

偏压对磁控溅射 ZnO 薄膜的成核机制及表面形貌演化动力学的影响

付伟佳, 刘志文, 谷建峰, 刘明, 张庆瑜

(大连理工大学 三束材料改性重点实验室, 大连 116024)

摘要: 利用反应射频磁控溅射技术, 通过对基体施加负偏压溅射 ZnO 薄膜, 探讨了固定偏压下 ZnO 薄膜的表面形貌随沉积时间的演化以及不同偏压对 ZnO 薄膜表面形貌的影响. 研究表明, 在 -100V 的偏压下, 随着沉积时间的增加, ZnO 薄膜的表面岛尺寸不断减小, 密度逐渐变大. ZnO 在基片表面成核过程中的本征缺陷成核阶段和轰击缺陷成核阶段的生长指数分别为 (0.45 ± 0.03) 和 (0.22 ± 0.04) , 低速率成核过程基本消失; 随着偏压增大, 表面岛的尺寸变大, 表面起伏增加. 偏压不但可以改变 ZnO 薄膜的成核和生长过程, 而且影响薄膜的晶体取向.

关键词: ZnO 薄膜; 反应射频磁控溅射; 偏压; 形貌分析

中图分类号: TN304

文献标识码: A

Effect of Plused Negative Bias on Nucleation and Morphological Evolution of ZnO Films Deposited by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering

FU Wei-Jia, LIU Zhi-Wen, GU Jian-Feng, LIU Ming, ZHANG Qing-Yu

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Using reactive radio-frequency magnetron sputtering, ZnO films were deposited on Si (001) substrates with plused negative bias. The atomic force microscopy was used to study the morphological evolution of ZnO films. The nucleation and growth behavior of the films are quantitatively characterized with the dynamic scaling theory. It is found that the island density of ZnO films increases and the grain size decreases with the increase of deposition time. Compared with the film depositions without bias, the stage of low-rate nucleation disappears due to the application of plused negative bias. The growth exponents of the native-defect nucleation and the ion-bombardment defect nucleation are determined to be (0.45 ± 0.03) and (0.22 ± 0.04) , respectively. With the voltage of plused negative bias increasing, the island sizes and the roughness increase and the preferred orientation of the films is changed.

Key words: ZnO films; reactive radio-frequency magnetron sputtering; bias; morphological analysis

ZnO 作为宽带半导体材料, 具有良好的光电、压电和气敏特性, 在发光二极管、光探测器、声表面波器件及气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用^[1-5]. 反应射频磁控溅射是一种大面积、低成本的薄膜制备技术, 该技术沉积的 ZnO 薄膜实现了室温光致荧光发射^[6,7], 使得这一技术受到 ZnO 研究领域的关注. 利用反应磁控溅射制备 ZnO 薄膜过程中, 一方面, 薄膜表面容易受到等离子体中载能粒子的轰击, 在其表面产生二次溅射, 影响薄膜的质量^[8]; 另一方面, 载能粒子的能量分布会影响薄膜生长过程中的吸附、脱附以

及表面的扩散过程, 从而影响薄膜的成核以及生长行为, 进而直接影响着薄膜的物理性能. 在前期的有关 ZnO 生长行为的研究中^[9], 发现 ZnO 在 Si 基片表面的成核过程存在三个不同的阶段: 初期成核阶段、初期表面岛沉积生长阶段和再次成核阶段. 再次成核阶段的出现是由于等离子体中载能粒子对基片表面轰击所产生的^[9]. 本工作主要研究载能粒子轰击对 ZnO 成核过程的影响, 了解载能粒子在 ZnO 薄膜生长过程中的作用, 研究了 ZnO 薄膜在施加基片偏压的 Si (001) 基底上的成核过程及生长动力学行为的变化.

1 实验与表征

在 JGPG-450 型射频磁控溅射仪上制备 ZnO 薄膜. 实验中选择金属 Zn 作为溅射靶, 溅射靶尺寸为 $\phi 60\text{mm} \times 3\text{mm}$, 纯度优于 99.99%. ZnO 薄膜沉积采用 n 型 Si (001) 基片, 厚度为 $525\mu\text{m}$, 电阻率大于 $500\Omega \cdot \text{cm}$. Si 基片清洗处理的方法为: 将 Si 片放入丙酮、乙醇、去离子水中分别超声波清洗 5min; 再在体积比为 3:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 的溶液中浸泡 20h, 去除 Si 基片表面的油污及其它污染物^[9]. 最后, 经去离子水冲洗, 用干燥 N_2 气吹干后, 快速放入真空室.

ZnO 薄膜沉积是在 Ar 和 O_2 混合气氛下进行的, Ar 和 O_2 气体的纯度均为 99.999%. 真空室的本底真空度为 $6.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$. 溅射过程中的工作气压为 0.5Pa, Ar 和 O_2 表观质量流率分别为 20 和 19sccm. Si 基片与溅射靶之间的距离为 70mm, 溅射靶的射频输入功率为 80W, 室温沉积. 采用脉冲电源对基片施加不同偏压, 其中占空比为 50%, 频率为 20kHz. 在薄膜的制备过程中, 利用计算机控制样品台的更替, 实现在同一条件下制备不同沉积时间的样品. 在所有薄膜制备完成以后, 将真空室充入干燥 N_2 气后取出样品, 并放入充有 Ar 气的玻璃试管中保存. ZnO

薄膜的生长形貌分析是在 Digital IIa 型 AFM 上完成的. AFM 分析采用接触式扫描模式, 所选取的扫描范围分别为 $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$, 以研究不同扫描范围内的表面形貌特征. 在 D/MAX-2400 衍射分析仪上进行 XRD 分析, X 射线源为 Cu $\text{K}\alpha$ 辐射, 波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$.

2 结果与分析

2.1 固定偏压下薄膜表面形貌的演化

AFM 分析表明, 与未施加偏压相比, 施加 -100V 偏压的 ZnO 薄膜在 Si (001) 基片表面的生长行为发生了一些明显变化. 在沉积时间 $t_0 < 20\text{s}$ 的范围内, ZnO 薄膜的表面形貌与未施加偏压的特征类似 (如图 1(a)、(b)所示); ZnO 薄膜在 Si 基片上表现为岛状生长特征, 其表面岛尺寸较大、分布集中、表面岛之间存在平整区域, 说明, ZnO 在 Si 基片表面尚未形成连续的薄膜. 当 $t_0 > 40\text{s}$ 时, 表面岛之间的平整区域消失, 取而代之的是高密度的表面岛, 同时表面岛呈现两种不同的尺寸 (如图 1(c)、(d)、(e)、(f)所示): 大尺寸表面岛横向宽度在 $150 \sim 200\text{nm}$ 之间, 纵向高度为 20nm 左右; 小尺寸表面岛的横向宽度为 100nm

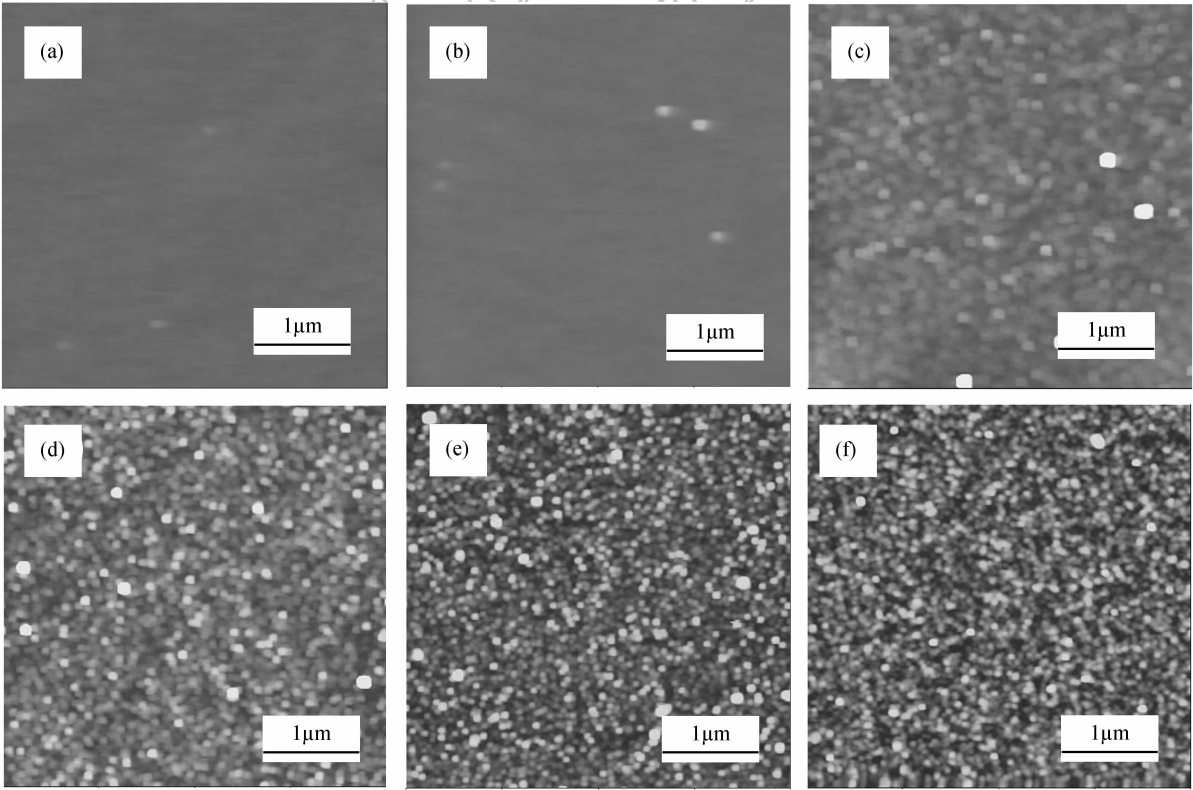


图 1 -100V 偏压下 ZnO 薄膜的生长形貌

Fig. 1 Morphologies of ZnO films deposited at the bias voltage of -100V
Deposition times are (a) 5s, (b) 20s, (c) 40s, (d) 450s, (e) 900s, and (f) 1800s, respectively

左右,纵向高度为 0.5nm 左右. 随着时间的增加,小尺寸表面岛密度继续增加,同时纵向高度增加十分明显,而大尺寸表面岛基本保持不变. 该结果验证了我们提出的 ZnO 在具有本征氧化层的 Si 基片表面实际上存在两种不同的成核机制,即开始阶段的本征缺陷成核机制和生长中期的轰击缺陷成核机制^[9]. 在 $t_d = 40\text{s}$ 时,施加偏压沉积的 ZnO 在 Si 基片表面已经形成连续的薄膜,说明由于 Si 基片施加偏压,提高了载能粒子的能量,使得基体表面缺陷密度增加,从而导致轰击缺陷成核阶段提前. 此外,随着沉积时间的延长,大尺寸表面岛逐渐减少,而小尺寸表面岛密度继续增加,在 $t_d > 1\text{h}$ 后,大尺寸表面岛基本消失,形成均匀致密的 ZnO 薄膜,这可能与载能粒子对 ZnO 薄膜表面刻蚀有关.

图 2 是 -100V 偏压条件下 ZnO 薄膜的表面粗糙度随沉积时间的变化. 从图中可以看出,表面粗糙度的动力学演变存在两个明显不同的阶段,分别定义为 I 和 III,其生长指数分别为 $\beta_1 = 0.45 \pm 0.03$, $\beta_3 = 0.22 \pm 0.04$,对应于未施加偏压时的本征缺陷成核和轰击缺陷成核^[9],而未施加偏压时的低速成核阶段基本消失. 在第 I 阶段,薄膜具有较大的生长指数,主要与 Si 基片表面的本征缺陷位有关,与无偏压时的生长指数($\beta_1 = 1.04$)^[9]相比要小得多,但比纯扩散效应的生长 0.33 略大,说明此时的 ZnO 生长主要受扩散过程所控制,但也受到一定的晶粒择优生长机制的影响. 生长指数的改变可能与高能粒子对表面的轰击有关,由于高能粒子的轰击可以改变基片的表面状态从而导致其生长指数的差异.

未施加偏压时,ZnO 薄膜生长存在一个明显的第 II 阶段^[9],薄膜的生长指数 $\beta_2 = 0.08$,是初级成核阶段和二次成核阶段的过渡. 施加偏压后,由于载能粒

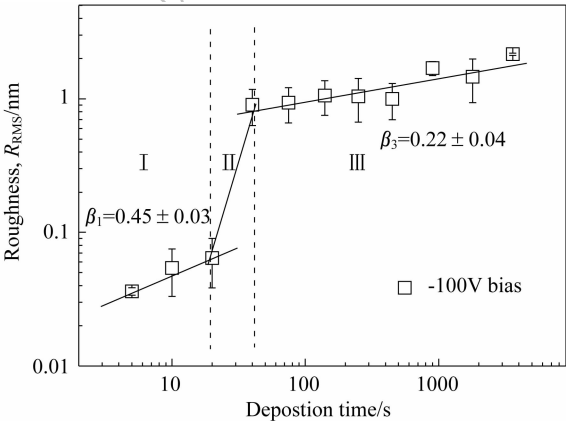


图 2 -100V 偏压下 ZnO 薄膜的表面粗糙度随沉积时间变化
Fig. 2 Dependence of surface roughness of ZnO films deposited at the bias voltage of -100V on deposition time

子能量的增加,高能粒子轰击使基片表面形成了大量轰击缺陷,由轰击缺陷所引起的成核过程在本征缺陷成核过程结束后立即出现,因此与未施加偏压相比第 II 阶段存在的时间较短,曲线的斜率很大,可以认为第 II 阶段消失. 在薄膜生长的第 III 阶段,ZnO 的生长指数 $\beta_3 = 0.22 \pm 0.04$,低于纯扩散效应的生长指数,说明 ZnO 薄膜的形貌变化比较缓慢. 我们认为,第 III 阶段 ZnO 薄膜形貌变化缓慢的原因可能与载能粒子的不断轰击有关.

为了定量地描述薄膜表面形貌的变化,对薄膜的 AFM 表面形貌像进行了一维功率谱密度 (1DPSD) 分析. 1DPSD 可以定义为^[10,11]

$$P(f)_{1\text{DPSD}} = \frac{1}{L} \left| \int_0^L y(x) e^{i2\pi fx} dx \right|^2, \quad (1)$$

图 3 给出了不同沉积时间的 ZnO 薄膜 1DPSD 谱. 从图中可以看到,1DPSD 与频率之间的 lg-lg 关系曲线可划分为两个区域:低频平台区和高频线性区. 低频平台区意味着扫描方向上缺乏局域关联,而高频线性区域与表面形貌的自仿射结构有关^[10]. 根据薄膜生长的标度理论,在一定范围内, $P(f)$ 与 f 之间满足

$$P(f)_{1\text{DPSD}} = K_0 f^{-\gamma}, \quad (2)$$

其中 K_0 是常数,而 γ 与标度指数 α 和扫描维数 d 之间的关系为

$$\alpha = \frac{1}{2}(\gamma - d), \quad (3)$$

从图中可以明显看出, $t_d < 20\text{s}$ 时,其 1DPSD 线性类似,通过对高频线性区做线性拟合,高频直线区的 γ_3 值为 1.54,所对应的粗糙度指数 α 为 0.27;当 $t_d > 45\text{s}$ 以后,ZnO 薄膜的 1DPSD 变化不大,其高频线性区的 γ_3 值为 4.22,所对应的粗糙度指数 α 为 1.61. 这进一步说明在施加 -100V 偏压的条件下,ZnO 薄膜在 $t_d = 45\text{s}$ 时薄膜的生长行为发生改变. 根据 γ 值和平台非局域关联区域的数值 $P(1/L)$,可以确定表面形貌自仿射结构的关联长度 ξ ^[10],即图 3 中的直线交点对应的长度.

$$\xi = \exp \left\{ \frac{\ln [P(1/L)_{1\text{DPSD}}] - \ln K_0}{\gamma} \right\}, \quad (4)$$

对于沉积时间分别为 900、1800、3600 和 7200s 的 ZnO 薄膜,根据(4)式所计算的关联长度分别为 184、182、179 和 169nm. 表面形貌自仿射结构的关联长度是晶粒尺度的反映. 这一结果说明,偏压的存在可以增加 ZnO 岛密度,减小晶粒尺度,这与原子力图像结果相吻合. 晶粒尺寸的减小主要与轰击所导致的成核密度增加有关.

图 4 给出了不同沉积时间 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 从衍射谱中可以看出,大约在 55° 出现的 ZnO

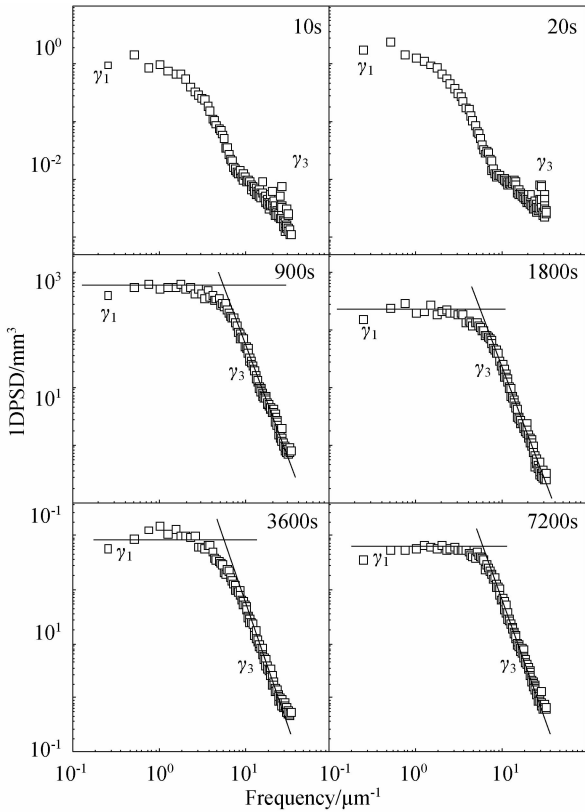


图 3 -100V 偏压下不同沉积时间 ZnO 薄膜的一维 PSD 谱
Fig. 3 1DPSD of ZnO films deposited for different times at the bias voltage of -100V

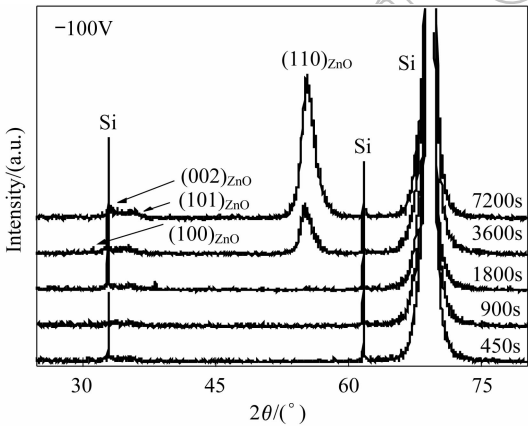


图 4 -100V 偏压下不同沉积时间 ZnO 薄膜的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of ZnO films deposited for different times at the bias voltage of -100V

(110)衍射峰最为强烈,除此之外还观察到 ZnO 的 (002)、(100)、(101)衍射峰,但强度非常低. 由于未施加偏压的样品表现为 (001) 织构,因此,这一结果说明载能粒子轰击导致 ZnO 薄膜的生长取向发生了改变. 此外 (110)衍射峰的半峰宽明显宽化,说明载能粒子轰击导致 ZnO 的晶粒细化. 从表面能上看, ZnO 的 (001)、(110)和 (100)的表面能分别为 1.6、2.0 和 3.4 J/m²[12], 在正常情况下,薄膜更容易沿

(001) 晶面生长. 但是,当晶粒尺寸比较小时,晶粒的总表面能与晶粒尺寸有关. 因此,可以认为载能粒子轰击导致的 ZnO 晶粒细化是促使 ZnO 从 (001) 择优生长转变成 (110) 择优生长的重要原因.

2.2 不同偏压对 ZnO 薄膜表面形貌的影响

经上面分析,施加基片偏压不但可以改变 ZnO 薄膜的成核和生长过程,而且还影响薄膜的晶体取向,这些直接影响着薄膜的性能. 本工作进一步研究了不同偏压对 ZnO 薄膜表面形貌、微观结构的影响. 图 5 给出了沉积 1800s 时不同偏压下 ZnO 薄膜的生长形貌. 从图中可以看出,在未施加偏压条件下, Si 基片表面上出现较大的表面岛,呈现岛状生长特征;对基片施加 -50V 的偏压后,表面岛的尺寸减小,密度增大,粗糙度较小(如图 6 所示);随着偏压增大,表面岛的尺寸变大,表面粗糙度增加,在 -150V 时表面粗糙度达到最大 ($R_{rms} = 2.59\text{nm}$);当偏压继续增大,表面岛之间的沟壑变得清晰,表面粗糙度减小, -300V 时达到最小,表面粗糙度 $R_{rms} = 0.16\text{nm}$,属于原子量级平滑,此时基片表面没有明显的表面岛. 同时 ZnO 薄膜的厚度分析表明随着偏压的增大,薄膜的厚度逐渐变小.

图 7 给出了不同沉积时间 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 从衍射谱中可以看出,不同的偏压条件下, ZnO 薄膜取向存在差异. 在偏压小于 -50V 时, ZnO 薄膜为 (002) 择优生长;当偏压为 -100V 时, ZnO 薄膜的取向为 (110);当偏压处于 -150 ~ -200V 之间时,从衍射谱中观察到 ZnO (100)、(101) 衍射峰,但强度非常低;偏压继续增大,样品接近 Si 基体的颜色,说明薄膜的厚度很薄,因此未能检测出薄膜的信号. 上述结果表明:偏压导致的平均沉积能量的增加,可以显著改变 ZnO 薄膜的生长行为. 因此,可以通过改变粒子的能量实现对薄膜择优取向的控制,进而可能获得不同性能的 ZnO 薄膜.

3 结论

在 -100V 脉冲偏压下, ZnO 薄膜的成核过程可分为两个阶段:第 I 阶段属于初期缺陷成核阶段, Si 基片表面本征缺陷的密度决定着 ZnO 薄膜的初期成核密度,未施加偏压出现的第 II 阶段,由于沉积粒子能量的增加基本消失;第 III 阶段为成核生长阶段,薄膜生长行为取决于沉积粒子的能量分布. ZnO 晶体取向由 (002) 转变为 (110) 择优生长. 改变偏压可以使 ZnO 薄膜的表面形貌和晶体取向发生变化.

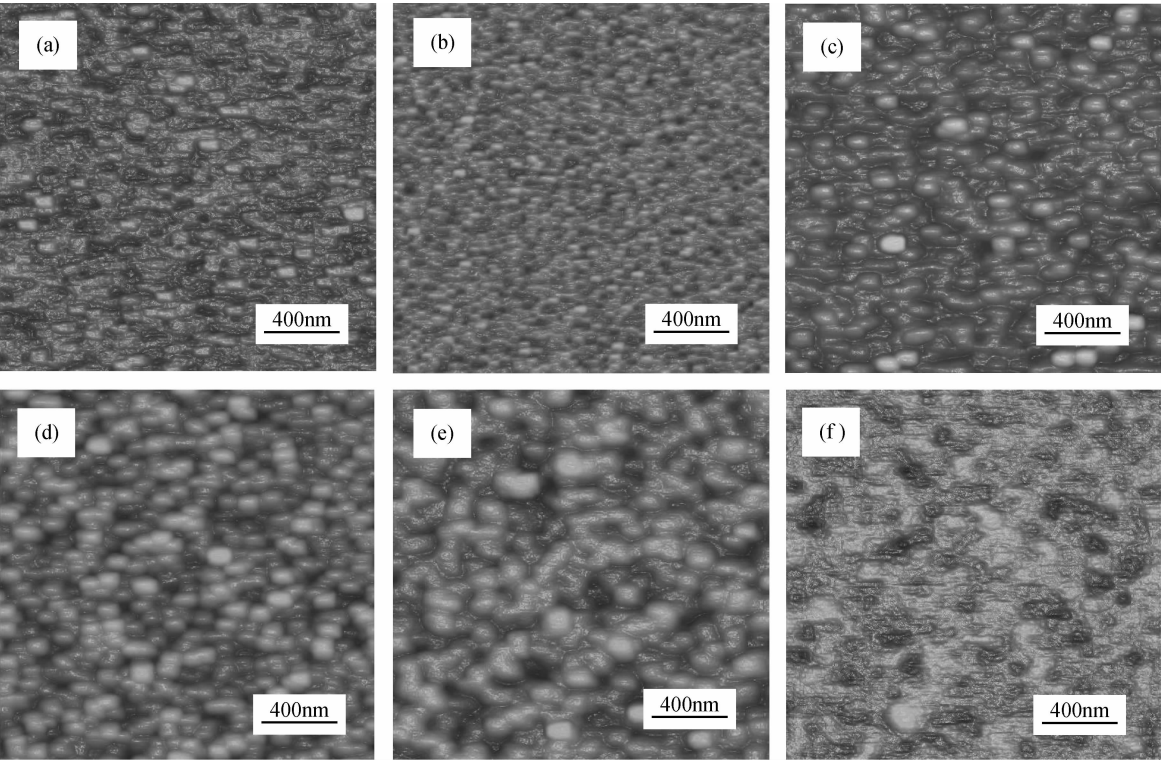


图 5 沉积 1800s 不同偏压下 ZnO 薄膜的 AFM 图像
Fig. 5 Morphologies of ZnO films deposited for 1800s at different bias voltages
(a) 0V; (b) -50V; (c) -100V; (d) -150V; (e) -250V; (f) -300V

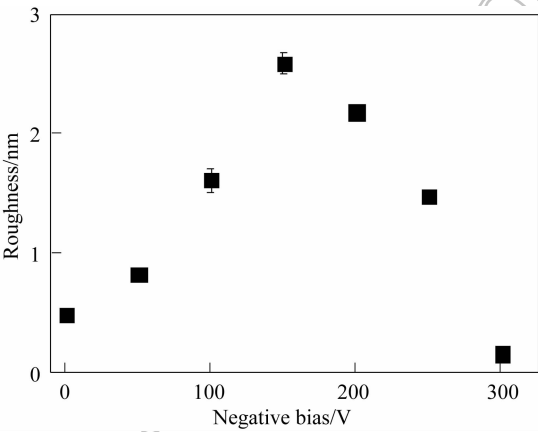


图 6 ZnO 薄膜表面粗糙度随不同偏压的变化
Fig. 6 Dependence of surface roughness of ZnO films on the bias voltage

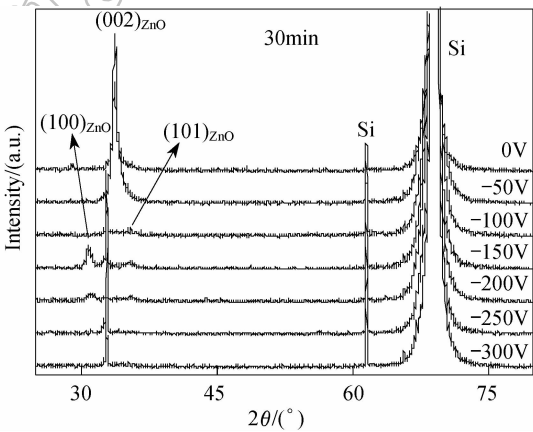


图 7 不同偏压条件下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of ZnO films deposited at different bias voltages for 30min

参考文献:

[1] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4): 041301-1-103.

[2] 边继明, 李效民, 高相东, 等(BIAN Ji-Ming, *et al.*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Matertials), 2004, **19**(3):641-646.

[3] 赵俊亮, 李效民, 边继明, 等(ZHAO Jun-Liang, *et al.*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Matertials), 2005, **20**(4):959-964.

[4] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(22):3257-3258.

[5] Ryu Y R, Kim W J, White H W. *J. Cryst. Growth*, 2000, **219**(4):419-422.

[6] 孙成伟, 刘志文, 秦福文, 等. 物理学报, 2006, **55**, 1390-1397.

[7] 孙成伟, 刘志文, 张庆瑜, 等. 物理学报, 2006, **55**, 0430-0436.

[8] Doh S J, Park S I, Cho T S, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, **17**(5):3003-3007.

[9] 刘志文, 谷建峰, 孙成伟, 等. 物理学报, 2006, **55**(4):1965-1973.

[10] Biscarini F, Samori P, Greco O, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(12):2389-2392.

[11] Lita A E, Sanchez J E Jr. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(2):876-1-7.

[12] Jiang X, Jia C L, Szyzka B, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(17):3090-3092.