

氧含量对 RF 磁控溅射 ZnO 薄膜结构特性的影响*

马晓翠^{1,2,†} 柳文军^{1,2} 朱德亮^{1,2} 曹培江^{1,2} 江宗章¹ 萧活杰¹

(1 深圳大学材料学院, 深圳 518060)

(2 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

摘要: 采用射频(RF)磁控溅射的方法,通过改变工作气氛中氩气和氧气的比例,在 Si(100)衬底上沉积出具有高度 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜.实验发现随着 $O_2/(Ar+O_2)$ 比的增加,薄膜的沉积速率下降. $O_2/(Ar+O_2)$ 比对薄膜结晶状态有明显影响, $O_2/(Ar+O_2)$ 比约为 0.45,薄膜结晶质量较好.

关键词: ZnO 薄膜; 射频磁控溅射; $O_2/(Ar+O_2)$ 比; XRD 分析

PACC: 8115; 8140

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0160-03

1 引言

ZnO 薄膜的制备方法多种多样,如溅射、分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、脉冲激光沉积(PLD)等.然而,用这些方法制备 ZnO 薄膜,总是存在由于氧不足和 Zn 富足引起的缺陷,而正是这些缺陷,不仅影响受激发射,同时也导致难以制得 p 型 ZnO 薄膜^[1].因此,减少和控制氧、锌缺陷对改善薄膜光电性能有非常重要的意义.本文采用射频(RF)磁控溅射的方法,在硅衬底上制备了 ZnO 薄膜,并通过改变制备过程中的 $O_2/(Ar+O_2)$ 比来调控薄膜中氧、锌缺陷浓度.研究表明, $O_2/(Ar+O_2)$ 比对薄膜的结晶质量有明显影响.

2 实验

ZnO 薄膜由 RF 磁控溅射技术制得. ZnO 靶直径为 60mm,纯度为 99.995%,靶与衬底之间的距离为 70mm. Ar 气纯度为 99.995%, O_2 气纯度为 99.99%, $O_2/(Ar+O_2)$ 比变化范围从 0 到 1, Ar 和 O_2 总流速为 22sccm. 溅射系统本底真空度 $\leq 5 \times 10^{-5}$ Pa, 溅射过程中气压为 0.5Pa, RF 功率为 50W,衬底温度由 SR53 控温仪监测控制.本实验中所有样品的沉积时间均为 50min,样品厚度由 Dektak3ST 轮廓仪测定.样品退火在空气气氛中进行,保温时间为 1h.

3 结果与分析

利用 Philips X Pert-pro 衍射仪($CuK\alpha, \lambda = 0.1541nm$),观测了在不同 $O_2/(Ar+O_2)$ 比(0, 0.2, 0.33, 0.45, 0.6, 0.8 和 1.0)条件下制备的 ZnO 样品的 XRD 图谱,如图 1 所示.由图清楚可见,所有样品只有一个对应(002)晶面的衍射峰,其强度受 $R \equiv O_2/(Ar+O_2)$ 比值影响较大.当比值 R 由 0 增加到 0.2 时,(002)衍射峰强度急剧下降,当 R 继续增加时,(002)峰强度随 R 的增大而增强;当 R 大于 0.45 时,衍射峰强度随 R 的增大再度减弱.与 $R = 0, 0.2, 0.33, 0.45, 0.6, 0.8$ 和 1.0 对应的(002)衍射峰的相对强度分别为:1, 0.15, 0.28, 0.32, 0.15, 0.10 和 0.10.

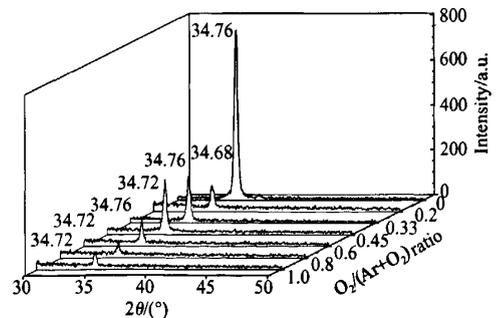


图 1 在不同 $O_2/(Ar+O_2)$ 比条件下制备的 ZnO 样品的 XRD 图谱. 退火温度为 800°C.

Fig.1 XRD spectra of ZnO thin films deposited at various $O_2/(Ar+O_2)$ ratios, annealed at 800°C

* 深圳市科学和技术基金(批准号:200448,200503)和广东省自然科学基金(批准号:04300875)资助项目

† 通信作者. Email: maxc@szu.edu.cn

2006-11-30 收到, 2006-12-11 定稿

图 1 显示, $R = 0$ 即纯 Ar 气氛中制备的 ZnO 薄膜(002)晶面衍射峰最强,但这并不代表此时具有最佳结晶状态.由 Dektak3ST 轮廓仪测定的 ZnO 薄膜的厚度(沉积时间均为 50min)随 $O_2/(O_2 + Ar)$ 比值的变化如图 2 所示.纯 Ar 气氛(即 $R = 0$)中生长的 ZnO 薄膜厚度为 220nm,纯氧气氛(即 $R = 1$)中生长的 ZnO 薄膜厚度仅为 66nm,而在氩氧混合气氛中生长的 ZnO 薄膜厚度在 100~120nm 间涨落,厚度相差不大,在 $O_2/(Ar + O_2)$ 比为 0.45 时有最小值.

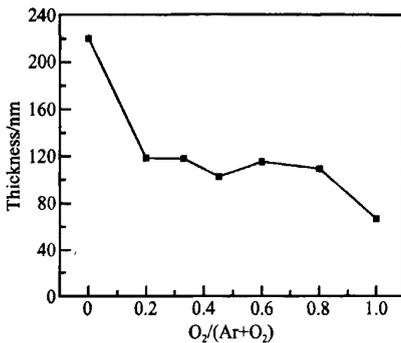


图 2 ZnO 薄膜的厚度随 $O_2/(Ar + O_2)$ 比的变化
Fig.2 Thickness of ZnO thin films dependence of O/($O_2 + Ar$) ratios

在射频溅射过程中,由于 Ar 离子较氧离子具有更高的溅射几率,这样在纯氩气工作气氛中就有较多的 ZnO 靶原子被溅射,并以较高的速率到达衬底,因此,对应相同的沉积时间,制备的 ZnO 薄膜最厚.当工作气体中引入氧气时,Ar⁺ 的轰击作用减弱,从而溅射速率减慢,导致薄膜沉积速率下降.另一方面,由于使用的 ZnO 靶偏离化学计量比富锌缺氧,因此,被活化的氧离子将与多余的 Zn 反应,而且随着参与反应的氧离子增加,薄膜择优取向生长和结晶结构不断改善.当氧离子反应与 Ar⁺ 的轰击(包括氧离子的轰击)达到平衡时,沉积的薄膜具有最佳的择优取向和结晶结构.当工作气体中氧浓度进一步增加时,氧的轰击作用增加,导致总体溅射速率下降,沉积速率降低,甚至还会导致薄膜质量退化,Jeong^[2] 研究表明,在富氧条件下制备的 ZnO 薄膜中,氧间隙原子和氧占锌位(O_{Zn})等缺陷明显增加,特别是 Zn 的空位(V_{Zn})能级(电子由导带底跃迁到 Zn 的空位的能级为 3.09eV)密度随 $O_2/(Ar + O_2)$ 比增加明显.

Lin 等人^[3] 的研究表明:RF 磁控溅射方法制备的 ZnO 薄膜,其厚度增加时(002)晶面衍射峰强度增强,半高宽(FWHM)减小.在我们的实验中,相同生长条件下制备的厚度分别为 320 和 70nm 的 ZnO 薄膜的(002)晶面衍射峰强度之比约为 3.52,

此结果进一步支持了我们的解释.

由于在氩氧混合气氛中 ZnO 薄膜的沉积速率相差不大,在相同的生长时间内厚度的差异可忽略.因此,样品的(002)晶面衍射峰的强度直接与结晶质量对应.综上所述,我们认为:图 1 $O_2/(Ar + O_2)$ 比在 0.33~0.45 区间强的(002)晶面衍射峰代表最佳的结晶状态.这与 Chen 和 Kim 等人报道的采用 RF 磁控溅射、直流反应溅射以及 PLD 等方法,对在氩氧混合气氛中制备的 ZnO 薄膜的结晶质量的研究结果一致^[4~6].

实验中我们还发现不同 $O_2/(Ar + O_2)$ 比条件下制备的 ZnO 样品(002)衍射峰强度随退火温度变化的趋势有所不同.图 3 分别给出了 $R = 0$ 和 $R = 0.33$ 时制备的 ZnO 样品退火前后(退火温度分别为 400,800 和 1000℃)的 XRD 图谱.由图可见 $R = 0$ 的样品(002)衍射峰强度随退火温度升高明显增强;而 $R = 0.33$ 样品,经 800℃ 退火后的(002)衍射峰强度最强,而 1000℃ 退火后(002)衍射峰强度明显降低.在高氧($R \geq 0.33$)条件下制备的 ZnO 样品,均可观测到相同的变化规律.而且,氧浓度越高,1000℃ 退火后(002)衍射峰强度降低越明显.通常情况退火后晶粒相互融合长大,以及非平衡位置的原

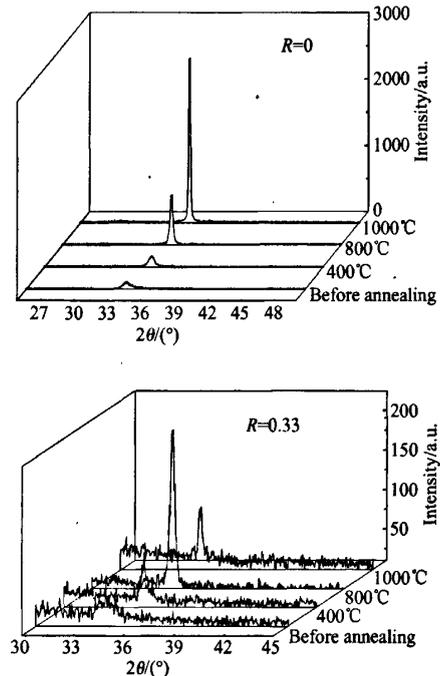


图 3 $R = 0$ 和 $R = 0.33$ 样品退火前后的 XRD 图谱 退火温度分别为 400,800 和 1000℃.

Fig.3 XRD spectra of ZnO thin films deposited at different $O_2/(O_2 + Ar)$ ratios The annealing temperatures are 400,800, and 1000℃, respectively.

子获得能量扩散到能量最低的晶格位置,可使薄膜的结晶质量得到改善.但对低氧条件下制备的薄膜而言,由于退火气氛中的 O 原子向薄膜中扩散,薄膜中 O 含量增加,缺陷减少,也是导致(002)衍射峰强度增强的重要因素.然而,对于高氧条件下制备的样品,在高于 1000℃退火过程中,由于 O 原子脱附作用增强,使薄膜缺陷增加,从而破坏了原有的 c 轴择优取向,样品中氧含量越高,O 原子的脱附作用越强,由此引起薄膜的缺陷越多,1000℃退火后(002)衍射峰强度降低越明显.

4 结论

ZnO 薄膜沉积的速率与生长气氛密切相关,氩气作为唯一工作气体时的沉积速率比纯氧气条件下的沉积速率快的 2 倍以上;ZnO 薄膜结晶质量与 $O_2/(Ar + O_2)$ 比密切相关,XRD 分析结果表明 $O_2/(Ar + O_2)$ 比在 0.33~0.45 范围结晶质量较好;适

当的退火温度有助于薄膜的 c 轴择优取向.

参考文献

- [1] ChO S, Ma J, Kim Y, et al. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2761
- [2] Jeong S H, Kim B S, Lee B T. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 2625
- [3] Lin S S, Huang J L. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r. f. magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 185: 222
- [4] Chen J J, Gao Y, Zeng F, et al. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films. *Appl Surf Sci*, 2004, 223: 318
- [5] Kim S S, Lee B T. Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO films on Si(001). *Thin Solid Films*, 2004, 446: 307
- [6] Cullity B D. *The elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978

Effects of Oxygen Content on the Crystal Quality of ZnO Films Grown on Si by RF-Magnetron Sputtering*

Ma Xiaocui^{1,2,†}, Liu Wenjun^{1,2}, Zhu Deliang^{1,2}, Cao Peijiang^{1,2},
Jiang Zongzhang¹, and Xiao Huojie¹

(1 School of Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(2 Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

Abstract: We report the effects of the growth ambient on the crystal quality of ZnO films grown on Si by RF-magnetron sputtering using ZnO target. These films are highly c-axis oriented. Upon increasing the $O_2/(Ar + O_2)$ ratio in the growing ambient, the deposition rate is decreased for ZnO films. The crystallinity and alignment of ZnO films are strongly dependent on $O_2/(Ar + O_2)$ ratio, and the crystal quality of the ZnO films at $O_2/(Ar + O_2)$ ratio ≈ 0.45 is better than others.

Key words: ZnO thin films; radio-frequency magnetron sputtering; $O_2/(Ar + O_2)$ ratio; X-ray diffraction

PACC: 8115; 8140

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0160-03

* Project supported by the Science and Technology Foundation of Shenzhen (Nos. 200448, 200503) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 04300875)

† Corresponding author. Email: maxc@szu.edu.cn

Received 30 November 2006, revised manuscript received 11 December 2006