

紫外光电材料 ZnO 的反应溅射制备及研究^{*}

杨晓东¹ 张景文² 邹 玮² 侯 洵²

(1 西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所光电子学研究室, 西安 710068)

摘 要 采用直流反应溅射法分别在 Si(111), Si(001), 及 K4 玻璃衬底上制备 ZnO 薄膜, 研究了氧氩比、衬底温度以及退火处理对于晶体结晶质量的影响, 发现生长过程中的退火处理提高了薄膜质量和晶面取向. 通过优化生长条件, 在衬底温度为 350℃, 氧氩比为 1:2 的条件下生长出了 XRD 半高宽为 0.1°, C 轴取向高度一致的 ZnO 薄膜.

关键词 ZnO; 直流反应溅射; XRD

0 引言

ZnO 是一种宽禁带直接带隙半导体材料, 其室温下禁带宽度为 3.37eV, 是制备蓝色及紫外光电器件的理想材料. 氧化锌在室温下具有高达 60meV 的激子束缚能¹, 这是其它宽带隙材料如 GaN, SiC 无法比拟的. 高的激子束缚能使得 ZnO 表现出很强的非线性光学特性, 有望用其制作紫外激光器、紫外光探测器、光开关等激子器件².

ZnO 的制备方法很多, 包括化学汽相沉积 (CVD)^{3,4} 激光脉冲沉积 (PLD)⁵, 金属-有机化学汽相沉积 (MOCVD)⁶, 分子束外延 (MBE)⁷, 磁控溅射法^{8~11} 等. 近年来, 直流反应溅射由于其沉积面积大, 沉积率高, 沉积均匀以及薄膜和衬底间附着力强而受到人们的关注. 薄膜的特性强烈依赖于氧气与氩气的比值, 溅射气压以及衬底温度.

本文研究了氧氩比和生长温度对 ZnO 薄膜的结晶质量及光电特性的影响, 通过优化生长工艺得到了最佳氧氩比及最佳沉积温度, 并在不同衬底上制备出了高度择优取向的 ZnO 薄膜.

1 实验

分别采用 K4 玻璃及 Si(111), 及 Si(001) 作为生长衬底. 溅射所使用的硅片先后放入丙酮, 酒精溶液中超声清洗, 然后放入配置好的清洗液

中进行清洗, 清洗后再用 HF 酸腐蚀液腐蚀约 1min 时间, 通过以上步骤可以除去硅表面的油污和氧化物层, 有利于 ZnO 薄膜的溅射沉积. 溅射系统由不锈钢真空反应室、机械泵、分子泵、温度控制系统、质量流量计及控制部分构成. 溅射系统的本底真空度为 10⁻⁴ Pa, 溅射靶材为纯度为 99.999% 的高纯金属锌, 靶的直径为 100mm, 厚度为 3mm. 反应气体为高纯度的氧气. 在溅射过程中, 通过调整氧气与氩气的流量来改变氧氩比, 并使溅射气压保持在 1.3~1.5Pa. 在每一次溅射之前, 先使锌靶在氩气中预溅射 10min, 以便除去锌靶表面的氧化物层. 实验条件见表 1.

表 1 薄膜的生长及退火条件

样品编号	生长温度(℃)	生长时间(min)	气氩比	工作气压(Pa)	其他条件
4#	300	60	1:3	1.3	未退火
5#	350	60	1:3	1.3	氧气中退火 10min
11#	350	60	1:4	1.3	氧气中退火 10min
12#	350	60	1:3	1.3	氧气中退火 10min
13#	350	60	1:2	1.3	氧气中退火 10min
14#	300	60	1:2	1.5	未退火
15#	350	60	1:2	1.5	未退火
17#	400	60	1:2	1.5	未退火
18#	450	60	1:2	1.5	未退火

2 结果及讨论

采用飞利谱公司的四晶高分辨 X 射线衍射仪 (发散角 5~15°, Δλ/λ=2~5×10⁻⁵) 对样品的结构进行了分析, 得到 X 射线衍射 (XRD) 摇摆曲

^{*} 国家 95 攀登计划 (攀登-95-预-20) 和中国科学院西安光学精密机械研究所所长基金 (49905059) 资助项目

线(002)面的最小 FWHM 为 0.10° , 说明晶体的结晶质量良好. 图 1 给出了不同样品的 XRD 谱

线. 从以上样品的衍射曲线中可以看出, 样品具有高度的择优取向. 观察 5# 样品, 发现在(103)

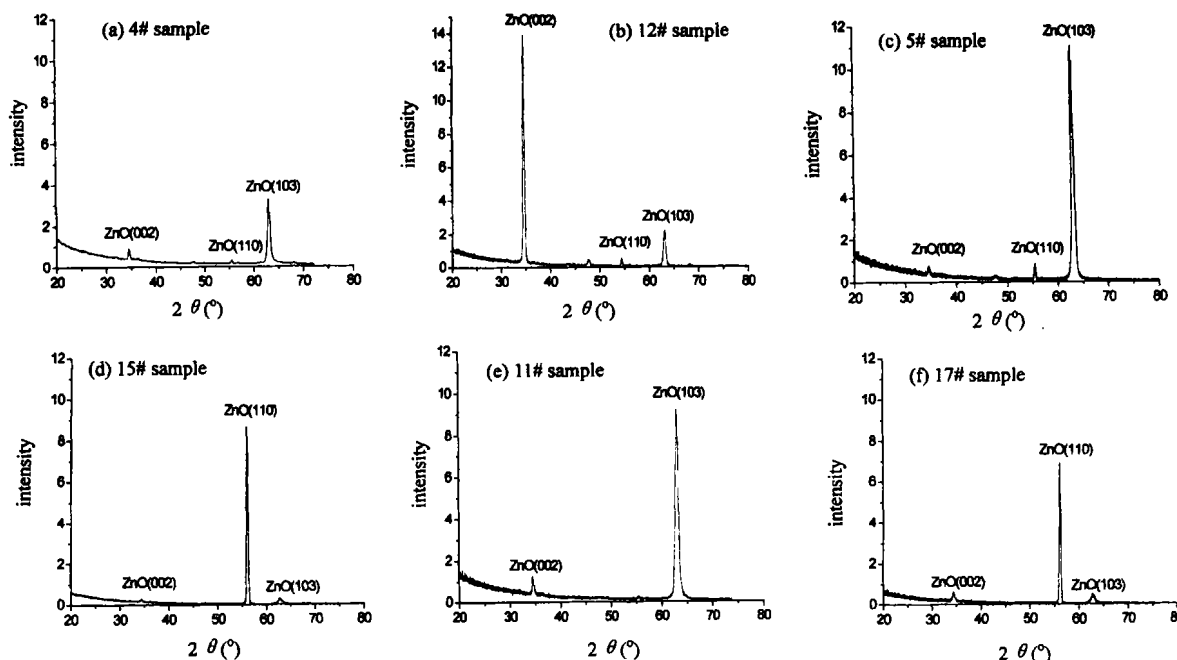


图 1 不同样品的 XRD 谱线

Fig. 1 XRD spectra of the samples

衍射峰的附近, 还有一个小的衍射峰, 经确定为 ZnO(101)的衍射峰, 而 35° 附近的衍射峰为 ZnO(002)面的衍射峰. 5# 样品同 11# 样品相比, (103)面半峰宽较窄, 衍射峰强度增加. 从表 1 可知, 5# 样品的氧氩比大于 11# 样品, 表明随着氧氩比的增大, 晶体的结晶质量提高. M. J. Brett 和 R. R. Parsons 报道了在氧氩混合气体中, 增加氧气含量将会提高晶体的结晶度, 并使得(002)衍射峰增强. 另外, R. E. I. Schropp 以及 A. Madan 等人也发现了随着氧气压的提高, (002)衍射增强的情况. 然而, L. J. Meng 和 M. P. dos Santos 等人观察到当增大氧气压时, 衍射峰的强度反而减小, 这可能是由于中性氧原子的再次溅射效应所造成的, 通过改变溅射参量可以避免. 在本文的实验结果中, 也观察到了晶体的结晶质量随氧分压的增大而提高的现象. 我们认为这是由于氧分压的增大将会使得晶粒表面的 Zn 原子与 O 原子结合的几率增大, 填补了过多的 O 空位, 从而改善了 ZnO 的化学比偏离¹²; 从图 1 还可以看出, 4# 样品的衍射峰的半峰宽比 5# 样品宽, 其(103)面衍射峰强度也明显低于 5# 样品. 同时, 相对于 4# 样品而言, 5# 样品的(002)面衍射峰减弱, 晶体的取向性提高. 其原因是 4# 样品没有进行退火处理, 外延层内的残余应力得不到有效的释放而引

起衍射峰的展宽. 另外, 在退火过程中, 晶粒内部和表面的原子通过热运动到达格点位置, 有效抑制了 O 空位和 Zn 间隙, 同时使得部分晶粒间的晶界消失成长成为大的晶粒¹³. 表明退火过程对于抑制 O 空位缺陷, 有效释放衬底、外延层间应力, 从而减小缺陷密度, 提高结晶质量起重要作用. 表 1 列出了薄膜的生长及退火条件.

薄膜晶粒的大小可以通过 Sherrer 公式而由衍射峰的半峰宽得到, 即

$$L = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中 L 为晶粒的大小, β 为衍射峰的半高全宽 (FWHM), λ 为入射 X 射线的波长 (0.15406nm), θ 为布喇格衍射角. 表 2 列出了不同生长条件下的晶粒尺寸. 从中可以看出, 当氧氩比从 1.4 升到 1.2 时, 晶粒的尺寸从 27.96nm 升至 86.87nm , 随着氧气分压的增加, 晶粒尺寸将变大, 进一步说明薄膜的结晶质量随氧分压的增加而提高.

在薄膜的生长过程中, 基底温度对薄膜的结构有着重要的影响. 从图 1 的 XRD 谱线中可以看出, 相对于 15# 样品而言, 17# 样品的(110)面衍射峰强度减弱, 而(002)及(103)面的衍射峰更加明显, 晶体的取向性逐渐变差. 表明随着温度的增加, 薄膜的质量下降. 图 2 给出了在 Si(111)衬底上不同生长温度下制备的 ZnO 薄膜 XRD 半

峰宽的变化情况. 从图中可以看出, 当基片温度低于 350℃ 时, 随着温度的升高, 衍射峰的半高宽

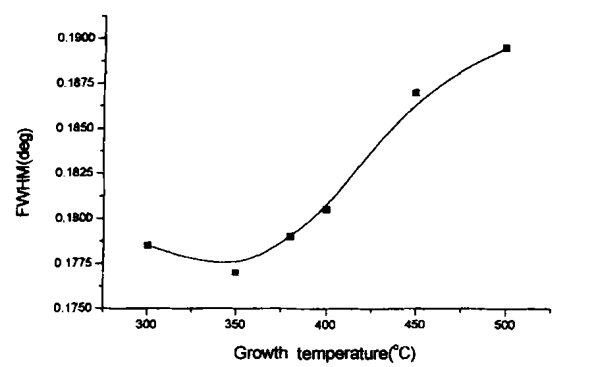


图 2 生长温度对于外延层 XRD 衍射半高宽的影响
Fig.2 FWHM values of the ZnO epitaxial layer grown as a function of growth temperature

减小. 这表明随着基片温度的升高, 薄膜的平均粒度增大, 晶体的结晶质量随之而提高. 进一步提高生长温度, 半高宽逐渐增大, 当基底温度为 500℃ 时, 半高宽达到最大, 为 0.19°. 说明晶体的结晶质量变差. 这是由于随着温度的进一步升高, ZnO 外延层与 Si(111) 衬底之间的热膨胀系数不同而产生的热应力将会使得晶面发生弯曲, 或以位错的形式释放出来, 引起外延层质量的下降. 表 2 列出了不同样品的 XRD 测量结果. 其中, 4#, 5#, 11# 样品为 K4 玻璃衬底上生长的 ZnO 外延层, 晶面取向为 ZnO(103). 12#, 13# 样品选用 Si(001) 衬底, 14#, 15#, 17#, 18# 为 Si(111)

表 2 样品参量测量结果

样品编号	2θ/(°)	d(nm)	D(nm)	FWHM(°)
4#	62.98	0.1475	29.49	0.330
5#	63.00	0.1474	32.99	0.295
11#	62.96	0.1475	27.96	0.348
12#	34.56	0.2593	46.97	0.185
13#	34.46	0.2601	86.87	0.098
14#	56.11	0.1638	52.32	0.180
15#	56.12	0.1638	53.73	0.175
17#	56.14	0.1637	52.24	0.180
18#	56.15	0.1637	50.29	0.187

参考文献

1 Bagnall D M, Chen Y F, Zju Z. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. Appl Phys Lett, 1997, 70(17), 28: 2230~2232

2 Service R F. Will UV lasers beat the blues? Science. 1997, 276(9): 895~899

3 Hu, Gordon R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. J Appl Phys, 1992, 71(2): 880~890

4 Shiosaki T, Ohnishi S, Kawabata A. Optical properties of single-crystalline ZnO film smoothly chemical-vapor deposited on intermediately sputtered thin ZnO film on sapphire. J Appl Phys, 1979, 50(5): 3113~3117

5 Suzuki A, Matsushita T, Sakamoto Y. Transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by poulsed laser deposition. Jpn J Appl Phys (A), 1996, 35(1): L56~L59

衬底上生长的 ZnO 薄膜. 从表 2 中可以看出, 不同的衬底选择对于 ZnO 外延层的晶面取向具有重要影响, Si(001) 衬底上沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 半高宽优于 K4 玻璃衬底及 Si(111) 衬底, 其取向为 ZnO(002), 14#~18# 样品的晶面取向为 ZnO(110).

图 3 为 13# 样品的 XRD 摇摆曲线(roching curve), 其生长条件见表 1. 从图中可以看出, 薄膜具有单一的取向, 在 34.46° 和 72.73° 位置的衍射峰分别为对应 ZnO(002) 和 ZnO(004) 面, 69.20° 处的衍射峰为 Si(001) 衬底的衍射, 摇摆曲线 ZnO(002) 面的半峰宽仅为 0.1°, 优于国内其它单位所报道的生长水平.

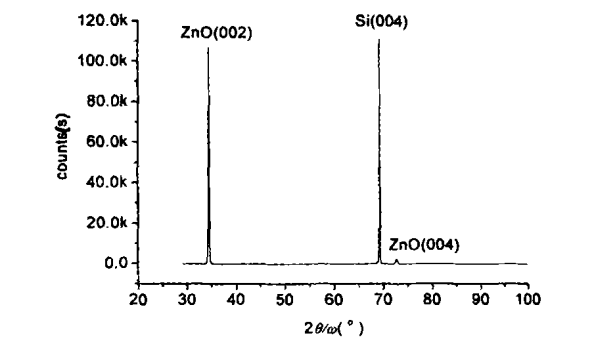


图 3 13# 样品的摇摆曲线
Fig.3 Rocking curve of 13# ZnO sample

4 结论

- 1) 不同衬底所生长的 ZnO 外延层的晶向不同, 分别采用 K4 玻璃, Si(001), Si(111) 生长出了取向为(103), (002), (110)的 ZnO 薄膜.
- 2) 通过在氧气中进行高温退火, 提高了 ZnO 外延层的结晶质量.
- 3) 通过优化生长条件, 在衬底温度为 350℃, 氧氩比为 1:2 的条件下生长出了半高宽仅为 0.1°、高度取向的 ZnO 薄膜.

- 6 Wenas W W, Yamada A, Konagai M, et al. Metalorganic chemical vapor deposition of ZnO using D₂O as oxidant. *Jpn J Appl Phys(A)*, 1994, 33(3): L283~L285
- 7 Chen Y F, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. *J Appl Phys*. 1998, 84(7): 3912~3917
- 8 李剑光, 叶志镇, 赵炳辉等. 硅基上直流反应磁控溅射沉积优质 ZnO 薄膜极性能研究. *半导体学报*, 1996, 17(11): 877~881
- 9 Hachigo A, Nakahal H, Higaki K, et al. Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(20): 2556~2558
- 10 Wacogne B, Roe M D, Pattinson T J, et al. Effective piezoelectric activity of zinc oxide films grown by radio-frequency planar magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(12): 1674~1676
- 11 Doh S J, Park S I, Cho T S, et al. Effects of grid bias on ZnO/ α -Al₂O₃(0001) heteroepitaxy. *J Vac Sci Technol(A)*, Sep/Oct 1999, 17(5): 3003~3007
- 12 Bachari E M, Baud G, BenAmor S, et al. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films*, 1999, 348(1-2): 165~172
- 13 王金中, 闫玮, 王新强. XRD 对 ZnO 薄膜生长条件和退火工艺的优化. *半导体光电*, 2001, 22(3): 169~171

THE CHARACTERISATION OF DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERED ZNO FILMS

Yang Xiaodong¹, Zhang Jingwen², Zou Wen², Hou Xun²

¹ Institute of Photonics and Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069

² Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Science, Xi'an 710068

Received date: 2002-01-21

Abstract ZnO films have been prepared by DC reactive magnetron sputtering on different substrates (K-4 glass, Si(111), Si(001)), the effect of O:Ar ratio, substrate temperature and annealing process on the quality of ZnO films were investigated. It is found that the crystallinity and orientation degree are improved after annealing process. High-oriented ZnO films with XRD FWHM of 0.1° was obtained at a substrate temperature of 350°C and the ratio of O:Ar is 1:2.

Keywords Zinc oxide films, DC reactive magnetron sputtering; XRD spectra



Yang Xiaodong was born in 1977, in Shaanxi Province. He graduated from Optoelectronic Technology Dept of Northwest University (NWU) and received the B.S. degree in 1999. He is now a candidate for Master degree in NWU. His primary area of research is the growth and optical characterisation of UV optoelectronic material and low-dimension structures.