

文章编号: 0253-2239(2007)04-0739-5

# 不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性\*

郑丁葳<sup>1</sup> 倪 晟<sup>1</sup> 赵 强<sup>1</sup> 王基庆<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 华东师范大学物理系, 上海 200062  
<sup>2</sup> 华东师范大学电子科学与技术系, 上海 200062)

**摘要:** 在室温, 不同氧分压条件下, 采用 Zn 靶直流反应溅射在石英衬底上制备了具有纤锌矿结构(002)择优取向的 ZnO 薄膜。薄膜的生长速率随氧分压的增大而减小, 在 20%~30% 之间存在一个拐点, 在此点之前, 溅射产额减小的速率很快, 而在此点之后, 溅射产额减小的速率减慢了很多, 当氧分压在 30% 以上时, 溅射过程中 Zn 的氧化在靶表面就已经完成。通过单振子模型分析了薄膜的光学特性, 采用 X 射线衍射的方法对薄膜的晶粒尺寸和应力进行分析。研究表明在氧分压 20% 以上时, 薄膜在可见光波段具有较好的光学透明性和很高的电阻率。薄膜的光学折射率、晶面间距和内部应力均随着氧分压的增大而增大。并从薄膜生长机理上给出了理论解释。

**关键词:** 薄膜光学; ZnO 薄膜; 直流反应溅射; 光学特性

中图分类号: TN204.2<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## Structure and Optical properties of ZnO Films DC Reactively Sputtered at Different Oxygen Partial Pressure

Zheng Dingwei<sup>1</sup> Ni Sheng<sup>1</sup> Zhao Qiang<sup>1</sup> Wang Jiqing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062  
<sup>2</sup> Department of Electronic Science and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062)

**Abstract:** Thin wurtzite (002) textured ZnO films were deposited on the quartz substrate by DC reactive sputtering with a Zn target at room temperature under different oxygen ratios. The deposition rate of the film will get slow as the oxygen ratio becomes greater. There is a turning point of the oxygen partial pressure between 20% and 30%. On the left side of the point, the deposition rate goes slower, meanwhile, the decrease of deposition rate gets even on the right side. When the oxygen ratio gets more than 30%, the oxidation of Zn is completed on the target surface. The optical properties are investigated with single oscillator model, and the grain size and stress are analyzed with X-ray diffraction. It is proved that ZnO films with good transparence and high electrical resistivity could be obtained while the oxygen ratio is more than 20%. The refractive index, spacing and stress of ZnO film will increase as the oxygen ratio increases, which is theoretically explained with the method of film growing.

**Key words:** thin film; optics ZnO; direct current (DC) reactive sputtering; optical properties

## 1 引 言

对 ZnO 的研究报道可以追溯到 1935 年甚至更早, 由于 ZnO 具有比较宽的直接带隙 ( $E_g \sim 3.3$  eV)、较高的激子束缚能 (60 meV)、压电效应<sup>[1~3]</sup>, 以及

通过掺杂可以实现 n 型和 p 型导电<sup>[4]</sup> 等特点, 基于 ZnO 的薄膜材料在光电子器件中具有非常广泛的研究和应用潜力。制备 ZnO 薄膜的方法很多, 例如溅射<sup>[2,5,6]</sup>、热蒸发<sup>[7]</sup>、化学气相沉积<sup>[4,8]</sup>、脉冲激光

\* 国家自然科学基金(60306002)资助课题。

作者简介: 郑丁葳(1983-), 女, 福建泉州人, 硕士研究生, 主要从事凝聚态物理薄膜的研究。E-mail: songshu53@163.com

导师简介: 赵 强(1972-), 男, 新疆奇台县人, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事薄膜方面的研究。

E-mail: zhaoqiang@phy.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2006-05-15; 收到修改稿日期: 2006-11-01

沉积<sup>[9,10]</sup>和分子束外延等<sup>[11,12]</sup>。相对于其他制备技术,磁控溅射具有低成本、低制备温度、并且附着性、均匀性和致密性均较好等优点。通过对金属 Zn 靶反应溅射的方式制备 ZnO 薄膜可以提高薄膜的纯度和可控性;相对于射频溅射,直流溅射气氛的离化率比较低,也就是化学反应活性较低,因此直流溅射制备的薄膜对溅射气氛的敏感性也要低许多。为了寻求低成本制备 ZnO 薄膜并进一步探讨其在光电子器件中的应用,本研究中采用了直流反应溅射的方式,在不同的氧分压下制备了 ZnO 薄膜,并研究了薄膜的结构和光学特性对溅射时氧分压的依赖性。

## 2 实 验

使用直流磁控溅射系统,Zn 靶的质量分数为 0.9999,尺寸为  $\phi 75 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ,靶与衬底间距为 70 mm。薄膜生长在双面抛光厚为 1 mm 的熔融石英玻璃上。待系统真空达到  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  后,按一定的压强比充入氩气和氧气并达到 1 Pa 的溅射气压,气体流量采用质量流量计控制。先对靶表面进行 30 min 的预溅射以达到对靶表面清洗并得到稳定的溅射气氛,然后在衬底上沉积薄膜,溅射功率为 200 W。溅射后,对样品没有进行任何形式的热处理。薄膜的晶格结构采用 X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha, \lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )分析,光学透射谱由分光光度计(Lambda-900)测得,表面电阻采用四探针法在室温下测量。

表 1 薄膜的一些生长参量

Table 1 Deposition parameter of films

No.	Oxygen ratio / %	Time of deposition / min	Thickness / nm	Deposition rate / (nm/min)
A	20	90	1417	15.74
B	30	90	880	9.78
C	50	120	880	7.33
D	70	120	475	3.96

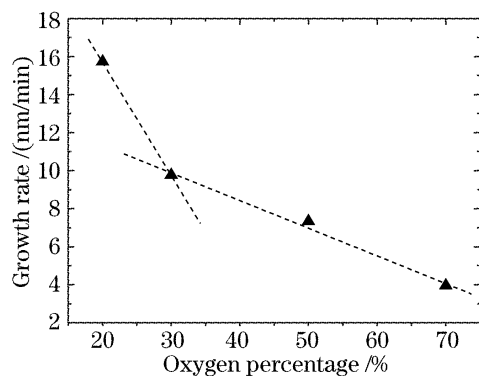


图 1 薄膜的生长速率对溅射时氧分压的依赖性

Fig. 1 Deposition rate as a function of oxygen partial pressure

图 2 给出了不同氧分压下溅射制备的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱。薄膜均具有纤锌矿结构的

## 3 实验结果和讨论

溅射气氛中氧分压在 12% 以下时,薄膜发黑,可见光区域光学透射率为 0,在 15% 左右薄膜为红褐色,说明此时处于临界区域,在 20% 后薄膜在可见光波段均具有较好的透明性。

对于溅射气氛中氧分压超过 20% 制备的薄膜,采用四探针测试时电流源电压达到 100 V 时,流经薄膜的电流小于  $0.01 \mu\text{A}$  (接入的电流表的最小测量),说明此时薄膜导电性很差。

表 1 为薄膜的一些生长参量,图 1 给出了薄膜的生长速率与溅射时氧分压的关系,图中的虚线是为了便于分析而画。随着溅射气氛中氧分压的增加,薄膜的生长速率逐步减小,也就是溅射产额在随氧分压的增加而减小。在 20%~30% 之间存在一个拐点,在此点之前,溅射产额减小的速率很快,而在此点之后,溅射产额减小的速率减慢了很多,而且速率的变化可以用一条直线来描述。根据反应溅射的机理,可以分析得出,在此拐点之前,随着氧分压的增加,Zn 靶表面被有效氧化的面积也在增大,因为 ZnO 的溅射产额小于 Zn,所以溅射产额下降的很快。而在此点之后,Zn 的氧化在靶表面已经完成,所以溅射产额随氧分压的增加呈线性减小,这同时也证明了氧的溅射产额明显小于氩。因此,氧分压高于 30% 以后的溅射效果应该与直接溅射 ZnO 靶的效果一样。

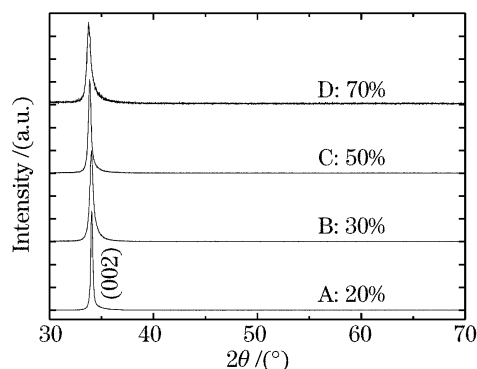


图 2 不同氧分压下溅射的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO films deposited at various oxygen partial pressure

(002) 择优取向。根据衍射方程  $2d_{hkl} = \lambda / \sin \theta$  (式中

$d_{hkl}$  是法线方向的晶面间距,  $\theta$  是掠射角), 可以计算出薄膜的晶面间距对溅射气氛中氧分压的依赖关系 (图 3)。所有薄膜的晶面间距均大于粉末衍射的值 0.2605 nm(JCPD 卡 80-0075), 并且随着氧分压的增加, 薄膜的晶面间距在增大。这是由于随着气体中氧分压的增大, 反应溅射过程中锌的含氧量将增大, 薄膜中的氧空位被填充<sup>[13]</sup>, 导致了薄膜的晶面间距增大。

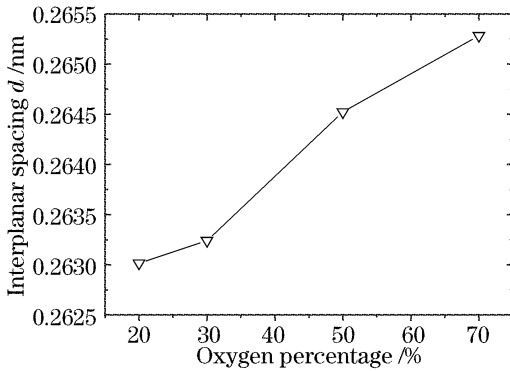


图 3 晶面间距对溅射时氧分压的依赖性

Fig. 3 Spacing as a function of oxygen partial pressure

由双轴晶体的应变模型计算得出薄膜的内部应力。如果  $c$  轴垂直于薄膜表面, 则可以利用薄膜和粉末的  $c$  轴晶格常量来计算  $c$  轴的应变  $\epsilon = \frac{c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}}}{c_{\text{bulk}}}$ , 平行于膜面的应力

$$\sigma_{\text{film}} = -\frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \cdot \frac{c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}}}{c_{\text{bulk}}}, \quad (1)$$

对于单晶 ZnO,  $c_{11} = 208.8 \text{ GPa}$ ,  $c_{33} = 213.8 \text{ GPa}$ ,  $c_{12} = 119.7 \text{ GPa}$ ,  $c_{13} = 104.2 \text{ GPa}$ <sup>[14]</sup>, 由此计算得出的薄膜内应力随溅射时氧分压的变化趋势如图 4 所示。

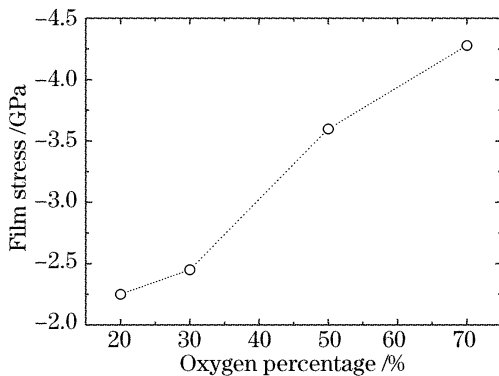


图 4 薄膜内应力随溅射气氛中氧分压的变化

Fig. 4 Film stress as a function of oxygen partial pressure

图 5 给出了薄膜的光学透射谱, 上方的粗虚线 ( $T_s$ ) 是裸石英衬底的透射谱。透射谱均在裸衬底的透射谱线的下方, 这表明薄膜的折射率大于衬底的折射率。在长波长区域, 薄膜的透射谱的最大值

和裸衬底的透射谱线重合, 证明在此区域薄膜完全透明或吸收可以忽略。

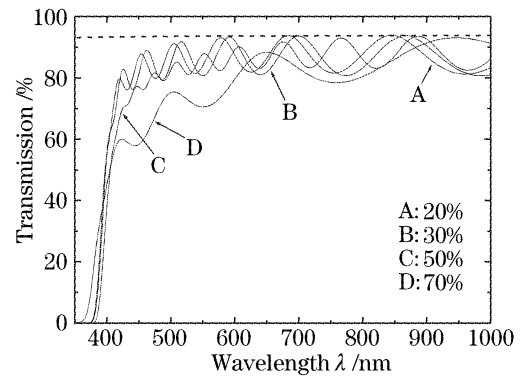


图 5 不同氧分压下制备的 ZnO 薄膜的透射光谱

Fig. 5 Spectral transmittance of zinc oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures

根据 R. Swanepoel 给出的利用透射光谱分析薄膜光学参量的方法<sup>[15]</sup>, 得出了薄膜的折射率色散和厚度。在小于吸收边的区域, 折射率的色散可以用单振子模型来拟合。根据单振子模型, 材料的色散关系满足

$$y = a + bx, \quad (2)$$

式中  $y = 1/(n^2 - 1)$ ,  $x = 1/\lambda^2$ ,  $a = E_0/E_d$ ,  $b = -(h \cdot c)^2/(E_0 \cdot E_d)$ 。其中  $E_0$  代表有效色散振子的能量,  $E_d$  表示色散能量, 是一个与  $E_0$  无关的参量, 与振子所受的策动力有关。拟合参量由表 2 给出。

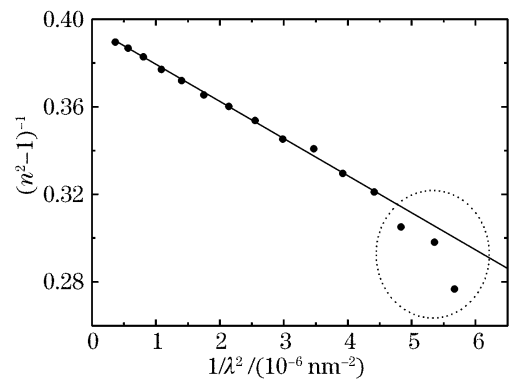


图 6 用单振子模型对氧气占 30% 时溅射的 ZnO 薄膜的折射率色散的拟合

Fig. 6 Refractive-index dispersion of ZnO film deposited at 30% oxygen partial pressure analyzed with single-effective-oscillator model

表 2 用单振子模型拟合薄膜折射率色散时所得的拟合参量  
Table 2 Parameters simulated with refractive dispersion through single oscillator modeling

Sapme	$a$	$b$	$E_0$	$E_d$
A	0.41914	-18581	5.88790	14.04765
B	0.39610	-17006	5.98311	15.10486
C	0.36919	-15778	5.99673	16.24302
D	0.35606	-15843	5.87701	16.50581

拟合所得的  $E_0$  和  $E_d$  比 S. H. Wemple 等<sup>[16]</sup> 计算所得的值 6.4 和 17.1 小,也略小于其它文献中的报道<sup>[16]</sup>,这可能是由于膜厚、衬底以及制备条件不同导致薄膜内部应力等因素差异的结果。图 6 给出了用单振子模型分析氧分压 30% 时的结果,图中散点是根据 R. Swanepoel 方法计算所得,直线是单振子模型拟合的结果。散点在接近吸收边的区域,向直线下方弯曲,是因为靠近吸收边时,薄膜具有较强的吸收所致。图 7 给出了薄膜的折射率色散曲线随溅射时氧分压的变化关系。

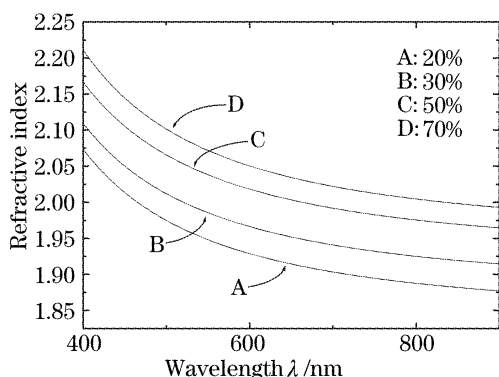


图 7 折射率色散曲线对溅射气氛中氧分压的依赖性  
Fig. 7 Dispersion curves of refractive index as a function of oxygen partial pressure

对于直接跃迁半导体,利用  $\alpha^2$  随  $h\nu$  ( $h$  是普朗克常量,  $\nu$  是入射光子频率) 的变化曲线和作图的方法可以推算出带隙 ( $E_g$ ) 的值。结果由图 8 给出。在氧分压不大于 50% 时,薄膜的带隙约为 3.24 eV,对氧分压没有明显的依赖性,在达到 70% 时,带隙变为 3.28 eV,通过细致地分析薄膜的带隙,可以得到的 A、B、C 和 D 样品的带隙分别为 3.24 eV、3.24 eV、3.24 eV 和 3.28 eV。

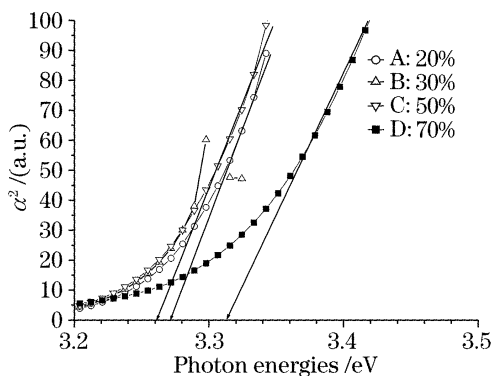


图 8 薄膜的带隙随溅射气氛中氧分压的变化  
Fig. 8 Band gap of the films as a function of oxygen partial pressure

根据谢乐 (Scherrer) 公式  $D=0.9\lambda/(B\cos\theta)$  ( $D$  为平均晶粒尺寸,  $\lambda$  是 X 射线的波长,  $B$  为衍射峰的半峰全宽,  $\theta$  为衍射峰所在的掠射角) 可以计算出薄

膜的平均晶粒尺寸大小。

通过分析可以得到,如图 9 所示,薄膜的带隙对晶粒大小具有明显的依赖性,因此氧分压在 70% 时带隙增大的主要原因可以被解释为晶粒减小时存在明显的尺寸效应的结果。

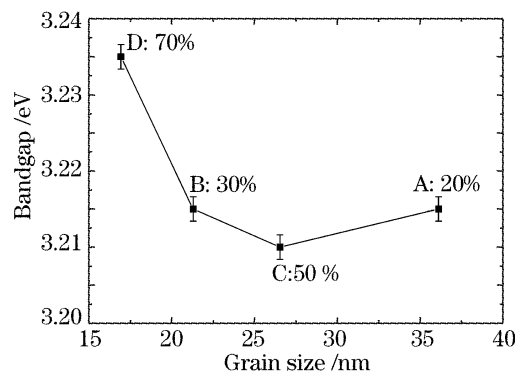


图 9 带隙随晶粒尺寸的变化  
Fig. 9 Band gap as a function of grain size

## 4 结 论

在不同的氧分压下,直流磁控溅射金属锌靶,制备了具有纤锌矿结构(002)择优取向的 ZnO 薄膜,当氧分压在 20% 以上时,薄膜在可见光波段具有较好的光学透明性和很高的电阻率。当氧分压在 30% 以上时,溅射过程中 Zn 的氧化在靶表面就已经完成。薄膜的生长速率随氧分压的增大而减小,薄膜的光学折射率、晶面间距和应力随氧分压的增大而增大,薄膜的带隙对氧分压的依赖性不明显而对晶粒大小有明显依赖性。

## 参 考 文 献

- 1 A. Mang, K. Reimann, St. Rübenacke. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure[J]. *Solid State Commun.*, 1995, **94**(4): 251~254
- 2 Y. Yoshino, T. Makino, Y. Katayama *et al.*. Optimization of zinc oxide thin film for surface acoustic wave filters by radio frequency sputtering[J]. *Vacuum.*, 2000, **59**(2): 538~545
- 3 Wang Fang, Yang Baohe. Deposition and properties of highly C-oriented ZnO thin films for SAW devices[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2005, **16**(1): 28~31 (in Chinese)  
王 方,杨宝和. 适用 SAW 器件的高 C 轴取向 ZnO 薄膜制备及性能分析[J]. *光电子·激光*, 2005, **16**(1): 28~31
- 4 Isao Sakaguchi. Light element distribution in ZnO thin film deposited by electron cyclotron resonance assisted chemical vapor deposition[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2003, **203~204**(2): 652~655
- 5 Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, Toshihiro Miyata. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **366**(1): 63~68
- 6 Ruijin Hong, Jianda Shao, Hongbo He *et al.*. Effects of oxygen partial pressure on optical absorption edge and UV emission energy of ZnO films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(7): 428~

431

7 L. S. Wang, X. Z. Zhang, S. Q. Zhao *et al.*. Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on C-oriented ZnO thin films without catalysts or additives[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(2): 024108~024111

8 C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang *et al.*. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(5): 2595~2602

9 F. K. Shan, Y. S. Yu. Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **435**(1): 174~178

10 S. S. Kim, J. H. Moon, B. T. Lee. Heteroepitaxial growth behavior of Mn-doped ZnO thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). by pulsed laser deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(2): 454~459

11 H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto *et al.*. Effects of slight misorientation of GaN templates on molecular-beam-epitaxy growth of ZnO[J]. *Phys.*, 2002, **92**(4): 1960~1963

12 Fan Xiaofeng, Lü Youming, Wang Xin *et al.*. Optical and electrical properties of N-doped ZnO grown in Zn-rich condition [J]. *Chin. J. Luminescence*, 2006, **27**(1): 66~68 (in Chinese) 樊晓峰,吕有明,王新等.富锌条件下生长氮掺杂氧化锌薄膜的光学和电学性质[J].*发光学报*, 2006, **27**(1): 66~68

13 Klaus Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide; relation between the sputtering parameters and the electronic properties [J]. *J. Phy. D: Appl. Phys.*, 2000, **33**(1): R17~R32

14 S. Maniv, W. D. Westwood, E. Colombini. Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **20**(2): 162~171

15 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon[J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**(1): 1214~1222

16 S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr.. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials[J]. *Phys. Rev. B*, 1971, **3**(4): 1338~1351

17 R. G. Heideman, P. V. Lambeck, J. G. E. Gardeniers. High quality ZnO layers with adjustable refractive indices for integrated optics applications[J]. *Optical Materials*, 1995, **4**(6): 741~755

## 中国科学院上海光学精密机械研究所光学设计高级讲习班教材征订

中国科学院上海光学精密机械研究所光学设计高级讲习班于 2006 年 10 月 27 日胜利闭幕。现有少量讲习班辅导教材征订,数量有限,欲购从速。四本教材主要内容包括:

### 1) 王之江院士、徐文东研究员主讲光学系统设计

光学设计中的基本概念和问题:光学系统的基本要求及指标、高斯光学、像差理论、成像质量和发展各种不同结构的光学系统的意义等的阐述,结合现在流行的光学软件设计的基本功能进行介绍,立足于当前具有代表性的产品设计进行实例的分析和讲解。

### 2) 朱健强研究员主讲光机系统设计和光学加工

本课程的内容涵盖了光机设计的原理、设计方法及常规内容。介绍各类光学元件加工的各个工艺环节及其相关测控技术,培养光学工程师所需掌握的必要光学加工工艺知识。平面、球面、透镜、棱镜等光学加工技术、非球面加工技术,特种光学元件加工技术,光学检测技术。

### 3) 范正修研究员主讲光学薄膜

从光学薄膜的一般性质出发,讲述光学薄膜在激光系统,光通信系统,显示系统中的应用,介绍极紫外和软 X 射线薄膜,功能性光学薄膜。分析激光对光学薄膜的破坏过程。

### 教材目录:

《光学加工与检测技术》、《光学机械设计》、《光学设计》、《光学薄膜及其应用》。

### 征订形式:

- 1) 全套教材或电子版: 400 元
- 2) 全套教材+电子版: 500 元
- 3) 单本教材+电子版: 150 元

### 优惠办法:

中国光学期刊网会员购买全套教材赠送价值 100 元的期刊阅读卡一张。

### 征订办法:

联系人: 高老师 电话: 021-69918253 邮箱: gfhai@siom.ac.cn

### 邮购方法:

请直接汇款到以下地址:

邮编: 201800 地址: 上海市嘉定区清河路 390 号 收款人: 光学期刊联合编辑部