原子层沉积法生长 ZnO 的性质与前驱体源 量的关系研究*

董亚斌 夏洋 李超波 卢维尔 饶志鹏 张阳 张祥 叶甜春

(中国科学院微电子研究所,中国科学院微电子器件与集成技术重点实室,北京 100029) (2013年1月24日收到; 2013年4月1日收到修改稿)

介绍了新型材料 ZnO 的各项性能,并采用原子层沉积方法制备新型材料 ZnO. 实验中采用二乙基锌 (DEZn) 和 水作为生长 ZnO 的前驱体源,在蓝宝石衬底上生长 ZnO;采用氮气作为载气,生长温度为 180°C. 通过改变在实验中 的通入锌源的时间,探索不同的 DEZn 的源的量对薄膜的成分 (Zn/O)、薄膜的厚度、生长速率、晶型、表面形貌、 三维形貌以及粗糙度的影响.

关键词:氧化锌,原子层沉积,Zn/O **PACS:** 73.40.Lq, 73.61.Cw, 73.61.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.147306

1 引 言

ZnO 是一种新型半导体材料,在室温下它的激 发结合能为 3.37 meV, 同时它具有较宽的禁带宽度, 约为 3.37 eV^[1,2];并且在可见光的范围内,具有很高 的稳定性和透光性,因此 ZnO 在光电器件上有着极 大的应用前景.目前 ZnO 在 LED,透明电极以及透 明薄膜晶体二极管 (TTFT) 方面有着新的应用^[2]. 近来,薄膜晶体管 (TFT) 由于其较好的一致性、高 速工作性能、高的稳定性,同时制造成本较低,越 来越引起人们的关注^[3,4].此外,在众多的金属氧 化物中, ZnO 的电阻率可以在很宽的范围内变化, 其变化范围大约在 10⁻⁴—10¹⁰ (Ω·cm), 在其作用的 范围内,既可以作为导体,也可以作为半导体,也可 以作为绝缘体,因此有很多的方法可以用来生长高 质量的 ZnO, 例如, 化学气相沉积 (CVD)、溅射法、 等离子体增强化学气相沉积、金属有机物化学气 相沉积、原子层沉积 (ALD) 等^[4,5]. 但是 CVD 生 长薄膜的方法需要很高的生长温度; 溅射法生长薄 膜可以在较低的温度下进行,同时在薄膜的生长过 程中可以使用掩膜板来完成图形的沉积.但是,在

溅射时,由于使用了高能等离子体,这容易在薄膜 中引入等离子体诱生缺陷^[6].同时有研究表明在 生长薄膜的过程中使用等离子体会引起薄膜的电 学性能的极大改变,导致薄膜中的载流子浓度有 很大的变化. 与上述方法相比, ALD 方法生长温度 低,在 200°C 下就可以进行薄膜的生长,同时采用 ALD 生长的薄膜可以精确地控制所生长薄膜的厚 度,且具有很好的保型性,同时其所含的缺陷较低, 由此方法制得的薄膜的质量较高^[7].实验中分别在 Si, SiO₂, 玻璃, 蓝宝石衬底上生长 ZnO, 本文主要 介绍采用 ALD 方法在蓝宝石衬底上生长 ZnO,并 改变二乙基锌 DEZn 的时间,研究不同量的前驱体 源对 ZnO 薄膜表面形貌的影响. 实验中所采用的衬 底是α蓝宝石,在完成生长后对薄膜的各项性能进 行测试.

2 ALD 生长 ZnO 薄膜

2.1 生长机理

ALD 是一种自限制的薄膜生长方法,其主要依 靠前驱体源的交替吸附、反应,同时将反应产生的

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*}国家重大科技专项(批准号: 2009ZX02037-003)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: dongyabin@ime.ac.cn

废气抽出腔室^[8],如此交替进行,完成薄膜的生长. 在采用 ALD 生长 ZnO 薄膜时,一般采用 DEZn 和 去离子水 (DI-water) 作为前驱体源^[9],氮气作为载 气和吹扫气体,其过程如图 1 所示.



图 1 ALD 生长过程示意图

在步骤1中, 通入前躯体源 DEZn, 并且完成 DEZn 分子在蓝宝石表面的充分吸附, 并与衬底表 面附着的羟基反应, 反应的方程式如下^[8,10]:

surface—OH +
$$C_2H_5$$
—Zn— C_2H_5
 \rightarrow surface—O—Zn— C_2H_5 + C_2H_6 . (1)

在步骤 2 中, 通入足量的 N₂, 对步骤 1 中多余的 DEZn 以及反应生成的 C₂H₆ 进行吹扫, 清除腔室内的残余气体.

在步骤 3 中, 通入第二种前驱体源 H₂O, 并完成 H₂O 分子与衬底表面吸附的 DEZn 完成反应, 反应的方程式如下^[8]:

surface—O—Zn—
$$C_2H_5 + H_2O$$

 \rightarrow surface—O—Zn—OH + C_2H_6 . (2)

在步骤 4 中, 通入足量的 N₂ 完成对步骤 3 中 产生的废气的清除, 同时将步骤 3 中多余的 H₂O 抽 干净.

2.2 实验

实验中采用的设备是 PEALD-200, 该设备 能够进行 Thermal-ALD 和 PEALD 的生长, 采用 Thermal-ALD 方法进行实验. 有关的文献指出, ZnO 薄膜的生长温度在 120 °C—200 °C 时, 其生长速率 稳定^[11], 在实验中采取的生长温度为 180 °C, 实 验时气压为 0.1 Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 载气量 为 15 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 通入水源的时间 为 80 ms, 水源的吹扫时间为 60 s, 锌源的时间在 75 ms 至 200 ms 之间变化, 锌源的吹扫时间 40 s. 实 验中管道的温度 75 °C, 腔体的温度为 50 °C, 整个 生长周期为 200 cyl; 实验完成后样品在 600 °C, O₂ 条件下进行快速热退火 300 s.

薄膜的厚度通过椭偏仪 (Horiba uvsel-2) 测试 得到,薄膜的成分通过 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试得到,测试设备的型号为 Thermo Scientific 公 司的 ESCALab250,薄膜的晶型通过 X-射线衍射 (XRD)测试得到,薄膜的表面形貌通过原子力显微 镜 (AFM) 来表征,最后通过扫描电子显微镜 (SEM) 来观察薄膜表面和截面的形貌 ^[6,7,9].

3 结果与讨论

3.1 XPS 测试

在采用 ALD 生长的 ZnO 薄膜中, 氧原子的成 键类型有: Zn—O, Zn—OH, 此外由于在薄膜的表 面存在大量的污染碳, 因此在 XPS 测试中还存在 C—O—C 和—COOH 的成键方式^[6]. 但是 Zn 原子 的成键方式却只有 Zn—O 和 Zn—OH, 当改变通入 锌源量, 其对薄膜的原子构成有着较大的影响. 图 2 与图 3 分别是当锌源时间为 75 ms 和 150 ms 时, 薄 膜的 XPS 的测试结果中 O 1s 的分峰谱线.



图 2 75 ms 样品的 O 1s 的分峰谱线

从以上的分峰谱线中,可以看出在 ZnO 薄膜中 O 主要是和 Zn 成键,形成 Zn—O,而与表面的 —OH 的成键量非常少,只有 Zn—O 的 1/10 左右, 这与 ALD 的生长机制有关.由于在 ALD 生长薄 膜的过程中是采用单层吸附反应的方式,故—OH 只存在于薄膜的表面的一层,所以其含量很少, 此外还可以从谱线中看到 Zn—O 键的结合能在 530.2 eV 左右,而 Zn—OH 键的结合能的位置在 531.8 eV 左右,与文献 [6] 中所述的 Zn—O 键的 530.7 eV 和 Zn—OH 键的 532.2 eV 几乎吻合.在文 献 [6] 的研究中,其 O 1s 的 XPS 谱线如图 4(a) 所示, 虽然其 O 1s 可以分为 4 条曲线,但是其中的 Zn—O 键的含量并不是明显占主导地位.而在本文中,在 O1s 的谱线中, Zn—O 的含量明显是占主导地位的.

薄膜中的 Zn 原子的 XPS 的测试谱线如图 5 所示.



图 3 150 ms 样品的 O 1s 的分峰谱线



图 4 (a) Ar 离子刻蚀前 O 的成键类型; (b) Ar 离子刻蚀后 O 的成键类型

由于 Zn 原子的成键方式主要是 Zn—O 和 Zn—OH 的方式, 且从 Zn 的 XPS 谱线中可以看 到, 其结合能在 1021 eV^[12] 附近, 且其谱线呈现严 格的关于 1021 eV 对称, 说明在 Zn 原子的成键方 式中, 主要是 Zn—O 的方式, 与 O 1s 分峰结果相 符合.

此外随着锌源时间的增加,样品中的锌原子和 氧原子的比例的变化如表1所示.



从表1中可以看出, 在样品中 Zn/O 的比值大于1, 这是由于氧空位的形成能要比锌空位的形成能低, 因此, 在氧化锌的样品中, 会比较容易形成大量的氧空位^[13]; 此外, Zn/O 的值较高还与 XPS 的测试方法有关, 在 XPS 测试中当用电子轰击样品表面时, 氧原子比锌原子更容易溅射出来, 从而造成 Zn/O 的比值大于1. 由表1 中可以明显地看出, Zn/O 的值随着锌源时间的增加有增大的趋势, 在75 ms 时, 其值为 1.259, 但是当时间增加到 175 ms时, 其值为 1.350, 这表明随着通入锌源时间的增加, 在每个循环中, 会有更多的 DEZn 在晶圆的表面吸附, 致使在薄膜中锌含量增加.

3.2 薄膜厚度测试

试验中采用椭偏仪测试薄膜的厚度, 椭偏仪型 号为 Horiba-vusel2. 氧化锌主要存在的结构有两种, 六方纤锌矿结构和立方闪锌矿结构^[12]. 其结构如 图 6 所示.



图 7 氧化锌的生长速率窗口

氧化锌的主要存在结构是六方纤锌矿结构,在 六方纤锌矿结构中,在(002)方向上其晶格常数为 5.2 Å,依据原子层沉积理论,ZnO的生长速率应该 是 2.6 Å.试验中采用椭偏仪测试薄膜的厚度,薄膜 的厚度和生长速率如表 2 所示.

由表 2 可以看出,薄膜的生长速率在 2.6 Å上 下浮动,在误差允许的范围内与理论分析基本一致, 在实验的范围内,其生长速率窗口如图 7 所示.

通过拟合曲线可以看出,实验范围内氧化锌的 生长速率并没有随着锌源时间的变化发生明显的

改	变.

表 2 薄膜厚度和生长速率与 DEZn 时间的关系

实验条件/ms	75	100	125	150	175	200
测量	512	532	514	513	511	534
生长速率 V/Å	2.56	2.66	2.57	2.565	2.555	2.67

3.3 薄膜晶型测试

薄膜晶型的确定通过 XRD 测试来完成. 测试 所采用的测试设备型号为 SmartLab. 由于在 ZnO 晶体的各种晶向的 XRD 位置均位于 30°—40°之 间,故在测试时,采用 PB 模式,扫描的角度为 30°— 40°. 此外由于蓝宝石衬底在 37.4°和 41.7°附近有 峰值^[14],并且在 41.7°处的峰值的很大,在 10⁵ 左 右完全可能湮没 ZnO 的峰,而 37.4°处的峰值并不 是很大,故在 30°—40°之间可以避开蓝宝石衬底的 峰. 蓝宝石衬底的 XRD 如图 8 所示.



图 8 蓝宝石衬底的 XRD 图像

在蓝宝石衬底的 XRD 图像可以清晰地看到, 在 41.7° 左右, 蓝宝石衬底的晶型的峰值最大约为 40000, 而在 37.4° 附近峰值比较小, 约为 600.

当锌源时间为 100 ms,其 XRD 图形如图 9 所示,可以明显看出,与蓝宝石衬底的峰相比,ZnO 的峰值几乎很小,不利于分析,故在测试时避开在41.7°处的衬底的峰值.

随着通入锌源时间的变化, ZnO 薄膜晶体的各 个晶向的峰值大小与晶向峰值比 (002 峰与 101 峰) 的变化在表 3 中列出.

随着 DEZn 的时间的增加, ZnO 薄膜在 (002) 处的峰值逐渐增大, 当 DEZn 的时间达到 200 ms 时, (002) 处的峰值达到最大, 其值为 7632; 但是 ZnO 在 (101) 的晶向的峰在 100-150 ms 时, 其峰 值几乎维持大小不变,但是在175 ms 时,其值迅速 下降到 116, 在 200 ms 时, 其值为 51, 约为在 100 ms时的1/5. 在晶向的抑制上, 当锌源时间由100 ms 加至 200 ms 时, 其晶向抑制比的值呈现逐渐增 大的趋势,在 200 ms 达到了最大值 149.64. 从图 10 中可以清晰地看出, 锌源时间 200 ms 时, 在整 个扫描的范围内仅可以看到在 34.1° 处的 ZnO 的 峰值, (100) 和 (101) 的峰值几乎为零, 完全被 (002) 的峰值所湮没. ALD 生长薄膜与原子的表面动力 学有着重要的联系,有文献研究表明^[15]在ZnO的 薄膜生长过程中,薄膜表面的原子数量对薄膜的生 长方向有着重要影响,在ZnO的(002),(100),(101) 面的原子的平面堆积浓度分别为 1.1×10¹⁹ m², 5.9×10¹⁸ m², 5.2×10¹⁸ m². 随着 DEZn 的时间的 增加,提高了 DEZn 在衬底表面的覆盖率,达到了 (002) 晶面的原子堆积密度,因此有利于(002) 晶面 的生长, 而 (101), (100) 晶面的生长受到了抑制. 从 而表现出 ZnO 在 (0001) 晶面的蓝宝石衬底外延生 长单晶 ZnO 薄膜的特点.

表 3 不同锌源时间对晶型 XRD 的影响

位置/条件	100/ms	125/ms	150/ms	175/ms	200/ms
100	10	12	12	12	12
002	2384	1550	2848	4314	7632
101	374	361	326	116	51
晶向峰值比值	6.37/1	4.29/1	8.74/1	37.1/1	149.64



图 9 100 ms 的 XRD 图像



图 10 不同 DEZn 时间的 XRD 图像

3.4 AFM 测试

薄膜表面形貌对薄膜的用途有着极大的影响, 为了得到样品的表面形貌随着锌源时间的变化, 对不同的样品做 AFM 测试.结果表明,当通入锌 源的时间由 75 ms 逐渐增加到 200 ms 时,其表面 形貌发生比较大的变化.当锌源时间为 100,150, 200 ms 时,在蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜的二维形 貌以及三维立体形貌如图 11—13 所示.从图中可 以看出,各个样品的表面的起伏均在 –3 nm 与 3 nm 之间,在表面形成小山包状.当锌源时间为 100 ms 和 125 ms 时,在样品的表面有较多的岛状的晶粒起 优.当锌源为 100 ms 时,其表面的起伏曲线变化比 锌源时间为 125 ms 和 200 ms 时要陡峭,表明其表 面起伏在单位距离内的变化要比锌源时间 125 ms 和 200 ms 时大,当锌源时间为 200 ms 时,其表面的 变化起伏明显要比其他的样品平缓得多.

在文献 [6] 采用 ALD 在 SiO₂ 衬底上生长的氧 化锌, 生长温度 200°C, 在生长周期为 80 cyl 时, 其 粗糙度为 1.46 nm. 在本实验中生长周期为 200 cyl, 而得到的粗糙度在 1.2 nm 至 1.8 nm 之间变化, 与 之基本符合. 其粗糙度随着锌源时间的变化如图 14 所示. 可以看出, 制备所得 ZnO 薄膜的粗糙度随着 DEZn 的增加总体呈现下降并稳定的趋势. 其中, 在 DEZn 时间为 75 ms 时, 粗糙度最小; 当 DEZn 时间 为 100 ms 和 125 ms 时, 薄膜的粗糙度较大; 而进一 步随着锌源时间的增加, 薄膜的粗糙度会有所下降, 当锌源时间超过 150 ms 后, 其粗糙度基本稳定, 维 持在 1.45 nm 左右.



图 11 T = 100 ms 样品 AFM







图 13 T = 200 ms 样品 AFM



图 14 粗糙度随 DEZn 时间的变化

薄膜的粗糙度随锌源量的变化与薄膜的生长 的过程有关系.在薄膜的生长过程中,一般是在前 一阶段进行岛状生长,这将导致薄膜表面粗糙化; 在第二阶段薄膜生长方式由岛状生转变为二维层 状生长,此时薄膜的粗糙度降低,因此薄膜的粗糙 度与薄膜的岛状生长有着很大关系^[16].在 ALD 薄膜的生长过程中主要是原子在衬底表面吸附和 在表面扩散的过程,原子在表面的扩散速率由(3) 式[16] 决定

$$r_{\rm D} = D_0 \exp\left(-\left(Q + \Delta E\right)/kT\right),\tag{3}$$

其中 r_D 为扩散速率, D₀ 为扩散系数, k 为玻尔兹曼 常量, T 为热力学温度, Q 为反应热, ΔE 扩散引起 的体系能量的变化.随着 DEZn 的覆盖率的增加, 原子之间的相互作用增加^[17],致使 ΔE 增加, r_D 变 小, 而生长的成核速率正比于原子在薄膜表面的扩 散速率^[18], 故成核速率下降, 所以当 DEZn 的量增 加时, 原子间矩减小, 相互作用增加, 薄膜倾向于二 维生长, 从而致使薄膜的粗糙度下降;随着 DEZn 的增加, 其在衬底表面的吸附达到饱和, 此时由于 ALD 生长的自限制特性, 会导致 ΔE 不再变化, 粗 糙度稳定.而当锌源时间为 75 ms 时, 其粗糙度与 衬底大面积无 DEZn 的吸附相关, 使得其表面的起 伏较小、粗糙度较低.

3.5 SEM 测试

图 15 是当锌源时间在 75—200 ms 之间变化 时, 样品表面的 SEM 图像.



图 15 不同时间的 DEZn 的 SEM



图 16 T = 100 ms 的截面形貌

当通入不同的锌源时,通过 SEM 观察得到的 氧化锌表面的形貌.可以看到随着锌源时间的增加, ZnO 表面的晶粒尺寸有明显的变大.当锌源时间为 75 ms 时,在其表面没有明显的晶粒的形状,但是当 锌源时间增加到 175 ms 时,在同样的放大倍数下, 可以较清晰地看到 ZnO 晶粒,可以看到其尺寸大小 不一,平均直径在 50 nm 左右.这表明随着通入锌 源量的增加, ZnO 的结晶性更强,形成的晶粒更大. 图 16 示出了锌源为 100 ms 时样品的截面形貌,可 以看到 ZnO 薄膜的厚度大约 55 nm,这与前面椭偏 仪的测试结果基本一致.此外由 SEM 截面形貌可 以清晰地看出,在蓝宝石衬底生长的 ZnO 薄膜其表面很平整且很致密,具有很好的均匀性.测试过程中,由于氧化锌的电阻率很大,为了能够更好地观察样品的形貌,需要在其表面进行喷碳以便能够进行测试,故在样品表面可以看到有碳颗粒.

4 结论

ZnO 作为一种新型的发光材料,其在光电器件 上有着广泛的用途.本文探索了在采用 ALD 生长 ZnO 时,不同的 DEZn 的时间对生长的 ZnO 薄膜的 影响.通过实验发现随着 DEZn 的增加,ZnO 薄膜 中 Zn 原子的含量会增加,但是不同的锌源量对薄 膜的生长速率并没有太大的影响,其生长速率基本 维持在 2.6 Å.同时不同锌源量对薄膜的晶型也有 较大的影响,在较大的锌源时间时,ZnO 的 (002) 晶 向对其他的晶向的生长有明显的抑制作用,能够获 得单晶性较高的 ZnO 薄膜;同时薄膜的粗糙度随着 锌源量的增加呈现下降的趋势;此外随着锌源的增 加,ZnO 晶粒的尺寸变大,其结晶性增加.

感谢饶志鹏博士,沈泽南博士,张阳等多位同志在文章 的撰写过程中的大力指导帮助.

- [1] Yang T Y, Kong C Y, Ruan H B, Qin G P, Li W J, Liang W W, Meng X D, Zhao Y H, Fang L, Cui Y T 2013 Acta Phys. Sin. 62 037703 (in Chinese) [杨天勇, 孔春阳, 阮海波, 秦国平, 李万俊, 梁薇薇, 孟祥 丹, 赵永红, 方亮, 崔玉亭 2013 物理学报 62 037703]
- [2] Zhang Z L, Zheng G, Qu F Y, Wu X 2012 Chin. Phys. B 21 098104
- [3] Suk L, Yong H, I m, Yo B H 2005 Korean J. Chem. Eng. 22 334
- [4] Wang J C, Weng W T, Tsai M Y, Lee M K, Horong S F, Perng T P, Kei C C, Yu C C, Meng H F 2010 J. Mater. Chem. 20 862
- [5] Himchan O, Sang H K P, Min K R, Chi S H, Shinhyuk Y, Oh S K 2012 ETRI Journal 34 283
- [6] Ke J Q, Sun C, Bao Z, Lin C, Shi J D, He L L, Qing Q S, David W Z, Zhen C 2012 Appl. Surf. Sci. 258 4657
- [7] Manik K G, Cheol H C 2006 Chem. Phys. Lett. 426 365
- [8] Guziewicz E, Godlewski M, Wachnicki L, Krajewski T A, Luka G, Gieraltowska S, Jakiela R, Stonert A, Lisowski W, Krawczyk M, Sobczak J W, Jablonski A 2012 Semicond. Sci. Technol. 27 1
- [9] Krajewski T, Guziewicz E, Godlewski M, Wachnicki L 2009 Microelectron. J. 40 293
- [10] Zhang X, Liu B W, Xia Y, Li C B, Liu J, Shen Z N 2012 Acta Phys.

Sin. 61 187303 (in Chinese) [张祥, 刘邦武, 夏洋, 李超波, 刘杰, 沈泽 南 2012 物理学报 61 187303]

- [11] Hisao M, Aki M, Takahiro Y, Naoki Y, Tetsuya Y 2009 Thin Solid Films 517 3138
- [12] Lim S J, Soonju K, Kim H 2008 Thin Solid Films 516 1523
- [13] Kohan A F, Ceder G, Morgan D 2008 Phys. Rev. B 61 1
- [14] Ping Y L, Jyh R G, Ping C L, Tai Y L, Dong Y L, Der Y L, Hung J L, Ta C L, Kuo J C, Wen J L 2008 J. Crystal Growth **310** 3024
- [15] Liu C H, Chang R P H 2002 J. Chem. Phys. 116 8139
- [16] Zhou X F, Wu C, Tang Z Y, Kong C G, Qiu B B, Yang Y, Lu G W 2012 J. Synthetic Crystals 41 793 (in Chinese) [周雪飞, 吴冲, 唐朝云, 孔垂 岗, 邱贝贝, 杨云, 卢贵武 2012 人工晶体学报 41 793]
- [17] Chen B, Han B, Zhou C G, Wu J P 2009 J. Earth Sci. 34 636 (in Chinese) [陈蓓, 韩波, 周成冈, 吴金平 2009 地球科学 34 636]
- [18] Gu J H, Zhou Y Q, Zhu M F, Li G H, Ding K, Zhou B Q, Liu F Z, Liu J L, Zhang Q F 2005 Acta Phys. Sin. 54 1890 (in Chinese) [谷金花,周玉琴, 朱美芳,李国华, 丁琨, 周炳卿, 刘丰珍, 刘金龙, 张群芳 2005 物理学报 54 1890]

Investigation on the relationship between the properties of atomic layer deposition ZnO film and the dose of precursor*

Dong Ya-Bin Xia Yang[†] Li Chao-Bo Lu Wei-Er Rao Zhi-Peng Zhang Yang Zhang Xiang Ye Tian-Chun

(Key Laboratory of Microelectronics Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China) (Received 24 January 2013; revised manuscript received 1 April 2013)

Abstract

In this paper, we present the properties of new type of material ZnO and the ZnO films prepared on sapphire substrate through atomic layer deposition (ALD). In experiment, we use N_2 as the carrier, DEZn and DI-water as the precursors. The deposition temperature is 180 °C. The value of Zn/O could be modified through changing the dose of DEZn. Furthermore, we investigate the influences of Zn/O value on the thickness, growth rate, crystalline property, surface morphology, three-dimensional structure and roughness of the ZnO film prepared by the ALD method.

Keywords: ZnO, atomic layer deposition, Zn/O

PACS: 73.40.Lq, 73.61.Cw, 73.61.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.147306

^{*} Project supported by the National Science and Technology Major Project of China (Grant No. 2009ZX02037-003).

[†] Corresponding author. E-mail: dongyabin@ime.ac.cn