

高 C 轴取向纳米 ZnO 薄膜的制备工艺研究

徐芸芸¹, 张韬², 陈磊²

(1. 空军勤务学院 航空油料物资系, 徐州 221008; 2. 空军勤务学院 机场工程系, 徐州 221008)

[摘要] 采用射频磁控溅射工艺, 用高纯 ZnO 粉末制作靶材, 在普通玻璃基片上制备高度 C 轴取向且残余应力低的纳米 ZnO 薄膜, 并分析其退火前后的组织和微结构。结果表明: 在试验范围内, 溅射态 ZnO 薄膜的组织都均匀、致密, 晶粒尺寸小于 50 nm, 具有高度的 C 轴取向, 但膜内有残余拉应力, 混晶取向且结晶性差的 ZnO 薄膜的残余应力大; 提高氧分压有利于薄膜 C 轴取向生长和提高晶化程度; 在 500 °C 保温 2 h 退火, 薄膜内残余应力显著降低, 晶化程度提高, 晶粒尺寸略有增加。

[关键词] 纳米 ZnO 薄膜; RF 磁控溅射; 退火; 残余应力

[中图分类号] TN305.92; O484

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0011-03

Study on Preparation Technique for Nano-ZnO Thin Films with Highly C-axis Orientation

XU Yun-yun¹, ZHANG Tao², CHEN Lei²

(1. Department of Aviation POL and Material, Airforce Logistics College, Xuzhou 221008, China;

2. Department of Airfield Engineering, Airforce Logistics College, Xuzhou 221008, China)

[Abstract] The nanocrystalline ZnO films with highly C-axis orientation and low residual stress of were prepared on ordinary glass substrates with high purity ZnO powder as target. The structure and microstructure of the films before and after annealing were analyzed. The results indicate that except for those sputtered in pure argon atmosphere, the most of as sputtered films are homogeneous and dense, with highly c-axis orientated grains of sizes less than 50 nanometers, but there exists residual stress in the thin film, and it is longer in the ZnO thin films with multi-crystalline orientation and poor crystallization; The C-axis orientated growth of the grain and the degree of crystallization are improved by increasing of oxygen partial pressure; Annealing process is also effective on reducing the residual stress. It has been observed that the residual stress significantly decreases, and crystallization degree is improved, but grain size slightly increases when annealed up to 500 °C for 2 hours.

[Key words] nano-ZnO thin film; RF magneto-sputtering; annealing; residual stress

ZnO 是具有纤锌矿结构的直接带隙半导体材料, 室温禁带宽度为 3.37 eV, 束缚激子能高达 60 MeV, 并具有很高的化学稳定性和热稳定性。目前, 已有多种方法可在不同基底上制备出 ZnO 薄膜, 但不同方法和工艺制备的 ZnO 薄膜受晶化程度、晶粒取向和大小、缺陷及载流子浓度等影响, 压电和压光效应^[1-4]、光激发效应和发光峰位各有不同^[5-8]。实验证明, 高 C 轴取向且(002)晶面 X 射线衍射峰半宽峰小于 0.5° 的 ZnO 薄膜有较强的压电和压光效应, 但用简便的方法制备高质量 ZnO 薄膜还处于探索阶段。此外, 各种成膜方法都会造成 ZnO 薄膜存在残余应力^[1,8-11]。

射频或直流磁控溅射技术具有易于控制薄膜组

分、成膜速度快、便于大面积制备等优点, 广泛用于制备 ZnO 薄膜。文中采用射频磁控溅射技术制备高度 C 轴择优取向的纳米 ZnO 薄膜, 并通过热处理提高薄膜质量, 拟为 ZnO 薄膜实用化提供技术支持和理论依据。

1 ZnO 薄膜的沉积及测试方法

在 GP450B 型 RF 磁控溅射仪中溅射沉积 ZnO 薄膜。所用高纯 ZnO (纯度 99.99%) 粉末靶是将 ZnO 粉末置于直径 60 mm、高 5 mm 的紫铜盘内, 经手工平整、压实而制成。衬底为载玻片, 经丙酮液超声清洗

[收稿日期] 2012-04-20; **[修回日期]** 2012-05-23

[作者简介] 徐芸芸(1981—), 女, 江苏仪征人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为薄膜材料。

10 min 并在 KMnO_4 水溶液中煮沸 20 min 后,浸泡在丙酮液中,并加热蒸发丙酮。靶与衬底间的间距大约为 45 mm。溅射前,真空室内的真空度低于 10^{-4} Pa,同时衬底升温至 300 °C。磁控溅射在不同氩氧比的混合气氛中完成,射频功率源频率为 13.56 MHz,每次正式溅射前均预溅射 10 min。将每次溅射获得的 ZnO 薄膜切割成小片,在 SX-4-10 箱式电阻炉的空气中退火 2 h,并随炉冷却。每种氩氧比都制备三个样,并且热处理退火都重复三次,以减小制备过程中产生的误差。

用 Dec-tak3ST 台阶仪测定膜厚。用 HATIC-HI X-650 和 LEO 型扫描电子显微镜观察薄膜的组织 and 形貌。用 Bruker 产 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)测定薄膜的结构,衍射参数直接在衍射谱的数据库中读取,并计算薄膜的晶粒大小和残余应力。用 ESC-ALab MK-II 光电子能谱仪(Mg 靶 $K\alpha$ 线, $h\nu=1253.6\ \text{eV}$),以 C-1s 线作为 XPS

数据参考点,测量 ZnO 薄膜表层锌氧原子比,分析 Zn_{2p} 和 O_{1s} 结合能与半宽峰的变化。用惠普上分 6010 紫外-可见分光光度计在 200~500 nm 波长范围内测定薄膜的光吸收特性,并直接在吸收数据库中读取紫外吸收峰的数据,以准确计算 ZnO 薄膜的激子光学禁带宽度。

2 结果与讨论

2.1 不同氩氧比的高 C 轴 ZnO 薄膜对比

通过改变衬底的温度、溅射功率、氩氧比和冷却方式,探讨高 C 轴取向纳米 ZnO 薄膜的稳定性和残余应力。表 1 是 RF 磁控溅射制备 ZnO 薄膜的工艺参数和对应薄膜的 XRD 图谱分析数据。由表 1 可知,溅射获得的薄膜均为晶粒度低于 50 nm 的纳米薄膜。图 1 是工艺 1 试样的 XRD 谱,可见此工艺制得了高 C 轴取向的纳米 ZnO 薄膜。

表 1 RF 磁控溅射制备 ZnO 薄膜的工艺参数

Tab.1 Parameters of ZnO thin film process by RF magnetron sputtering

工艺编号	基片温度/°C	氩氧比	溅射压/Pa	溅射功率/W	溅射时间/h	冷却方式	d/nm	半高宽/(°)
1	不加热	20 : 20	3	100	1	炉冷	0.2615	0.400
2	不加热	30 : 30	5	100	1	炉冷	0.2612	0.240
3	不加热	30 : 30	5	120	1	空冷	0.2614	0.360
4	300	20 : 20	1	80	2	空冷	0.2614	0.209
5	300	30 : 10	1	80	2	空冷	0.2615	0.320
6	300	40 : 0	1	80	2	空冷	0.2618	0.177

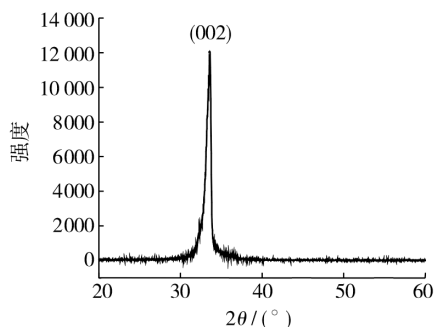


图 1 工艺 1 试样的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of the sample 1

溅射过程中,氧分压过低会导致晶格常数增大和 XRD 衍射峰较弱,且 ZnO 薄膜由单一 C 轴取向向混晶生长模式发展,说明晶粒细化,晶体生长不完整,并含有一定的非晶成分,晶化程度降低。其主要原因是氧分压降低使氧空位增加,溅射原子在衬底上逐层堆放,生长时易错位。

XRD 谱中的衍射峰位和半高宽(FWHM)值表明,溅射态的薄膜内存在残余应力,其大小可根据(002)面的晶面指数确定:

$$\sigma = E\delta = E \cdot \frac{C - C_0}{C_0} \quad (1)$$

式中: E 是弹性模量,通常 $E=453.6 \times 10^9\ \text{MPa}$; C_0 ($=5.213/10^{-1}\ \text{nm}$) 和 C 分别是(002)面无残余应力和溅射态的晶面指数(晶格常数)。计算结果表明,所有溅射态的 ZnO 薄膜中均存在残余拉应力,且工艺 2 试样的残余应力最小,晶化程度最高。

通常,薄膜中的内应力是由薄膜与衬底间热膨胀差引起的热应力 σ_{th} 和与制备过程有关的固有应力 σ_f 组成。其中:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T)}{1 - \nu_f} \quad (2)$$

式中: E 为弹性模量; α 为线膨胀系数; ν 为泊松比;下标 f 和 s 分别代表薄膜和衬底; T_d 和 T 分别是薄膜形成时的温度,一般取 $T_d - T = 100\ \text{K}$ 。计算结果表明,热应力远小于固有应力值,即 $\sigma_{th} \ll \sigma_f = \sigma - \sigma_{th}$ 。

2.2 退火对晶体结构和表面稳定性的影响

通过热处理可以改善薄膜的组织、结构和性能。混晶薄膜经过热处理后,受玻璃软化温度的影响,热处理温度的上限为 550 °C。图 2a 是未经热处理的工艺 4

试样的 SEM 照片,图 2b 是经过 500 °C 热处理的工艺 4 试样的 SEM 照片。比较图 2a 和 b 可以看出,热处理后的薄膜表面更加平整且致密。

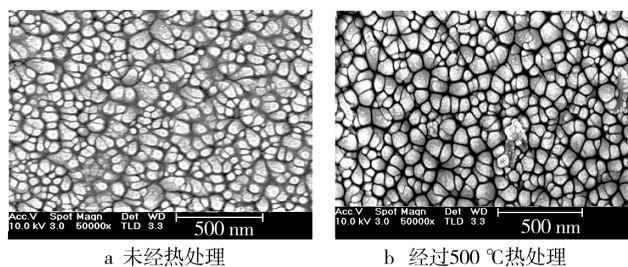


图 2 纯 ZnO 薄膜的表面形貌

Fig. 2 The surface morphology of the pure ZnO thin films

由表 2 的 XRD 谱数据,结合公式(1)可知,随退

表 2 工艺 4 试样溅射态和经不同温度热处理后 XRD 谱数据

Tab.2 XRD spectra data of sample 4 sputtering states and after the heat treatment temperature

热处理温度	溅射态	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
$2\theta/(\circ)$	34.2716	34.2893	34.2942	34.314	34.3104	34.2668
$d/(10^{-1} \text{ nm})$	2.6144	2.6131	2.6127	2.6113	2.6115	2.6148
半高宽/ (\circ)	0.209	0.205	0.203	0.200	0.200	0.228
晶粒度/nm	39.808	40.586	40.987	40.989	41.603	36.490

表 3 为工艺 4 试样的 XPS 数据,由分析数据可以看出,通过 RF 磁控溅射生长出了高 C 轴取向的高质量 ZnO 薄膜,锌氧原子比高达 0.741。经过热处理后, Zn_{2p} 和 O_{1s} 的束缚能均变大,这表明生长过程中,退火的样品具有较高的稳定性。

表 3 工艺 4 试样溅射态和经不同温度热处理后的 XPS 数据

Tab.3 XPS spectra data of sample 4 sputtering states and after the heat treatment temperature

热处理温度	溅射态	350 °C	400 °C	450 °C
Zn_{2p}/eV	1021.45	1021.05	1022.00	1021.90
O_{1s}/eV	530.10	529.75	530.60	530.55
O/Zn	0.717	0.701	0.741	0.699
$\text{FWTH}(\text{Zn}_{2p})/(\circ)$	1.90	1.90	1.90	1.90
$\text{FWTH}(\text{O}_{1s})/(\circ)$	1.70	1.65	1.65	1.65

3 结论

采用高纯 ZnO 粉末靶在普通玻璃基片上射频磁控溅射高度 C 轴择优取向的纳米 ZnO 薄膜,工艺处理窗口较宽,但在 C 轴向存在残余应力,升高基片温度、减小溅射压、提高氧分压和溅射后缓冷都有助于减小残余应力。实验表明,对薄膜进行 450 °C 的退火热处理后,薄膜中的残余应力最小。经过热处理后,薄膜晶面间距变小,(002)晶面的晶化程度增加,表面平整且致密。

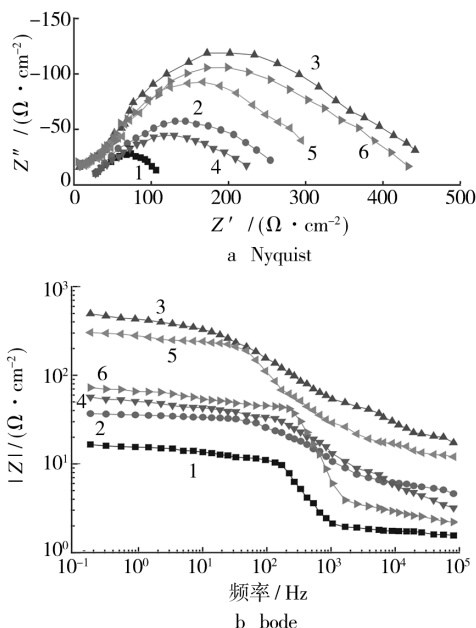
火温度的升高,ZnO 薄膜的晶面间距由大变小,说明薄膜中的应力减小,而到 450 °C 后则稍有增大。根据谢乐公式可知,晶粒度几乎保持不变。

晶面间距的改变通常由两方面造成:溅射过程中残余应力的释放;氧原子的扩散使 Zn/O 比减少。与无残余应力的 ZnO 薄膜相比,溅射态 ZnO 薄膜的 d 值较大,说明其内部存在残余拉应力,随热处理温度的升高,残余应力释放,使得晶格常数减小;但同时热处理在空气中进行,空气中的氧向薄膜中扩散,使氧浓度增加,从而晶格常数增加。两过程同时存在,低于 450 °C 时以残余应力释放为主,高于 450 °C 时,由于扩散速度的增加,渗氧又占主导地位。

[参 考 文 献]

- [1] BACHARI E M,BAUD G,AMOR S B,et al. Structural and Optical Properties of Sputtered ZnO Films[J]. Thin Solid Films,2001,348:165—172.
- [2] INUKAI T,MATSUOKA M,ONO K. Characteristics of Zinc Oxide Thin Films Prepared by R. F. Magnetron-mode Electron Cyclotron Resonance Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2005, 257:22—27.
- [3] ONDO-NDONG R,FERBLANTIER G. Properties of RF Magnetron Sputtered Zinc-oxide Thin Films[J]. Journal of Crystal Growth,2007,256:130—135.
- [4] MOLARIOUS J,KAITILA J. Piezoelectric ZnO Films by R. F. Sputtering[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2003,14:431—435.
- [5] TANG Z K,WONG G K,YU P,et al. Room-temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-assembled ZnO Microcrystallite Thin Film[J]. Appl Phys Lett, 2008, 72: 3270—3272.
- [6] 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,2002,23:559—562.
- [7] 薛忠营,张德恒,王卿璞. ZnO 薄膜材料的发光谱[J]. 功能材料,2003(1):17—19.
- [8] HAN M Y,JOU J H. Determination of the Mechanical Properties of R. F. -magnetron-sputtered Zinc-oxide Thin Films on Substrates[J]. Thin Solid Films,2005,260:58—64.

(下转第 29 页)



1—空白;2—单剂色氨酸;3—三元复配缓蚀剂;4—单剂抗坏血酸;
5—单剂碘化钾;6—二元复配缓蚀剂

图 7 碳钢在硫酸溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance plots of carbon steel in H_2SO_4 solution

酸作为强还原剂,可以使得部分金属钝化。这三种物质共同作用,协同缓蚀碳钢,因此缓蚀效果好于三者单独使用或二元复配使用。

3 结论

1) 碘化钾或抗坏血酸单独使用时,在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对 Q235 碳钢有一定的缓蚀作用,而色氨酸的缓蚀效果不理想。缓蚀效果由好至差依次为碘化钾、抗坏血酸、色氨酸,缓蚀率则均随着用量的增加而增大,增大到一定程度后基本不变。

2) 色氨酸与碘化钾复配具有协同效应,复配后的缓蚀率高于单独使用色氨酸或碘化钾;色氨酸、抗坏血酸和碘化钾复配的用量分别为 200 mg/L,255 mg/L,40 mg/L 时,缓蚀效果最佳,缓蚀率达到 90% 以上。

3) 色氨酸与抗坏血酸都属于混合型缓蚀剂,碘化

钾与复配缓蚀剂则都属于阳极抑制型缓蚀剂。热力学和动力学数据表明,色氨酸吸附符合 Langmuir 等温式,并通过化学吸附的方式有效、自发地吸附于 Q235 碳钢表面。

[参 考 文 献]

- [1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 刘福国, 杜敏. 新型复配缓蚀剂对 G105 钢在 NaCl 溶液中缓蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2007, 43(9): 989—993.
- [3] 柳鑫华, 于静敏. 海水介质中绿色缓蚀剂的研究进展[J]. 材料保护, 2007, 40(4): 42—46.
- [4] 曹毅, 芮玉兰, 黄开宏. HCl 溶液中氨基酸复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 13—17.
- [5] GHASEMI Z, TIZPAR A. The Inhibition Effect of Some Amino Acids Towards Pb-Sb-Se-As Alloy Corrosion in Sulfuric Acid Solution[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 3667—3672.
- [6] 郑红艾, 张大全, 沈莉莉. 盐酸介质中精氨酸与抗坏血酸复配对铜的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(5): 342—348.
- [7] 郑红艾, 沈莉莉. 盐酸介质中组氨酸与抗坏血酸复配对铜的缓蚀作用[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(2): 148—150.
- [8] POPOVA A, SOKOLOVA E, RAICHEVA S, et al. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 33—58.
- [9] MU G N, ZHAO T P, LIU M, et al. Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel[J]. Corrosion, 1996, 52: 853—856.
- [10] 龚敏, 张豫, 郑兴文, 等. 硫酸介质中含巯基缓蚀剂性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 341—347.
- [11] 王倩. 松香基咪唑啉季铵盐的合成及其缓蚀性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009: 32—45.
- [12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

(上接第 13 页)

- [9] TAKASHI T J, MITSUJI H H. Influence of Oxygen Partial Pressure on Transparency and Conductivity of RF Sputtered Al-doped ZnO Thin Film[J]. Applied Surface Science, 2000, 157: 47—51.
- [10] FANG G J, LI D J, YAO B L. Fabrication and Vacuum

Annealing of Transparent Conductive AZO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering [J]. Vacuum, 2006, 68: 363—372.

- [11] 王晶, 张希清, 梅增霞, 等. ZnO 薄膜制备及其发光特性研究[J]. 光电子·激光, 2002, 13(11): 1116—1119.