第 18 卷 第 6 期 化 学 物 理 学 报 Vol. 18, No. 6
2005 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Dec. 2005

1003-7713/2005/06-1034-5

# 衬底温度对 ZnO 薄膜晶体结构和电学性质的影响研究

陆 慧*, 阴其俊, 夏姣贞, 潘孝任
(华东理工大学物理系, 上海 200237)

**摘 要:** 由 GDARE 法在较低温度下,以玻璃为衬底沉积 ZnO 薄膜,用 SEM、AFM、XRD 及交流阻抗谱测量等方法研究了衬底温度对薄膜表面形貌、晶体结构以及晶体导电性质的影响. 研究结果表明,室温下沉积的薄膜为颗粒致密的非晶相结构,晶界电阻较小. 在衬底温度大于 50 ℃时,由 GDARE 法可沉积出具有一定 *c* 轴取向的 ZnO 薄膜. 随衬底温度的升高,薄膜沿 *c* 轴择优生长趋势明显增强,内应力减小,晶界效应增强,晶界电阻增大. 衬底温度大于 100 ℃后,沿 *c* 轴的取向度增强趋势减缓. 在衬底温度 180 ~ 200 ℃时,可获得高度 *c* 轴取向的 ZnO 超细微粒薄膜,其结晶性能良好,表面光滑,平均粒径 30 ~ 40 nm,晶粒尺寸均匀,晶形规则,沿 *c* 轴的内应力很小,取向度达 0.965. 此时薄膜的晶界效应增强,晶界电阻明显大于室温下沉积的薄膜,而晶粒电阻所占比例很小,总阻抗以晶界电阻为主. 同时还讨论了衬底温度对薄膜晶体结构及晶界特性的影响机理.

**关键词:** ZnO 薄膜; 衬底温度; 晶体结构; 应力; 阻抗谱
**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

# Influence of Substrate Temperature on the Structure and Electric Properties of ZnO Films

Lu Hui*, Yin Qijun, Xia Jiaozhen, Pan Xiaoren
(*Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237)

**Abstract** ZnO films were deposited on glass substrates by gas discharge reaction evaporation. The influences of substrate temperature on the surface morphology, crystal structure and electric properties of ZnO films were studied by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction spectroscopy and complex impedance spectroscopy. The results show that the films with dense and amorphous structure and lower grain boundary resistance were deposited at room temperature. When the substrate temperature is higher than 50 ℃, the films with certain *c*-axis orientation can be deposited. With the increase of the substrate temperature, the preferential orientation of ZnO films along *c*-axis is augmented, the tensile stress along *c*-axis orientation decreases and the grain boundary resistance increases in a marked degree. When the substrate temperature is higher than 100 ℃, the increasing trend of the preferential orientation of ZnO films along c-axis slows down. ZnO films possess high preferential *c*-axis orientation and best crystalline quality at 180 – 200 ℃. These possess a smooth surface, symmetrical grain dimension (i. e. 30 – 40 nm), inerratic crystal shape, less tensile stress and 0.965 epitaxial degree along the *c*-axis direction. Here the grain boundary effect increases and the grain boundary resistance is evidently more than that of the films deposited at room temperature. The mechanism by which substrate temperature affects crystal structure and grain boundary properties were also discussed.

**Key words** ZnO films, Substrate temperature, Structure, Stress, Complex impedance spectroscopy

* Corresponding author, Email: luhui@ecust.edu.cn. Received 14 November 2004; in final form 25 July 2005.

## 1　引　言

ZnO 薄膜是一种新型Ⅱ～Ⅵ族宽禁带化合物半导体材料，具有优异的晶格结构以及电学、光学特性. 特别是沿 $c$ 轴生长的 ZnO 薄膜，在表面声波、体声波、压敏器件、气敏元件等方面具有广泛的应用前景[1,2]，而 ZnO 光泵浦紫外受激辐射的获得、自形成谐振腔的出现以及 p 型掺杂的实现[3]，使高度 $c$ 轴取向生长的 ZnO 薄膜在短波长发光器件领域显示出巨大的发展潜力. 如何获得高质量的 ZnO 薄膜，一直是其应用研究领域中的首要课题，尤其是低温生长的薄膜在光电子器件应用方面具有独到的优越性[4]. 目前，制备 ZnO 薄膜的方法很多，但在薄膜沉积过程中衬底温度通常比较高（400～750 ℃）[5,6]. 本工作采用自行设计改制的气体放电活化反应蒸发沉积技术（gas discharge active reaction evaporation，GDARE）[7]制备 ZnO 薄膜，该沉积方法兼具了蒸发、溅射和化学反应三者特点，实验操作比较简单，且工艺参数易于控制. 采用该沉积技术可在较低的温度下（小于 200 ℃）沉积出具有高度 $c$ 轴取向的 ZnO 超细微粒薄膜，同时着重研究 GDARE 沉积法中不同衬底温度对 ZnO 薄膜晶体结构和导电性质的影响.

## 2　实　验

GDARE 法制备 ZnO 薄膜，以非晶玻璃为衬底，研究样品的衬底温度分别控制在室温、50、100、150 和 200 ℃；向真空室通入氧气分压为 13 Pa；用纯金属锌粉作蒸发源，蒸镀电流为 20～25 A；放电环加800 V负高压，使氧气产生等离子体辉光放电，蒸发的锌被氧化，并在外加电场驱动下向衬底运动，沉积出 ZnO 薄膜；沉积时间为 20 min.

薄膜晶体结构由 Rigaku DMAX/VB X 射线衍射仪（XRD）测量，表面形貌由 JSM-6360LV 扫描电镜（SEM）观测，并由 HP-4284A 型精密电感、电容、电阻测试仪测量不同 ZnO 薄膜样品的复阻抗谱.

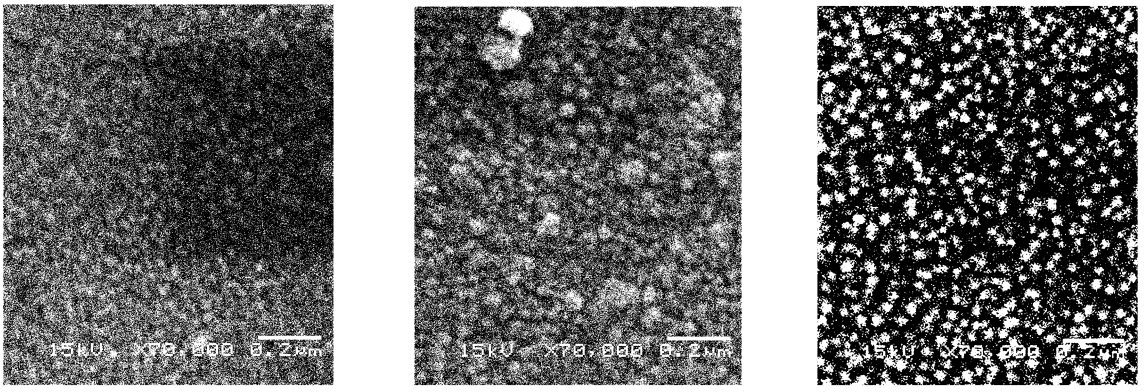
## 3　结果与讨论

### 3.1　衬底温度对薄膜表面形貌的影响

衬底温度分别为室温、100、200 ℃时沉积的 ZnO 薄膜的 SEM 照片如图 1 所示. 在室温下沉积的薄膜比较致密，颗粒度不明显，晶粒形状不规则. 而在 200 ℃衬底温度下沉积的薄膜晶粒形状规则，尺寸均匀，表面粗糙度低，晶界清晰，晶粒间距增大，呈多孔性结构，由 AFM 测得该样品的表面形貌如图 2 所示. 由图 1 和图 2 可见，衬底温度升高，薄膜晶粒尺寸略有增大，但差别不明显，均在 30～40 nm，为超细微粒薄膜. 结合以往研究结果[7]，我们认为 GDARE 法制备氧化物半导体薄膜时，影响粒径大小的主要因素是氧气分压，在同一氧分压下，不同衬底温度对薄膜的平均粒径影响不大.

### 3.2　衬底温度对薄膜晶体结构的影响

图 3 给出了不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图. 由图 3 可见，室温下生长的薄膜没有明显的晶粒取向性，呈非晶结构. 其它温度下沉积的 ZnO 薄膜，在 $2\theta=34°$附近均有一沿（002）晶面的衍射峰，说明 GDARE 法沉积的 ZnO 薄膜，其晶粒生长主要沿（002）晶面，即沿$c$轴垂直衬底表面生长. 随




a. Room temperature　　b. 100 °C　　c. 200 °C

图 1　不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1　SEM micrographs of ZnO films at different substrate temperature

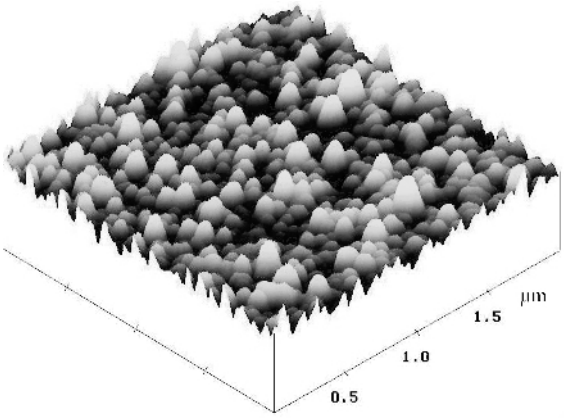



图 2 200 ℃衬底温度下 ZnO 薄膜的 AFM 图像

Fig. 2 AFM surface image of ZnO film at 200 ℃

着衬底温度的增加,( 002 )晶面衍射峰强度明显增大. 另外,100 ~ 200 ℃下生长的 ZnO 薄膜在 $2\theta$ = 72.5°附近均出现一非常微弱的 ZnO( 004 )晶面衍射峰,而衬底温度为 50 ℃时沉积的薄膜则出现一微弱的 ZnO( 103 )晶面衍射峰,可见不同衬底温度对 ZnO 薄膜非( 002 )晶面的取向性也有一定影响.

3.2.1 ZnO( 002 )晶面的取向度. 为评价 ZnO 薄膜沿( 002 )晶面,即沿 $c$ 轴生长的取向程度,我们作出了 $I(002)/\sum_i I_i$ 值与衬底温度的关系曲线,如图 4 所示. 其中 $I$ ( 002 )为 ZnO 薄膜沿( 002 )晶面衍射峰的相对强度, $\sum_i I_i$ 为薄膜沿各个不同晶面衍射峰的相对强度之和. 由图4可以看出,略增加衬底温度至

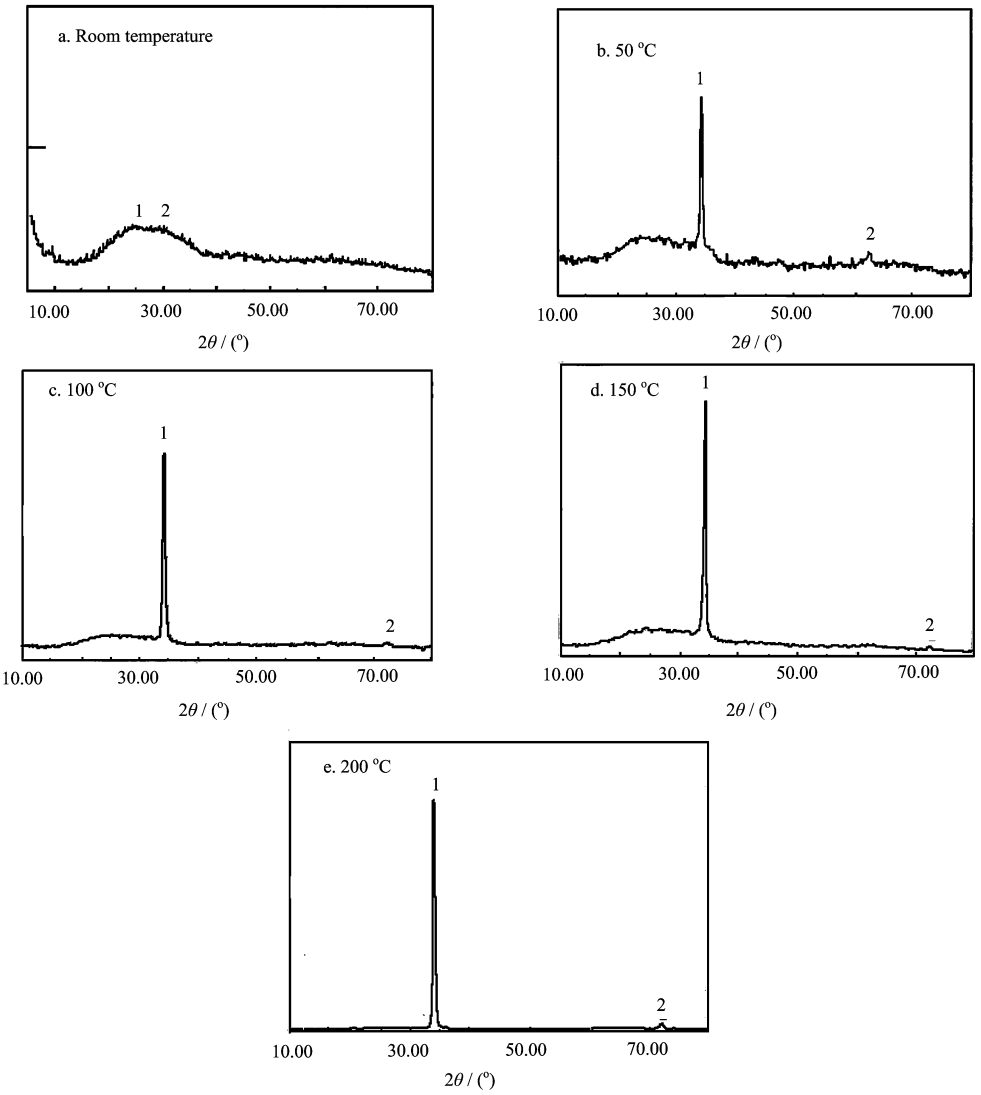



图 3 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD profiles of ZnO films at different substrate temperature

50 ℃，薄膜就已具有较好的 $c$ 轴取向生长特性，(002)晶面的择优取向度达 0.8. 随衬底温度的升高，取向度显著增加. 衬底温度大于 100 ℃后，(002)晶面的择优取向度呈线性缓慢增加，在200 ℃时沉积的 ZnO 薄膜 $c$ 轴择优取向度，$I(002)/\sum_i I_i \Big|_{200℃} = 0.965$.

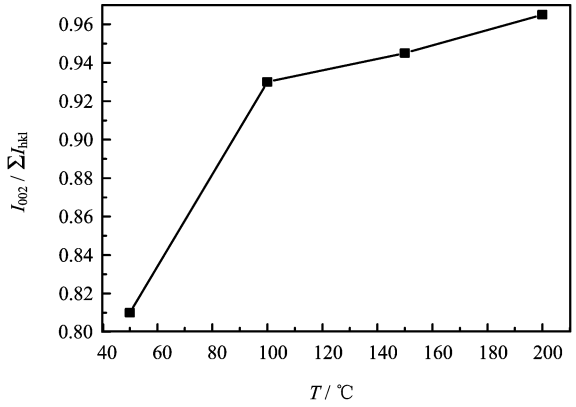



图 4　(002)晶面择优取向度与衬底温度的关系

Fig. 4　(002) preferred orientation at different substrate temperature

六角纤锌矿结构的 ZnO 晶粒在 $c$ 轴方向即沿(002)晶面具有生长优势. GDARE 法沉积 ZnO 薄膜时，蒸发的锌首先在氧气等离子体氛围中被氧化，并在加速电场的作用下，迅速地从气相沉积到衬底上. 在没有加热衬底时，迅速生成并沉积的 ZnO 晶粒得不到一定的能量自由运动而结合到稳定的晶格位置上，因此没有取向性，生成非晶态结构的 ZnO 薄膜(图 3a). 略加热衬底，即可使沉积的 ZnO 分子或团簇获得一定的动能，在衬底表面自由热运动，从而结合到能量最低的规则晶格位置上，使薄膜具有良好的(002)晶面结晶取向性. 随衬底温度的升高，取向度增加. 由于沉积速率较快，衬底温度升高，也可能会使部分生成的 ZnO 分子产生团聚，使得它们在衬底表面的迁移运动受到一定限制. 因此，(002)晶面择优取向度的增加幅度随衬底温度的升高，反而有所降低.

3.2.2　薄膜生长应力. 由 XRD 谱测试数据可知，ZnO 薄膜(002)晶面衍射峰的位置相对标准粉末样品 $2\theta = 34.43°$ 向低角方向偏移，在 200 ℃时 $2\theta = 34.44°$，与粉末样品最为接近，并向高角方向偏移. 由布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$ 可知，(002)晶面衍射角 $\theta$ 的减小，表明(002)晶面间距 $d$ 增加，薄膜沿 $c$ 轴方向存在张应力，即平面方向有压应力. 由下式可估算应力大小[8]，

$$\sigma = 4.5 \times 10^{11}(d_0 - d)/d_0$$

式中 $d$ 为薄膜样品(002)晶面晶格常数；$d_0$ 为标准粉末样品晶格常数(0.2603 nm). 不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜的计算结果如图 5 所示. $\sigma$ 为负值，表示 ZnO 薄膜沿 $c$ 轴方向存在张应力，正值表示 $c$ 轴方向存在压应力.

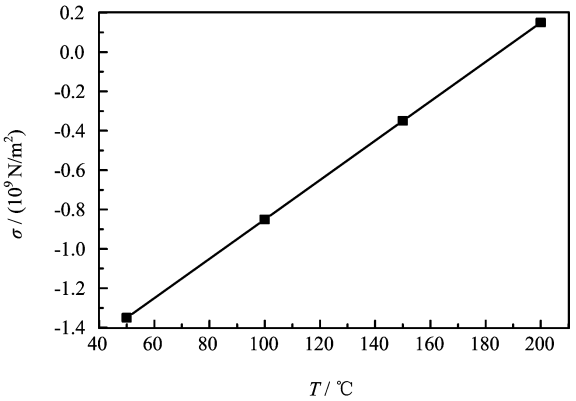



图 5　不同衬底温度下 ZnO 薄膜沿 $c$ 轴的应力

Fig. 5　Stress along c-axis for ZnO films at different substrate temperature

由图 5 可以看出，衬底温度为 50 ℃时生成的 ZnO 薄膜沿 $c$ 轴方向存在较大的张应力($\sigma = 1.35\text{GN/m}^2$)，这是由于在较低的衬底温度下，晶粒的 $c$ 轴取向不完全平行，即柱状晶并非严格垂直衬底生长，晶粒间的相互挤压，使侧向生长受到抑制，沿 $c$ 轴方向受到拉伸. 随着衬底温度的升高，ZnO 晶粒的 $c$ 轴取向性明显增强，沿 $c$ 轴方向的张应力得以降低. 在 200 ℃时应力最小，但沿 $c$ 轴的张应力已转变为压应力. 从图 5 还可以看出，在衬底温度 180 ℃附近，应力方向发生转变，在该温度下，薄膜沿 $c$ 轴的应力处于松弛状态. 衬底温度的升高，使薄膜取向性增强从而降低内部应力，但应力方向的转变可能是由于晶体内缺陷的变化引起.

### 3.3　不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜的阻抗谱

交流阻抗谱可用于分辨多晶材料的晶体本身和晶界特性. 由 GDARE 法制备的 ZnO 半导体薄膜为多孔性超细微粒薄膜，其总阻抗主要由晶界电阻、晶界电容及晶粒电阻组成. 由于晶粒小、晶粒间界多，因此晶界特性决定了薄膜的导电性质. 此类薄膜在常温下阻抗通常较大，本工作选择 200 ℃下所测量的不同样品的阻抗谱图进行比较研究.

图 6 是衬底温度分别为室温、100、200 ℃时沉积薄膜的交流阻抗谱图，频率为 200 Hz ~ 1 MHz. 谱

图右端(低频端)与实轴交点反应了总阻抗的大小. 室温下沉积的薄膜为非晶结构,薄膜中具有一定量的缺陷,阻抗相对较小. 而 100 ℃下沉积的薄膜,阻抗增加,由 XRD 谱可知, 100 ℃时沉积的薄膜已有较好的 *c* 轴取向的晶粒生成,比之非晶薄膜具有明显的粒间效应,晶界电阻增加,总阻抗增大,但高频端对应的晶粒电阻变化不大. 由于晶粒间隙仍存在一些非晶相,故导电性与非晶薄膜有相似之处,见图 6 a 和 b. 这时的薄膜呈微晶结构,这是一种纳米晶粒与非晶网络组成的两相结构,其导电方式应该是多种导电模型的组合.

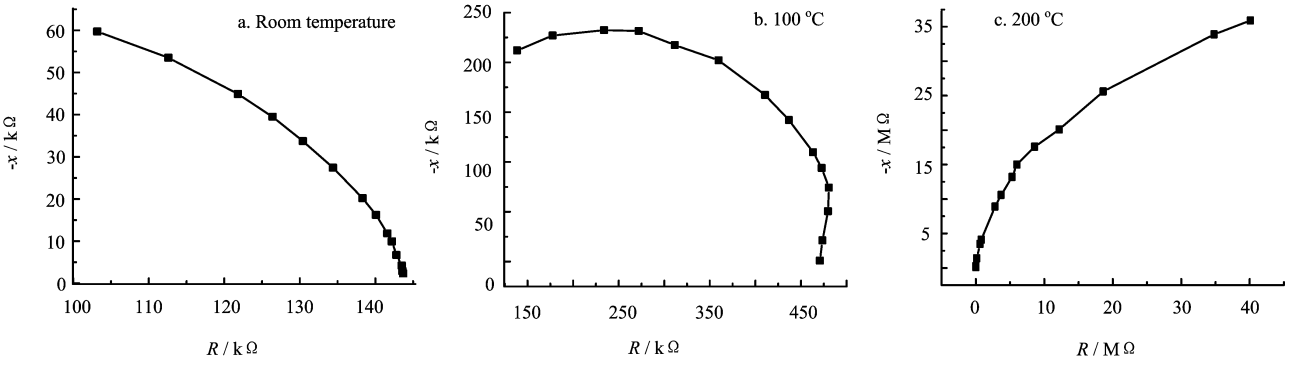



图 6 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的阻抗谱图

Fig. 6 Complex impedance spectra of ZnO films at different substrate temperature

200 ℃下沉积薄膜的阻抗谱图与前两者不同,说明薄膜在结构上有较大变化. 从 XRD 及 SEM 图可知,薄膜中晶粒生长良好,晶形完善,沿(002)晶面生长取向度大于 0.95, *c* 轴方向的应力很小,说明薄膜中缺陷态密度较少,总阻抗非常大. 此时薄膜中存在大量孔隙,晶界增多,晶粒交界处存在的悬挂键及失配位错,使得大量的氧被吸附,晶界势垒高,总阻抗主要表现为晶界电阻,且晶界电阻远大于前两种薄膜. 而晶粒电阻所占比例很小,故阻抗谱高频端交点近似为零.

## 4 结 论

由 GDARE 法沉积 ZnO 薄膜时,衬底温度对薄膜晶体结构和导电特性有较大影响. 室温时所得薄膜为非晶结构. 随着衬底温度升高,薄膜沿 *c* 轴择优取向生长趋势增强;内应力减小,并在 180 ℃时应力性质发生转变,沿 *c* 轴的张应力转变为压应力;晶粒间界效应增强,晶界电阻显著增大,导电性降低;薄膜平均粒径则变化不大. 在衬底温度为 180 ~ 200 ℃时,薄膜具有良好的结晶性能,表面光滑,晶粒形状规则,尺寸均匀,晶界清晰,沿(002)晶面取向度大于 0.95,内应力最小,此时薄膜阻抗主要表现为晶界电阻.

## 参 考 文 献

[1] Look D C, Reynods D C, Hemsky J W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 811

[2] Paraguay D F, Miki Y M, Morales J, *et al.* *Thin Solid Films*, 2000, **373**: 137

[3] Tong Z K, Wong G K L, Yu P. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3270

[4] Qiu D J(邱东江), Wu H Z(吴惠桢), Jin J S(金进生), *et al.* *Vac. Sci. Technol.*(真空科学与技术), 2001, **21**: 5

[5] Bian J M(边继明), Li X M(李效民), Gao X D(高相东), *et al.* *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), 2004, **19**: 641

[6] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**: 2595

[7] Lu H(陆慧), Wang L X(王亮兴), He L M(贺黎明), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2001, **14**: 469

[8] Maniv S, Westwood W D, Colombini E J. *Vac. Sci. Technol.*, 1982, **20**: 162