

# PECVD 法制备硅基 ZnO 薄膜 光学性能的研究

Optical Property of ZnO Films Grown on Si Substrate  
by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

王应民<sup>1,2</sup>, 杜楠<sup>1</sup>, 蔡莉<sup>1</sup>, 李禾<sup>1</sup>, 程国安<sup>3</sup>

(1 南昌航空大学 材料科学与工程学院,

南昌 330063; 2 南开大学 微电子薄膜器件与

技术研究所, 天津 300071; 3 北京师范大学 材料系, 北京 100871)

WANG Ying-min<sup>1,2</sup>, DU Nan<sup>1</sup>, CAI Li<sup>1</sup>, LI He<sup>1</sup>, CHENG Guo-an<sup>3</sup>

(1 College of Materials Science & Engineering, Nanchang

University of Aeronautical, Nanchang 330063, China; 2 Institute of

Photoelectronic Thin Films Devices & Technology, Nankai University, Tianjin 300071,

China; 3 Department of Materials, Beijing Normal University, Beijing 100871, China)

**摘要:** 使用薄膜分析系统研究在不同衬底温度下生长的硅基 ZnO 薄膜反射谱, 了解衬底温度对薄膜的结晶状况影响。研究结果表明, 随衬底温度的升高, 晶粒之间融合长大, 薄膜的折射率增大; 在衬底温度 450℃ 时生长的 ZnO 薄膜, 薄膜的折射率最大为 4.2, 反射谱的吸收边更接近 380nm, 在 520nm 处有一个弱的吸收峰, 与 ZnO 薄膜的 PL 谱测试结果一致。再升高衬底温度, 晶粒会出现异常长大, 晶粒排布将受到影响, 导致薄膜折射率下降。

**关键词:** Si(111); ZnO 薄膜; 等离子增强化学气相沉积; 反射光谱

中图分类号: O472.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0071-05

**Abstract:** Reflection spectra of ZnO thin films grown at the different temperature by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) are investigated by Aquila 7000 films analysis system. The results show that growth temperature plays an important role to crystallographic properties of ZnO thin films. With increasing growth temperature, grains begin merge and grow up, the refractive index of ZnO thin films increase. When growth temperature reaches the temperature of 450℃, the maximum refractive index of ZnO thin films is 4.2, the absorption edge is around 380 nm, and the other absorption peak is observed at 520 nm. the location absorption peaks are conformity with the results of PL spectra of ZnO thin films, but growth temperature surpass 450℃, the quality of ZnO films become worse, refractive index of ZnO thin films decreases.

**Key words:** Si(111) substrate; ZnO thin films; PECVD; reflection spectra

ZnO 是具有纤锌矿晶体结构的直接宽禁带带隙半导体材料, 室温下带隙能量为 3.37eV 和高达 60 meV 激子结合能, 具有许多优良的物理化学特性。近年来发展非常迅速, 已成为热门的研究课题<sup>[1,2]</sup>。目前生长 ZnO 薄膜多以蓝宝石衬底, 但蓝宝石衬底价格较贵、不易解理以及难以与其他光电器件集成等缺点。Si 不但容易解理、价格便宜, 而且目前的主要光电集成器件都是集成在 Si 衬底上, 所以在 Si 衬底生长 ZnO 薄膜具有重要的意义。

不同方法制备的氧化锌薄膜以及氧化锌的不同状

态可能具有不同的禁带宽度和能带结构。傅竹西<sup>[3]</sup>等人采用直流反应溅射法在不同衬底上生长的 ZnO 薄膜, 使用自制光学测试设备以正入射的方式研究薄膜的反射光谱, 分析薄膜的结晶情况。J. Garcia-Serrano<sup>[4]</sup>试用薄膜分析系统具体地分析射频磁控溅射法制备 Si/ZnO 多层膜的结晶性能。本实验样品采用自行设计 PECVD 反应系统, 以快报的形式报道了以等离子体作用下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 作为氧源, Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 为锌源, 在单晶硅上生长 ZnO 薄膜的方法<sup>[5]</sup>。使用英国 Aquila 7000 薄膜分析系统具体研究不同衬底温度下生长

的 ZnO 薄膜的结晶性能。通过反射和透射光谱的吸收边和吸收峰位置, 以及反射谱吸收边的陡峭程度, 判断材料的生长情况。

## 1 实验过程

### 1.1 试样制备

实验所用的设备为自行设计的等离子体化学气相沉积设备, 如图 1 所示。将清洗干净的 n-Si(111) 衬底送入反应室。以  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  为锌源,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  混合气作为氧源。待反应室抽真空至  $1 \times 10^{-3}$  Pa 时, 开始加热衬底, 升温到沉积温度分别为 350, 400, 450, 500 °C, 打开载气和反应源, 调节反应腔的真空度, 使其在 6.0 Pa 左右, 与此同时开等离子体, 两极为直流电压

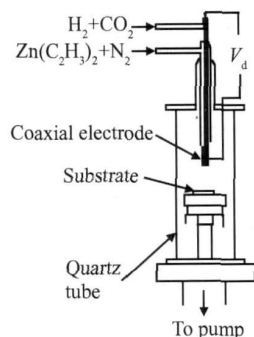


图 1 PECVD 反应系统

Fig. 1 Schematic diagram of PECVD system

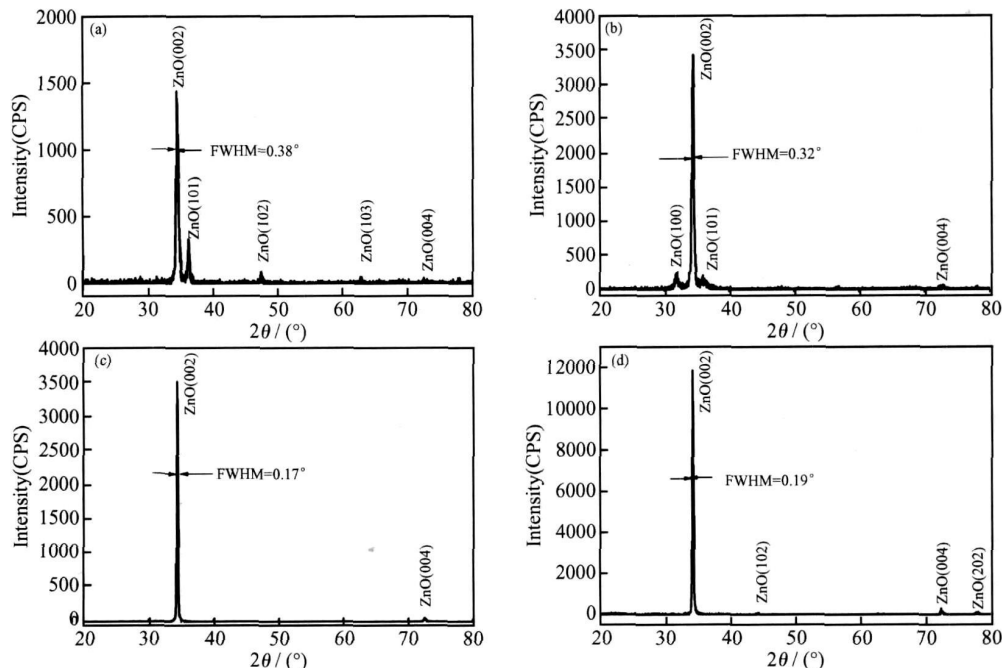


图 2 在不同衬底温度的 ZnO 薄膜 X 射线衍射图谱

(a) 衬底温度为 350 °C; (b) 衬底温度为 400 °C; (c) 衬底温度为 450 °C; (d) 衬底温度为 500 °C

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO thin films deposited on Si(111) substrate

(a) grown at 350 °C; (b) grown at 400 °C; (c) grown at 450 °C; (d) grown at 500 °C

为  $V_d = 350$  V, 沉积 15 min, 保温 20 min。

### 1.2 性能测试

光在入射和透射方向可能产生多次反射和透射迭加, 形成干涉花样。利用这种干涉效应, 也可以获得薄膜的折射率。由于硅基片不透明, 所以采用了反射光谱测量方法。使用英国 Aquila 7000 测试 ZnO 薄膜的反射谱, 扫描波长为 280~1000 nm; 薄膜的 PL 谱采用 He-Cd 激光器 325 nm, 功率 5 mW, 扫描波长为 350~600 nm。薄膜的结晶质量使用德国 Brucker 公司生产的 D8-ADVANCE X 射线衍射仪测试,  $\text{CuK}\alpha$  为 0.15406 nm, 采用连续扫描  $2\theta/\theta$  方式。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 ZnO 薄膜的结构

制备的氧化锌薄膜, 从肉眼可以看到非常光亮; 使用光学显微镜观察, 发现薄膜非常致密、平整, 无龟裂现象。图 2 为在不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜 XRD 谱。

从图 2a 可以看到, 在衬底温度为 350 °C 时, 生长的 ZnO 薄膜, 其 (002) 面衍射峰强度较弱, 半高宽 (FWHM) 比较宽为 0.38°, 除有 (002) 面和 (004) 面衍射峰外, 还出现 (101) 面、(102) 面、(103) 面衍射峰, 薄膜内晶粒存在多种取向。当衬底温度升高到 400 °C 生

长时,如图 2b 所示,(002) 面衍射强度略有增大,FWHM 变小为  $0.32^\circ$ , 仍然出现(100) 面、(101) 面的衍射峰。当衬底温度为  $450^\circ\text{C}$  时,如图 2c,薄膜的质量明显变好,仅有(002) 面和(004) 面的衍射峰,(002) 面衍射强度为衬底温度  $400^\circ\text{C}$  的 10 倍多,(002) 面衍射峰的 FWHM 较小,仅为  $0.17^\circ$ 。但当衬底温度为  $500^\circ\text{C}$ ,见图 2d,(002) 面衍射峰强度下降,虽然 FWHM 也较小,为  $0.19^\circ$ 。但是有比较弱小的其他衍射峰出现,说明薄膜的取向程度下降。

从以上的实验可以得到,随着衬底温度的升高到  $450^\circ\text{C}$ ,其沿 C 轴的取向逐步趋于一致,再升高衬

底温度,则回落。(002) 面衍射峰的 FWHM 变化也是如此。因为薄膜的取向程度高,FWHM 小(即晶体完整性高),则薄膜的质量好。在衬底温度为  $450^\circ\text{C}$  时,(002) 面衍射峰 FWHM 最小,表明在此温度下氧化锌薄膜有高度择优取向;当衬底温度超过  $450^\circ\text{C}$ ,(002) 面衍射峰 FWHM 开始变宽,薄膜质量开始变差。

2 2 薄膜的反射谱

由于 ZnO 生长在不透明的单晶硅材料上,所以只能得到薄膜的反射谱。图 3 为不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜反射谱。

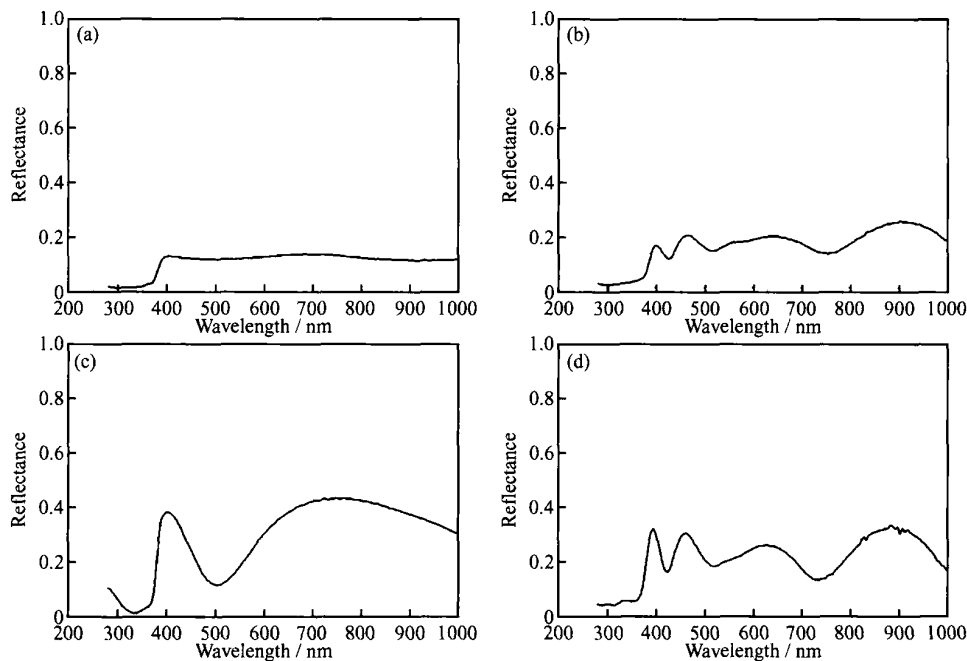


图 3 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜反射谱

(a) 衬底温度  $350^\circ\text{C}$ ; (b) 衬底温度  $400^\circ\text{C}$ ; (c) 衬底温度  $450^\circ\text{C}$ ; (d) 衬底温度  $500^\circ\text{C}$

Fig. 3 Reflection spectrum of ZnO thin films deposited on different temperature

(a) grown at  $350^\circ\text{C}$ ; (b) grown at  $400^\circ\text{C}$ ; (c) grown at  $450^\circ\text{C}$ ; (d) grown at  $500^\circ\text{C}$

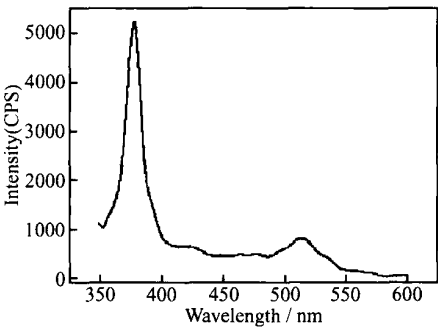


图 4 衬底温度  $450^\circ\text{C}$  生长的 ZnO 薄膜的 PL 谱

Fig. 4 PL spectrum of ZnO thin films deposited on  $450^\circ\text{C}$

将波长为  $400\sim 700\text{ nm}$  的薄膜反射谱使用薄膜分析系统所带的 Powell 法进行拟合,如图 5 所示,得到不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的折射率  $n$ ,消光系数  $k$ 。如图 6 所示。

从图 6 可以看到,随衬底温度的升高,晶粒发育更加完全,晶粒之间融合长大,薄膜折射率增大。在衬底温度为  $450^\circ\text{C}$  生长的 ZnO 薄膜,最大折射率为  $n = 4.2$ 。这说明采用 PECVD 得到的 ZnO 薄膜,晶粒排布比较规整、致密。再升高衬底温度,晶粒会出现异常长大,晶粒排布将受到影响,薄膜折射率略有下降。S. Srivastav<sup>[7]</sup> 射频溅射法得到的薄膜的折射率

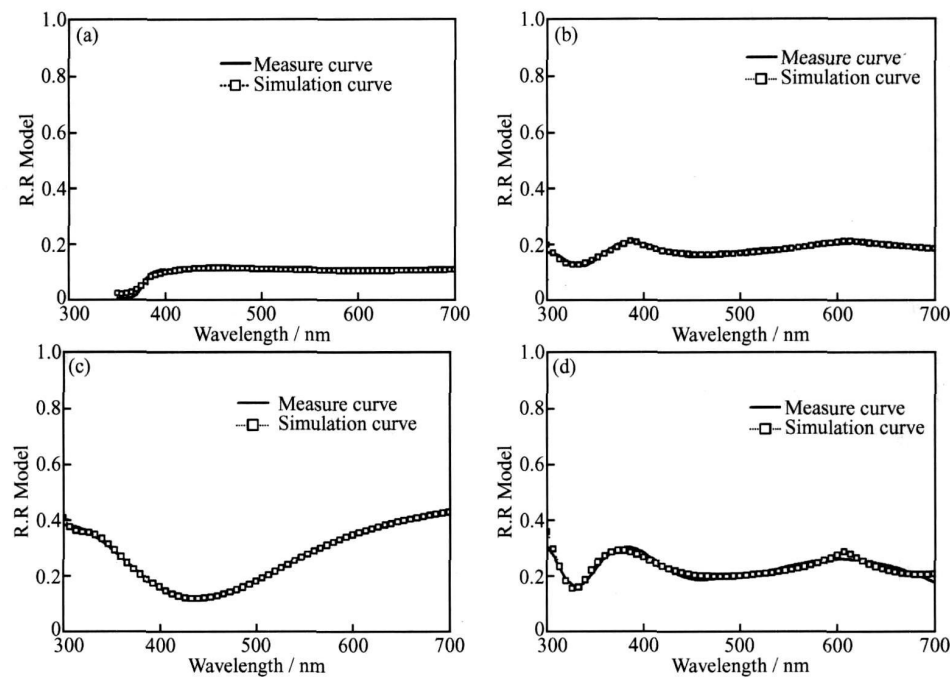


图 5 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜反射谱的拟合曲线

(a) 衬底温度 350℃; (b) 衬底温度 400℃; (c) 衬底温度 450℃; (d) 衬底温度 500℃

Fig. 5 Simulation reflection spectrum curve of ZnO thin films deposited on different temperature

(a) grown at 350℃; (b) grown at 400℃; (c) grown at 450℃; (d) grown at 500℃

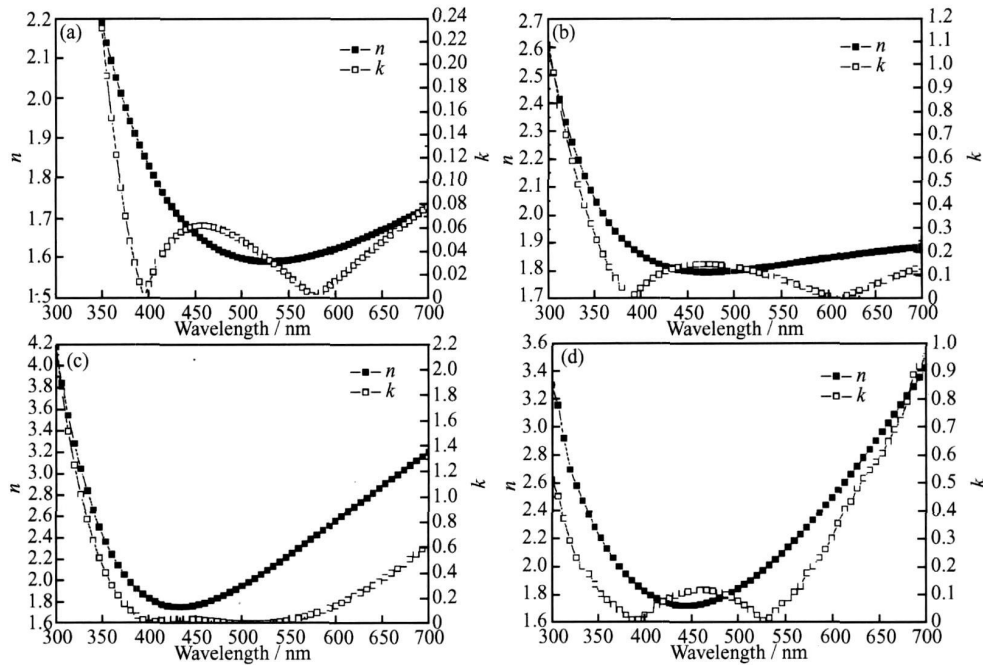


图 6 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的折射率  $n$  和消光系数  $k$

(a) 衬底温度 350℃; (b) 衬底温度 400℃; (c) 衬底温度 450℃; (d) 衬底温度 500℃

Fig. 6 The refractive index and extinction coefficient curve of ZnO thin films deposited on different temperature

(a) grown at 350℃; (b) grown at 400℃; (c) grown at 450℃; (d) grown at 500℃

$n = 1.82 \sim 1.74$ , 傅竹西<sup>[8]</sup>采用真空溅射法制备 ZnO 薄膜, 利用 Kramers-Kronig 方法(K-K 方法)测量了

ZnO 薄膜的复折射率, ZnO 薄膜在可见光范围内最大折射率  $n_{\max} = 3.5$ 。这说明采用 PECVD 法生长的

ZnO 薄膜晶粒比较完整, 晶体质量要比射频溅射要好一些。

### 3 结论

(1) 随温度的升高, 其  $C$  轴取向都有不同程度的变好, (002) 面衍射峰 FWHM 变得越来越小, 晶粒尺寸增大。在 450℃ 生长的 ZnO 薄膜, (002) 面衍射峰为  $34.43^\circ$ , FWHM 为  $0.17^\circ$ ,  $C$  轴高度择优取向; 当衬底温度超过 450℃, 晶粒尺寸变大, (002) 面衍射峰 FWHM 开始变宽, 影响 ZnO 薄膜质量。

(2) 随衬底温度的升高, 晶粒发育更加完全, 晶粒之间融合长大, 致使薄膜的折射率值增大。再升高衬底温度, 晶粒会出现异常长大, 晶粒排布将受到影响, 导致薄膜折射率下降。在衬底温度为 450℃ 时生长的 ZnO 薄膜反射谱的吸收边更接近 380nm, 在 520nm 处有一个弱的吸收峰; 在 380nm 处有一个非常强的紫外峰, 520nm 有一个较弱的绿峰, 与薄膜的反射谱测试结果非常吻合。该衬底温度下生长的薄膜折射率为  $n = 4.2 \sim 1.8$ , 这表明采用 PECVD 法制备的 ZnO 薄膜晶粒排布比较致密, 晶体比较完整。

#### 参考文献

- [1] YU AN Hong-tao, ZHANG Yao. Preparation of well-aligned ZnO whiskers on glass substrate by atmospheric MOCVD [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 263 (1): 119–124
- [2] KIM HYOUN WOO, KIM NAM HO. Structural studies of room-

temperature RF magnetron sputtered ZnO films under different RF powered conditions [J]. Materials Science and Engineering B, 2003, (3): 297–302

- [3] 傅竹西, 林碧霞, 何一平, 等. ZnO 薄膜光学常数测量 [J]. 发光学报, 2004, 25(2): 159–162
- [4] GARCÍA-SERRANO J, KOSHIZAKI N, SASAKI T. Determination of optical constants of Si/ZnO polycrystalline nanocomposites by spectroscopic ellipsometry [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(12): 3554–3559
- [5] 张萌, 王应民, 徐鹏, 等. 用锌有机源和  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  混合气源 PECVD 沉积 ZnO 薄膜 [J]. 光学学报, 2006, 26(4): 639–640
- [6] CHEN Yufeng, PU Yong, WANG Li, et al. Influence of nitrogen annealing on structural and photo-luminescent properties of ZnO thin film grown on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  by atmospheric pressure MOCVD [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2005, 9(4): 491–496
- [7] SRIVASTAV S, VASANT KUMAR C V R, MANSINGH A. Effect of oxygen on the physical parameters of RF sputtered ZnO thin films [J]. Journal of Physics D, 1989, 22(5): 1768–1772
- [8] 傅竹西, 林碧霞, 何一平, 等. ZnO 薄膜的反射、透射光谱及能带结构测量 [J]. 发光学报, 2002, 23(6): 559–562

基金项目: 江西省材料中心基金 (ZX200401007); 南昌航空大学博士科研启动基金 (EA200601184); 江西省教育厅科技项目 (DB200501107) 资助

收稿日期: 2006-05-09; 修订日期: 2007-01-10

作者简介: 王应民 (1969–), 男, 博士后, 主要从事光电子薄膜材料与太阳能电池器件的研究, 联系地址: 南昌航空大学材料科学与工程学院 (330063)。

(上接第 70 页)

后续热处理, 表面最高硬度达到 1100HV。表面等离子铬钼共渗表面合金层中碳化物细小、均匀、弥散。碳化物相主要有:  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{M}_6\text{C}$  和  $\text{M}_2\text{C}$  型碳化物。合金层深可达 100 $\mu\text{m}$  以上。

(3) 耐腐蚀实验表明, 经过复合渗镀的氮化钛试样在 10% 硫酸、5% 盐酸、3.5 氯化钠水溶液和硫化氢富液中的耐腐蚀程度比双层辉光离子铬钼共渗试样, 分别提高了 84, 11.67, 1.15, 21.15 倍。

#### 参考文献

- [1] TOTHL E. Transition metal carbides and nitrides [M]. New York and London: Academic, 1971. 1–6.
- [2] 高原, 芦金斌, 徐重. 表面高铬高碳合金层的研究 [J]. 化工机械, 2003, (3): 65–66.
- [3] 高原, 徐重. 空心阴极辉光放电膏剂离子渗铝 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, (3): 23–25.
- [4] 江涛, 马敏社. 氮化钛的制备及表征 [J]. 分析测试学报, 1999, 7:

46–48.

- [5] 高原. 离子渗钨钼在铁中的分布. 现代表面技术 [M]. 太原: 山西科技出版社, 2002. 200–202.
- [6] 高原. 等离子表面冶金高速钢锯切工具——机用锯条 [J]. 工具技术, 2003, (4): 17–19.
- [7] 徐重. 双层辉光离子渗金属技术的发展 [J]. 表面工程, 1997, (1): 54–60.
- [8] 冉丽萍. W6Mo5Cr4V2 钢形变热处理组织的电镜分析 [J]. 理化检验, 1995, (4): 8–10.
- [9] 刘永徽. 电化学测试技术 [J]. 北京航空航天大学学报, 1987, (5): 63–65.

基金项目: 国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目, (50374050); 山西省自然科学基金项目 (20031050)。

收稿日期: 2006-02-16; 修订日期: 2007-03-27

作者简介: 高原, 男, (1954–), 教授, 博士, 从事等离子表面表面改性研究工作。联系地址: 桂林电子科技大学信息材料科学与工程系 (541004)。E-mail: gaoyuan50@126.com