

文章编号: 1000-7032(2010)04-0503-06

溅射气氛对 RF 反应磁控溅射制备 ZnO 薄膜 微结构及光致发光特性的影响

祐卫国¹, 张 勇^{1*}, 李 璟¹, 杨 峰¹, CHENG C H², 赵 勇^{1, 2}

(1. 西南交通大学超导研究开发中心 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031;

2. School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia)

摘要: 用射频反应磁控溅射法在不同溅射压强和氩氧比下制备了 ZnO 薄膜, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和光致发光(PL)谱等研究了溅射压强和氩氧比对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响。测量结果显示, 所制备的 ZnO 薄膜为六角纤锌矿结构, 具有沿 *c* 轴的择优取向; 溅射压强 $P = 0.6$ Pa, 氩氧比 $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm 时, (002) 晶面衍射峰强度和平均晶粒尺寸较大, (002) XRD 峰半峰全宽(FWHM)最小, 光致发光紫外峰强度最强。

关键词: ZnO 薄膜; 射频反应磁控溅射; 溅射压强; 氩氧比; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855E

文献标识码: A

1 引 言

ZnO 薄膜为 n 型 II-VI 族半导体材料, 其结构为纤锌矿晶体结构(Wurtzite hexagonal structure), 属于六方最密堆积, 晶格常数 $a = 0.325$ nm, $c = 0.521$ nm^[1], 禁带宽度 3.2 eV, 室温激子结合能高达 60 meV, 比室温离化能 26 meV 大很多, 激子不易发生热离化, 可在室温下观察到激子的存在, 更易在室温下实现高效率的激光发射。

ZnO 薄膜具有优良的压电、光电、气敏、压敏等性质, 在透明导体、发光元件、太阳能电池、光波导器件、单色场发射显示材料、高频压电转换器以及声表面波元件等方面具有广泛的应用^[2~5]。

目前, 几乎所有的制膜技术均可用于 ZnO 的生长, 常用方法有: 分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)、喷雾热解(Spray pyrolysis)、脉冲激光沉积(PLD)、溶胶-凝胶(Sol-gel)和磁控溅射(Magnetron sputtering)^[6~9]等, 其中磁控溅射法具有易操作、沉积时衬底温度低和薄膜的附着性好等优点, 是一种很有应用前景的技术。

本文采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备

ZnO 薄膜, 并用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光分光光度计等测试手段对薄膜的微结构、表面形貌和光学特性进行了表征。

2 实 验

用 10 mm × 10 mm 的石英玻璃作为衬底, 纯 Zn 靶材的纯度为 99.999%, 氧气和氩气的浓度均大于 99.999%。在样品制备前, 基片先后经丙酮、酒精和去离子水超声清洗 15 min, 然后用真空干燥箱烘干备用。

ZnO 薄膜是在 JGP500C3 四靶共溅射型高真空磁控溅射设备上通过射频反应溅射制备。反应溅射前, 溅射室抽真空至低于 1×10^{-3} Pa, 同时衬底升温至 500 °C, 充入氩气溅射气体, 纯锌靶先预溅射 5 min 以清除表面上的杂质和氧化物, 溅射功率为 100 W, 溅射压强为 1.0 Pa。充入氧气反应溅射气体, 氧气和氩气的流量由质量流量计单独控制, 氩氧比始终保持为 $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm, 调节溅射室压强为 0.3, 0.6, 1.5 Pa, 并分别进行溅射镀膜, 所有样品溅射功率为 100 W, 溅射时间为 60 min; 保持溅射室压强始终为 0.6 Pa, 改变氩

收稿日期: 2009-09-07; 修订日期: 2009-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(50588201, 50872116); 国家重大基础研究项目“973”(2007CB616906); 国家高科技项目“863”(2007AA03Z203); 高等学校博士点专项科研基金(SRFDP200806130023); 西南交通大学科研基金(2008B15)资助项目

作者简介: 祐卫国(1981-), 男, 河南汝州人, 主要从事半导体薄膜的研究。

E-mail: ywg820502@163.com, Tel: (028) 87603644

*: 通讯联系人; E-mail: yongzhang@home.swjtu.edu.cn, Tel: (028) 87600785

氧比为 $Ar/O_2 = 20/3.5$ sccm, $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm, $Ar/O_2 = 20/10.5$ sccm, 分别进行溅射镀膜, 溅射功率为 100 W, 溅镀时间为 60 min。

采用 Phillip XPert MRD X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$ 线 2θ 从 $20^\circ \sim 60^\circ$) 对 ZnO 薄膜进行室温物相和结构分析, 利用其附带的 XRD 数据库进行图谱对照和相成分确认; 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了 ZnO 薄膜表面和截面形貌; 采用 F-7100 型荧光分光光度计测试薄膜的发光特性。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 薄膜的相结构分析及产生机理探讨

图 1 为不同溅射压强和氩氧比下制得 ZnO 薄膜的 XRD 图谱, 如图所示, 衍射峰均为 ZnO (002)^[7] 表明所沉积的 ZnO 薄膜呈 c 轴择优取向, 晶粒垂直于衬底方向柱状生长^[10]; 当溅射压强 $P = 0.6$ Pa, 氩氧比 $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm 时 (002) 衍射峰相对强度最强, 此时薄膜 c 轴择优取向最好。如图 1 (a) 所示, 随着溅射压强增强, 薄膜择优取向的 (002) 峰相对强度增大; 然而溅射压强太大时, 其 (002) 峰相对强度却呈现减弱趋势。其原因可能是随着溅射压强的增大, 氩离子和氧离子增加, 离子轰击靶的几率也增大, 从而增加溅射速率; 溅射压强较弱时, 到达衬底表面的 ZnO 粒子具有较高的能量, 加强了粒子在基片表面的扩散迁移, 使之更容易到达晶格平衡位置^[10], 有利于溅射沉积形成晶粒堆集成致密的 ZnO 薄膜; 溅射压强过高时, 由于来自靶的溅射离子在沉积过程中与 O、Ar 离子碰撞几率增大, 平均自由程减小, 能量损失, 使 ZnO 粒子到达衬底表面的能量随着溅射压强的增强而降低, 这样就不利于 ZnO 薄膜的溅射沉积, 从而影响薄膜的结构与性能。如图 1 (b) 所示, 随着氧分压的增加 (即控制 Ar 气流量一定, O_2 流量增大), 薄膜择优取向的 (002) 峰相对强度先增强后减弱; 在 $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm 时 (002) 衍射峰相对强度最强, 此时薄膜 c 轴择优取向最好, 随气流量的继续增大又趋于减弱, 这说明薄膜 c 轴择优取向又趋于变差, Yang 等^[11] 及 Tang 等^[12] 的研究结果中也出现了类似的现象。其原因可能是因为当氧流量比较小时, 氧的不足导致薄膜的化学计量比失衡, 薄膜结构的长程有序性较低, 在氧流量增大的过程中, 薄膜中的 Zn/O 趋于标准化学计量比, (002) 峰相对

强度迅速增强, c 轴择优取向变好。但随着气流量的进一步增大, (002) 峰的相对强度又趋于减弱, 这是因为当溅射气压恒定时, 气流量的增大导致成膜空间中氩气的减少, 氩离子同时减少, 氩的减少引起未电离中性氧原子的增加, 溅射离子在淀积过程中与氧原子碰撞几率增大, 消耗了溅射粒子的能量, 使得这些粒子由于没有足够的能量达到晶格平衡位置, 导致晶体缺陷, 使得薄膜 c 轴择优取向变差, 同时成膜速率也相对变小。从 XRD 图谱可见, 当溅射压强 $P = 0.6$ Pa, 氩氧比 $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm 时, 薄膜的 (002) 峰相对强度值最强, 衍射峰的半峰全宽 (FWHM) 最小。

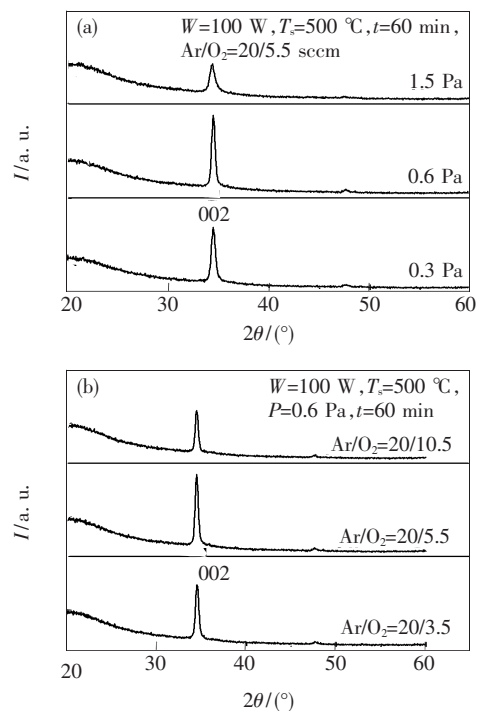


图 1 不同溅射压强 (a) 和氩氧比 (b) 制得 ZnO 薄膜的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns for ZnO films prepared at different sputtering pressure (a) and argon-oxygen ratio (b)

根据 ZnO (002) 衍射峰的 FWHM, 利用 Scherrer 公式可计算 ZnO 薄膜晶粒的大小。Scherrer 公式为

$$D = 0.9\lambda / (B \cos\theta),$$

式中: D 为薄膜的晶粒大小; λ 为 Cu- $K\alpha$ 射线波长 (0.154 05 nm); B 为最强衍射峰的 FWHM; θ 为衍射角。Scherrer 公式表明, 晶粒大小和 FWHM 成反比关系, XRD 测试所得: 当溅射压强 $P = 0.6$ Pa, 氩氧比 $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm 时, ZnO (002)

衍射峰的 FWHM 最小,表明 ZnO 薄膜的晶粒最大,计算得到 D 约为 20.8 nm。由此可见 ZnO 薄膜由较小的纳米晶粒组成,溅射压强和氩氧比过大或过小都不利于 ZnO 薄膜的沉积生长,成相较差,薄膜晶粒较小。

3.2 ZnO 薄膜的表面和截面形貌分析

图 2 为不同溅射压强和氩氧比下制得 ZnO 薄膜的表面 SEM 图,图 3 为不同溅射压强和氩氧比下制得 ZnO 薄膜的截面 SEM 图,由图 2、3 显示 ZnO 薄膜的表面致密平整,晶粒大小均匀,当溅射压强 $P = 0.6 \text{ Pa}$,氩氧比 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/5.5 \text{ sccm}$ 时,晶粒最大,大约为 20 nm,厚度最大,约为 300 nm。从图 2(a、b、c) 可以看出,随溅射压强增大, ZnO 薄膜晶粒先增大,然后变小,这与前面根据 XRD 图谱分析计算所得 ZnO 薄膜晶粒大小变化趋势相吻合,其原因可能是当溅射压强较小时,没有足够的氩离子撞击靶,同时溅射出的锌离子也减少,溅射速率变小,也没有足够的氧气与锌反应,影响溅射速率,成膜速度较小,然而此时形成的 ZnO 颗粒有足够的能量在基片上迁移,到达晶格平衡位置,因此 ZnO 薄膜晶粒较小,表面形貌较平整。溅射压强较大时,气体分子的平均自由

程比较小,溅射出的离子与溅射气体碰撞的几率变大,能量损失大,散射也多,溅射速率变小,成膜速度较小,故此相同时间下成膜的厚度也较小,这与图 3(a、b、c) 截面 SEM 图相吻合;同时 ZnO 薄膜结晶不好,有岛状晶粒生成,没有完全成相,这与 XRD 图谱相吻合。从图 2(d、e、f) 可以看出,随氧通量的增大, ZnO 薄膜的晶粒先是增大,然后变小,分析其原因可能是当氧流量较小时,氩气的浓度就相对较大,有部分的氩气没电离,溅射出的 Zn 离子运动过程中,与氩气碰撞损失能量或散射,溅射速率变小,故此相同时间下成膜的厚度也较小,这与图 3(d、e、f) 截面 SEM 图相吻合;同时 ZnO 薄膜结晶较差,没有完全成相,这与 XRD 图谱分析相吻合。当氧流量较大时,氩气的浓度就相对较小,没有足够电离的氩离子,撞击靶材,溅射速率减小,同时氧气过多也会阻碍溅射离子到达基片成膜,因此 ZnO 薄膜的厚度较小,晶粒也较小。综上由 SEM 表面截面形貌图分析可得,当溅射压强 $P = 0.6 \text{ Pa}$,氩氧比 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/5.5 \text{ sccm}$ 时, ZnO 薄膜晶粒最大,约为 20 nm;厚度最大约为 300 nm;溅射速率最大,生长速率约为 5 nm/min。

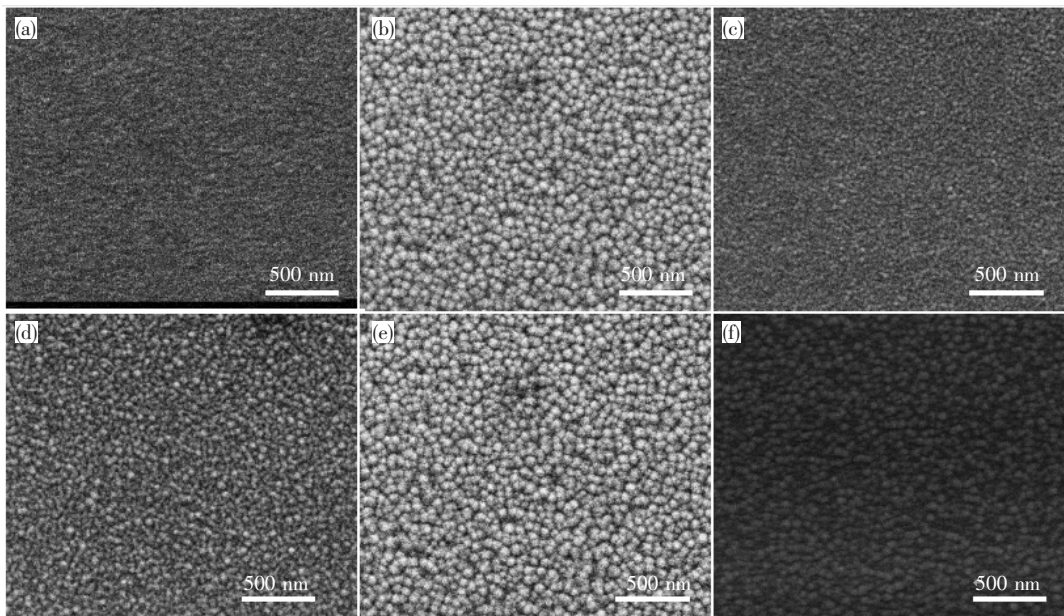


图 2 不同溅射压强和氩氧比制得 ZnO 薄膜的表面 SEM 图 (a) $P = 0.3 \text{ Pa}$; (b) $P = 0.6 \text{ Pa}$; (c) $P = 1.5 \text{ Pa}$; (d) $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/3.5 \text{ sccm}$; (e) $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/5.5 \text{ sccm}$; (f) $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/10.5 \text{ sccm}$ 。

Fig. 2 SEM morphologies of ZnO films prepared at different sputtering pressure and argon-oxygen ratio, (a) $P = 0.3 \text{ Pa}$; (b) $P = 0.6 \text{ Pa}$; (c) $P = 1.5 \text{ Pa}$; (d) $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/3.5 \text{ sccm}$; (e) $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/5.5 \text{ sccm}$; (f) $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/10.5 \text{ sccm}$ 。

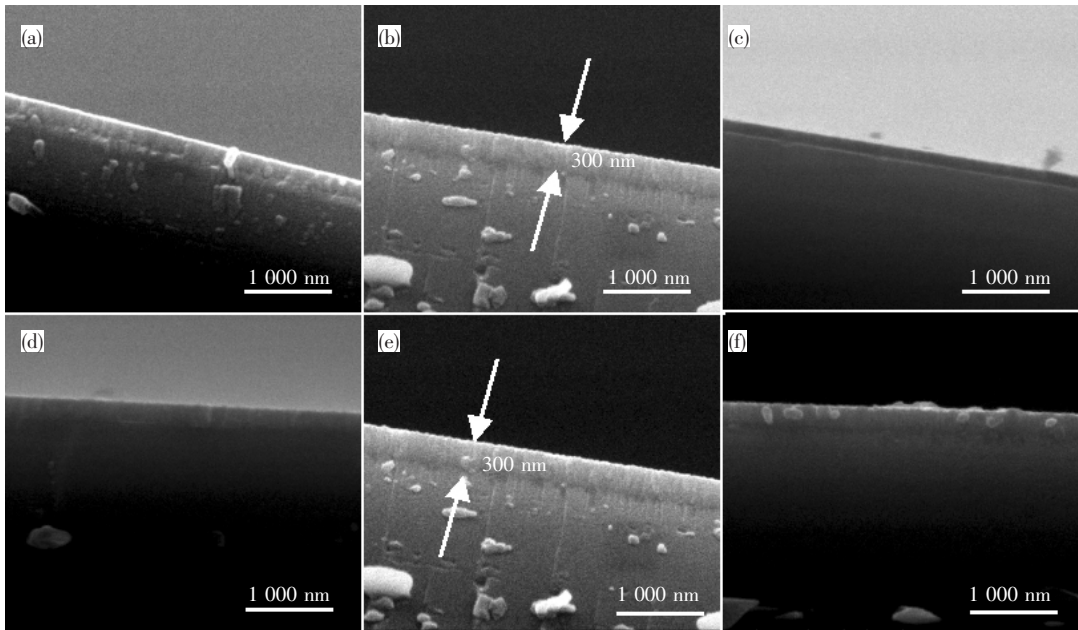


图 3 不同溅射压强和氩氧比制得 ZnO 薄膜的截面 SEM 图 (a) $P=0.3$ Pa; (b) $P=0.6$ Pa; (c) $P=1.5$ Pa; (d) $\text{Ar}/\text{O}_2=20/3.5$ sccm; (e) $\text{Ar}/\text{O}_2=20/5.5$ sccm; (f) $\text{Ar}/\text{O}_2=20/10.5$ sccm。

Fig. 3 SEM cross-sections images of ZnO films prepared at different sputtering pressure and argon-oxygen ratio, (a) $P=0.3$ Pa; (b) $P=0.6$ Pa; (c) $P=1.5$ Pa; (d) $\text{Ar}/\text{O}_2=20/3.5$ sccm; (e) $\text{Ar}/\text{O}_2=20/5.5$ sccm; (f) $\text{Ar}/\text{O}_2=20/10.5$ sccm.

3.3 ZnO 薄膜的光致发光特性分析

图 4 为不同溅射压强和氩氧比下制得 ZnO 薄膜的室温光致发光图谱, 激发波长为 245 nm。如图 4 所示, 制得的 ZnO 薄膜只在紫光区 (395 nm 附近) 有较强的发射峰, 峰值能量为 3.14 eV, 500 nm 左右的断裂峰是测试仪器本身结构造成的锐利峰。其中图 4 (b) 显示, 当氩氧比 $\text{Ar}/\text{O}_2=20/5.5$ sccm 时, 紫外发光峰的 FWHM 变大, 并向短波方向略有飘移。对于 395 nm (3.14 eV) 附近的紫带, 光子能量略小于室温下 ZnO 的禁带宽度 (3.37 eV), 已被认为是纳米 ZnO 薄膜的激子发射^[13~15]。

通常 ZnO 的光致发光表现为近带边 (NBE) 紫外光和深能级发射^[16]。一般说来, ZnO 的紫外发光峰和 ZnO 的带隙能大小相近或偏小一些, 属于带边激子符合发光, 图中观察到的 ZnO 薄膜 395 nm 紫外发射峰能量 (3.14 eV) 与 ZnO 禁带宽度 (3.37 eV) 相近, 可以判断 ZnO 薄膜紫外光发射应属于带边激子跃迁。同时还可以看出, ZnO 薄膜没有缺陷引起的绿光带发射, 表明溅射制备的 ZnO 薄膜具有很好的晶体结构。从图 4 分析可以得出, 当溅射压强 $P=0.6$ Pa, 氩氧比 $\text{Ar}/\text{O}_2=20/5.5$ sccm 时, 紫外发光峰最强, 这与 ZnO 薄膜

的晶粒的大小有关, 晶粒越大, 当光照射到薄膜上时, 镜面反射变弱, 增加了光子与薄膜的撞击几率,

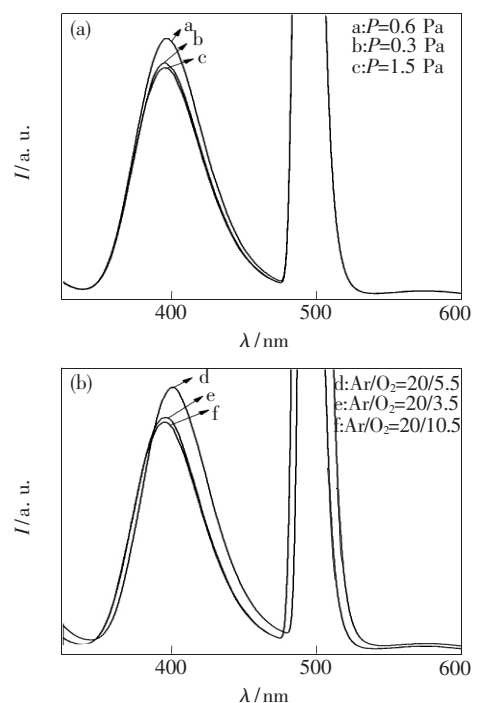


图 4 不同溅射压强 (a) 和氩氧比 (b) 制得 ZnO 薄膜的室温光致发光图谱

Fig. 4 The PL spectra of ZnO films prepared at different sputtering pressure (a) and argon-oxygen ratio (b)

增加激子跃迁,故此发光峰较强,这与溅射压强 $P=0.6$ Pa,氩氧比 $Ar/O_2=20/5.5$ sccm 时晶粒最大相对应。

4 结 论

采用射频反应磁控溅射法在石英玻璃基底上制备出具有六角纤锌矿结构和沿 c 轴 (002) 择优取向的 ZnO 薄膜,其溅射压强和氩氧比对薄膜的结构和发光特性有明显的影 响。随着溅射压强的

增大 ZnO(002) 晶面的衍射峰先增强,而后减弱,半峰全宽先减小,而后增强,随着氩氧比的减小即氧流量的增大,ZnO(002) 晶面的衍射峰先增大,而后减小,FWHM 先减小,而后增大,当溅射压强 $P=0.6$ Pa,氩氧比 $Ar/O_2=20/5.5$ sccm 时, c 轴取向明显,表面致密均匀,晶粒较大,是明显的柱状晶。由室温光致发光图谱显示,只在紫光区 (395 nm 附近) 观测到较强的紫外发射峰,当氧流量为 5.5 sccm 时,紫外发射峰最强。

参 考 文 献:

- [1] King S L, Gardeniers J G E, Boyd L W. Pulsed-laser deposited ZnO for device application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **96-98**: 811-818.
- [2] Yang Lirong, Jin Zhengguo, Bu Shaojing, et al. Preparation and optical properties of ZnO thin films [J]. *Ordnance Material Science and Engineering* (兵器材料科学与工程), 2004, **27**(1): 34-38 (in Chinese).
- [3] Shi Zengliang, Liu Dali, Yan Xiaobong, et al. Effects of the low-temperature buffer layer on the properties of ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1): 124-128 (in Chinese).
- [4] Weng Zhankun, Liu Aimin, Liu Yanhong, et al. Photoluminescence and formation of ZnO thin films on n-InP(100) by electrodeposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2): 283-288 (in Chinese).
- [5] Liu Xuedong, Gu Shulin, Li Feng, et al. The effect of carrier gas H_2 used during MOCVD-growth on the properties of N-doped ZnO [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3): 441-446 (in Chinese).
- [6] Bae S H, Lee S Y, Jin B J, et al. Growth and characterization of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **169-170**: 525-528.
- [7] Fu Z, Lin B, Zu J. Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **402**(1-2): 302-306.
- [8] Kim Youngsung, Tai Weonpil. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(11): 4911-4916.
- [9] Parmod Sagar, Shishodia P K, Mehra R M. Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(12): 5419-5424.
- [10] Park K C, Ma D Y, Kim K H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **305**(1-2): 201-209.
- [11] Yang Chengtao, Zeng Zeyu, Chen Zhu, et al. Characterization of ZnO thin films deposited on diamond-like carbon coated onto Si and SiO_2/Si substrate [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **293**(2): 299-304.
- [12] Tang I-Tseng, Wang Y C, Hwang W C, et al. Investigation of piezoelectric ZnO film deposited on diamond like carbon coated onto Si substrate under different sputtering conditions [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **252**(1-3): 190-198.
- [13] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystal-lite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25): 3270-3275.
- [14] Guo Chengxin, Fu Zhuxi, Shichaoshu. Superlinear increase phenomenon of UV luminescence of ZnO film under cathodo-luminescent excitation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1998, **19**(3): 239-241 (in Chinese).
- [15] Song G L, Liang H, Sun K X. Study on the visible emission mechanism of nanocoystalline ZnO powder [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2004, **33**(4): 485-488 (in Chinese).
- [16] Zhang Xitian, Liu Yichun, Zhi Zhuang Zhi, et al. Investigation on nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films [J]. *Chin. J. Semicond.* (半导体学报), 2003, **24**(1): 44-48 (in Chinese).

Effect of Sputtering Atmosphere on the Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films by RF Reactive Magnetron Sputtering

YOU Wei-guo¹, ZHANG Yong¹, LI Jing¹, YANG Feng¹, CHENG C H², ZHAO Yong^{1,2}

(1. Superconductivity R&D Center (SRDC), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China,

2. School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia)

Abstract: Thin ZnO films were prepared by RF reactive magnetron sputtering with different sputtering pressure and argon-oxygen ratio. The effect of the sputtering pressure and argon-oxygen ratio on the structure and optical properties of the ZnO films were studied using the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and F-7100 photoluminescence (PL) spectroscopy. The results indicated that the thin ZnO films have hexagonal wurtzite single phase structure and a preferred orientation with the *c* axis perpendicular to the substrates. When the sputtering pressure is 0.6 Pa and the argon-oxygen ratio is $Ar/O_2 = 20/5.5$ sccm, the (002) plane diffraction peak intensity and the grain size are larger, the FWHM of (002) peak is the smallest, UV photoluminescence peak intensity is the strongest.

Key words: ZnO films; RF reactive magnetron sputtering; sputtering pressure; argon-oxygen ratio; photoluminescence

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855E

Document code: A