对应用将造成较大的偏差. 因而, 部分工作则利用逐点拟合的方法, 将光学常数色散关系扩展到带隙之上波段, 但该拟合方法存在偏差和计算量大等缺点. 因此, 探讨全波段, 特别是 ZnO 带隙附近光学常数色散关系对拓展 ZnO 薄膜材料应用范围至关重要.

本文利用椭圆偏振光谱仪, 对纤锌矿结构 ZnO 外延膜的光学性质进行了测量分析. 采用坦吉扩展(Tanguy extend)^[5]色散公式拟合不同入射角 ZnO 椭圆偏振光谱, 考察结果的变化趋势、合理性以及可靠性. 最后, 分析了 ZnO 薄膜对寻常光(o 光)和非常光(e 光)的折射率和消光系数.

1 样品制备与实验方法

本实验所用的样品为在单面抛光蓝宝石衬底(0001)面上, 采用分子束外延(MBE)方法制备非掺杂的纤锌矿结构 ZnO 外延薄膜. 实验样品的生长分为 2 个阶段: 首先在衬底温度 400 °C 的条件下, 生长 10 min ZnO 缓冲层以释放内应力; 其次在衬底温度 700 °C 的条件下, 生长 60 min 平整 ZnO 薄膜. 2 个阶段除生长时衬底温度不同之外, 其他的生长条件都相同. 经 Dektak3 Series 膜厚测量仪测量表明 ZnO 薄膜的总厚度约 78.10 nm.

光学性质测量采用法国 Jobin Yvon 公司生产的可变角度的 UVSEL 扫描光谱型相位调制椭圆偏振仪. 该仪器测量的是从样品反射出来的光强信号, 此信号的傅里叶展开式为

$$I \propto E_i E_t^* = I_o + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t), \quad (1)$$

其中, 在偏振片的偏振角为 45°, 相位调制的调制角为 45°, 检偏器的偏振角为 90°的模式下, $I_o = 1$, $I_s = \sin 2\psi \sin \Delta$, $I_c = \cos 2\psi$, 与最基本的椭圆偏振测量参数 ψ 和 Δ 相关.

分别以 65°、70°、75°入射角, 测量了光子能量 1.50~4.50 eV 范围内的椭圆偏振光谱, 其步长为 0.01 eV. 进一步通过建立合适的结构模型与色散模型, 对每个入射角的椭圆偏振测量结果进行拟合分析, 并加以互相比较, 以了解变化规律, 提高结果的可靠性.

由于样品一般会与空气接触, 样品表面将因氧化、玷污形成覆盖层, 样品物理结构模型中需要考虑一个表面层; 由于样品制备在背面没有抛光蓝宝石衬底上,

收稿日期: 2010-11-02

基金项目: 国家自然科学基金重点专项(60827004); 国家自然科学基金项目(60776066)

* 通信作者: lsp@xmu.edu.cn

光入射到蓝宝石背面发生了漫反射,反射光被探测器接收到的几率很小,可以将蓝宝石衬底近似成一个无限厚度的衬底层.因此,本文样品的物理结构模型从外至内依次由表面层、平整层、缓冲层、衬底层 4 层组成.

对于色散模型,一般要根据材料不同性质选择合适的色散公式,对金属常用的色散公式如德鲁德色散模型(Drude dispersion model)^[6];对绝缘体常用的色散公式如洛伦兹色散模型(Lorentz dispersion model)^[7];对半导体常用的色散公式如塞米尔(Sellmeier)、柯西(Cauchy)、Tanguy extend^[8-9]等. ZnO 薄膜材料是典型的宽禁带半导体材料,具有较大的激子束缚能.在描述半导体材料的色散公式中, Sellmeier、Cauchy 色散公式没有考虑激子效应,适用于描述带隙之下的波段的色散关系,对带隙之上波段的色散关系较难给予准确描述.而 Tanguy extended 色散公式是 Tanguy 根据半导体瓦尼尔(Wannier)激子复介电常数相关理论推导出来,考虑了激子效应,满足克喇末-克朗尼格(Kramers-Kronig)^[10]色散关系,不但能有效地描述带隙之下波段的色散关系,也适合带隙之上的色散关系.因而本文采用 Tanguy extended 色散公式描述 ZnO 薄膜材料的全波段色散关系.

2 结果与讨论

实验测得的入射角分别为 65°、70°、75°的椭圆偏谱光强的傅里叶分量值 I_s 和 I_c 如图 1 所示. I_s 值在 1.50~3.27 eV 范围内随着光子能量增加而上升,在 3.27~4.50 eV 范围内随着光子能量增加而下降,峰位在 3.27 eV,此峰与激子有关; I_c 值在 1.50~3.10 eV 范围内随着光子能量增加而下降,在 3.10~3.50 eV 范围内随着光子能量增加急剧上升,在 3.50~4.50 eV 范围内随着光子能量增加基本不变,急剧变化可能与激子和带边强吸收有关.用 Tanguy extend 色散公式可以很好地拟合椭圆偏谱.拟合获得的标准差、缓冲层厚度、平整层厚度、粗糙层厚度、带隙以及激子束缚能

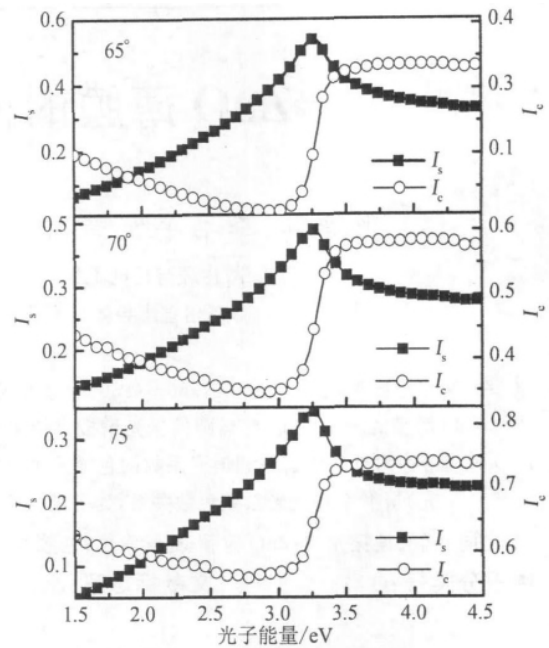


图 1 不同入射角时 I_s 和 I_c 实验与拟合结果
Fig. 1 Experimental spectra of I_s and I_c and fitting result

列于表 1. 从表 1 中可以看到,对于不同的入射角,标准差都小于 0.10,拟合的各层厚度值与样品实验制备的厚度经验值相吻合. ZnO 薄膜的带隙均在 3.30~3.40 eV 范围内,与实验值接近;激子束缚能值约为 60.00 meV,与文献[1]的结果一致.说明所构建的物理结构模型合理,选用的 Tanguy extended 色散公式能较好地描述 ZnO 半导体材料的光学性质,尤其是带边附近的特性.

在此基础上,进一步计算了不同入射角度下的 ZnO 薄膜材料的折射率和消光系数色散关系,得到结果如图 2 所示.由图 2 可见,不同入射角拟合的折射率和消光系数色散关系基本相同.消光系数色散在带隙以下,各角度的消光系数都几乎为 0;在接近带边处会出现一指数陡增,并在 3.27 eV 附近出现了一个较尖锐的谱峰.此峰位小于带隙约 60.00 meV,恰好反映了激子吸收对消光系数色散关系贡献大的特点.本文所得的 ZnO 薄膜折射率和消光系数色散关系涵盖带隙

表 1 拟合结果中的各参数值
Tab. 1 The every parameter of fitting result

椭圆偏振光与样品法线的夹角	标准差	缓冲层厚度/nm	平整层厚度/nm	粗糙层厚度/nm	带隙/eV	激子束缚能/meV
65°	0.07	8.17	70.02	0.93	3.33	59.38
70°	0.07	8.17	70.00	0.78	3.33	59.59
75°	0.08	8.17	71.05	0.78	3.34	60.02

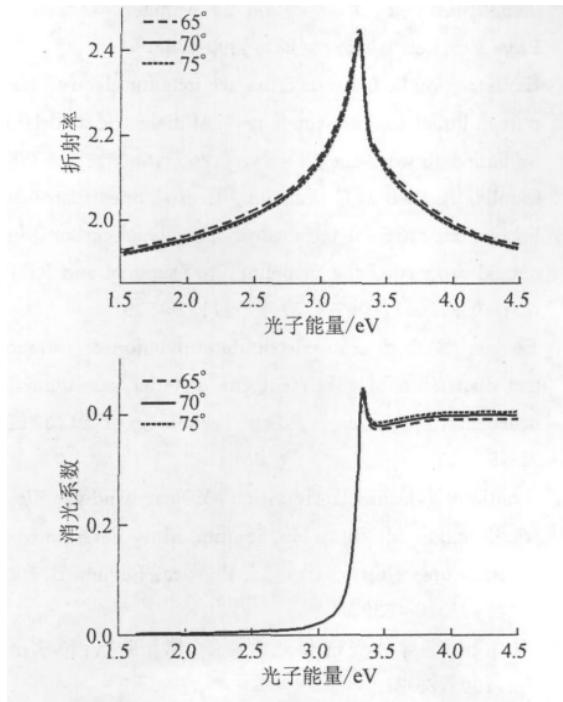


图 2 不同角度实验谱的拟合结果

Fig. 2 Fitting results of experimental spectra for different incident angle

之下和之上全波段, 相比于 Liu 等和 Rebien 等用逐点法拟合的结果^[1,11]更精确和全面。

详细分析表 1 数值和图 2 色散关系可见, 不同入射角的结果仍表现出一定的差异. 从表 1 和图 2 可以看到, 随着入射角度的增大, 带隙和激子束缚能递增; 折射率变小而消光系数增大. 这些物理参量随入射角度有规律变化, 反映了 ZnO 薄膜具有较强的各向异性。

为了验证实验样品是否具有较强的各向异性, 本文对 70° 椭圆偏谱进行了各向异性拟合, 将其中的 ZnO 平整层当作具有各向异性的介质进行拟合. 各向异性是指不同的晶向会有不同的光学性质. 偏振光的电场分量平行光轴的光定义为 e 光, 垂直光轴的光定义为 o 光, 各向异性介质的 o 光折射率和消光系数同 e 光不同. 产生不同的原因是价带分裂, o 光和 e 光的吸收分别对应不同的带隙. 其中 o 光的吸收对应 $\Gamma_9(A)-\Gamma_7$ 带隙间跃迁, e 光吸收对应 $\Gamma_7(C)-\Gamma_7$ 带隙间跃迁. o 光对应的带隙比 e 光的小. 从而光学性质会存在差异, 即光学常数会不同, 相关文献报道^[12], 折射率与储存光子的能力成正比, ZnO 吸收 o 光的带隙比较小, 因而 o 光更容易被储存, 折射率会更大. 消光系数和折射率满足 Kramers-Kronig 色散关系, 随着光子能量增大而减小. 拟合得到的各层厚度、标准差 (χ^2) 及相应的 o 光、e 光带隙 (E_g) 与束缚 (R) 能如下:

$L_1 = 8.17 \text{ nm}, L_2 = 70.00 \text{ nm}, L_3 = 0.76 \text{ nm}, \chi^2 = 0.07, E_{g_o} = 3.33 \text{ eV}, R_o = 58.26 \text{ meV}, E_{g_e} = 3.36 \text{ eV}, R_e = 62.52 \text{ meV}$, 从拟合结果看, 将 ZnO 平整层看作各向异性介质与各向同性介质在厚度、带隙与束缚能等方面没有明显差别, o 光、e 光的带隙与束缚能分别处于将 ZnO 平整层看作各向同性介质的带隙与束缚能的两端, 也较为合理. Kim 等报道 $E_{g_o} = 3.32 \text{ eV}, R_o = 59.00 \text{ meV}, E_{g_e} = 3.38 \text{ eV}, R_e = 61.80 \text{ meV}$ ^[12]; Kang 等人报道 $E_{g_o} = 3.38 \text{ eV}, R_o = 61.1 \text{ meV}, E_{g_e} = 3.41 \text{ eV}, R_e = 72.8 \text{ meV}$ ^[13]. 虽然不同的实验所用的样品生长条件不同, 测量的带隙和激子束缚能存在一定的差异, 但与本文结果基本吻合, 特别 e 光带隙与激子束缚能分别比 o 光大的结果与本文一致. 拟合的折射率和消光系数如图 3 所示, o 光、e 光的折射率和消光系数是有差别的, 将 ZnO 平整层当作具有各向异性介质的拟合结果介于 o 光、e 光的结果之间, 从图 3 可知, o 光折射率比 e 光折射率大, 带隙之上波段的 o 光消光系数比 e 光消光系数小, 且差距随着能量的增大有逐渐增大的趋势. 由此表明本实验样品确实具有各向异性, 在带隙之上的波段会表现得更加明显. 对消光系数要求严格的 ZnO 薄膜材料紫外波段器件, 则应将 ZnO 薄膜材料看作各向异性介质进行拟合, 可以获得更为可靠的 ZnO 薄膜材料光学性质。

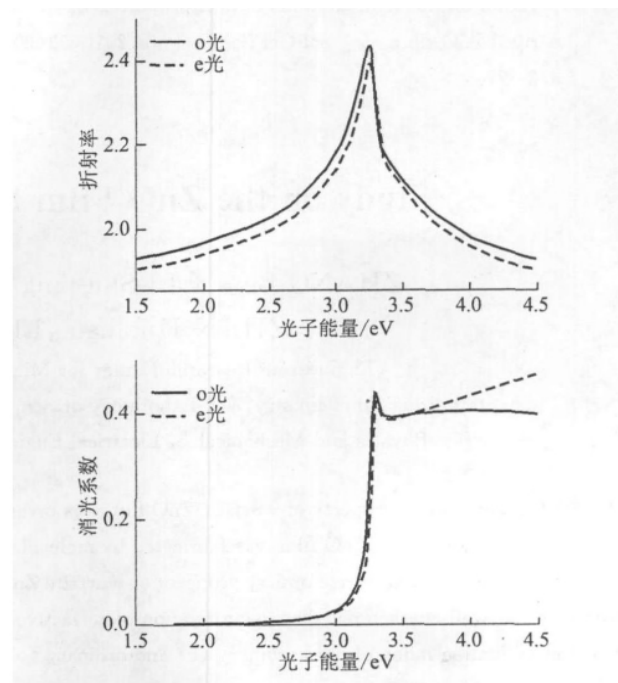


图 3 各向异性模型拟合的色散曲线

Fig. 3 The fitting dispersion curve of anisotropic model

3 结 论

本文采用椭圆偏振光谱法,在 1.50~4.50 eV 光谱范围内研究了纤锌矿结构 ZnO 外延平整薄膜的光学常数. 根据材料的生长时间和条件,估算样品的结构,建立合理的物理和色散模型. 得到了合适的色散公式参数以描述 ZnO 外延膜材料在带隙之上和之下的全波段的光学常数,提供了 ZnO 薄膜在 1.50~4.50 eV 光谱范围内的 o 光和 e 光折射率和消光系数色散关系,为定量分析 ZnO 薄膜带边附近的各向异性光学性质提供了依据.

参考文献:

- [1] Liu Y C, Hsieh J H, Tung S K. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 510(1/2): 32-38.
- [2] Huang Bo, Li Jing, Wu Yuebo, et al. Optical constants of transparent ZnO films by RF magnetron sputtering[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(8/9): 1316-1318.
- [3] Yakuphanoglu F, Ilican S, Caglar M, et al. The determination of the optical band and optical constants of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, 9(7): 2180-2185.
- [4] Caglar Y, Ilican S, Caglar M, et al. Influence of Mn incorporation on the structural and optical properties of sol gel derived ZnO film[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2010, 53(2): 372-377.
- [5] Tanguy C. Optical dispersion by wannier excitons[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(22): 4090-4093.
- [6] Emfietzoglou D. Inelastic cross-sections for electron transport in liquid water; a comparison of dielectric models[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 66(6): 373-385.
- [7] Canillas A, Polo M C, Andujar J L, et al. Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modeling[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3/4/5/6/7): 1132-1136.
- [8] El-Zaiat S Y. Interferometric determination of refraction and dispersion of a birefringent material; non-numerical procedure[J]. *Optics & Laser Technology*, 2001, 33(2): 91-95.
- [9] Kvietkova J, Daniel B, Hetterich M. Near-band-gap dielectric function of $Zn_{1-x}Mn_xSe$ thin films determined by spectroscopic ellipsometry[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(4): 45316-45322.
- [10] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 25-27.
- [11] Rebien M, Henrion W, Bär M, et al. Optical properties of ZnO thin films; ion layer gas reaction compared to sputter deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(19): 3518-3520.
- [12] Kim T S, Youn C J. Splitting of the valence band for polycrystalline ZnO[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2001, 38(1): 42-46.
- [13] Kang T D, Lee H, Park Won-Il, et al. Ellipsometry on uniaxial ZnO and $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films grown on (0001) sapphire substrate[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 455/456: 609-614.

Study on the ZnO Film by Spectroscopic Ellipsometry

ZHANG Bin-en, LI Shu-ping*, HUANG Bin-wang, JIANG Wei,
ZHAN Hua-han, LI Kong-yi, KANG Jun-yong

(Engineering Research Center for Micro-nano Optoelectronic Materials & Devices of State Education Ministry, Key Laboratory of Semiconductors and Applications of Fujian Province, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The optical property of wurtzite ZnO film was investigated by spectroscopic ellipsometry (SE) in the spectrum range from 1.50 eV to 4.50 eV. The ZnO film was fabricated by molecular beam epitaxy (MBE) on the sapphire. Tanguy extend dispersion formulas was used to characterize optical property of wurtzite ZnO film. According to the fitting result of SE, Tanguy extend dispersion formulas can well characterize dispersion relation of refractive and extinction index near band edge. The dispersion relation of refractive and extinction index of extraordinary (e) and ordinary (o) was offered, which is the base of quantitative analysis of anisotropic optical character of ZnO film.

Key words: spectroscopic ellipsometry; ZnO film; optical constant; dispersion model