

基于射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜研究*

艾春鹏¹,赵晓锋¹,白忆楠¹,冯清茂²,温殿忠¹

(1. 黑龙江大学 黑龙江省高校电子工程重点实验室,哈尔滨 150080;

2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院,哈尔滨 150080)

摘要: 研究射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜,采用 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电子显微镜(SEM)研究溅射功率、溅射时间和退火温度对薄膜微结构特性的影响,并分析 ZnO 薄膜阻变特性。实验结果表明,沉积态薄膜择优取向为<002>晶向,随溅射功率和退火温度增加,择优取向显著增强,溅射功率 120 W 时薄膜生长速率可达 4.8 nm/min,薄膜厚度 92 nm 的 ZnO 薄膜具有阻变特性且开关比可达 10^4 。

关键词: ZnO 薄膜;射频磁控溅射;微结构;阻变特性

中图分类号: TM614

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2016.增刊(II).015

0 引言

对 ZnO 的研究最早可以追溯到 1935 年^[1],六角纤锌矿结构 ZnO 作为宽带隙化合物半导体($E_g = 3.37$ eV),其具有良好的压电、气敏和湿敏等优异特性,并且其透光率可高达 90%(可见光区域),可广泛应用于压力传感器、加速度传感器、气敏传感器、透明电极和太阳能电池等领域^[2-6]。近年研究发现 ZnO 薄膜具有电致阻变特性,Nauman 等^[7]通过电流体动力喷墨打印技术(EHDP)制备出 ZnO 薄膜,阻变特性开关比为 10^3 ,Ocampo 等^[8]采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)在多孔硅中注入 ZnO,阻变特性开关比为 2~3,Shamistha 等^[9]采用纳米粒子旋涂方法制备出 ZnO 薄膜,阻变特性开关比为 2.2×10^4 。

随着纳米材料制备技术的发展,ZnO 薄膜制备方法主要有溶胶-凝胶法(Sol-gel)、脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)以及磁控溅射等^[11-13]。本文采用射频磁控溅射法,以 P 型<100>晶向单晶硅片为衬底研究 ZnO 薄膜制备工艺,并通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和台阶仪分析 ZnO 薄膜微结构特性和生长速率,探究溅射功率、溅射时间和退火温度对 ZnO 薄膜特性的影响,并使用 Keithley 4200 半导体参数测试仪研究 ZnO 薄膜阻变特性。

1 实验

采用的 P 型<100>晶向单晶硅片($\rho > 200 \Omega \cdot \text{cm}$)为衬底,经电子清洗液严格清洗、烘干,采用沈阳中科仪高真空磁控溅射系统(JGP-450 型)制备 ZnO 薄膜。

实验中采用纯度为 99.99% 金属 Zn 作为溅射靶,溅射靶直径为 60 mm,厚度 5 mm。ZnO 薄膜沉积是在 Ar 和 O₂ 混合气氛下进行的,Ar 和 O₂ 气体的纯度均为 99.999%。靶材距衬底 70 mm,在衬底温度为室温条件下,真空室本底真空为 1.0×10^{-3} Pa。射频溅射功率分别为 90,100,110 和 120 W,工作气体 Ar 和 O₂ 气分压比为 1:1,气体流量为 20 mL/min,工作真空为 1.0 Pa。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果

2.1.1 溅射功率对薄膜微结构的影响

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE)对 ZnO 薄膜进行 XRD 测试,使用 Cu-K α 射线($\lambda = 0.15418$ nm),功率参数为 40 kV、20 mA,扫描角度在 20~60°。室温条件下,溅射时间 30 min,溅射功率分别为 90、100、110 和 120 W。图 1 给出沉积态 ZnO 薄膜沉积态 XRD 图,结果给出,在 $2\theta = (34.78 \pm 0.1)^\circ$ 处出现衍射峰,其对应的晶面为(002)面,随溅射功率增强,衍射峰逐渐增强,同时半高宽减小,表明 ZnO 薄膜具有高度 c 轴择优取向,并且随功率增强晶粒尺寸增加。分析表明,在溅射功率较低时,溅射出的粒子具有相对较小的动能,因此沉积到基片表面时没有足够的能量进行横向移动,从而成膜时晶粒相对较小;相反,在溅射功率较大时,粒子具有足够的能量进行横移,成膜晶粒相对较大。因此,随功率增大,ZnO 薄膜衍射峰增强, c 轴择优取向逐渐增强。

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(61471159);黑龙江大学青年科学基金资助项目(QL201408)

收到初稿日期:2016-07-14

收到修改稿日期:2016-10-24

通讯作者:温殿忠, E-mail: wendianzhong@hlju.edu.cn

作者简介:艾春鹏 (1985—),男,哈尔滨人,讲师,主要从事传感器 MEMS 研究。

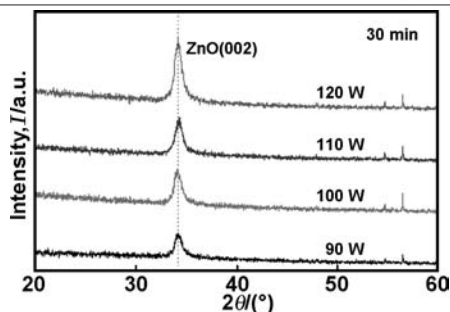


图1 不同溅射功率 ZnO 薄膜 XRD 图谱

Fig 1 XRD spectra of ZnO thin films under various sputtering power

2.1.2 溅射时间对薄膜微结构的影响

图2给出在溅射功率为120 W时 ZnO 薄膜 XRD 图,溅射时间分别为25、30和35 min。结果给出,随着时间的增长,(002)晶面衍射峰明显增强,*c*轴择优取向更为显著。结果表明,当溅射功率一定时,随溅射时间增长,溅射出的粒子数量也随之增多,从而沉积到基片表面所形成的薄膜厚度也会随时间增长而增加,因此薄膜*c*轴择优取向也会越发显著。

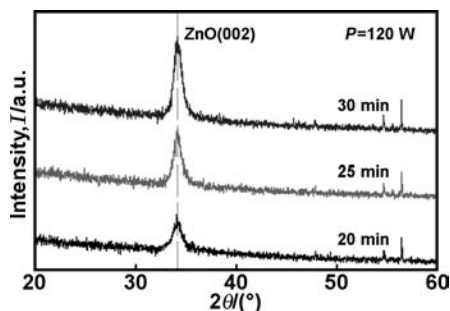


图2 不同溅射时间 ZnO 薄膜 XRD 图谱

Fig 2 XRD spectra of ZnO thin films under various sputtering time

2.1.3 退火温度对薄膜的影响

本文使用真空退火炉(中环电炉 SK-G05123K)对 ZnO 薄膜进行退火处理,ZnO 薄膜溅射功率120 W、溅射时间30 min,退火温度分别为400、500、600和700 °C,升温速率10 °C/min,退火时间为1 h,图3给出沉积态薄膜和不同退火温度的 ZnO 薄膜 XRD 图。综合分析给出,沉积态 ZnO 薄膜虽然具有一定的*c*轴择优取向,但其内部存在大量缺陷致使衍射峰强度变弱。经退火处理的 ZnO 薄膜(002)晶面衍射峰明显增强,同时衍射峰强度随退火温度增加而显著增强,衍射峰的半高宽(FWHM)随退火温度增加而减小,表明晶粒尺寸随退火温度增加而增加,退火后的 ZnO 薄膜呈现高度*c*轴择优取向。退火处理影响的主要原因在于退火温度激发薄膜内部热运动加剧,引起薄膜内晶格缺陷数量减少,致使薄膜晶粒有序化程度提高。同时,退火温度越高,薄膜内分子获得足够的能量,使晶粒之间相互结合,晶粒尺寸增大。

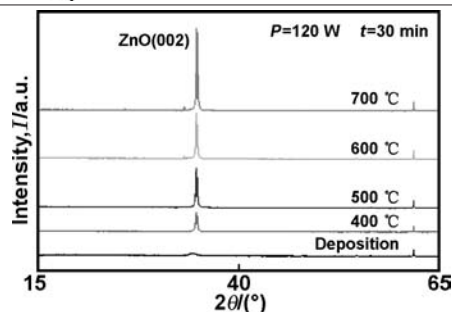


图3 不同退火温度 ZnO 薄膜 XRD 图谱

Fig 3 XRD spectra of ZnO thin films under various annealing temperature

2.1.4 晶粒大小理论估算

晶粒大小的计算方法可以使用 Scherrer 方程法,其表达式如下

$$D = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

其中,*D*为晶粒大小,nm、 λ 为所用射线的波长(取 $\lambda=0.15418$ nm)、 θ 为布拉格角(衍射角)、 $\beta(2\theta)$ 为衍射线的半高宽或积分宽度,rad、*K*为 Scherrer 常数(取 $K=0.89$)。计算结果表明,随退火温度升高,衍射峰半高宽逐渐变宽,晶粒尺寸逐渐变大。图4给出根据 Scherrer 公式计算出的晶粒大小与半高宽随退火温度变化的曲线。

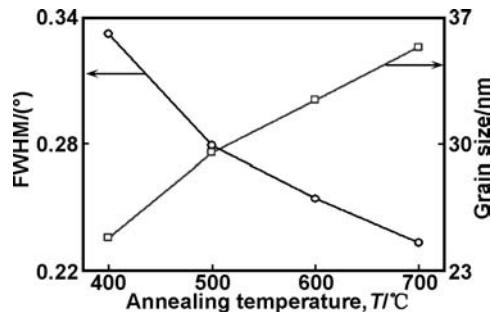


图4 晶粒大小、半高宽和退火温度关系曲线

Fig 4 Relation curves of Grain size and FWHM changing with annealing temperature

2.2 场发射 SEM 表征分析

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010)对不同退火温度的 ZnO 薄膜进行表征($P=120$ W, $t=30$ min)。图5给出沉积态(a)、退火温度400 °C(b)退火温度600 °C(c)的表面形貌。由图可知,在溅射功率、溅射时间一定的情况下,随着退火温度的增加,薄膜中的缺陷原子能够获得足够的能量,从而迁至能量较低晶格位置,使晶粒大小趋于均匀,*c*轴择优取向明显增强。从图中可以看出晶粒大小与理论计算结果基本相符。

2.3 薄膜生长速率

采用台阶仪(Aep nanomap500ls)研究 ZnO 薄膜生长速率,图6给出 ZnO 薄膜厚度、沉积速率与溅射功率关系曲线,溅射时间50 min,溅射功率分别为90、100、110、120和130 W。

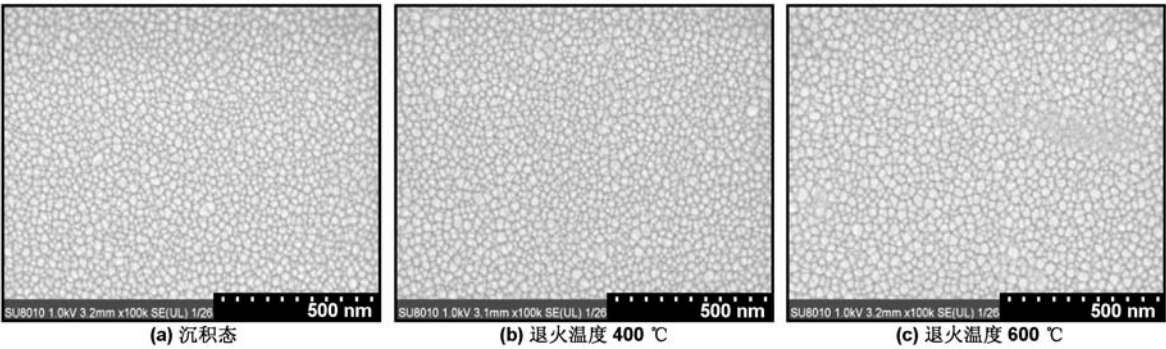


图 5 ZnO 薄膜 SEM
Fig 5 SEM images of ZnO thin films

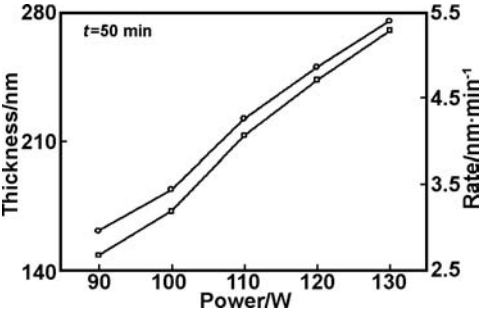


图 6 ZnO 薄膜厚度、沉积速率与溅射功率关系曲线
Fig 6 Relation curves of ZnO thin film thickness and deposition rate rely on sputtering power

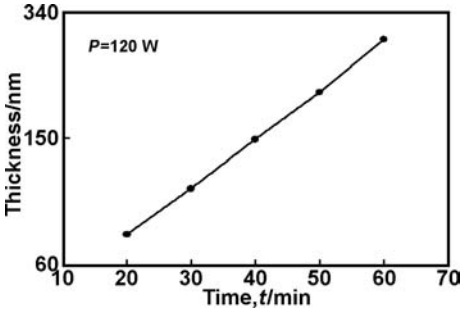


图 7 ZnO 薄膜厚度与溅射时间关系曲线
Fig 7 Relation curve of ZnO thin film thickness and sputtering time

结果给出薄膜厚度随功率增加,当溅射功率为 120 W 时,ZnO 薄膜厚度、沉积速率分别为 240 nm 和 4.9 nm/min。图 7 给出溅射功率为 120 W 的 ZnO 薄膜厚度与溅射时间关系曲线,结果给出薄膜厚度随溅射时间线性增加,平均溅射速率为 4.8 nm/min,实验结果表明在溅射功率一定时,薄膜生长速率具有较好稳定性。

2.4 ZnO 薄膜的电阻率

采用四探针法测试不同工艺条件 ZnO 薄膜的电阻率。如表 1 所示结果给出溅射时间为 35 min,溅射功率分别为 90,100,110,120 W 时,ZnO 薄膜电阻率相差较小,说明溅射功率对 ZnO 薄膜电阻率的影响较小。但随着退火温度增加,ZnO 薄膜的电阻率明显减小,说明随退火温度增加,使得 ZnO 薄膜的内部缺陷数量有所减小,薄膜晶粒有序化程度增加,从而导致电

阻率减小。
表 1 不同工艺条件下 ZnO 薄膜电阻率
Table 1 Resistivity of ZnO thin films under various condition

工艺参数		电阻率
30 min	90 W	26.83 kΩ · cm
	100 W	27.45 kΩ · cm
	110 W	26.32 kΩ · cm
	120 W	25.33 kΩ · cm
	400 °C	17.56 kΩ · cm
120 W 30 min	500 °C	9.88 kΩ · cm
	600 °C	6.34 kΩ · cm
	700 °C	5.41 kΩ · cm

2.5 ZnO 薄膜的阻变特性

图 8 给出 ZnO 薄膜 *I-V* 特性测试结构,在导电玻璃(ITO)上制作 ZnO 薄膜(溅射功率和溅射时间分别为 120 W,薄膜厚度 92 nm),采用金属 Al 作为顶电极(电极面积 4 mm²)。本文采用半导体参数测试系统(Keithley 4200)研究 ZnO 薄膜 *I-V* 特性,图 9 为 ZnO 薄膜 *I-V* 特性曲线。实验结果给出,第一次扫描过程中,当工作电压为 3.0 V 时电流急剧下降,表明 ZnO 薄膜由低阻跳变至高阻,呈现“关态”;第二次扫描过程中,电流基本保持不变,ZnO 薄膜保持高阻;第三次扫描过程中,当反向电压加至-2.9 V 时,电流急剧增加,表明 ZnO 薄膜由高阻转变为低阻,呈现“开态”;第四次扫描过程中,电流基本保持不变,表明 ZnO 薄膜保持低阻。结果分析给出射频磁控溅射制备 ZnO 薄膜(厚度 92 nm)具有阻变特性且开关比可达 10⁴。

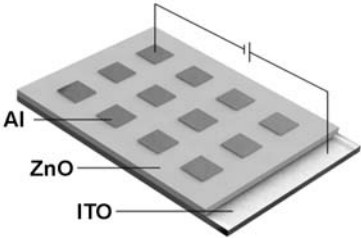


图 8 ZnO 薄膜 *I-V* 特性测试结构
Fig 8 Testing structure for ZnO thin film *I-V* characteristic

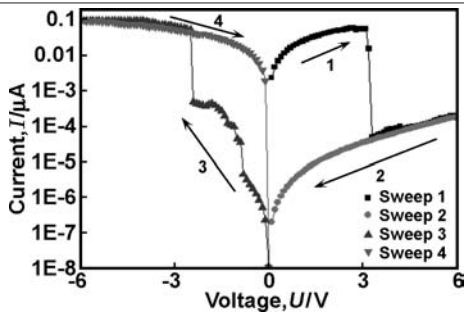


图9 ZnO 薄膜 I - V 特性曲线

Fig 9 I - V characteristics curves of ZnO thin film

3 结 论

本文基于射频磁控溅射法,采用纯度为 99.99% 的 Zn 靶材,在保证氧氩比不变的前提下制备 ZnO 薄膜。采用 XRD、SEM、台阶仪研究溅射功率、溅射时间和退火温度对 ZnO 薄膜微结构等特性影响。分析给出,随溅射功率增加,薄膜 c 轴择优取向明显提高;退火温度增加,晶粒逐渐增大其大小趋于平均化,且具有高度 c 轴择优取向。在 ITO 上生长的 ZnO 薄膜 I - V 特性测试结果表明,ZnO 薄膜(92 nm)存在电致阻变特性且最大开关比为 10^4 ,该研究为 ZnO 薄膜在存储器领域的进一步应用奠定基础。

参考文献:

- [1] Bunn C W. The lattice-dimensions of zinc oxide[J]. Proc Phys Soc,1935,47:835.
- [2] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. Mater Sci Eng B,2001,80:383
- [3] Fan J C, Sreekanth KM, Xie Z, et al. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices[J]. Progress in Materials Science,2013,58:874-985.
- [4] Zhan P, Wang W P, Xie Z, et al. Substrate effect on the room-temperature ferromagnetism in un-doped ZnO films[J]. Applied Physics Letters,2012,101(3):031913.

- [5] Agrawal A, Dar T A, Sen P, et al. Transport and magnetotransport study of Mg doped ZnO thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(14):143701.
- [6] Wang P, Du H. ZnO thin film piezoelectric MEMS vibration energy harvesters with two piezoelectric elements for higher output performance[J]. Rev Sci Instrum, 2015, 86(7): 075002.
- [7] Muhammad N M, Duraisamy N, Rahman K, et al. Fabrication of printed memory device having zinc-oxide active nano-layer and investigation of resistive switching [J]. Current Applied Physics, 2013,13(1):90-96.
- [8] Ocampo O, Antúnez E E, Agarwal V. Memristive devices from porous silicon-ZnO/VO₂ nanocomposites[J]. Superlattices and Microstructures,2015,88:198-203.
- [9] Paul S, Harris P G, Pal C, et al. Low cost zinc oxide for memristors with high on-off ratios[J]. Materials Letters, 2014,130:40-42.
- [10] Zhao X F, Wen D Z. Study on production and current-voltage characteristics of ZnO nano-thin films deposited by DC magnetron sputtering[C]//USA: IEEE International Conference of Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2008,311-314.
- [11] Zhao Xiaofeng, Wen Dianzhong, Gao Laixu. Preparation research of ZnO thin films at room-temperature by DC magnetron sputtering[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008,37(2):461-465
- [12] 赵晓峰,温殿忠,高来勋.基于直流磁控溅射室温制备 ZnO 薄膜研究[J].人工晶体学报,2008,37(2): 461-465.
- [13] Oh M S, Kim S H, Seong T Y. Growth of nominally undoped p-type ZnO on Si by pulsed-laser deposition[J]. Appl Phys Lett 2005,87:122103.
- [13] Chambers S A. Epitaxial growth and properties of doped transition metal and complex oxide films[J]. Adv Mater,2010,22:219.

Preparation research of ZnO thin films by RF magnetron sputtering

AI Chunpeng¹, ZHAO Xiaofeng¹, BAI Yinan¹, FENG Qingmao², WEN Dianzhong¹

(1. Heilongjiang University Key Laboratory of Electronics Engineering,
College of Heilongjiang Province, Harbin 150080, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Preparation of ZnO thin films based on RF magnetron sputtering, by using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM) to analyze ZnO thin films which were manufactured under various sputtering power, time and annealed at various temperature. The results show that the preferred orientation of deposited ZnO thin films was (002) plane, and enhanced with increased sputtering power and annealing temperature. We analyzed I - V characteristics of the ZnO thin films. The results show that the ZnO thin films which its thickness is 92 nm has resistive switching characteristic, and the on-off ratio was upto 10^4 .

Key words: ZnO thin films; RF magnetron sputtering; micro structure; resistive switching characteristic