

文章编号: 0253-2239(2006)04-0639-2

用锌有机源和 CO₂/H₂ 混合气源 PECVD 沉积 ZnO 薄膜*

张 萌¹ 王应民^{1,2} 徐 鹏¹ 蔡 莉² 李 禾² 程国安³ 刘庭芝¹

1 南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330047
2 南昌航空工业学院材料科学与工程学院, 南昌 330034
3 北京师范大学材料系, 北京 100871

摘要: 在等离子体作用下,以 CO₂/H₂ 混合气为氧源,Zn(C₂H₅)₂ 锌为锌源,在单晶硅上生长出高度择优取向的氧化锌薄膜。X 射线衍射分析表明,薄膜为六方结构,c 轴高度择优;原子力显微镜观察到晶粒是有规律地按六方排布,薄膜的表面粗糙度较小;从光致发光谱还发现在 380 nm 处有非常强的紫外峰。

关键词: 薄膜光学; ZnO; 等离子体增强化学气相沉积

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

ZnO Thin Films Prepared by PECVD from Mixture Sources of Metalorganic Zinc and Carbon Dioxide-Hydrogen Gas

Zhang Meng¹ Wang Yingmin^{1,2} Xu Peng¹ Cai Li²
Li He² Cheng Guo'an³ Liu Tingzhi¹

1 College of Materials Science & Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047
2 College of Materials Science & Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 340034
3 Department of Materials, Beijing Normal University, Beijing 100871

Abstract: ZnO films are prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), using carbon dioxide-hydrogen gas and diethylzinc gas as reactant sources. Carbon dioxide reacts with hydrogen in the plasma chamber to produce oxygen source. Crystallographic properties and surface morphology of the films are characterized by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The results indicate that the wurtzite structure of ZnO thin films with a strong c-axis orientation is successfully deposited on Si substrate. AFM images show that the grains arrange regularly and roughness of the surface is very small. A type emission peak at 380 nm of ZnO is also observed from photoluminescence (PL) spectrum.

Key words: thin film optics; ZnO; plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)

以 Si 为衬底生长 ZnO 薄膜的方法主要有有机金属化学气相沉积法(MOCVD)、等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)和磁控溅射。采用等离子体激发 CO₂ 产生氧源,生长出的 ZnO 薄膜比较致密、择优取向性较好,但产生的氧源效率低,沉积时间较长,同时要求等离子体激发 CO₂ 能量非常高。本文报道以 Zn(C₂H₅)₂ 为锌源,使用直流低压,同时通入 H₂,以较低的激发能量使 CO₂/H₂ 发生化学反应,产生氧源,

在等离子体作用下生长出高质量的 ZnO 薄膜

实验设备为自行设计的 PECVD 反应系统,如图 1 所示。以 N₂ 为载气,将 Zn(C₂H₅)₂ 锌源带入反应室,Zn(C₂H₅)₂ 锌源在等离子体区外;而 CO₂/H₂ 在等离子体作用下发生化学反应,产生氧源;预先清洗好的 Si(111)衬底放置在等离子体垂直下方,以保证高能电子不会轰击、损伤 ZnO 薄膜表面,利于晶体的长大,提高成膜质量。而常规

* 江西省自然科学基金(0120024)、江西省材料中心基金和江西省教育厅(赣教技字[2005]160号)资助课题。

作者简介:张 萌(1961~),女,教授,主要从事薄膜材料的研究。E-mail: tiegang_zm@sina.com

收稿日期: 2005-11-14; 收到修改稿日期: 2005-12-04

PECVD 产生的电子束在生长过程中一直在轰击刚沉积的薄膜,直接影响了薄膜质量。实验发现,使用改进的 PECVD 方法可以在较低温度条件下制备氧化锌薄膜。沉积温度一般为 380~430 °C 之间。薄膜的结晶质量使用日本 Rigaku D/MAX-III B 型 X 射线衍射仪测试, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ 线 0.15406 nm; 薄膜的组织形貌采用美国 di CP-II 原子力显微镜观察,扫描的探针为 Si_3N_4 陶瓷,扫描范围为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 。薄膜的光致发光谱采用 He-Cd 激光器 325 nm,功率

5 mW,扫描波长为 350~600 nm。所有的测试样品均为薄膜的原始态,未做过任何处理。

X 射线衍射谱(图 2)可见薄膜样品(001)面高度择优,半峰全宽比较小。图 3 为薄膜的原子力显微形貌,薄膜表面的晶粒为非常有规律地按六方结构排布,同时薄膜的表面粗糙度较小。图 4 为薄膜的光致发光谱。在 380 nm 处有一个非常强的紫外峰,510 nm 有一个较弱的绿峰,这与采用 MOCVD 法在蓝宝石上生长的 ZnO 薄膜的光致发光谱基本一致。

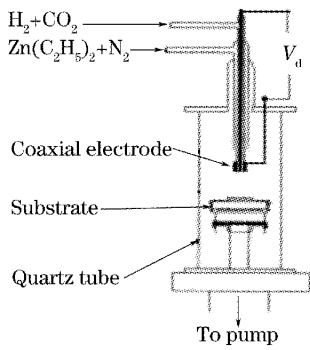


图 1 PECVD 反应系统

Fig. 1 Schematic diagram of PECVD system

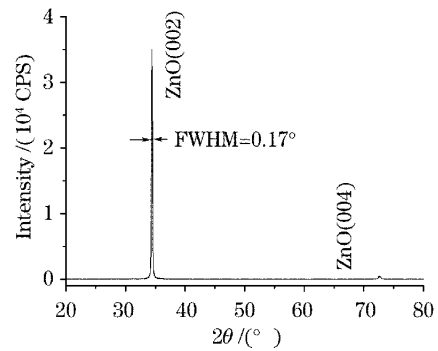


图 2 ZnO 薄膜 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO thin films

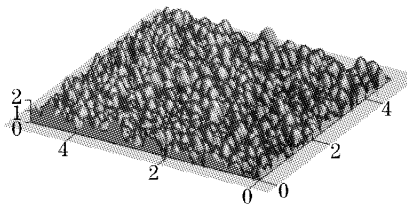
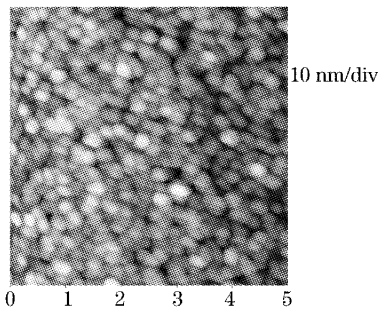


图 3 ZnO 薄膜的二维(a)和三维(b)原子力显微镜形貌图

Fig. 3 Atomic force microscopy (AFM) image of the ZnO sample. (a) Two-dimensional, (b) three-dimensional

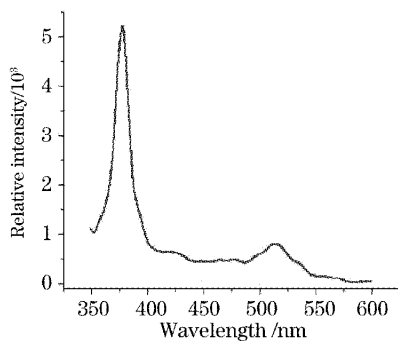


图 4 图 4 ZnO 薄膜光致发光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of ZnO thin films

由此可见,以 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 CO_2/H_2 混合气为原料,通过使用等离子体的辅助使 CO_2 和 H_2 发生化学反应,产生氧源,可以制备出高质量的 ZnO 薄膜。这种方法最大的特点是能在硅衬底上生长出高度择优取向的 ZnO 薄膜,为器件的集成打下了基础。由于这是一种新方法,在 ZnO 薄膜生长机理和工艺条件方面有很多工作值得作进一步的探索和研究。

致谢 本课题的研究得到了南昌大学材料科学研究所江风益教授的指导和帮助,在此深表感谢。