

退火温度对溅射氧化锌薄膜的影响

徐芸芸, 张 韬, 李争鸣

徐州空军学院, 江苏徐州 221008

摘要 利用射频磁控溅射技术在玻璃基片上制备了高度 C 轴择优取向的纳米氧化锌 (ZnO) 薄膜, 采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究了退火热处理温度对 ZnO 薄膜形貌、结构和内应力的影响规律。结果表明: 热处理可以明显改善薄膜的结晶质量, 薄膜的晶粒变得致密, 尺寸也变得均匀; (002) 衍射面的晶面间距和内应力均低于未经热处理的样品; 当温度高于 450℃ 以后, 薄膜的致密度反而下降, 部分晶粒异常长大, 随着退火温度的逐渐升高, ZnO 薄膜 (002) 衍射面的晶面间距和内应力先减小, 到 450℃ 达到最小值, 后又逐渐增大, 可见 450℃ 热处理后, 薄膜的表面形貌、结构和内应力均得到很大的改善。

关键词 ZnO 薄膜; 扫描电子显微镜; X 射线衍射; 退火热处理

中图分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)15-0080-03

Effect of Annealing Temperature on Sputtered ZnO Thin Film

XU Yunyun, ZHANG Tao, LI Zhengming

Xuzhou Air Force College, Xuzhou 221008, Jiangsu Province, China

Abstract Highly C-axis oriented nano-ZnO thin film was manufactured by RF-magnetron sputtering technique on a normal glass base. The influence of the heat treatment temperature on the ZnO thin film's morphology, microstructure and the residual stress is studied by the Scanning Electron Microscope and X-ray diffraction apparatuses. During the sputtering process, due to various factors, there may be residual stresses in thin films, which are usually to be reduced by heat treatment. It is shown that the films' quality can be significantly improved by post-deposition heat treatment. With the heat treatment, the crystal grains become larger, more compact and better-proportioned. Therefore, the surface of the thin film becomes smoother as well as with distinctly fewer holes. The spacing of crystal plane (002) and the residual stress of all the samples are clearly reduced, as compared with those ZnO samples not heat treated. Firstly, the spacings of crystal plane (002) and residual stresses are reduced when the heat treatment temperature is raised and before it reaches the minimum at 450℃. Then, some of the crystal grains grow excessively and the smoothness and the compact level are reduced and the spacings of crystal plane (002) and the residual stress are increased when the annealing temperature rises

higher than 450℃. It is concluded that ZnO thin film's surface morphology microstructure and residual stresses are significantly improved at the annealing temperature of 450℃, which is very effective in the removal of the residual stress in thin films. Therefore in the process of preparing ZnO thin films by magnetron sputtering technique, oxygen could be introduced into the film by post-deposition heat treatment in the ambient atmosphere.

Keywords ZnO thin film; Scanning Electron Microscope; X-ray diffraction; heat treatment

0 引言

ZnO 是具有纤锌矿结构的直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, ZnO 薄膜有较强的紫外吸收、压电和压光效应^[1-4], 在表面波器件、压电传感器和紫外激光器等方具有重要应用。

有研究表明, 由于各种因素的影响, 薄膜中总是存在残余应力^[5], 其必然对薄膜的压电压光效应产生影响, 因而减少消除薄膜中的内应力将有助于改善稳定薄膜的性能。后续热处理是改善薄膜质量的常用手段, 如何优化溅射和热处理的工艺参数对提高和稳定薄膜的质量具有重要意义。目前许多专家在研究热处理对 ZnO 薄膜的成分、结构和性能等方面做了大量的工作并取得一定成果^[6], 而关于热处理温度对 ZnO 薄膜中内应力影响的研究则相对较少^[7-9]。事实上, 薄膜内应力的研究有助于进一步了解薄膜的生长机理及退火组织的变化规律。

本研究通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究了退火热处理温度对薄膜形貌、结构和内应力的影响规律, 得到了最佳的热处理工艺条件, 可为 ZnO 薄膜的实用化提供技术支持和理论根据。

收稿日期: 2009-04-30

作者简介: 徐芸芸, 讲师, 研究方向为薄膜材料, 电子信箱: xuyunyun713@sina.com.cn

1 试验过程

ZnO 薄膜的制备利用 JPG500 型射频磁控溅射设备完成。试验中,基片选用 15.0 mm×15.0 mm×1.0 mm 的普通玻璃片,溅射前玻璃基片用无水乙醇超声波清洗后迅速放入溅射室,采用高纯 ZnO 粉末(99.99%)压制直径为 60 mm 的靶材,靶与样品的间距为 45 mm,先反溅 5 min 后预溅射 15 min 以去除基片和靶表面的杂质。溅射室的真空度为 4.0×10^{-4} Pa,溅射气压 1.0 Pa,衬底温度 300℃,射频溅射功率为 80 W,溅射工作气体为高纯(99.999%)Ar:O₂=20 mL/min:20 mL/min 的混合气体,溅射时间为 2 h,溅射完成后随炉自然冷却。试验发现,本实验所用玻璃基片的软化温度为 600℃左右。取 5 片 ZnO 薄膜,分别在 350、400、450、500、550℃温度下空气气氛中退火 2 h 后,随炉自然冷却,研

究退火温度对 ZnO 薄膜形貌、结构和内应力的影响。

采用 FEI 公司 QUANT 200 SEM 对薄膜样品的表面形貌进行分析;利用 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu K_α, λ=0.15418 nm)对试样进行 XRD 分析,测定薄膜的结构并评定薄膜中的内应力。

2 结果与分析

图 1~图 4 分别是原位沉积和经过不同温度热处理的 ZnO 薄膜的表面形貌图(放大 60 000 倍)。图 5 是未热处理的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。图 6 和图 7 分别是 ZnO 薄膜(002)衍射面的晶面间距和薄膜中的内应力与退火温度的关系曲线。

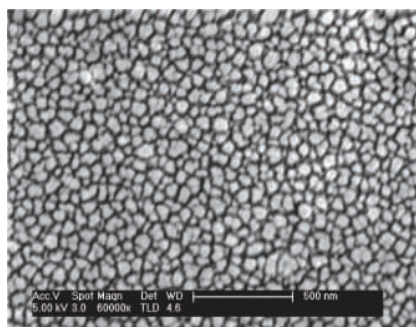


图 1 未热处理 ZnO 薄膜的表面形貌
Fig. 1 Surface morphology of ZnO thin film not annealed

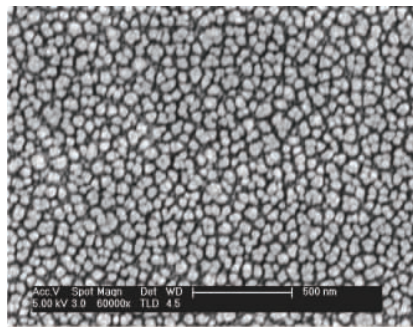


图 2 350℃热处理 ZnO 薄膜的表面形貌
Fig. 2 Surface morphology of ZnO thin film annealed at 350℃

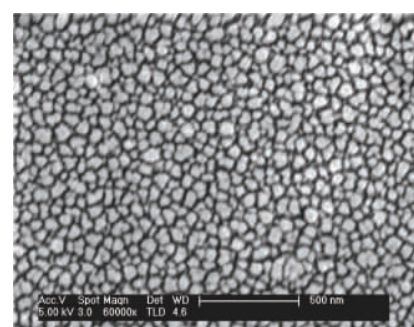


图 3 450℃热处理 ZnO 薄膜的表面形貌
Fig. 3 Surface morphology of ZnO thin film annealed at 450℃

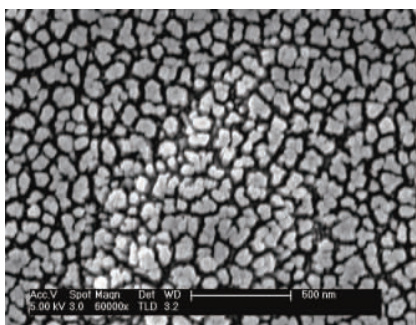


图 4 550℃热处理 ZnO 薄膜的表面形貌
Fig. 4 Surface morphology of ZnO thin film annealed at 550℃

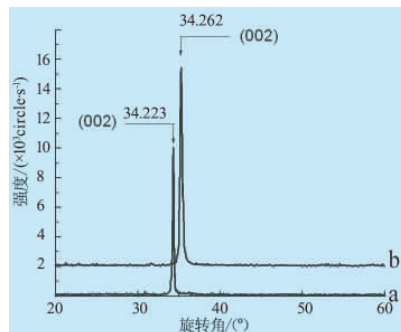


图 5 ZnO 薄膜的 XRD 谱
(a 为原位沉积;b 为 450℃热处理)
Fig. 5 The X-ray diffraction spectra of ZnO thin film (a: not annealed; b: annealed at 450℃)

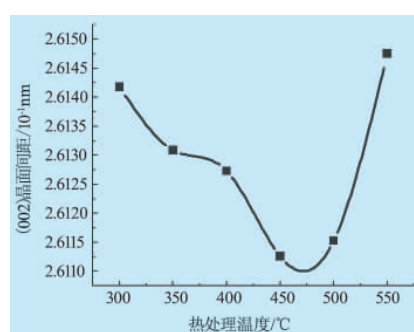


图 6 ZnO 薄膜(002)晶面的晶面间距与退火温度的关系曲线
Fig. 6 Curve of (002) crystal plane spacings versus annealing temperature

从薄膜的表面形貌图可看出,原位沉积薄膜的柱状晶粒分布不太均匀,有少量的孔洞存在,薄膜的晶粒细小;经过热处理后,薄膜的晶粒长大,致密化,尺寸比较均匀,薄膜表面比较平整,孔洞明显减少。当温度高于 450℃后,薄膜的致密度反而下降,部分晶粒异常长大,表面的平整度也有所降低;550℃时热处理的薄膜样品,由于基片和薄膜的畸变比较严重,薄膜相当疏松(图 4)。从图 5 的 XRD 谱可看出:在上述工艺参数下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱只出现了一个极强的单峰,为 ZnO(002)晶面的衍射峰。XRD 谱表明磁控溅射获得了高度 C 轴择优取向的 ZnO 薄膜。表 1、图 6、图 7 表明,所有经

过热处理的样品(550℃热处理的薄膜样品除外)晶面间距和内应力都低于未经过热处理的样品;并且随着退火温度的逐渐升高,晶面间距 d 先减小,到 450℃达到最小值,后又逐渐增大。550℃热处理的薄膜样品,由于该温度接近玻璃基片的软化温度,基片和薄膜的畸变比较严重,ZnO 薄膜的晶面间距发生突变。可见 ZnO 薄膜经过 450℃退火热处理后,薄膜的形貌、结构和应力状况得到很大的改善。

利用 XRD 技术根据 ZnO 体材(002)晶面的晶面间距 d_0 和试验测得 ZnO 薄膜样品(002)晶面的晶面间距 d ,可以得到薄膜 C 轴的应变为

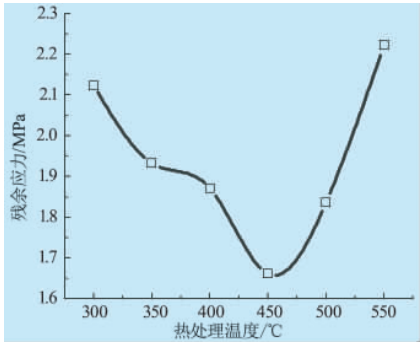


图 7 ZnO 薄膜的内应力与退火温度的关系曲线
Fig. 7 Curve of resident stress versus heat treatment temperature of ZnO thin film

表 1 ZnO 薄膜(002)衍射面的晶面间距和薄膜中的应力
Table 1 Spacings of crystal plane (002) and residual stress in ZnO film

$T_{HT}/^{\circ}\text{C}$	300	350	400	450	500	550	Bulk
$d/10^{-10}\text{m}$	2.614 18	2.613 09	2.612 73	2.611 26	2.611 53	2.614 75	2.602
$-\sigma/\text{MPa}$	2.123	1.933	1.871	1.661	1.836	2.223	—
D/nm	43.560	40.586	40.987	40.989	41.603	36.490	—

效应。在溅射过程中,后续沉积粒子对已经形成的薄膜进行轰击并进入到薄膜中,使薄膜产生晶格畸变^[5]。

薄膜溅射沉积过程中,由于各因素的综合作用,薄膜中存在着较大的应力,需要进行去应力退火处理。

在退火热处理过程中,对于给定的 ZnO 薄膜和玻璃衬底,上述影响因素中唯一能控制的就是减少薄膜中的缺陷。由于薄膜中的缺陷是引起应力的主导因素,而热处理是减小消除应力的有效手段。从未经热处理样品到经 450℃热处理样品,随着热处理温度的逐渐升高,首先,薄膜中的增氧程度增加,氧空位浓度逐渐减小;其次,薄膜中偏离平衡位置的原子由于热激活获得足够的能量扩散迁移至能量较低的格点位置,缺陷的减少使得薄膜中由缺陷引起的内应力减小,薄膜收缩致密化,晶面间距降低;此外,随着温度的升高,晶粒相互融合长大,疏松晶界的减少同样使薄膜致密化,晶面间距和应力都降低;由薄膜与基片晶格失配引起的内应力也随着温度的升高而逐渐释放。由此可见,退火是改善薄膜质量的有效手段。

当热处理温度高于 450℃时,薄膜中的 Zn、O 原子具有过高的激活能,导致 Zn、O 原子脱附加剧,缺陷反而增加;而且薄膜与基片之间的原子互扩散加剧,也使薄膜中缺陷增加,引起薄膜晶格松弛,内应力增加。

ZnO 薄膜经过退火优化后,薄膜致密化,晶面间距降低,内应力降低。450℃是以普通玻璃为衬底的 ZnO 薄膜的最佳热处理温度。

3 结论

在普通玻璃基片上利用 RF 磁控溅射技术制备的 ZnO 薄膜中存在着沿 C 轴的张应力;通过去应力退火处理可以显著降

$$\varepsilon=(d-d_0)/d_0$$

(1)

薄膜中沿 C 轴的应力 σ 为

$$\sigma=E\cdot\varepsilon=E\cdot(d-d_0)/d_0=-453.6\times(d-d_0)/d_0$$

(2)

所有样品的 d 值都大于标准值 d_0 ,由公式(2)可知,薄膜中 C 轴方向始终存在着张应力。计算结果见表 1,其中 THT 为热处理温度, d 为晶面间距, D 为晶粒直径。其随热处理温度的变化规律与晶面间距的变化规律相同。

薄膜中的内应力主要由以下因素造成:① 热效应。薄膜与衬底热膨胀系数不同,以及先形成的薄膜与后形成薄膜之间的温差;② 相变。膜沉积过程中,转变为固相时体积发生变化,体积收缩效应使薄膜中产生张应力;③ 微孔消失效应。薄膜中的缺陷使晶格松弛,体积膨胀,缺陷消失时,薄膜收缩,体积减小;④ 界面影响。薄膜与衬底晶格失配;⑤ 粒子注入

低薄膜中的缺陷和内应力;在 450℃热处理的 ZnO 薄膜中缺陷较少,薄膜致密,晶粒分布均匀,表面平整,内应力最小,450℃是以普通玻璃为衬底的 ZnO 薄膜的最佳热处理温度。因此在制备 ZnO 薄膜后可直接采取 450℃热处理以优化薄膜质量。

参考文献 (References)

[1] Bachari E M, Baud G, Ben Amor S, *et al.* Structural and optical properties of sputtered ZnO films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 348: 165–172.

[2] Inukai T, Matsuoka M, Ono K. Characteristics of zinc oxide thin films prepared by RF magnetron–mode electron cyclotron resonance sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 257: 22–27.

[3] Ondo–Ndong R, Ferblantier G, Al Kalfioui M, *et al.* Properties of RF magnetron sputtered zinc–oxide thin films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 255: 130–135.

[4] Molarius J, Kaitila J, Pensala T, *et al.* Piezoelectric ZnO films by RF sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2003, 14: 431–435.

[5] 薛增泉, 吴全德, 李洁. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991. Xue Zengquan, Wu Quande, Li Jie. *Thin film physics* [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1991.

[6] 赵印中, 李林, 许昊, 等. ZnO 薄膜的结构、性能及其应用[J]. *真空与低温*, 2009(1): 55–58. Zhao Yinzong, Li Lin, Xu Hao, *et al.* *Vacuum and Cryogenics*, 2009(1): 55–58.

[7] 李强, 杨瑞霞, 潘国峰, 等. 工作压强和退火温度对 SiC 薄膜结构的影响[J]. *微纳电子技术*, 2009(5): 32–35. Li Qiang, Yang Ruixia, Pan Guofeng, *et al.* *Micronanoelectronic Technology*, 2009(5): 32–35.

[8] Wang R P, Muto H, Yamada Y, *et al.* Effect of ZnO buffer layer on the quality of GaN films deposited by pulsed laser ablation [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411: 69–75.

[9] Bang K H, Hwang D K, Myoung J M. Effects of ZnO buffer layer thickness on properties of ZnO thin films deposited by radio–frequency magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 207: 359–364.

(责任编辑 赵佳)