

新型工艺制备 ZnO 薄膜的结构与形貌研究

曹冰¹, 何晓雄¹, 李合琴², 顾金宝², 赵之明², 刘炳龙¹

(1. 合肥工业大学 理学院, 安徽 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用了一种新型工艺制备 ZnO 薄膜。新工艺采用二步法, 首先在 N 型 Si(100) 衬底上用离子束沉积溅射一层金属 Zn 膜, 然后通过热氧化金属 Zn 膜制备 ZnO 薄膜。通过 X 射线衍射、原子力显微镜对不同制备工艺下的 ZnO 薄膜进行结构与形貌的分析比较。研究表明, Zn 膜的离子束溅射沉积时间、热氧化时间和辅助枪的离子束对热氧化后的 ZnO 薄膜再轰击处理对 ZnO 薄膜的结构与形貌都会产生影响。

关键词: ZnO 薄膜; X 射线衍射; 原子力显微镜

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1006-7080(2007)02-0081-04

STUDY ON STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF ZnO THIN FILMS PREPARED BY A NEW PROCESS

CAO Bing¹, HE Xiao-xiong¹, LI He-qin², GU Jin-bao², ZHAO Zhi-ming², LIU Bing-long¹

(1. School of Science, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: ZnO thin films were prepared by a new process that includes two steps. Firstly, metallic Zn films were deposited by ion beam on Si (100) substrate. Secondly, ZnO thin films were fabricated by thermal oxidation of metallic Zn films. The structure and morphology of ZnO thin films were investigated and compared by XRD and AFM. The results show that the crystal orientation, roughness and dimension of the ZnO thin films are effected by the sputtering conditions of Zn films and thermal oxidation. After ZnO thin film was sputtered by ion beam again, its crystal orientation, roughness were changed too.

Key words: ZnO thin film; X-ray diffraction; atomic force microscopy

1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带 室温下的 $E_g=3.37\text{ eV}^{[1]}$ 化合物半导体材料, 具有六方纤锌矿结构, 在室温下激子束缚能高达 60 meV, 能够在室温下紫外激光发射。在大气中不容易被氧化, 具有高的热稳定性和化学稳定性, 它被广泛应用于表面声波器件、气体传感器、太阳能电池电极和光发射器件^[2-9]等方面。

在现代薄膜制备技术中, 离子束溅射^[7]因其具有污染少、成膜条件易于精确控制、离子束能量和束流可以精确调节、有利于获得高质量的薄膜等优点而引起人们的广泛关注。离子束溅射薄膜制备技术是指由惰性气体电离产生的离子束轰击被溅射靶材, 溅射出的靶材料再沉积到基片上形成薄膜的方法。在现代高技术产业不断发展的推动下, 离子束溅射技术经过近 40 年的发展, 逐渐成为非常重要的一类薄膜制备技术, 已经

收稿日期: 2007-03-07.

基金项目: 安徽省自然科学基金 (03044703) 资助。

作者简介: 曹冰 (1982-), 男, 安徽省马鞍山市人, 硕士研究生, 从事功能薄膜材料研究。

广泛应用于半导体薄膜、压电铁电薄膜、超导薄膜等各种功能薄膜材料的制备之中。

用金属 Zn 热氧化制备 ZnO 薄膜^[8,9]也是很有前景的方法,因为大片的 Zn 膜可以用很多方法沉积而成。用该法制备的 ZnO 薄膜表现出很好的光致发光(PL)特性和室温下的激发特性。而且该方法制备工艺简单、成本低廉、制备薄膜质量较高、大规模应用前景较好。

本实验就是采用离子束溅射沉积 Zn 膜,结合热氧化的方法制备了 ZnO 薄膜,并研究了不同的制备工艺对薄膜结构与形貌的影响。

2 实验

本实验使用 FJL560B1 型超高真空离子束溅射仪在室温下生长 Zn 膜。采用的是 N 型 Si(100)衬底,生长前对衬底进行了丙酮、乙醇、蒸馏水各 10 min 的标准超声清洗。溅射用 70 mm×70 mm 的 Zn 靶(99.99%),溅射气体 Ar(99.99%)。在反应室的本底真空度达到 8.0×10^{-5} Pa 后通入流量为 4 sccm(1 sccm 1.7×10^{-3} Pa·m³·s⁻¹) 的 Ar,工作气压保持在 6.0×10^{-2} Pa。镀膜前先用辅助枪对衬底表面进行 5 min 的清洗。离子束溅射沉积过程中样品匀速转动使得薄膜均匀生长。然后将镀好的 Zn 膜在 GSL-1300X 型真空管式炉中纯氧气氛中进行 600 热氧化。离子束溅射枪工作参数如表 1 所列,表 2 为薄膜样品的制备工艺参数。

将制备好的薄膜通过 D/Max-rB 型 X-RAY 衍射仪(X 光管 CuK_α, $\lambda=1.5406$) 进行结构分析,并通过 CSPM-4000 型原子力显微镜进行表面形貌分析。

表 1 离子枪工作参数

枪型	束流 /mA	加速电压 /V	灯丝电流 /A
辅助枪	5	120	5.5
溅射枪	20	220	7.5

表 2 薄膜样品的制备工艺参数

样品编号	Zn 膜溅射沉积条件	热氧化条件	再处理
S1	单枪溅射 2 h	600 保温 2 h	否
S2	单枪溅射 2 h	600 保温 1 h	否
S3	单枪溅射 1 h	600 保温 2 h	否
S4	单枪溅射 2 h	600 保温 2 h	辅助枪轰击 10 min

3 结果与讨论

通过测试 4 个样品的 X 射线衍射谱和 AFM 二维表面形貌发现,Zn 膜的离子束溅射时间、热氧化时间和辅助枪的离子束再轰击处理对 ZnO 薄膜的结构与形貌都会产生影响。

3.1 结构特性

图 1 是 4 个不同工艺条件下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。比较 S1 样品与 S2 样品的 XRD 谱发现,当溅射条件相同(单枪溅射 2 h)时,S2 样品是 600 热氧化 1 h,形成的 ZnO 薄膜只有 1 个 ZnO(002) 衍射峰,表现为沿着 C 方向择优生长^[10]。而 S1 样品是 600 热氧化 2 h,形成的 ZnO 薄膜出现了 ZnO 的(002)、(101)、(102) 3 个衍射峰,表明它还沿着其他方向生长。通过对 S1 样品和 S2 样品的 XRD 谱分析得出,随着热氧化时间的延长,薄膜生长由单一 C 取向朝多取向转变。另外,S2 样品的 XRD 谱中出现了 Zn(112)峰,表明了热氧化 1 h 的 ZnO 薄膜中含有未被氧化的 Zn。随着热氧化时间增加到 2 h,Zn 峰完全消失,Zn 被完全氧化为 ZnO。

比较 S1 样品与 S3 样品的 XRD 谱发现,热氧化条件相同(600 热氧化 2 h),S3 样品单枪溅射 1 h 的

Zn 膜形成的 ZnO 薄膜只有 1 个 (002) 衍射峰, 与 S1 样品单枪溅射 2 h 的 ZnO 薄膜相比取向择优性强。由此看出 Zn 膜的生长也是择优取向的, Zn 膜溅射时间的长短对后续热氧化制备的 ZnO 晶粒生长取向有影响。

比较 S1 样品与 S4 样品的 XRD 谱发现, 同样的溅射条件和热氧化条件得到的 ZnO 薄膜, 经过离子束再轰击后其衍射峰强度相对变弱, 表明薄膜变薄, 但取向性没有明显的改变。

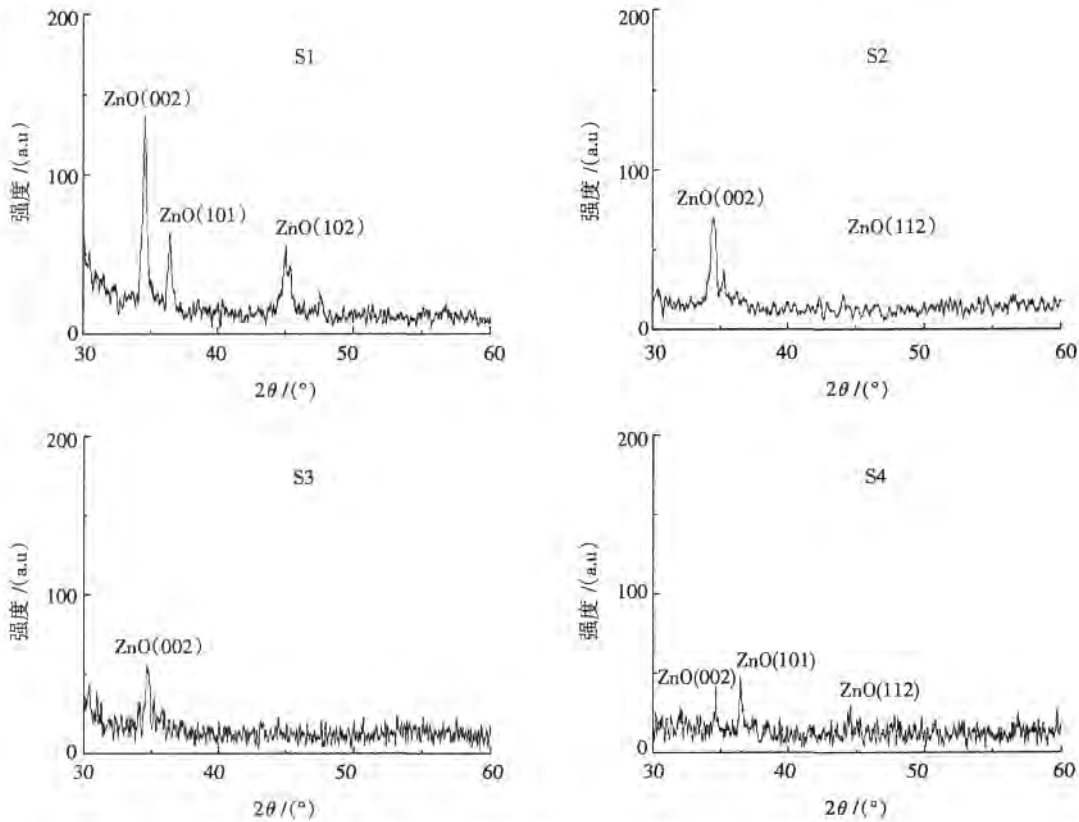


图 1 不同工艺条件下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

3.2 表面形貌

图 2 是 4 个不同工艺条件下制备的 ZnO 薄膜 AFM 二维表面形貌, 扫描范围是 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 。薄膜的平均粗糙度和平均直径见表 3 所列。比较 S1 样品与 S2 样品的 AFM 二维表面形貌发现, 当溅射条件相同 (单枪溅射 2 h) 时, 600°C 热氧化 2 h 形成的 S1 样品的 ZnO 薄膜表面平均粗糙度为 32.700 nm, 晶粒平均直径为 155.0 nm。而 600°C 热氧化 1 h 形成的 S2 样品的 ZnO 薄膜表面平均粗糙度为 3.380 nm, 晶粒平均直径为 57.8 nm。说明随着热氧化时间的延长, 薄膜晶粒变大, 表面粗糙度增大。造成这一现象的原因应该是, 随着热氧化时间的增加, 热氧化过程中提供的使晶粒间发生质量传输与转移的驱动力增加, 使得几个小晶粒发生相互融合而形成大晶粒, 依据热力学粗糙化机制^[1] (晶粒尺寸变大, 同时密度变小, 使表面粗糙度上升), 薄膜表面粗糙度增大。

比较 S1 样品与 S3 样品的 AFM 二维表面形貌发现, 热氧化条件相同 (600°C 热氧化 2 h) 时, 单枪溅射 1 h 的 S3 样品的 ZnO 薄膜表面平均粗糙度为 34.60 nm, 晶粒平均直径为 162.0 nm, 与在同样的热氧化条件下单枪溅射 2 h 的 S1 样品的 ZnO 薄膜相比, 平均粗糙度和平均直径差别不大。故推断出由 Zn 膜沉积时间不同所引起的 Zn 膜厚度变化对后续热氧化形成 ZnO 膜的表面形貌影响不大, 仅致密性稍差。而热氧化时间的长短是影响薄膜表面形貌的主要因素。

比较 S1 样品与 S4 样品的 AFM 二维表面形貌发现, 用辅助枪离子束对热氧化后的 ZnO 薄膜再轰击 10 min, 薄膜平均粗糙度明显降低, 由 32.70 nm 降低到 16.10 nm, 晶粒平均直径由 155.0 nm 降低到 137.0 nm, 变化不大。粗糙度的降低说明离子束再轰击处理可以明显提高薄膜的表面质量。另外, 还可看出经过辅助离

子枪的再轰击处理后的 ZnO 薄膜, C 方向尺寸变小, 薄膜变薄, ZnO 晶粒均匀分布, 更加致密平滑。

表 3 薄膜的平均粗糙度和平均直径

样品编号	平均粗糙度/nm	平均直径/nm
S1	32.70	155.0
S2	3.38	57.8
S3	34.60	162.0
S4	16.10	137.0

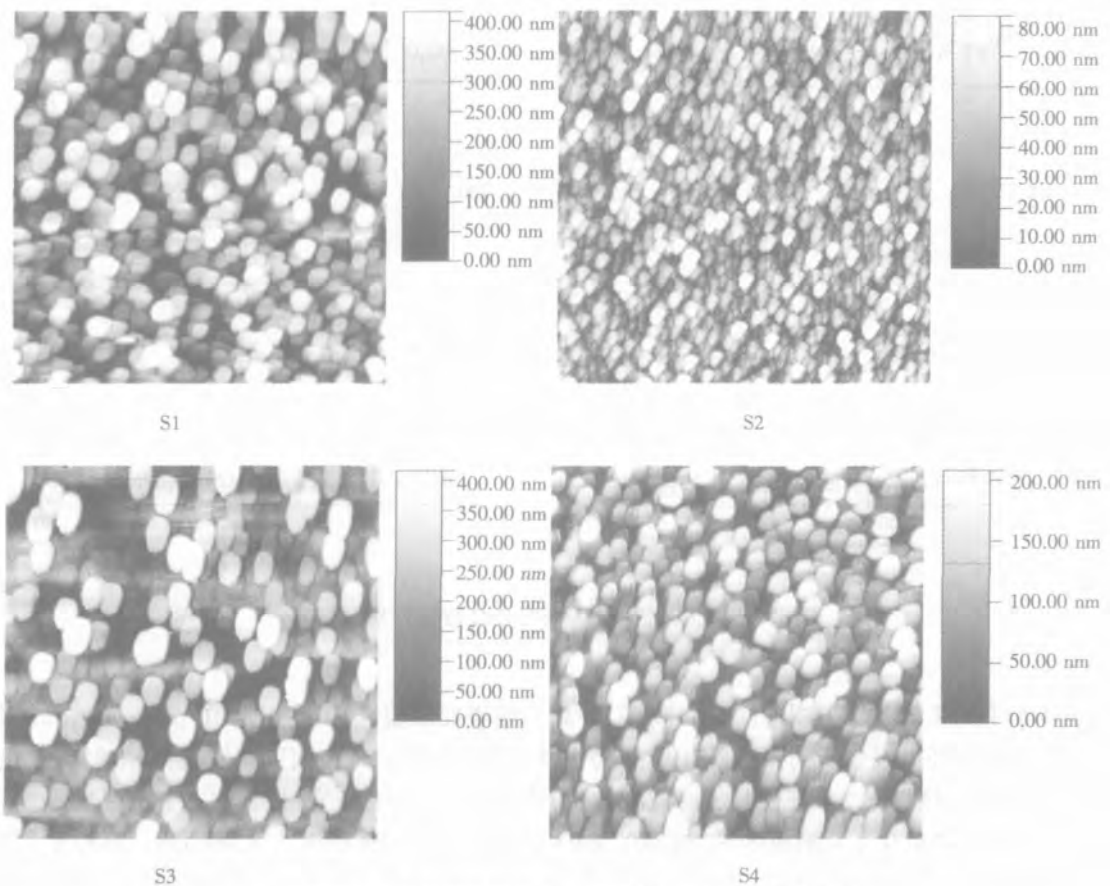


图 2 不同工艺条件下制备的 ZnO 薄膜的 AFM 二维表面形貌

4 结 论

用 X 射线衍射仪和原子力显微镜研究了不同制备工艺对离子束溅射、结合热氧化法生长的 ZnO 薄膜结构与形貌的影响。结果表明: 在相同溅射条件下制备的 Zn 膜, 随着热氧化时间的增加, ZnO 薄膜的生长由单一取向朝多取向转变, 薄膜的粗糙度增大, 晶粒尺寸增加; 而在相同热氧化条件下, 随着 Zn 膜溅射时间的延长, ZnO 膜生长也是由单一取向朝多取向转变, 薄膜的粗糙度和晶粒尺寸变化不大; 经过离子束再轰击热氧化后的 ZnO 薄膜, 薄膜的粗糙度明显降低, 但 XRD 谱表现出的各个峰的强度也明显降低。

参考文献:

[1] JIN B J, IM S, LEE S Y. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire (下转第 119 页)

以将温度控制在工作温度附近。调节抽气流量,样品室温度最低获得了 3.6 K 的稳定温度。

5 结 论

所研制的液氮温度低温靶靶体具有合理的结构和良好的绝热措施,成功克服了低真空环境所带来的不利影响,采用液氮连续流减压降温的制冷方式,获得了稳定的 4.2 K 制冷温度。从低温靶降温实验结果可以看出,样品室温度稳定性好,降温速度快,液氮输送控制适当时,液氮用量比较少(小于 20 L)。这种低温靶可以很好地用于冲击压缩实验。

参考文献:

- [1] NELLIS W J, MITCHELL A C. Shock compression of liquid argon, nitrogen, and oxygen to 90 GPa(900 kbar) [J]. J Chem Phys, 1980, 73(12) : 6137~6145.
- [2] THIEL M VEN, HORD L B, MITCHELL A C, et al. Shock compression of deuterium to 900 kbar [J]. Physics of the Earth and Planet Interiors, 1974, 9(1) : 57~77.
- [3] NELLIS W J, Radousky H B, HAMILTON D C, et al. Equation-of-state, shock-temperature, and electrical-conductivity data of dense fluid nitrogen in the region of the dissociative phase transition[J]. J Chem Phys, 1991, 94(3) : 2244~2257.
- [4] NANCY H CHEN, ERAN STERER, ISAAC F SILVERA. Extended infrared studies of high pressure hydrogen[J]. Physical Review Letters, 1996, 76(10) : 1663~1666.
- [5] SILVA L B DA, COLLINS G W, BUDIL K S, et al. Absolute equation of state measurements on shocked liquid deuterium up to 200 GPa(2Mbar) [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(3) : 483~486.
- [6] NELLIS W J. Metallization of fluid hydrogen at 140 GPa(1.4Mbar) : implications for jupiter[J]. Planetary and Space Science, 2000, 48: 671~677.
- [7] 施尚春,董石,黄跃,等. 液态 N₂, CO 冲击压缩特性研究[J]. 高压物理学报, 1999, 13(4) : 295~299.
- [8] 孙悦,陈先猛,陈攀森,等. 轻气炮低温靶的结构及液态 CO₂ 样品的制备技术[J]. 低温物理学报, 1997, 19(2) : 150~155.
- [9] MITCHELL A C, NELLIS W J. Equation of state and electrical conductivity of water and ammonia shock to thoe 100 GPa(1 Mbar) pressure range[J]. J Chem Phys, 1982, 76(12) : 6273~6281.

(上接第 84 页)

- by pulsed laser deposition[J]. Thin solid films, 2000, 366:107~110.
- [2] CM VAN, 陈运祥.ZnO 薄膜的性能和应用[J].压电与声光, 1991, 13(6) :63~72.
- [3] LIN B, FU Z, JIA Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79:943~945.
- [4] ZU P, TANG Z K, WONG G K L, et al. Ultraviolet spontanous and stimulated emissions from ZnO microcrystalline thin films at room temperature [J]. Solid State Commun, 1997, 103:459~463.
- [5] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. Appl Phys Lett., 1997, 70: 2230~2232.
- [6] 周健伟,覃东欢,罗潺,等. 纳米 ZnO- 共轭聚合物 MEH- PPV 异质结太阳能电池的制备和研究[J]. 真空与低温, 2006, 12(1) : 9~14.
- [7] 申林,熊胜明,刘洪祥,等.双离子束溅射技术制备带通滤光片[J]. 光学仪器, 2004, 26(2) :87~90.
- [8] 边超,姚宁,张兰,等. ZnO 薄膜发光特性的研究进展[J].真空与低温, 2003, 9(2) :113~118.
- [9] 郑东裕,胡礼中,方粮. 热氧化法制备的 ZnO 薄膜的光致发光特性研究[J].半导体光电, 2005, 26(4) :323~326.
- [10] 常春荣,李子全,徐芸芸,等. 退火对溅射 ZnO 薄膜的形貌和内应力的影响[J].功能材料与器件学报, 2006, 12(2) :96~98.
- [11] 侯建国,王衍,朱晓光,等. C- 60Ag 薄膜高低温表面的标度行为和粗糙化机理的实验[J]. 中国科学 A 辑), 1998, 28(7) : 656~661.