

不同溅射时间下 AlN 缓冲层对 ZnO 薄膜的影响

赵祥敏¹, 李敏君¹, 张伟¹, 赵文海^{1,2}

(1. 牡丹江师范学院 新型碳基功能与超硬材料省级重点实验室, 黑龙江 牡丹江 157012;

2. 黑龙江商业职业学院, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要: 实验采用射频磁控溅射技术, 制备了不同溅射时间下 AlN 缓冲层的 ZnO 薄膜, 研究了薄膜的结构、形貌及电学性能. 结果表明, 不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜的生长依然是 (002) 择优取向, 而且当缓冲层溅射时间为 60min 时, ZnO 薄膜的结构和电学性能最好.

关键词: 缓冲层; ZnO 薄膜; 射频磁控溅射

中图分类号: O469 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2012)02-0114-04

AlN Buffer Layer to ZnO Thin Films Influence under Different Sputtering Time

ZHAO Xiang-min¹, LI Min-jun¹, ZHANG Wei¹, ZHAO Wen-hai^{1,2}

(1. Novel Carbon-based Functionality Provincial Key Laboratory of Superhard Materials, Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157012, China;

2. Heilongjiang Institute of Commerce, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: In the experiment, the ZnO thin films were prepared by RF magnetron sputtering under different sputtering time, and the crystalline structure, surface morphologies and photoelectric properties of the samples were studied. The results showed that under different sputtering time of ZnO thin film AlN buffer layer growth is still (002) preferred orientation, and when the buffer layer of the sputtering time was 60min, ZnO thin film structure and electrical properties is of the best.

Key words: buefffer layer; ZnO thin films; RF magnetron sputtering

0 引 言

ZnO 作为一种宽带隙(禁带宽度为 3.37eV)^[1] 的光电半导体材料,已在压敏变阻器、声表面波器件、气敏元件、紫外光探测等众多领域得到较为广泛的应用^[2-6].大量研究表明,在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜具有重要意义,但是由于 Si 与 ZnO 的晶格常数及热膨胀系数的失配度均很大,难以实现高质量

ZnO 薄膜的外延生长,因此采用中间缓冲层是一种值得研究的工艺^[7].由于 AlN 和 ZnO 具有相同的六方纤锌矿结构,而且两者晶格失配度较小,热膨胀系数相近,所以可作为生长 ZnO 薄膜的缓冲层,并改善 ZnO/AlN 界面结构.

本文采用射频磁控溅射^[8]技术,通过对薄膜生长工艺的摸索,研究总结不同溅射时间下 AlN 缓冲层对 ZnO 薄膜的影响,完善其制备工艺,提高 ZnO 薄膜质量,从而改善实用化器件的光电性能.

收稿日期: 2011-12-13

基金项目: 牡丹江师范学院重点创新预研项目(Gy201001);牡丹江师范学院科学技术研究项目(Ky201109);牡丹江师范学院教改工程项目(11-XJ12089).

作者简介: 赵祥敏(1979—),女,硕士,讲师,E-mail: zhaoxiangmin520@163.com;
李敏君(1962—),女,教授.

1 实验

1.1 实验准备

实验所用直径为 60 mm, 厚度 5 mm 的 ZnO (99.99%) 陶瓷靶和 AlN (99.99%) 靶材。在沉积以前, Si(100) 衬底先后在丙酮、酒精中分别进行超声清洗 20 min, 然后用去离子水清洗, 最后用高纯氮气吹干后放入真空室。

1.2 实验设备

实验用的制膜设备是沈阳天成真空技术有限公司生产的多靶磁控溅射仪, 实验装置如图 1 所示。

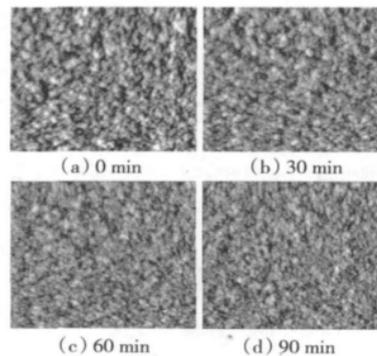


图 1 多靶磁控溅射仪器

1.3 实验步骤

实验分两大步骤, 具体参数如表 1 所示。

表 1 制备 ZnO/AlN 复合膜的工艺参数

编号	靶材	溅射气体(Ar ₂)/sccm	射频功率/W	工作气压/Pa	衬底	衬底温度/°C	靶基距/cm	溅射时间/min
(A) 组	纯 AlN (99.99%) 靶	40	300	0.3	Si(100)	300	5	0 ~ 120
(B) 组	纯 ZnO (99.99%) 靶	50	300	0.4	A 组得到的样品	250	4	50

1) 利用表 1 (A) 组实验参数, 制备了 1 ~ 4 块样品, 样品编号分别为样品 1 (0 min); 样品 2 (30 min); 样品 3 (60 min) 和样品 4 (90 min)。

2) 在 1) 的基础上, 利用表 1 (B) 组实验参数, 制备了四块 ZnO/AlN 复合膜。样品编号还是分别为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

使用 CSPM4000 型的原子力显微镜对样品表面形貌进行观测。图 2 为不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜的 AFM (Atomic Force Microscope) 二维图像, 其中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为 AlN 缓冲层溅射时间为 0 min、30 min、60 min 和 90 min 下 ZnO 薄膜的 AFM 二维图像。

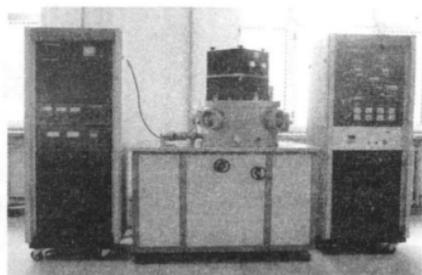


图 2 不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜的 AFM 图像

从图 2 中可以看出, 随着缓冲层溅射时间的增加, ZnO 粗糙度更小, 结晶更致密, 晶粒呈圆球密堆

结构, 膜面更光滑。可见引入 AlN 缓冲层后, 在 AlN 缓冲层表面, 溅射分子更易成核, 更易于形成优质的 ZnO 薄膜。

从 AFM 图像中还可以进一步发现, 当 AlN 缓冲层溅射时间分别为 60 min 和 90 min 时, ZnO 薄膜粗糙度、膜面光滑度、晶粒大小几乎完全相同, 分析造成这种结果的原因可能是由于当 AlN 缓冲层被溅射一定时间后, Si 衬底已经完全被缓冲层覆盖, 外延生长的 ZnO 晶格结构此时完全受 AlN 缓冲层的影响, AlN 分子已经把晶粒间的空隙填满, 即使再增加溅射时间, AlN 缓冲层在 Si 衬底上的生长结构已经成型, 所以对外延生长的 ZnO 薄膜结构影响不大。因此, 可以推测, 当溅射时间达到一定程度后, ZnO 薄膜的生长不再受 AlN 缓冲层厚度的影响。

由表 2 分析结果可知, 随着 AlN 缓冲层溅射时间的增大, 样品的 Sa 和 Sq 呈减小的趋势, 但是当溅射时间分别为 60 min 和 90 min 时, 两种粗糙度数值几乎相同, 这说明, 当溅射时间增大到一定程度时,

表 2 不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜的粗糙度

样品	平均表面粗糙度 S _a /nm	均方根粗糙度 S _q /nm
样品 1	20.5	24.4
样品 2	17	20.9
样品 3	12	15.5
样品 4	12	15.4

AlN 缓冲层对 ZnO 外延生长的影响已经稳定,这与 AFM 图像得到的结论相符.

2.2 XRD 测试分析

所有 ZnO 薄膜样品的 X 射线衍射^[9] (XRD) 测试均是利用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪测试的. 图 3 为 ZnO 薄膜的 XRD 衍射图谱, 采用 Cu 为放射源, 扫描衍射角从 $2\theta = 30^\circ \sim 65^\circ$, 单色光电压为 40 kV, 电流为 20 mA.

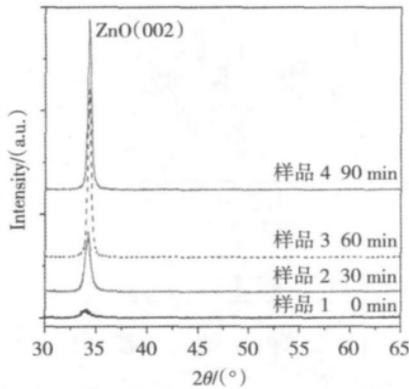


图 3 不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜的 XRD 衍射图谱

由图 3 可见, 在很宽的一个扫描范围内, 有无缓冲层的 ZnO 薄膜都只有一个衍射峰, 由 PDF 卡片库可知, 此峰是 ZnO (002) 取向的衍射峰. 这说明, 在此条件下, 无论有无缓冲层, ZnO 都会有高度的 C 轴择优取向.

为了进一步讨论 AlN 缓冲层对 ZnO 薄膜的影响, 测试了不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜 (002) 衍射峰的峰强 (Intensity)、衍射角 (2θ) 和半峰宽 (FWHM), 如表 3 所示.

表 3 不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜的 2θ 衍射角、衍射峰强度和半峰宽

样品	2θ	Intensity	FWHM/($^\circ$)
样品 1	34.3°	9 998	0.377
样品 2	34.36°	123 027	0.372
样品 3	34.42°	18 446.67	0.301
样品 4	34.42°	18 447	0.301

由表 3 可见, 随着缓冲层溅射时间的增加, ZnO 薄膜的衍射峰位更接近 ZnO 体材料的衍射峰位 34.421° , 衍射强度增强, 半峰宽减小, 根据 Scherrer 方程 $D = 0.9\lambda / \Delta\theta \cos\theta$ (式中, D 为晶粒的尺寸, λ 为 X-ray 波长, $\Delta\theta$ 为衍射峰的半高宽, θ 为此衍射峰所对应的衍射角) 可见, 半峰宽越小, 结晶质量越

高^[10]. 因此, 可以说明随着缓冲层溅射时间的增加, ZnO 薄膜样品的晶粒变大, 薄膜晶格畸变减小, 结晶质量提高, ZnO 薄膜的结晶质量得到明显改善^[11], 而薄膜的生长取向并没有随溅射时间的延长而改变^[7]. 从表 3 中还可以进一步发现, 当 AlN 缓冲层溅射时间分别为 60 min 和 90 min 时, ZnO 薄膜 (002) 衍射峰的峰强 (Intensity)、衍射角 (2θ) 和半峰宽 (FWHM) 几乎完全相同, 我们分析造成这种结果的原因可能是由于当 AlN 缓冲层被溅射一定时间后, Si 衬底已经完全被缓冲层覆盖, 外延生长的 ZnO 晶格结构此时完全受 AlN 缓冲层的影响, 尽管再继续增加溅射时间, 缓冲层对外延生长所起的作用也都是一个, 并不是随着溅射时间的增加而无休止的变化, 因此, 从缓冲层溅射时间分析, AlN 溅射 60 min 时的 ZnO 薄膜, 性能最好.

2.3 霍尔测试分析

本实验中所有样品的霍尔测试均采用范德堡方法, 在 HL5550 霍尔测试仪上完成. 表 4 为由霍尔测试仪测试不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜样品的电学参数及导电类型.

表 4 不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜样品的电学参数及导电类型

样品	电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	体载流子浓 度/(cm^{-3})	迁移率/ (cm^2/Vs)	导电类型
样品 1 (0 min)	61.687	2.611×10^{17}	1.4	N
样品 2 (30 min)	54.767	3.360×10^{18}	1.7	N
样品 3 (60 min)	37.189	5.583×10^{18}	2.1	N
样品 4 (90 min)	39.573	5.328×10^{18}	2.0	N

由于 ZnO 中存在大量的本征缺陷, 如锌间隙 (Zn_i)、氧空位 (Vo) 和 H 等, 而 Zn_i 和 Vo 在 ZnO 中呈现出施主的特性, 所以本征 ZnO 通常呈现出 N 型^[12]. 从表 4 中可以看出, 无论有无 AlN 缓冲层的 ZnO 薄膜导电类型都是 N 型, 而且其导电类型并没有随着 AlN 缓冲层溅射时间的增加而改变. 有 AlN 缓冲层的 ZnO 薄膜, 其电阻率明显低于无 AlN 缓冲层的 ZnO 薄膜. 这是由于 ZnO 薄膜的缺陷主要有锌空位、锌填隙、氧空位、氧填隙等. 对于未掺杂的 ZnO 薄膜, 氧空位和锌填隙等结构缺陷的浓度影响着 ZnO 的导电特性. 引入 AlN 缓冲层后, 因为 ZnO 和 AlN 的晶格失配度小, 热膨胀系数相近, 所以外延生长的 ZnO 薄膜结晶质量很高, 薄膜内部的应力减小, 位错、晶界缺陷等缺陷浓度低, 电阻率减小. 但是, 从表中可以发现, 随着缓冲层溅射时间的增加

ZnO 薄膜的导电性能并不是越来越好,当缓冲层溅射时间为 90 min 时,ZnO 薄膜的导电性能反而下降,故而推测,可能是由于 AlN 厚度随着溅射时间的增加而增大,当增大到一定程度后,由于 AlN 本身是绝缘的,所以会对 ZnO 薄膜的导电性有一定的影响^[13],因此才会出现表 4 中的情况.

从以上对不同溅射时间下 AlN 缓冲层 ZnO 薄膜样品的电学参数及导电类型的分析发现,AlN 缓冲层的厚度是对 ZnO 薄膜导电性有一定影响的重要因素之一.

3 结 语

通过对不同溅射时间下 AlN 缓冲层对 ZnO 薄膜的结构、表面形貌和电学特性的影响分析发现,随着缓冲层溅射时间的增加,ZnO 薄膜依然呈 C 轴择优取向,X 射线衍射峰的半峰宽明显减小, 2θ 角越接近 ZnO 体材料的衍射峰位,且粗糙度更小,晶粒呈圆球密堆结构,膜面更光滑,结晶更致密.当 AlN 缓冲层溅射时间分别为 60 min 和 90 min 时,ZnO 薄膜粗糙度、膜面光滑度、晶粒大小几乎完全相同.而随着缓冲层溅射时间的增加,ZnO 薄膜的电阻率却先减小后增大.

以上研究表明,AlN 缓冲层的引入大大改善了 ZnO 薄膜的结构和电学性能,而且缓冲层的厚度是影响 ZnO 薄膜结构和电学特性的一项重要因素.

参 考 文 献:

[1] 潘峰,郭颖,陈长乐,等.磁控溅射法生长 ZnO 薄膜的结构和

表面形貌特性[J].陕西理工学院学报:自然科学版,2010,26(4):58-59.

- [2] TANG Z K, WONG G K L, YU P. Room-temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-assembled ZnO Microcrystalline Thinfilms [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(25): 3270.
- [3] SUVOROVA N A, USOV I O, STAN L, et al. Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films by RF Magnetron Sputtering with Rapid Thermal Annealing [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(14): 141911.
- [4] HUANG Y J, LO K Y, LIU C W, et al. Characterization of the Quality of ZnO Thin Films Using Reflective Second Harmonic Generation [J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(9): 091904.
- [5] HWANG D, KANG S, LIM J, et al. p-ZnO/n-GaN Heterostructure ZnO Light-emitting Diodes [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(22): 222101.
- [6] LIU H F, CHUA S J, HUG X, et al. Annealing Effects on Electrical and Optical Properties of ZnO Thin-film Samples Deposited by Radio Frequency-magnetron Sputtering on GaAs(001) Substrates [J]. J Appl Phys, 2007, 102(6): 063507.
- [7] 巫邵波. ZnO/AlN 双层膜的制备与性能研究[D].合肥工业大学材料科学与工程学院,2007:4-5.
- [8] 李爽,王凤翔,付刚,等.射频磁控溅射制备 ZnO 光波导薄膜[J].山东建筑大学学报,2010,25(1):10-11.
- [9] 康福伟,司红丽,曹福洋,等.喷射沉积高硅铝合金的显微组织研究[J].哈尔滨理工大学学报,2009,14(3):109-110.
- [10] 赵祥敏,李敏君,张伟,等.磁控溅射制备 AlN 过渡层 ZnO 薄膜及其性能研究[J].科技信息,2011(1):52.
- [11] 向嵘,王新,姜德龙,等.基于氧化铝缓冲层的 Si 基 ZnO 薄膜研究[J].兵工学报.2008(8):1064-1066.
- [12] 王彬.磁控溅射法制备 ZnO 薄膜研究[D].大连理工大学物理与光电工程学院,2010:6-7.
- [13] 赵祥敏.磁控溅射制备 AlN 过渡层 ZnO 薄膜及其性能研究[D].牡丹江师范学院物理与电子工程学院,2011:37-38.

(编辑:付长缨)