

# 磁控溅射 ZnO 薄膜的成核机制及表面形貌 演化动力学研究\*

刘志文 谷建峰 孙成伟 张庆瑜†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2005 年 8 月 25 日收到, 2005 年 12 月 5 日收到修改稿)

利用原子力显微镜分析了 ZnO 薄膜在具有本征氧化层的 Si(100) 和 Si(111) 基片上的表面形貌随沉积时间的演化. 通过对薄膜生长形貌的动力学标度表征, 研究了射频反应磁控溅射条件下 ZnO 薄膜的成核过程及生长动力学行为. 研究发现 ZnO 在基片表面的成核过程可分为初期成核阶段、低速率成核阶段和二次成核阶段. 对于 Si(100) 基片, 三个成核阶段的生长指数分别为  $\beta_1 = 1.04$ ,  $\beta_2 = 0.25 \pm 0.01$ ,  $\beta_3 = 0.74$ ; 对于 Si(111) 基片,  $\beta_1 = 0.51$ ,  $\beta_2 = 0.08 \pm 0.02$ ,  $\beta_3 = 0.63$ . 在初期成核阶段, ZnO 薄膜的成核密度可能与 Si 基片表面的本征缺陷有关, 薄膜的生长过程除扩散效应影响以外, 还可能存在着比较强的晶粒择优生长和晶格错配应力粗化机制. 在低速率成核阶段, 薄膜的生长行为主要受沉积速率所支配, 而扩散效应的影响相对弱化, 错配应力得以进一步释放. 在二次成核阶段, 载能粒子对基片表面的轰击是导致 ZnO 薄膜再次成核的重要原因, 同时阴影效应也可能对薄膜的生长有一定的影响. 在薄膜生长后期的稳定生长阶段, 薄膜的表面粗糙度明显降低, 具有典型的柱状晶生长特征.

关键词: ZnO 薄膜, 磁控溅射, 生长动力学, 成核机制

PACC: 6855, 6810J, 6116P, 7280E

## 1. 引 言

ZnO 作为新一代的宽带半导体材料, 具有优异的光学、电学及压电性能, 在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电薄膜、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 自从 1997 年 Tang 等<sup>[4]</sup>报道了 ZnO 薄膜的近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点. 目前, 人们主要致力于 ZnO 薄膜的制备、结构及性能的研究<sup>[5,6]</sup>, 探索了多种薄膜合成技术的 ZnO 薄膜制备工艺, 如分子束外延<sup>[4]</sup>、化学气相沉积<sup>[7]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶<sup>[9]</sup>和反应磁控溅射<sup>[10-14]</sup>等, 并研究了不同基片及过渡层对 ZnO 薄膜质量的影响, 取得了一些有价值的研究成果. 例如: Chen 等<sup>[15]</sup>发现 MgO 作为过渡层对 ZnO 在 (001) 取向的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体上的层状生长是有利的. Ko 等<sup>[16]</sup>在 Zn/O 原子比对等离子体辅助分子束外延 ZnO 生长行为的影响中发现, ZnO 薄膜的生长受气氛中 O 浓度所控制, 并给

出了生长过程中 ZnO 表面重构变化的相图.

从薄膜生长的角度看, 制备高质量 ZnO 薄膜的关键是对不同基片上 ZnO 薄膜生长行为的了解. 我们知道, 薄膜的成核和生长行为决定着薄膜的化学组成、微观结构、缺陷状态等, 进而影响着薄膜的物理特性. 根据薄膜生长的动力学标度理论, 生长表面的界面宽度在空间和时间上的演化满足下列关系<sup>[17]</sup>:

$$W(L, t) = L^\alpha f(t/L^z), \quad (1)$$

式中,  $L$  为所测样品的长度,  $t$  为沉积时间,  $z = \alpha/\beta$ . 当  $t \ll L^z$  时,

$$W(L, t) \propto t^\beta, \quad (2)$$

式中  $\beta$  为生长指数. 当  $t \gg L^z$  时,

$$W(L, t) \propto L^\alpha. \quad (3)$$

这里  $\alpha$  为粗糙度指数. 根据生长指数和粗糙度指数的不同可以了解薄膜的生长行为的变化. 例如在理论方面, 文献 [18] 根据 1 + 1 维的 Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) 模型模拟发现其标度指数为  $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.33$ , 说明表面扩散在薄膜生长过程中起主导作用.

\* 国家自然科学基金(批准号 50240420656)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

Drotar 等<sup>[19]</sup>利用纯阴影效应模型分析 2 + 1 维体系的结果显示其生长指数  $\beta = 1$ . 在实验方面, Karr 等<sup>[20]</sup>发现, 反应磁控溅射 TiN 薄膜的标度指数为  $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.25 \pm 0.07$ , 与表面扩散生长的标度指数一致. Lee 等<sup>[21]</sup>在蓝宝石上沉积 InN 薄膜中发现, 薄膜的生长指数分为三个阶段:  $\beta_1 = 0.025$ ,  $\beta_2 = 1.745 \pm 0.071$ ,  $\beta_3 = 0.236 \pm 0.022$ , 他们认为晶格应力释放是导致  $\beta_2$  迅速增加的主要原因.

目前, 有关 ZnO 薄膜生长动力学标度分析的研究报道相对较少, 因此, 研究 ZnO 薄膜在不同基片上生长行为的演化, 对于制备高质量的 ZnO 薄膜具有重要价值. Hur 等<sup>[22]</sup>通过原位同步辐射 X 射线衍射发现, 蓝宝石基片上沉积 ZnO 薄膜的生长指数也分为三个阶段:  $\beta_1 = 0.12$ ,  $\beta_2 = 1.579 \pm 0.163$ ,  $\beta_3 = 0.234 \pm 0.0913$ , 与 InN 薄膜基本一致, 说明蓝宝石基片与 ZnO 薄膜之间的应力弛豫导致薄膜生长从二维(2D)层状生长转变为三维(3D)岛状生长. 本文利用原子力显微镜(AFM)分析了 ZnO 薄膜的表面形貌随沉积时间的演化, 通过对 ZnO 薄膜的生长动力学标度分析, 研究了射频反应磁控溅射条件下, ZnO 薄膜在具有本征氧化层的 Si(100) 和 Si(111) 基片表面上的成核过程及生长动力学行为的变化, 并探讨了 Si 基片表面 ZnO 薄膜的成核和生长机制.

## 2. 实验方法

### 2.1. 薄膜的制备

ZnO 薄膜的制备是在 JGP-450 型超高真空磁控溅射设备上采用射频反应溅射方式完成的. 实验中选择金属 Zn 作为溅射靶, 溅射靶直径为 60 mm, 厚 3 mm, 纯度优于 99.99%. ZnO 薄膜的基片分别采用 n 型(100) 和(111) 取向的单晶 Si 片, 厚度为 420  $\mu\text{m}$ , 电阻率 2—4  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Si 基片清洗处理的方法为: 将 Si 片放入丙酮、乙醇、去离子水中分别用超声波清洗 5 min, 再在体积比为 3:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  的溶液中浸泡 20 h, 去除 Si 基片表面的油污及其他污染物; 最后, 经去离子水冲洗, 用干燥  $\text{N}_2$  气吹干后, 快速放入真空室. ZnO 薄膜的沉积是在 Ar 和  $\text{O}_2$  混合气氛下进行的, Ar 和  $\text{O}_2$  气体的纯度均为 99.999%. 真空室经涡轮分子泵抽至本底真空度为  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa. 采用质量流量计控制溅射过程中的工作气压为 0.5 Pa, Ar 和  $\text{O}_2$  表观质量流量分别为 20 和 19  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Si 基片与溅射靶之间的距离为 70 mm, 基片温度为室温. 溅射靶的射频输入功率为 80 W, 平均沉积速率约为 0.07 nm/s. 在薄膜的制备过程中, 利用计算机控制样品台的更替, 从而实现在同一条件下制备不同沉积时间的样品以减小实验误差. 在所有薄膜制备完成以后, 将真空室充入干燥  $\text{N}_2$  气后取出样品, 并放入充有 Ar 气的玻璃试管中保存.

### 2.2. 薄膜的表征

利用 Digital NanoScope II a 型 AFM, 在室温条件下采用接触式扫描模式对不同沉积时间的 ZnO 薄膜表面形貌及表面粗糙度进行表征, 其中扫描频率为 2 Hz, 扫描范围为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , 图像分辨率为  $256 \times 256$  像素. 根据薄膜生长的动力学标度理论, 生长表面的界面宽度等价于薄膜表面的均方根粗糙度  $R_{\text{rms}}$ , 即

$$W = R_{\text{rms}} = \left[ \frac{\sum (h_{i,j} - \bar{h})^2}{N - 1} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

式中,  $h_{i,j}$  是点  $(i, j)$  处的高度,  $N$  是考察阶段的总点数,  $\bar{h} = \sum h_{i,j}/N$  是该阶段的平均高度. 对处于生长初期的薄膜, 可以通过表面粗糙度随沉积时间的变化获得薄膜的生长指数. 对于处于生长后期的薄膜, 则可以通过表面粗糙度随扫描尺度的变化获得薄膜的粗糙度指数. 同时, 薄膜的粗糙度指数也可以通过薄膜表面形貌的一维功率谱密度(1DPSD) 分析获得. 根据随机过程分析理论, 1DPSD 定义为<sup>[23]</sup>

$$P(f)_{\text{1DPSD}} = \frac{1}{L} \left| \int_0^L y(x) e^{i2\pi fx} dx \right|^2, \quad (5)$$

式中,  $L$  为扫描长度,  $y(x)$  为轮廓线,  $f$  为空间频率,  $x$  为扫描步长. 薄膜生长的动力学标度理论指出<sup>[23, 24]</sup>,  $P(f)$  与  $f$  之间满足

$$P(f)_{\text{1DPSD}} = K_0 f^{-\gamma}, \quad (6)$$

式中  $K_0$  为常数.  $\gamma$  与粗糙度指数  $\alpha$  的关系为

$$\alpha = (\gamma - d)/2, \quad (7)$$

式中  $d$  为线扫描维数.

## 3. 实验结果及讨论

### 3.1. ZnO 薄膜的成核过程分析

AFM 分析表明, ZnO 在 Si(100) 和 Si(111) 表面有着类似的生长行为. 图 1 是不同沉积时间的 ZnO

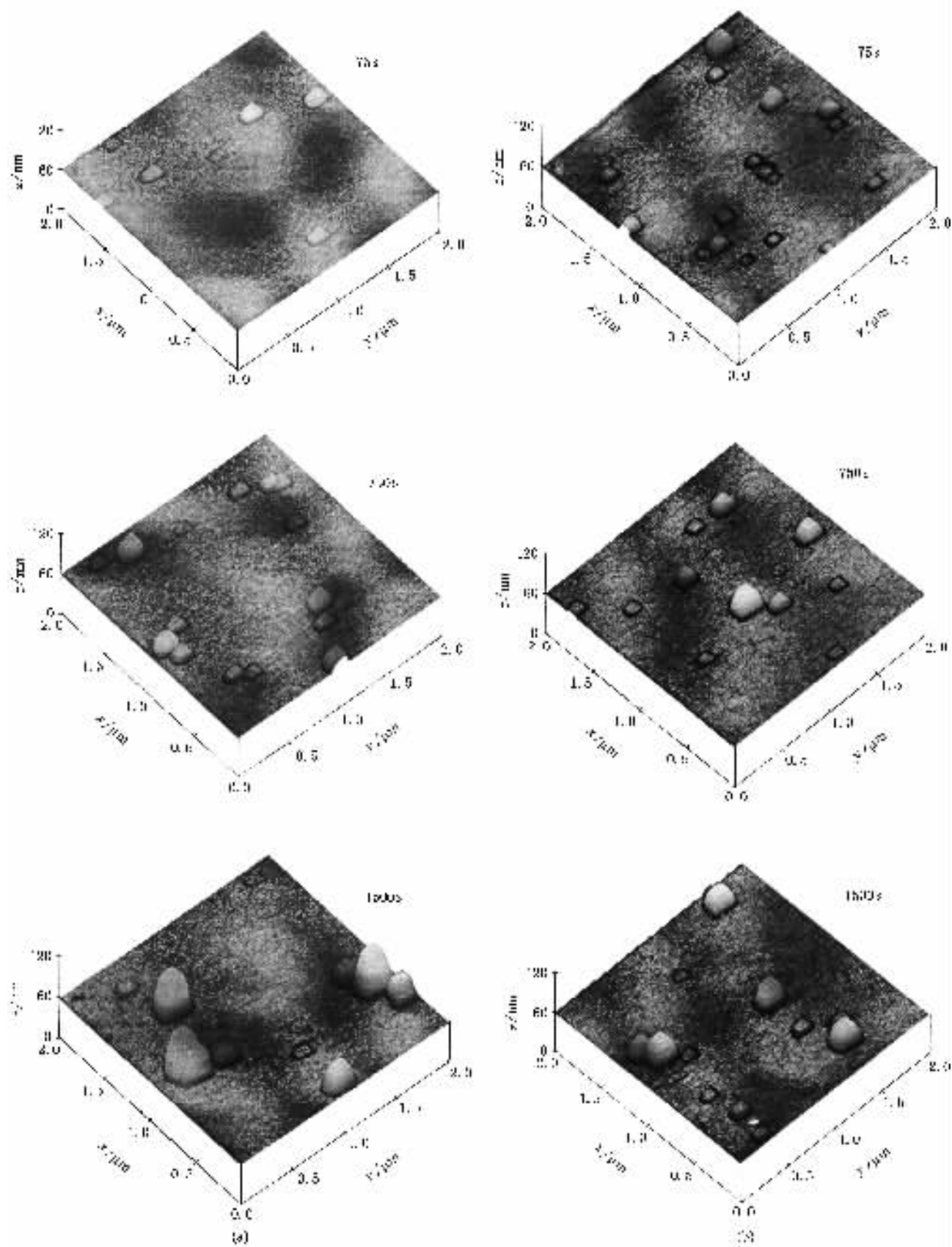


图1 不同沉积时间的 ZnO 薄膜生长形貌 (a) Si(100) 基片, (b) Si(111) 基片

薄膜在 Si(100) 和 Si(111) 晶片上的生长形貌. 从图 1 可以看出, 在 1500 s 的沉积时间内, ZnO 薄膜在 Si 晶片上的生长呈现出明显的岛状生长特征, 这与 Hur 等<sup>[22]</sup>在蓝宝石晶片上所观察到的 ZnO 薄膜生长初期的 2D 层状生长有着明显的不同. 同时, 我们注意到在 Si(100) 和 Si(111) 晶片上的 ZnO 表面岛具有两个有趣的特征. 一方面, ZnO 表面岛的数量随沉积时间的增加并不十分明显; 另一方面, 考虑到 1500 s 时所观察到比较大的表面岛具有明显的合并特征, 可以认为表面岛的面积随沉积时间的增加也不显著, 但表面岛高度的增加却十分明显. 根据以上的结果, 我们推测在沉积时间为 1500 s 时, ZnO 在 Si(100) 和 Si(111) 晶片表面可能尚未形成完整的连续状态的薄膜.

为了证实我们的设想, 我们对 Si(100) 和 Si(111) 晶片表面平整区域的粗糙度随沉积时间的变化进行了分析, 如图 2 所示. 从图 2 可以看到, 无论是 Si(100) 晶片还是 Si(111) 晶片, 虽然其表面平整区域的粗糙度随沉积时间的增加而有所增加, 但均在 0.1—0.2 nm 之间, 属于原子级平滑. 同时, 由于我们的截面电子显微镜分析没有发现界面附近存在接近微米尺度的晶粒, 说明在平整区域存在 ZnO 薄膜生长的可能性不大. 而表面平整区域的粗糙度随沉积时间的增加, 在一定程度上反映了 Zn 和 O 在晶片表面的吸附. 由于 Si(111) 表面能低于 Si(100) 表面, 因此 Si(111) 表面平整区域的粗糙度系统高于 Si(100) 表面的事实也支持这一结论.

根据以上实验结果, 我们认为 ZnO 在存在本征氧化层的 Si 晶片上的成核与 Si 晶片表面的缺陷有关. 换言之, 在我们的实验条件下, ZnO 在 Si 晶片的本征氧化层上成核是十分困难的, 但在晶片表面的缺陷位置, ZnO 的成核相对比较容易. X 射线分析表明, 我们所制备的 ZnO 薄膜具有高度的  $c$  轴取向性. 因此, 表面岛的纵向生长速率远远大于径向生长速率, 说明 ZnO 的 (001) 面具有比较低的表面能, 这与 Jiang 等<sup>[25]</sup>的结论是一致的. 为了进一步证实所提出的 ZnO 成核机制, 我们计算了 ZnO 薄膜的平均厚度随沉积时间的变化, 如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 在 ZnO 的成核初期, ZnO 薄膜的平均厚度增加明显, 当沉积时间大于 300 s 以后, ZnO 薄膜的平均厚度的增长速率明显降低. 这一结果与我们提出

的缺陷成核机制是相符的.

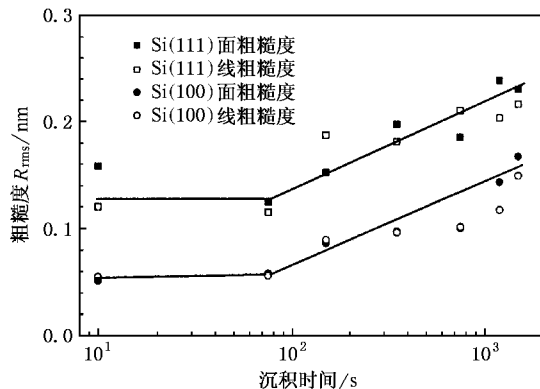


图 2 Si(100) 和 Si(111) 晶片表面平整区域的面粗糙度和线粗糙度随沉积时间的变化

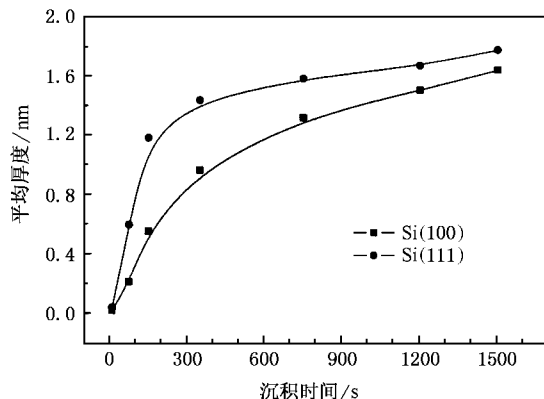


图 3 ZnO 在 Si(100) 和 Si(111) 晶片上平均厚度随沉积时间的变化

我们的 AFM 分析结果显示, 成核阶段的 ZnO 表面岛尺寸比较大, 而且表面岛尺寸分布非常集中, 一般在 120—150 nm 之间, 如图 4 所示. 这一结果说明在我们的实验条件下, ZnO 具有比较大的成核自由能. 同时, 表面岛的高度分析结果表明, 最低的表面岛高度约为 0.26 nm, 这一高度正好等于 ZnO  $c$  轴晶格常数  $c_0$  的 1/2, 说明 ZnO 薄膜生长过程受气氛中 O 所控制, 即 O 覆盖的 Zn 表面是稳定的, 这与 Ko 等<sup>[16]</sup>在 Zn/O 原子比对等离子体辅助下 ZnO 分子束外延生长行为研究中的发现是一致的. 表面岛的另外一个显著特征是表面岛顶部的宽度与底部的宽度变化不大, 形成了非常鲜明的柱状生长特征. 此外, 我们注意到表面岛顶部是非常平坦的, 这又意味着 ZnO 在表面岛顶部具有逐层生长的特点. 我们

认为 ZnO 表面岛所呈现的这种形状特征主要与 ZnO(001) 表面具有比较低的表面能有关,即在实验条件下,只有 ZnO(001) 表面才具有比较高的生长速率。

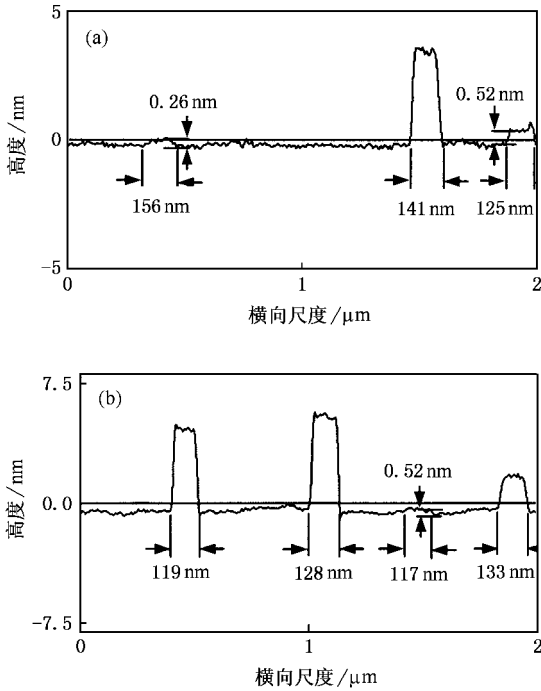


图4 Si(100)基片上 ZnO 表面岛高度分布 (a) 沉积时间为 75 s, (b) 沉积时间为 750 s

### 3.2. ZnO 薄膜表面形貌演化动力学的标度分析

图 5 是 Si(100) 和 Si(111) 基片表面上 ZnO 薄膜的表面粗糙度随沉积时间的变化。从图 5 可以看出,表面粗糙度的动力学演变存在三个明显不同的阶段,分别称为第 I 阶段、第 II 阶段和第 III 阶段。对于 Si(100) 基片,三个阶段的生长指数分别为  $\beta_1 = 1.04$ ,  $\beta_2 = 0.25 \pm 0.01$ ,  $\beta_3 = 0.74$ ; 而对于 Si(111) 基片,三个阶段的生长指数分别为  $\beta_1 = 0.51$ ,  $\beta_2 = 0.08 \pm 0.02$ ,  $\beta_3 = 0.63$ 。这说明 ZnO 薄膜在 Si(100) 和 Si(111) 基片表面的生长行为是类似的,而两者在第 I 阶段和第 II 阶段生长指数的不同,则反映了 ZnO 在 Si(100) 和 Si(111) 基片表面生长行为的差异。

在 ZnO 薄膜生长的第 I 阶段,较大的生长指数可能与 ZnO 在 Si 基片表面的缺陷位成核有关,正是 ZnO 在 Si 表面缺陷位的成核导致表面粗糙度的迅速增加。因此,我们把 ZnO 薄膜生长的第 I 阶段称

为初期成核阶段。根据薄膜生长的动力学标度理论, ZnO 在 Si(111) 基片表面的生长指数约为 0.5,比纯扩散效应的生长指数  $\beta = 0.33$  略大,说明此时的 ZnO 生长主要受扩散过程所控制,但也受到了一定的晶粒择优生长机制的影响。Adriana 等<sup>[26]</sup>在溅射沉积 Al 薄膜的生长动力学研究中发现,其生长指数  $\beta = 0.51$ ,认为存在一定的晶粒择优生长机制。而 ZnO 在 Si(100) 基片表面的生长指数约为 1.0,与 Lee 等<sup>[27]</sup>在 Si/Si 体系中获得  $\beta = 0.85$  和 Bellac 等<sup>[28]</sup>在 Cr/Si 体系中获得  $\beta = 0.98$  非常接近,意味着除扩散过程以外,存在着比较强的晶粒择优生长机制和晶格错配应力所导致的表面粗化。我们在无本征氧化层的 Si(100) 表面沉积 ZnO 薄膜的研究中发现, Si[001] 方向近似平行于 ZnO[001] 方向, Si(111) 晶面近似平行于 ZnO(101) 晶面,且两者之间存在着明显的 3:4 的匹配关系。因此,我们认为,缺陷位上 ZnO 晶格错配应力粗化可能与 Si(001) 表面和 ZnO(001) 表面之间存在较好的匹配关系有关。

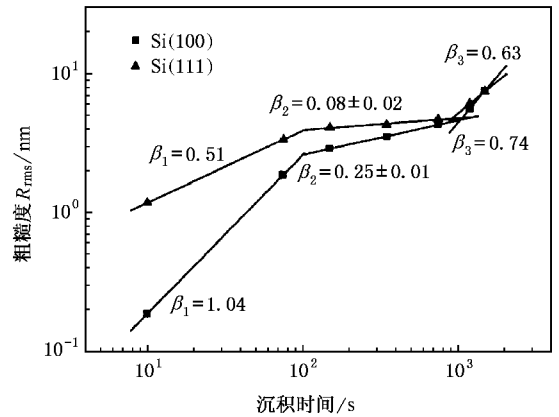


图5 Si(100)和 Si(111)基片表面上 ZnO 薄膜的表面粗糙度随沉积时间的变化

在 ZnO 薄膜生长的第 II 阶段, ZnO 在 Si(100) 和 Si(111) 基片上的生长均具有比较低的生长指数,表面岛的密度在没有达到饱和的情况下也没有显著增加。因此,我们定义第 II 阶段为低速率成核阶段。在此生长阶段内,明显的缺陷位成核过程基本结束, ZnO 表面岛主要以沉积生长过程为主。对于 Si(111) 基片, ZnO 的生长指数非常小,甚至低于纯扩散效应的生长指数,说明 ZnO 薄膜的形貌变化非常缓慢。

我们认为导致低生长指数的原因是由于 ZnO 薄膜在 Si 基片表面成核相对困难,因此沉积在 ZnO 表面岛上的原子或分子使得表面岛的高度缓慢增加,而沉积在 Si 基片表面的原子或分子则以扩散和脱附过程为主. 对于 Si(100)基片, ZnO 的生长指数  $\beta_2 = 0.25$ ,与纯扩散效应的生长指数十分接近. 但综合此阶段的 ZnO 薄膜的表面形貌,我们认为, Si(100)基片上的 ZnO 薄膜的粗化可能仍受到一定的晶格错配应力的影响. Hur 等<sup>[21]</sup>在蓝宝石基片上沉积 ZnO 薄膜的第三生长阶段发现其生长指数  $\beta_3 = 0.234 \pm 0.0913$ ,并根据在线的 X 射线衍射分析发现 ZnO 薄膜的错配应力在此阶段得以完全释放.

在薄膜生长的第 III 阶段, ZnO 薄膜的生长指数再次增加,并且 Si(100)和 Si(111)基片上的生长指数十分接近. 考虑到此阶段平整区域的表面粗糙度也开始有所增加的事实(见图 2),我们认为,在薄膜生长的第 III 阶段,由于基片表面受到载能粒子的长期轰击,开始出现新的缺陷,使得 ZnO 已经有可能在 Si(100)和 Si(111)基片表面的平整区域再次成核,从而导致表面粗糙度再次增加. 因此,我们称 ZnO 薄膜生长的第 III 阶段为二次成核阶段. 考虑到此时的 ZnO 表面岛在 10 nm 左右,因此我们认为,此时表面粗糙度的迅速增加也应该与阴影效应有一定的关系. Lee 等<sup>[27]</sup>在 Si/Si 体系中曾经观察到阴影效应所导致的生长指数  $\beta = 0.80$ . 实际上,通过分析不同深度的表面岛数量,我们发现,在 Si 基片表面的平整区域,确实存在着大量的 1 nm 左右高的新表面岛. 这一结果也同时说明, ZnO 在具有本征氧化层的 Si 基片表面实际上存在两种不同的成核机制,即开始阶段的本征缺陷成核机制和生长中期的轰击缺陷成核机制. 由于我们在薄膜制备过程中,没有对 Si 基片施加偏压,所以轰击缺陷成核出现得比较晚. 正是轰击缺陷成核的存在,才导致连续的 ZnO 薄膜的形成.

在 ZnO 薄膜表面粗糙度分析过程中,我们发现薄膜生长后期的表面粗糙度比第 III 阶段的表面粗糙度小得多,这意味着在薄膜生长的中期和后期之间存在着第 IV 个生长阶段. 在此阶段,由于 ZnO 的再次成核使得未成核区域的面积不断减小,表面原子向表面岛扩散逐渐减少,从而导致大表面岛的生长

速率下降,表面岛之间的高度差异减小,表面粗糙度降低. 当沉积时间大于 1 h 以后,连续的 ZnO 薄膜已经完全形成, ZnO 薄膜进入后期生长阶段,薄膜的表面粗糙度不再变化. 图 6 是 ZnO 薄膜在 Si(100)和 Si(111)基片上沉积 2.5 h 的 AFM 图像. 从图 6 可以看到,处于稳定生长的 ZnO 薄膜具有光滑的表面形貌,其表面均方根粗糙度分别为  $R_{\text{ms}}(100) = 0.5 \text{ nm}$  和  $R_{\text{ms}}(111) = 1.0 \text{ nm}$ ,大约是沉积时间为 1500 s 时的表面均方根粗糙度  $R_{\text{ms}} = 7.5 \text{ nm}$  的 1/10.

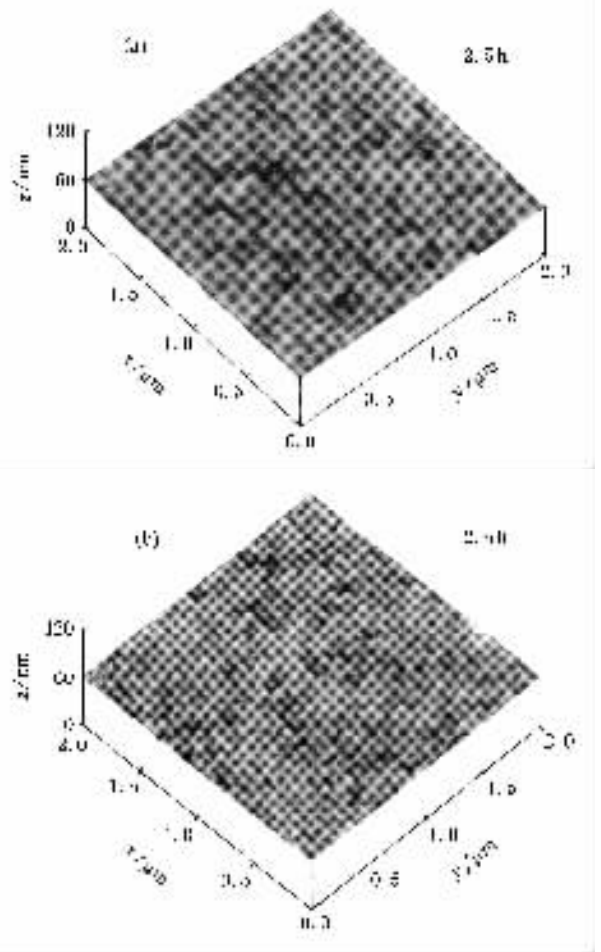


图 6 沉积 2.5 h 的 ZnO 薄膜 AFM 图像 (a) Si(100)基片, (b) Si(111)基片

对于处于后期生长阶段的 ZnO 薄膜,可以通过粗糙度指数描述其生长行为. 图 7 是 ZnO 薄膜在 Si 基片上沉积 2.5 h 的均方根粗糙度随扫描范围的变化. 从图 7 可以看出, Si(100)和 Si(111)基片上的粗糙度曲线均存在一个临界长度  $L_c$ , 约为 300 nm. 当  $L < L_c$  时,均方根粗糙度随扫描长度的增加而呈线性增加. 通过对粗糙度变化曲线的线性拟合,得到

的 ZnO 薄膜在 Si(100) 和 Si(111) 基片上的粗糙度指数分别为  $\alpha_{(100)} = 1.02 \pm 0.03$ ,  $\alpha_{(111)} = 1.15 \pm 0.02$ . 图 8 是通过 AFM 图像获得的 ZnO 薄膜在 Si 基片上沉积 2.5 h 的 1DPSD 图谱. 从图 8 可以看出, 1DPSD 与频率之间的 log-log 关系曲线可分为三个不同的区域. 低频区的斜率  $\gamma_1 = 0$ ; 中频区的斜率  $\gamma_{\chi(100)} = 1.33 \pm 0.12$ ,  $\gamma_{\chi(111)} = 0.89 \pm 0.05$ ; 高频区的斜率  $\gamma_{\chi(100)} = 2.89 \pm 0.17$ ,  $\gamma_{\chi(111)} = 3.47 \pm 0.11$ . 高频区的斜率与粗糙度指数之间基本满足薄膜生长动力学的标度关系, 即  $\alpha = (\gamma - d)/2$ . 考虑到临界长度约为 300 nm, 我们认为较大的粗糙度指数实际反映了近邻晶粒之间的高度差异比较明显, 是典型的柱状晶生长特征, 这与我们通过电子显微镜分析结果是完全一致的.

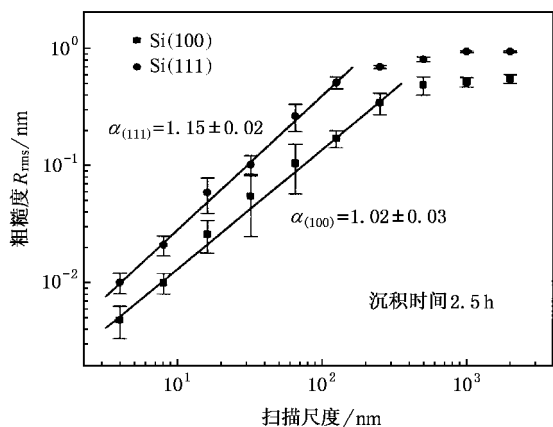


图 7 Si(100) 和 Si(111) 基片表面上 ZnO 薄膜的表面粗糙度随扫描范围的变化

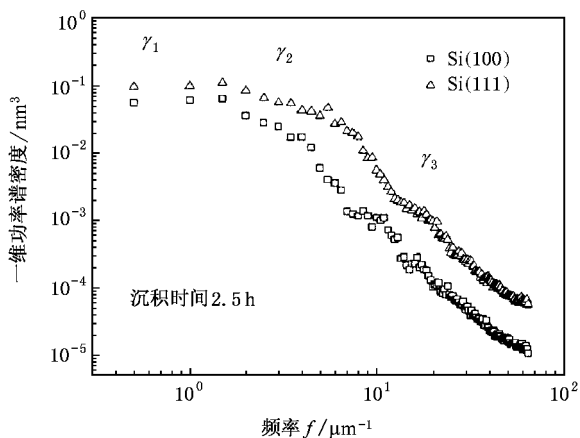


图 8 Si(100) 和 Si(111) 基片表面上 ZnO 薄膜的 1DPSD

图 9 给出了 Si(100) 和 Si(111) 基片表面上 ZnO 薄膜的 1DPSD 中  $\gamma_3$  随沉积时间的变化. 从图 9 可以看到: 在薄膜的生长初期, 由于 ZnO 处于本征缺陷位成核阶段,  $\gamma_3$  迅速增加, 说明薄膜的表面粗糙度增加较快. 当沉积时间大于 150 s 以后, 本征缺陷位的成核过程基本完成,  $\gamma_3$  随沉积时间的增加趋于稳定, 即表面粗糙度变化不大. 当沉积时间为 1200 s 时,  $\gamma_3$  随沉积时间的增加又开始增加, 说明表面粗糙度再次有所增加. 这一结果与前面的生长指数分析是完全一致的.

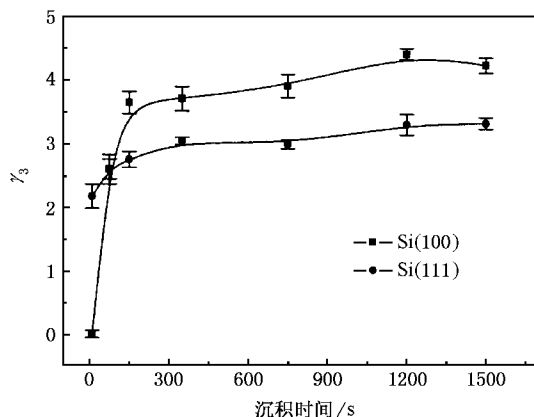


图 9 Si(100) 和 Si(111) 基片表面上 ZnO 薄膜的 1DPSD 中  $\gamma_3$  随沉积时间的变化

### 4. 结 论

通过磁控溅射 ZnO 薄膜的成核和生长动力学分析, 我们认为 ZnO 在具有本征氧化层的 Si 基片表面的生长行为具有下述特点.

1) ZnO 薄膜的成核过程可分为三个阶段. 第 I 阶段属于初期成核阶段, 与 Si 基片表面的本征缺陷有关, 本征缺陷的密度决定着 ZnO 薄膜的初期成核密度. 第 II 阶段属于低速率成核阶段, 同时薄膜与基片之间的错配应力得以进一步释放. 第 III 阶段为二次成核阶段, 载能粒子对基片表面的轰击是导致 ZnO 薄膜再次成核的重要原因.

2) 在 ZnO 薄膜成核的不同阶段, 影响其生长行为的物理机制有所不同. 在初期成核阶段, 除扩散效应以外, 存在着比较强的晶粒择优生长和晶格错配应力粗化机制. 在低速率成核阶段, 初期表面岛的生长行为主要受薄膜的沉积速率所控制, 扩散效应相对弱化. 在二次成核阶段, 除新缺陷位置的成

核因素以外,阴影效应可能对薄膜的生长有一定的影响.

3) 在薄膜生长后期的稳定生长阶段,薄膜的表

面粗糙度明显降低,具有典型的柱状晶生长特征.在 ZnO 薄膜的成核和稳定生长之间,存在一个过渡生长阶段,使得 ZnO 薄膜的粗糙度显著降低.

- [ 1 ] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [ 2 ] Ryu Y R , Kim W J , White H W 2000 *J. Cryst. Growth* **19** 419
- [ 3 ] Aoki T , Hatanaka Y , Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257
- [ 4 ] Tang Z K , Wong G K L , Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [ 5 ] Kim S K , Jeong S Y , Cho C R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 502
- [ 6 ] Sieber I , Wanderka N , Urban I *et al* 1998 *Thin Solid Films* **330** 108
- [ 7 ] Wang J Z , Du G T , Zhang Y T *et al* 2004 *J. Cryst. Growth* **263** 269
- [ 8 ] Guo X L , Tabata H , Kawai T 2001 *J. Cryst. Growth* **213** 122
- [ 9 ] Lee J H , Ko K H , Park B O 2003 *J. Cryst. Growth* **247** 122
- [ 10 ] Lin B , Fu Z , Jia Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [ 11 ] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 ( in Chinese )[ 方泽波、龚恒翔、刘雪芹等 2003 物理学报 **52** 1748 ]
- [ 12 ] Jeong S H , Kim B S , Lee B T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2625
- [ 13 ] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 ( in Chinese )[ 张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484 ]
- [ 14 ] Sun C W , Liu Z W , Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 ( in Chinese )[ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430 ]
- [ 15 ] Chen Y , Ko H , Hong S *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 559
- [ 16 ] Ko H , Yao T , Chen Y *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4354
- [ 17 ] Family F , Vicsek T 1985 *J. Phys. A* **18** 75
- [ 18 ] Kardar M , Parisi G , Zhang Y C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 889
- [ 19 ] Drotar J T , Zhao Y P , Lu T M *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2118
- [ 20 ] Karr B W , Petrov I , Desjardins P *et al* 1997 *Surf. Coat. Technol.* **94** 403
- [ 21 ] Lee I J , Kim J W , Hur T B *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 475
- [ 22 ] Hur T , Hwang Y H , Kim H K *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1740
- [ 23 ] Biscarini F , Samori P , Greco O *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3090
- [ 24 ] Lita A E , Sanchez J E Jr 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 876
- [ 25 ] Jiang X , Jia C L , Szyszka 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3290
- [ 26 ] Adriana E L , John E S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7692
- [ 27 ] Lee N E , Cahill D G , Greene J E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7876
- [ 28 ] Bellac D L , Niklasson G A , Granqvist C G 1995 *Europhys. Lett.* **32** 155



# Study on nucleation and dynamic scaling of morphological evolution of ZnO film deposition by reactive magnetron sputtering<sup>\*</sup>

Liu Zhi-Wen Gu Jian-Feng Sun Cheng-Wei Zhang Qing-Yu<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beam , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China )

( Received 25 August 2005 ; revised manuscript received 5 December 2005 )

## Abstract

Atomic force microscopy has been applied to study the morphological evolution of ZnO film on Si( 100 ) and Si( 111 ) substrates with a native oxide layer. With dynamic scaling of the film morphology at different growth stages , the nucleation and growth behavior have been studied for ZnO films deposited by radio-frequency reactive magnetron sputtering. It is found that ZnO film has three nucleation stages , namely the stages of initial nucleation , low-rate nucleation , and secondary nucleation. The growth exponents of the three stages are  $\beta_1 = 1.04$  ,  $\beta_2 = 0.25 \pm 0.01$  and  $\beta_3 = 0.74$  for ZnO film on Si( 100 ) and  $\beta_1 = 0.51$  ,  $\beta_2 = 0.08 \pm 0.02$  and  $\beta_3 = 0.63$  for ZnO film on Si( 111 ) , respectively. In the initial nucleation stage , the intrinsic defects on Si substrates may be responsible for the surface roughening and the density of surface defects determines the nucleation density of ZnO films. The growth behavior of ZnO film is dominated by the diffusion effect and oriented growth mechanism , as well as the coarsening mechanism induced by the lattice mismatch stress. In the low-rate nucleation stage , few new ZnO islands are detected and the films are roughened slowly in morphology. The deposition rate plays a role of controlling the morphological evolution and the lattice mismatch stress may be released in this stage. The secondary nucleation of ZnO films may result from the bombardment of energetic ions or atoms on the surface of Si substrates. In the secondary nucleation stage , shadowing effect may influence the roughening of ZnO films. In the stage of steady growth , ZnO films have a roughness value much lower than the ones in nucleation stages and grow in the form of columnar grains.

**Keywords** : ZnO film , reactive magnetron sputtering , growth kinetics , nucleation

**PACC** : 6855 , 6810J , 6116P , 7280E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 50240420656 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : qzhang@dlut.edu.cn