

文章编号: 1673-5196(2012)04-0001-04

直流反应磁控溅射预制 ZnO 晶种层工艺参数优化

丁雨田, 张 杨, 王 璟, 胡 勇, 陈小焱

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用直流反应磁控溅射法, 在不同 O_2/Ar 分压比(1:3, 1:4), 不同溅射功率密度(24、40、48 W/cm^2)及不同热处理温度(400、800 $^{\circ}C$)条件下制备出 ZnO 晶种层, 研究 O_2/Ar 分压比、溅射功率及热处理的最佳工艺, 对制备的晶种层微观形貌和结构进行 SEM、AFM、XRD 表征, 分析磁控溅射相关工艺参数对预制 ZnO 晶种层的影响机理, 发现在 O_2/Ar 分压比为 1:4, 溅射功率密度为 40 W/cm^2 及 800 $^{\circ}C$ 热处理条件下制备的 ZnO 晶种层质量最优。

关键词: 反应磁控溅射; ZnO 晶种层; 沉积工艺

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Parametric optimization of processes of ZnO seed-layer prefabricated by DC reactive magnetron sputtering

DING Yu-tian, ZHANG Yang, WANG Jing, HU Yong, CHEN Xiao-yan

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: The ZnO seed-layer was prepared by DC reactive magnetron sputtering with different partial pressure ratio of O_2 to Ar (1:3, 1:4), sputtering power density (24, 40, 48 W/cm^2), and annealing conditions (400, 800 $^{\circ}C$). The optimal processing parameters of partial pressure ratio of O_2 to Ar, sputtering power density and annealing conditions were investigated. The morphology and structure of ZnO seed-layer were characterized by SEM, AFM and XRD. The mechanism of influence of relevant process parameters on ZnO seed-layer was analyzed. It was found that the best quality of ZnO seed-layer would be obtained with 1:4, 40 W/cm^2 , and 800 $^{\circ}C$ of the O_2 -to-Ar ratio, sputtering power density, and annealing temperature, respectively.

Key words: reactive magnetron sputtering; ZnO seed-layer; deposition processing

氧化锌(ZnO)是一种重要的 II-VI 族氧化物直接带隙半导体, 禁带宽度 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 其晶体一般为六方纤锌矿型结构。ZnO 的这些本征优点及其独特的光学^[3]、电学^[4]性质, 使其在紫外光电子方面^[1-2]、太阳能电池^[5]、气敏材料^[6]和光催化材料^[7]、电致发光器件^[8]、短波激光器^[9]等方面均具有广泛的应用前景。而在太阳能电池的具体应用中, 纳米结构的 ZnO 对于制备太阳电池光阳极^[10]的贡献十分巨大, 目前, ZnO 纳米阵列常用的制备工艺包括化学溶液沉积法^[11]、化学气相沉积法^[12]、热蒸发法^[13]、电化学沉积法^[14]和磁控溅射法^[15]等。其中, 溅射法具有成膜速率高、镀膜粘附性

好、膜层致密、厚度易控制、稳定性好、成本低等优点, 可以有效提高器件的性能及可靠性, 所以本研究采用直流反应磁控溅射法来制备 ZnO 晶种层薄膜, 研究沉积条件对 ZnO 晶种层薄膜微观形貌和结构的影响。

1 实验方法

实验采用 JDLT-100 型真空多功能离子表面冶金及退火联合溅射镀膜系统, 利用直流反应磁控溅射法, 在室温条件下制备 ZnO 晶种层薄膜。基片材料选用 3 cm × 2 cm 的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃, 分别浸泡在丙酮、去离子水、乙醇溶液中, 超声波清洗 15 min, 除去表面各种有机污染物。溅射过程的工艺参数如表 1, 最终得到不同分压比、溅射功率密度的 ZnO 晶种层薄膜样品, 最后在管式炉中进行

收稿日期: 2011-11-30

作者简介: 丁雨田(1962-), 男, 甘肃榆中人, 教授, 博导。

400 °C 和 800 °C 的热处理退火.

表 1 溅射系统工艺参数

Tab. 1 Processing parameters of sputtering system	
实验参数	数据
本底真空度/Pa	1.0×10^{-3}
靶材	Zn 靶纯度 99.99%, 直径 76 mm, 厚度 5 mm
靶与基片间距/mm	100
基底温度/°C	室温 20
溅射气体流量比	Ar/O ₂ = 4/1, Ar/O ₂ = 2/1
溅射功率密度/(W · cm ⁻²)	24, 40, 48
溅射时间/min	30

采用 D8 ADVANC X 射线衍射仪对 ZnO 晶种层薄膜进行结构分析, 样品的表面形貌采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (SEM) 和 CSPM5500 原子力显微镜 (AFM) 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 不同溅射功率密度对结构的影响

图 1 为 3 种不同功率密度下的晶种层薄膜的衍射峰, 可以看出为 (101)、(002) 和 (100) 峰, 对照标准 PDF 卡片可知产物均为 Zn. 图 1a 中还存在 FTO 玻璃表面的 SnO₂ 涂层峰位, 低衍射角度的非晶胞是由于玻璃基底的衍射峰受到激发所致. 图 1b 中有较强

的 (101) 峰, 还存在 ZnO 衍射峰, 说明在增大溅射功率密度后, 有一定的 ZnO 生成. 图 1c 中除了 (101) 衍射峰之外, 还有较弱的 Zn 的峰位. 可以看出, 在 40 W/cm² 的功率密度下得到 Zn 和 ZnO 的混合薄膜, 反应产物中的 Zn 是由于溅射温度为室温时, 脱离靶材的 Zn 与通入的氧气反应不充分, 从而形成了具有较多氧缺位的晶种层薄膜. 当溅射功率密度提高到 48 W/cm² 时, 薄膜的厚度明显增加.

2.2 不同热处理退火温度对结构的影响

图 2 为不同温度下晶种层薄膜衍射峰. 图 2a 是热处理温度为 400 °C 时晶种层的 XRD 图谱, 基底显现出 (101) 面衍射峰, 此外还伴随出现弱的 (100) 和 (002) 峰, 可知有 Zn 和 ZnO 存在. 图 2b 为热处理温度 800 °C 的衍射图谱, 衍射峰对应 ZnO 结构, 与标准 PDF 卡片的峰位和峰强相吻合. 随着退火温度的升高, 薄膜中的 ZnO 逐渐增多, 对应 ZnO 的衍射峰趋于升高, Zn 的峰位逐渐趋于消失, 说明退火前薄膜主要为富锌状态的氧原子缺位, 产生压应力, 晶面间距变小. 在退火过程中, 原子通过晶格振动交换能量, 使畸变的原子得到恢复, 逐渐消除薄膜中的氧原子空位, 晶粒尺寸增大, 晶界减小, 薄膜内应力降低, 表现为衍射谱线半高宽变窄.

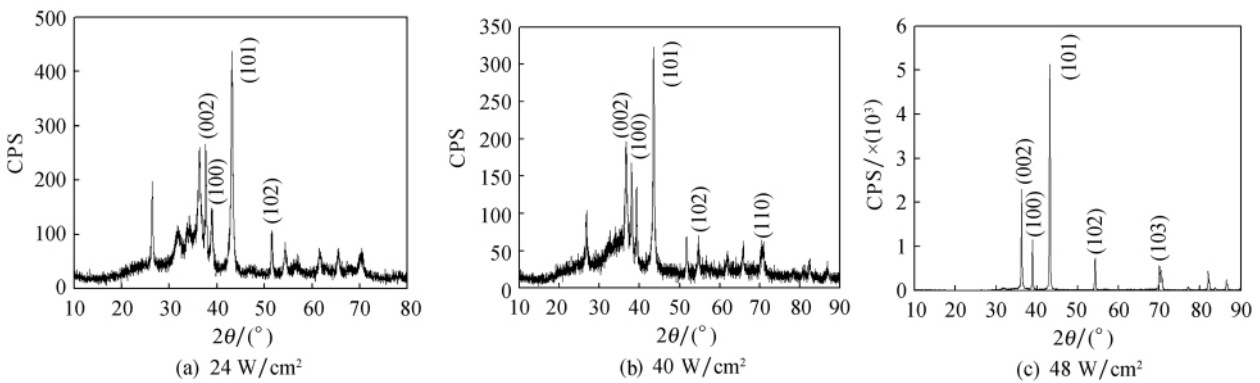


图 1 不同溅射功率密度下各晶种层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO seed-layer with different sputtering power density

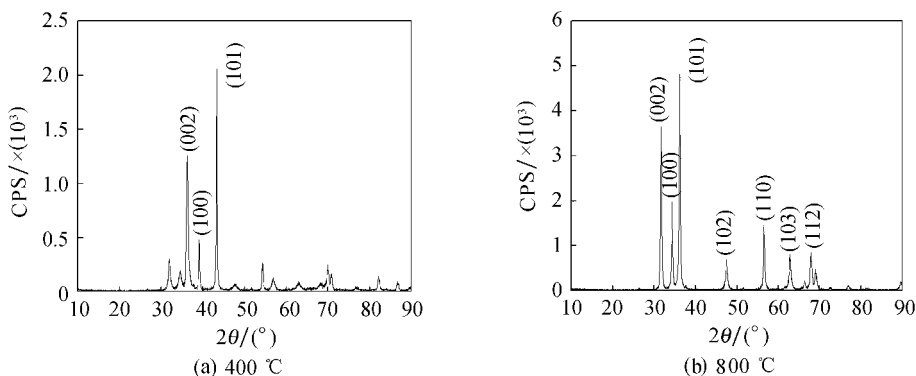


图 2 不同热处理条件所制备的 ZnO 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZnO films with different annealing conditions

2.3 不同溅射功率密度对形貌的影响

图 3 为不同溅射功率密度下晶种层的三维 AFM 图像及粒度累积分布图. 由图 3a 和图 3c 可以看出, 颗粒都均匀覆盖在基底表面, 粒子间隙较小, 属于致密膜, 随着溅射功率密度的增加, 粒子的形貌与粒径发生明显变化, 功率密度 40 W/cm² 时的薄膜质量优于功率 24 W/cm² 的样品. 从图 3b 中可以看出, 溅射功率密度为 24 W/cm² 的粒子的尺寸主要分布在 200~600 nm, 平均粒径 414.33 nm; 从图 3d 中看出, 溅射功率密度为 40 W/cm² 的粒子的尺寸主要分布在 160~580 nm, 平均粒径 347.78 nm. 由此可见, 随着溅射功率密度的增加, 薄膜的平均粒径减小, 40 W/cm² 时沉积的薄膜颗粒尺寸正态分布最优; 从 AFM 图中可知, 40 W/cm² 时的样品表面

比较平整, 薄膜表面的颗粒大小比较均匀.

2.4 不同 O₂/Ar 分压比对形貌的影响

图 4a 和图 4b 分别为 O₂/Ar 比 1:2、1:4 的溅射条件下所制备的 ZnO 晶种层薄膜的 SEM 图像. 图 4a 中反应溅射沉积的 ZnO 薄膜微粒排列较为有序, 说明薄膜较均匀, 而图 4b 中局部区域存在微粒团聚现象, 是由于在溅射过程中未与 O₂ 充分反应的 Zn 在样品表面沉积的结果, 薄膜整体形貌较为致密且局部较均匀, 晶粒更为细小. 因此, 虽然 O₂/Ar 比为 1:2 晶种层整体均匀性较好, 但 1:4 的 O₂/Ar 比条件下沉积的薄膜晶粒更细小, 且更为致密, 晶种面可以提高纳米阵列的成核密度, 促进晶体沿取向轴的生长.

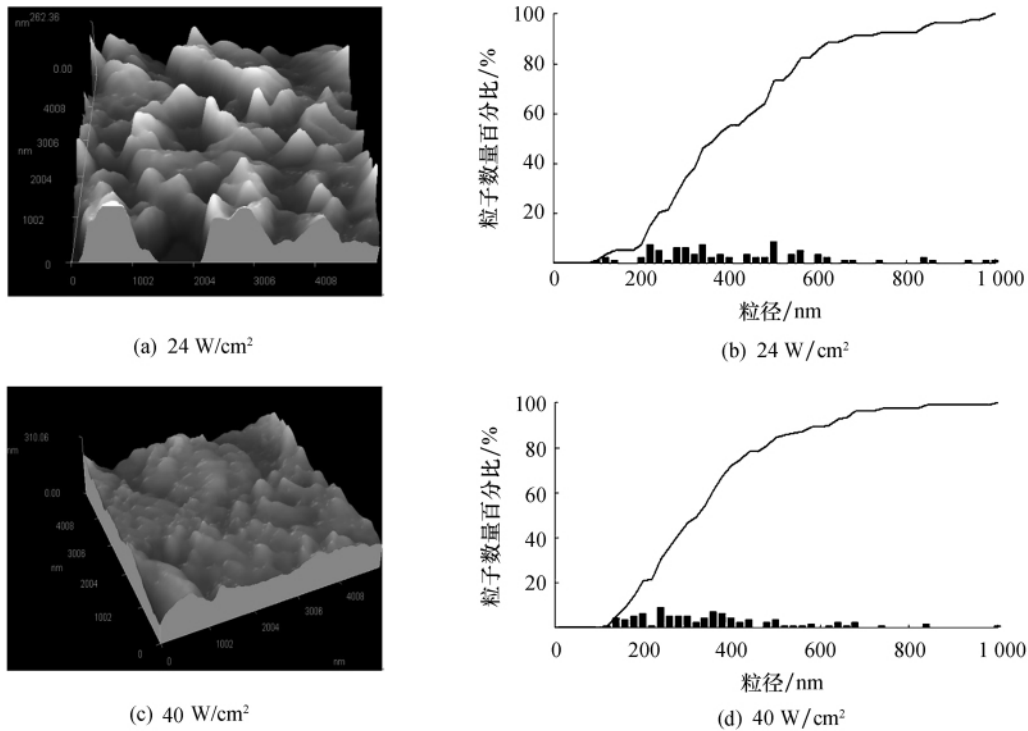


图 3 不同溅射功率密度下制备的 ZnO 晶种层的三维 AFM 图像及粒度累积分布图

Fig. 3 3-D AFM images of ZnO seed-layer prepared with different sputtering power density and cumulative particle size distribution images

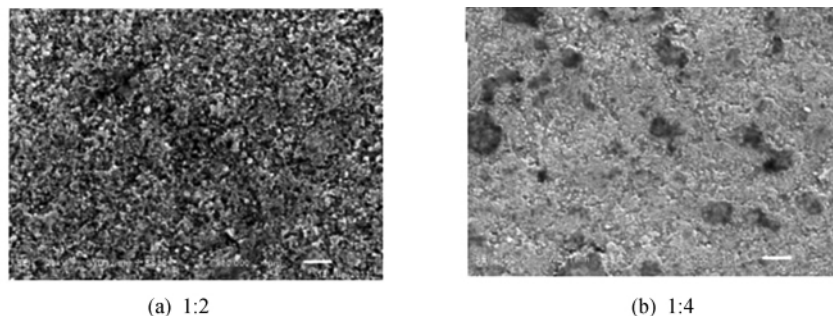


图 4 不同 O₂/Ar 比的溅射条件下各 ZnO 晶种层薄膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of ZnO films prepared with different sputtering conditions of O₂-to-Ar ratio

3 结论

1) 由 XRD 衍射图谱可知, 溅射功率密度为 40 W/cm^2 时, 溅射出来的晶种层薄膜质量较好, 不同功率密度得到的薄膜都需经过热处理后, 才能得到 ZnO。随着热处理温度越高, 得到的 ZnO 晶种层薄膜结晶性越好, 越具有沿 c 轴择优生长的特性。热处理除了消除薄膜表面的氧缺位, 促进 Zn 反应转变为 ZnO 外, 还具有消除薄膜表面残余应力的作用。

2) 随着溅射功率密度升高, 薄膜的平均粒径越细小, 分布也更为均匀和致密, 大部分粒子的尺寸在 $200 \sim 600 \text{ nm}$, 当溅射功率密度到达 48 W/cm^2 时, 沉积的薄膜颗粒尺寸正态分布最优。

3) SEM 图像分析表明, O_2/Ar 比为 $1:2$ 时较 O_2/Ar 比为 $1:4$ 的晶种层整体均匀性稍好, 而 O_2/Ar 为 $1:4$ 时的晶种层晶粒细小且致密, 晶种层的晶粒的结晶取向性显著增强, 晶种面可以提高纳米阵列的成核密度, 促进晶体沿取向轴的生长。

参考文献:

- [1] YU K, ZHANG Y, LUO L, *et al.* Growth and optical properties of quadrangular zinc oxide nanorods on copper filled porous silicon [J]. *Applied Physics A*, 2004, 3(79): 443-446.
- [2] MEULEMKANP E A. Electron transport in nanoparticulate ZnO films [J]. *J Phys Chem B*, 1999 103(37): 7831-7838.
- [3] CHEN Y F, BAGNALL D M, ZHU Z Q, *et al.* Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane (0001) sapphire: Growth and characterization [J]. *J Applied Physics*, 1998, 84 (7): 3912-3915.
- [4] HUANG M H, WU Y, FEICK H, *et al.* Catalytic growth of Zinc Oxide nanowires by vapor transport [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(2): 113-116.
- [5] ZHU Y W, ZHANG H Z, SUN X C, *et al.* Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(1): 144-146.
- [6] XU J Q, CHEN Y P, LI Y. D, *et al.* Gas sensing properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method [J]. *Journal of Materials Science*, 2005 40(11): 2919-2921.
- [7] 艾仕云, 金利通, 周杰, 等. 均一形貌的 ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2005 21(2): 270-272.
- [8] 李海玲, 王永生, 滕枫, 等. MEH-PPV/ZnO 纳米晶无机有机复合电致发光器件的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24 (10): 1172-1175.
- [9] HUANG M H, MAO S, TERCK H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [10] BEERMANN N, VAYSSIERES L, LINDQUIST S E, *et al.* Photoelectrochemical studies of oriented nanorod thin films of hematite [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(7): 2456-2461.
- [11] WANG Z, QIAN X F, YIN J, *et al.* Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route [J]. *Langmuir*, 2004, 20 (8): 3441-3448.
- [12] HIRATE T, SASAKI S, LI W, *et al.* Effects of laser-ablated impurity on aligned ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 487(1/2): 35-39.
- [13] YAO B D, CHAN Y F, WANG N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 757-759.
- [14] RAKHSHANI A E. Optical and electrical characterization of well-aligned ZnO rods electrodeposited on stainless steel foil [J]. *Applied Physics A*, 2008, 92(2): 303-308.
- [15] CHOOPUN S, HONGSITHA N, MANGKOMTONGA P, *et al.* Zinc oxide nanobelts by RF sputtering for ethanol sensor [J]. *Physica E*, 2007, 39(1): 53-56.