

# 直流反应磁控溅射 $Zn_{1-x}Cd_xO$ 薄膜的研究\*

马德伟 叶志镇 黄靖云 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 用直流反应磁控溅射法在  $n$ -Si(111) 和玻璃衬底上生长高度择优取向的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金晶体薄膜, 最佳生长温度为  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $x = 0.2$ ). 当  $x \leq 0.6$  时,  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜具有纯 ZnO 的六角结构,  $x = 0.8$  时, 薄膜是由 ZnO 六角结构晶体和 CdO 立方结构晶体组成的混合物. 透射光谱测试表明, 通过改变合金薄膜中 Cd 的含量, 可以调节  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜的禁带宽度.

**关键词:**  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜; 磁控溅射; 禁带宽度

**PACC:** 6855; 8115C; 7840

**中图分类号:** TN3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2003)10-1053-04

## 1 引言

近年来, 宽禁带半导体材料由于其在蓝紫光发光二极管和激光二极管方面的应用引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. ZnO 是纤锌矿结构 ( $a = 0.325\text{nm}$ ,  $c = 0.521\text{nm}$ ) II-VI 族直接宽禁带半导体氧化物, 室温下禁带宽度为  $3.37\text{eV}$ , 其激子束缚能高达  $60\text{meV}$ , 比 GaN ( $24\text{meV}$ ) 高出许多, 因此更易在室温下实现高效率的激光发射, 是一种适合用于室温或更高温度的紫外光发射材料<sup>[2,3]</sup>.

CdO 属于立方晶系 ( $a = 0.467\text{nm}$ ), 是 II-VI 族直接带隙半导体, 其禁带宽度为  $2.3\text{eV}$ <sup>[4]</sup>. ZnO 可与 CdO 形成合金  $Zn_{1-x}Cd_xO$ , 通过调节 Cd 组分能得到可调的带隙<sup>[5-7]</sup>, 使其发光从紫外光红移到蓝光甚至绿光波谱范围. 另一方面, Cd 含量较少的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  合金与 ZnO 的晶格失配度较小, 可运用于制备  $Zn_{1-x}Cd_xO/ZnO$  异质结<sup>[8]</sup>. 因此研究和制备高质量的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜材料具有重要的意义.

目前已经有学者用喷雾高温分解技术和溶胶凝胶法在玻璃衬底上制备了  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜, 但是

薄膜的结晶质量都很差, 类似于非晶相<sup>[5-7]</sup>. 我们用直流反应磁控溅射法分别在硅和玻璃衬底上制备了高度择优取向的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜. 本文详细报道了溅射过程中, 衬底温度对  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜结晶质量的影响及薄膜的晶体结构和禁带宽度随薄膜组分的变化.

## 2 实验

### 2.1 薄膜制备

采用直流反应磁控溅射法在  $n$ -Si(111) 衬底和玻璃衬底上沉积  $Zn_{1-x}Cd_xO$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 薄膜, 制备靶材所用的金属 Zn 和 Cd 的纯度均为 99.999%, 靶材与衬底的距离为  $60\text{mm}$ . 反应溅射过程中, 氩气 (Ar) 为溅射气体, 氧气 ( $O_2$ ) 为反应气体, 气体压力为  $3\sim 5\text{Pa}$ ,  $O_2: Ar = 4: 1$ ; 溅射功率为  $200\text{V} \times 0.2\text{A}$ ; 溅射时间均为  $30\text{min}$ . 实验前, 对 Si 衬底用 RCA 法, 玻璃衬底用丙酮作超声清洗.

### 2.2 样品测试

用 X'Pert MPD 型 X 射线衍射仪对样品进行

\* 国家重点基础研究专项经费 (No. G2000068306) 和国家自然科学基金 (批准号: 90201038) 资助项目

马德伟 男, 1975 年出生, 博士研究生, 从事 ZnO 基半导体发光材料和器件研究.

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料和器件研究.

2002-11-15 收到, 2003-02-24 定稿

XRD 测试,用 Cary 100 Bio 型紫外可见分光光度计 (UV-Visible spectrophotometer) 对衬底为玻璃的样品作透射光谱测试,用台阶仪对样品测试表明薄膜厚度在 400~500nm 之间。

### 3 分析和讨论

图 1 为  $\text{r-Si}(111)$  衬底上制备的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  ( $x=0.2$ ) 薄膜的 XRD 图谱. 由图可见, 室温下生长的薄膜只有一个不很明显的 (002) 峰, 其强度很低, 即制备的薄膜中生成的玻璃相居多; 当衬底温度升高到 250 °C 时, 除 (002) 峰有所增强外, 又出现了三个峰:

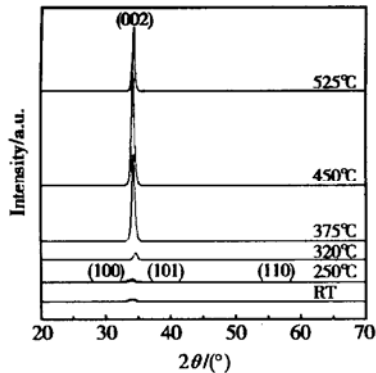


图 1 不同衬底温度制备的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD spectra of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  films at various substrate temperatures

(100)、(101)、(110); 温度继续升高到 320 °C 时, (002) 峰也随之增强, 而 (100)、(101)、(110) 却消失, 即薄膜此时变为 (002) 择优取向; 当衬底温度为 450 °C 时, (002) 峰升高到极大值, 其半高宽 (FWHM) 也达到较小值 (0.4887°); 温度再升高到 525 °C 时, (002) 峰降低. 由此可知衬底温度对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜的结晶特性有显著影响. 这可以从成核理论中得到解释, 对于一个完善的异质外延成核, 必须满足表面扩散条件, 因此衬底温度有一个下限, 当低于此下限时, 外来分子或原子即使具有较高能量也容易被衬底迅速“冷却”, 使其表面扩散长度大为减少而不能迁移到成核位置, 这样获得的薄膜表面粗糙, 结构呈多晶或非晶. 但温度过高时又会使  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  分子的吸附寿命缩短, 即使在  $\text{O}_2$  分压较大情况下, 也使  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  分子的分解速率较大, 导致样品表面局域富 Zn、Cd 而引入大量点缺陷 ( $\text{V}_\text{O}$ 、 $\text{Zn}_i$ 、 $\text{Cd}_i$ ), 表现为膜层致密性差, 甚至形成非晶<sup>[9]</sup>. 因此只有处于一定温度下 (450 °C 左右), 吸附原子才有适当的能量迁

移到能量最低的成核位置, 同时又有较低的解析速率, 得到较好结晶性能的薄膜. 由于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  晶粒的 (002) 晶面的表面能密度最低, 因而在生长过程中 (002) 晶面不断长大, 而其它晶面的长大却受到抑制, 薄膜呈择优取向<sup>[10]</sup>.

为了研究 Cd 组分对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜结构特性的影响, 我们对不同 Cd 含量靶材在  $\text{r-Si}(111)$  衬底上 450 °C 时沉积的薄膜作 XRD 测试, 如图 2 所示. 当  $x \leq 0.6$  时, 薄膜只出现 (002) 衍射峰, 说明薄膜是具有沿 (002) 方向择优取向的六角晶型结构; 当  $x = 0.8$  时, 薄膜出现 (002) 和 (200) 衍射峰, 表明薄膜是由类 ZnO 的六角结构晶体和类 CdO 的立方结构晶体组成的混合物; 纯 CdO 薄膜具有沿 (200) 方向的高度择优取向. 由图 2 还可以知道,  $x = 0.2$  时薄膜的 (002) 衍射峰强度具有极大值, 与此同时半高宽具有极小值 (0.4887°). 由谢乐公式可知, FWHM 越小, 薄膜的择优取向性越高, 晶粒尺寸越大, 薄膜的结构性能越好<sup>[10]</sup>; Cd 含量增加时, 薄膜的 (002) 衍射峰峰高减小, FWHM 增大, 薄膜的结晶性能变差; 当  $x = 0.6$  时, FWHM 达到 0.6145°. 可以认为少量 Cd 的加入能够降低薄膜的结晶温度, 进而促进薄膜的结晶; Cd 含量较多时, 由于 Cd 与 Zn 对 O 的争夺趋于激烈, 而形成了较多的玻璃相. 但是, 由于 Cd 的电负性小于 Zn, 因此  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜的结构在  $x \leq 0.6$  时呈 ZnO 型的六角结构, 即使在 Cd 的含量达到 80% 时, 六角 (002) 峰仍然要强于立方 (200) 峰. 通过对生长在玻璃衬底上 (衬底温度为 375 °C) 的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  样品进行 XRD 测试, 发现薄膜的晶体结构变化规律与上述阐述的相似.

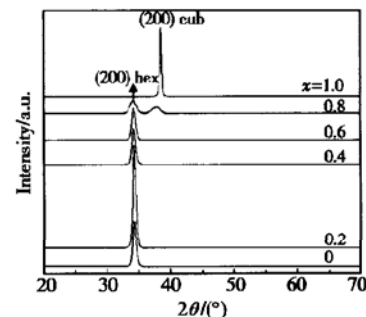


图 2  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD spectra of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  films

随着 Cd 在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜中所占比例的增大, (200) 衍射峰的峰位  $2\theta$  向低角度方向移动. 例如: Cd

含量从 0 增加到 0.8 时, 其  $2\theta$  值依次为  $34.27^\circ$ 、 $34.23^\circ$ 、 $34.17^\circ$ 、 $34.15^\circ$  和  $34.11^\circ$ , 这是由于 Cd 的离子半径 ( $0.097\text{nm}$ ) 大于 Zn 的离子半径 ( $0.074\text{nm}$ )<sup>[7]</sup>, Cd 取代 Zn 而占据 Zn 晶格结点的位置, 从而使晶体的晶胞参数增大, 即晶面间距  $d$  增大, 由布拉格公式可知, 相应的  $\theta$  值减小。

图 3 为当玻璃衬底温度为  $375^\circ\text{C}$  时溅射的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜的透射光谱图。已知薄膜光学吸收系数的计算公式为:

$$\alpha = 1/[t \ln(T/(1-R)^2)]^{1/2}$$

其中  $T$  为薄膜透射率;  $R$  为反射率;  $t$  为薄膜厚度。

为简化计算可认为  $R$  是常数(在吸收边附近), 所以有:

$$\alpha = B/(t \ln T) \quad (1)$$

又有:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

其中  $A$  为带宽系数(常量);  $B$  为比例系数;  $E_g$  为光学禁带宽度;  $N$  取决于电子跃迁的方式, 直接跃迁中通常取 2。

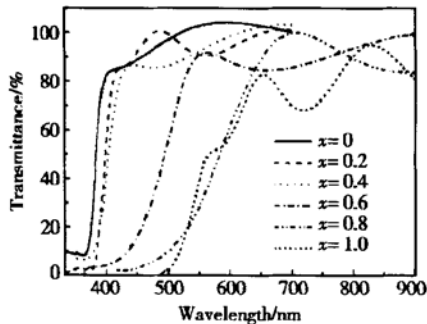


图 3  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜的透射光谱图

Fig. 3 Optical transmittance spectra of  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films

直接禁带半导体的光学吸收系数通常可以简写为:

$$\alpha = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中  $A^*$  是常数<sup>[12]</sup>。

由(1)、(2)式可得:

$$(\ln T)^{-2} = A^{**} (h\nu - E_g)$$

式中  $A^{**}$  是常数。

因此可以通过外延  $(\ln T)^{-2} \propto h\nu$  曲线的直线部分取  $(\ln T)^{-2} = 0$  而得到薄膜光学禁带宽度, 如图 4 所示。当 Cd 在  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜中的含量从 0 增加到 1 时, 薄膜的光学禁带宽度依次为 2.28、2.35、2.66、

3.08、3.16 和 3.25 eV。因此通过改变  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜中 Cd 的含量, 可以调节薄膜的禁带宽度, 从而生长出符合条件的薄膜。

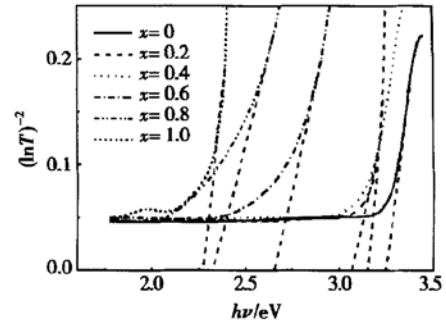


图 4  $(\ln T)^{-2} - h\nu$  曲线

Fig. 4 Variation of  $(\ln T)^{-2}$  with  $h\nu$  as a function of Cd content  $x$

## 4 结论

在  $\text{r-Si}(111)$  和玻璃衬底上用直流反应磁控溅射法制备了高度择优取向的  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜。衬底温度对薄膜的结晶质量有很重要的影响, 当  $x = 0.2$  时, 薄膜的最优生长温度为  $450^\circ\text{C}$ 。薄膜的组成对薄膜的结构也有较大的影响, 当  $x \leq 0.6$  时,  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜具有类纯 ZnO 的六角结构;  $x = 0.8$  时, 薄膜是由类 ZnO 的六角结构晶体和类 CdO 的立方结构晶体组成的混合物; 纯 CdO 薄膜具有沿 (200) 方向的高度择优取向。透射光谱测试可以发现, 改变薄膜中 Cd 的含量能够调节  $Zn_{1-x}Cd_xO$  薄膜的禁带宽度。

## 参考文献

- [1] Zhao Dongxu, Liu Yichun, Shen Dezhen, et al. Structural and optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films prepared by the sol-gel method. *J Cryst Growth*, 2002, 234(2/3): 427
- [2] Yin J, Liu Z G, Liu H, et al. The epitaxial growth of wurtzite ZnO films on  $\text{LiNbO}_3(0001)$  substrates. *J Cryst Growth*, 2000, 220(3): 281
- [3] Lee G H, Yamamoto Y, Kouroggi M, et al. Blue shift in room temperature photoluminescence from photochemical vapor deposited ZnO films. *Thin Solid Films*, 2001, 386(1): 117
- [4] Subramanyam T K, Mohan Rao G, Uthanna S. Process parameter dependent property studies on CdO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Mater Chem Phys*, 2001, 69(2): 133
- [5] Choi Y S, Lee C G, Cho S M. Transparent conducting  $Zn_xCd_{1-x}O$  thin films prepared by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, 1996, 289(1/2): 153
- [6] Tabet-D H, Benramdane N, Nacer D, et al. Investigations on

- $Zn_xCd_{1-x}O$  thin films obtained by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 73(3): 249
- [ 7 ] Vigil O, Vaillant L, Cruz F, et al. Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2000, 361(1): 53
- [ 8 ] Zou Lu, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Structural characterization and photoluminescent properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films on silicon. *Chinese Physics Letters*, 2002, 19(9): 1350
- [ 9 ] Qiu Dongjiang, Wu Huizhen, Yang Ailing, et al. Structural and optical studies of ZnO films grown at low temperature. *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, 14(5): 485 (in Chinese) [ 邱东江, 吴惠楨, 杨爱龄, 等. 低温生长的 ZnO 单晶薄膜的结构和性能. *材料研究学报*, 2000, 14(5): 485]
- [ 10 ] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(8): 1015 (in Chinese) [ 叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. *半导体学报*, 2001, 22(8): 1015]
- [ 11 ] Subramanyam T K, Srinivasulu Naidu B, Uthanna S. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. *Opt Mater*, 1999, 13(2): 239
- [ 12 ] Fujihara S, Naito H, Kimura T. Visible photoluminescence of ZnO nanoparticles dispersed in highly transparent  $MgF_2$  thin-films via sol-gel process. *Thin Solid Films*, 2001, 389(2): 227

## $Zn_{1-x}Cd_xO$ Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering\*

Ma Dewei, Ye Zhizhen, Huang Jingyun and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Highly oriented  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films on n-Si(111) and glass substrates are obtained by DC reactive magnetron sputtering technique. For  $x = 0.2$ , the optimal growth temperature is 450 °C. For  $x \leq 0.6$ , the  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films exhibit the crystal structure, which is similar to the pure ZnO. And a mixing of ZnO (hexagonal) and CdO (cubic) phases is for  $x = 0.8$ . Transmittance spectrum measurements show that the optical band-edge of  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films can be tuned by varying the Cd contents  $x$ .

**Key words:**  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films; magnetron sputtering; bandgap

**PACC:** 6855; 8115c; 7840

**Article ID:** 0253-4177(2003)10-1053-04

\* Project supported by Special Funds for Major State Basic Research Project (No. G2000068306) and National Natural Science Foundation of China (90201038)

Ma Dewei male, was born in 1975, PhD candidate. He is engaged in the research on ZnO-based semiconductor optical materials and devices.

Ye Zhizhen male, was born in 1955, professor. He is engaged in the research on semiconductor materials and devices.

Received 15 November 2002, revised manuscript received 24 February 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics