# 磁控溅射 ZnO 薄膜生长的等离子体发射光谱研究\*

李 勇 孙成伟 刘志文 张庆瑜\*

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室,大连 116023) (2006年1月24日收到2006年3月22日收到修改稿)

通过反应磁控溅射过程中的等离子体发射光谱,研究了制备 ZnO 薄膜的沉积温度、氧气流量比例  $R = O_2$ ( $O_2 + Ar$ )对 Zn 和 O 原子发射光谱的影响,并结合 ZnO 薄膜的结构和物理性能,探讨了沉积温度在 ZnO 薄膜 生长中的作用.研究结果显示 :当  $R \ge 0.75\%$ 时,Zn 的溅射产额随 R 的增加基本呈线性下降规律.当 R 介于 10%— 50%时,氧含量的变化相对平缓,有利于 ZnO 薄膜生长的稳定性控制.Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的变化可以 分为三个阶段.当沉积温度低于 250 ℃时,发射光谱强度基本保持不变;当沉积温度介于 250—550 ℃时,光谱强度 随沉积温度的增加呈线性增加的趋势;当沉积温度大于 550 ℃以后,光谱强度随沉积温度的增加而迅速增加.通过 沉积温度的控制可以实现满足或接近化学计量配比的 ZnO 薄膜的生长,适合高质量 ZnO 薄膜沉积的温度介于 650—800 ℃,750 ℃下沉积的 ZnO 薄膜具有比较低的缺陷密度和明显的室温紫外光致荧光发射.

关键词:ZnO,薄膜生长,反应磁控溅射,等离子体发射光谱 PACC:7280E,6855,7855

# 1.引 言

氧化锌(ZnO)是一种典型的纤锌矿结构的 []- \[ 族半导体 具有较大的禁带宽度(3.37 eV)和较高的 激子束缚能(60 meV),可以实现室温下的激子发光, 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[1-3]. 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 究领域的一个热点.目前 ZnO 薄膜的研究重点之一 是如何制备高质量的 ZnO 薄膜<sup>5,6]</sup>.为此,人们对 ZnO 薄膜的制备工艺进行了广泛研究,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>[10-13]</sup>等.此外,人们还研究了 基片及过渡层对 ZnO 薄膜质量的影响 即得了一些 有价值的研究成果.例如:Chen 等<sup>14]</sup>发现 MgO 作为 过渡层对 ZnO 在 Al2 O3(001)基体上的层状生长是有 利的 :Ko 等<sup>15]</sup>在等离子体辅助分子束外延 ZnO 生 长行为的研究中发现 "ZnO 薄膜的生长受气氛中氧 浓度所控制,并给出了生长过程中 ZnO 表面重构变 化的相图.这些有关薄膜生长行为的研究,对于制备

高质量的 ZnO 薄膜具有十分重要的意义.

反应磁控溅射作为一种大面积、低成本的薄膜 制备技术,在ZnO薄膜制备中有着广泛的应用,反 应磁控溅射的主要缺点是控制参数多,所制备的 ZnO 薄膜质量难以满足光电器件的要求,近年来,通 过各国学者的不断努力 ,利用反应磁控溅射方法制 备的 ZnO 薄膜已经实现了室温光致荧光发射<sup>16,17]</sup>, 使得反应磁控溅射技术受到人们越来越多的关注. 目前 利用反应磁控溅射方法制备高质量 ZnO 薄膜 的关键问题是了解薄膜生长过程中影响 ZnO 薄膜 质量的主要工艺参数以及保证制备工艺的稳定性. 在以往的 ZnO 薄膜生长工艺探索中,人们主要是通 过薄膜的结构和物理性能表征确定实验参数.但是, 对于反应磁控溅射这种控制参数较多 ,且实验参数 受设备的结构、溅射靶的几何尺寸、等离子体放电类 型等众多因素影响较大的薄膜制备技术,不同作者 之间的实验参数一般没有可比性,很难了解影响薄 膜生长行为的关键因素,而且实验结果的可重复性 也比较差。

等离子体发射光谱是研究放电条件下气体状态的有效手段 本文通过反应磁控溅射过程中等离子体发射光谱的在线测量,研究了 ZnO 薄膜制备过程

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50240420656)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail :qyzhang@dlut.edu.cn

中的沉积温度 T、氧气流量比例  $R = O_2$ ( $O_2 + Ar$ )对 ZnO 成膜空间中的 Zn 和 O 原子发射光谱的影响 ,揭 示了 Zn 溅射产额随 R 变化的基本规律 ,并结合不 同实验参数下所制备的 ZnO 薄膜的结构和物理性 能 ,探讨沉积温度在 ZnO 薄膜生长中的作用.

## 2.实验方法

实验采用反应脉冲磁控溅射方法制备 ZnO 薄 膜,实验中选择金属 Zn 作为溅射靶,溅射靶直径为 60 mm 厚为 3 mm, 纯度优于 99.99%, ZnO 薄膜的基 片采用 n 型(100)取向的单晶 Si 片 厚度为 420 µm, 电阻率为 2—4  $\Omega/cm$ . Si 基片清洗处理的方法如下: 将Si片放入丙酮、乙醇、去离子水中分别用超声波 溶液中浸泡 20 h 去除 Si 基片表面的油污及其他污 染物;然后在5%的HF酸溶液中腐蚀2min,以便剥 离掉 Si 基片表面的本征氧化层 ;最后经去离子水冲 洗,用干燥 N。 气吹干后快速放入真空室. ZnO 薄膜 在沉积过程中使用的 Ar 和 O, 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 O, 的表观体积流率在 0-40 mL/min 连续可调. Si 基片与溅射靶之间的距离为 70 mm 基片温度在室温到 750 ℃之间连续可调.溅 射靶的脉冲输入功率为80 W,占空比为50%,频率 为 20 kHz.反应磁控溅射过程中的等离子体光谱通 过真空室的石英窗口后,用会聚透镜成像方法耦合 到直径为 0.3 mm 光纤,通过 SBP500 型三光栅光谱 仪进行光谱的采集与记录,光谱采集的波长扫描范 围为 400-800 nm ,光谱仪的分辨率为 0.25 nm.

# 3.结果与分析

#### 3.1. 发射光谱随 R 的变化

图 1(a) 是沉积温度为 750 ℃时纯氧气氛溅射的 等离子体发射光谱. 从图 1(a)中可以看到,在成膜 空间中存在着丰富的活性氧种类,包括氧气分子 (O<sub>2</sub>),氧原子(O)和氧原子离子(O<sup>+</sup>),但 Zn 的光谱 很弱,这是由于金属溅射靶表面严重氧化所致. 同 时,我们注意到等离子体发射光谱中没有 ZnO 分子 或离子的光谱线,说明磁控溅射条件下的 ZnO 合成 过程主要是在基片表面完成 Zn 和 O 的化合,这主 要是因为反应磁控溅射属于物理气相沉积,工作气 压比较低,Zn 和 O 的平均自由程比较大的缘故.此 外,我们也没有发现氢和其他杂质元素的发射光谱 线,说明实验对各种杂质的控制非常有效.

氧在 ZnO 薄膜生长过程中具有决定性作用,特 别是等离子体中的活性氧,如氧原子和氧原子离子 的含量直接影响 ZnO 薄膜的生长行为和成膜质量. 为了了解氧分压对 ZnO 薄膜生长的影响,我们通过 改变氩气和氧气流量的方法,研究了 O 和 Zn 的发 射光谱随 R 的变化.图 1(b)是基片温度为 750 ℃时 等离子体中 Zn 原子和 O 原子发射光谱的相对强度 随 R 的变化.图 1(b)中的两条 Zn 原子谱线强度变 化曲线分别对应于 Zn 原子的 472.5 和 481.3 nm 发 射光谱线,归一化以纯 Ar 放电时的谱线相对强度为 标准;O 原子的谱线强度变化曲线取自 O 原子 777.4 nm的发射光谱线,归一化以纯氧放电时的谱 线相对强度为标准.从图 1(b)中我们看到,不同的 Zn 原子发射光谱线随 R 的变化趋势是基本一致的,



图 1 沉积温度为 750 ℃时的等离子体光谱 (a)纯氧气氛下溅 射的等离子体光谱 (b) Zn 原子和 0 原子的光谱归一化强度随 *R* 的变化情况

不同种类的活性氧的发射光谱线也有类似的变化规 律.所以,我们认为所选取的 Zn 和 O 原子的发射光 谱基本代表了成膜空间中 Zn 和 O 成分随 R 的 变化.

R决定着溅射空间中的氧气分压,从图1(b)中 可以看出 ,R 对 Zn 溅射产额的影响可以分为两个阶 段.当  $R \leq 0.5\%$  时 ,Zn 原子谱线相对于纯 Ar 溅射 时的强度有明显增加.约为纯 Ar 溅射时的 Zn 原子 谱线强度的 1.5-1.8 倍,这与大量的实验结论,即 金属表面的微弱氧化将导致溅射产额显著增加是一 致的.由于此时没有观察到氧的发射光谱,所以可以 认为此时的氧气分压为零 即全部的氧都复合在氧 化的溅射靶表面和沉积的薄膜中. 当  $R \ge 0.75\%$  时,  $Z_n$  原子发射光谱的相对强度随 R 的增加基本呈线 性下降规律.这一结果说明,R = 0.75%时金属 Zn 靶表面的氧化层已基本形成,并随 R 的增加而增 加 从而导致 Zn 的溅射速率下降, 氧原子发射光谱 强度的变化行为表明,当R = 2.5%时,溅射气氛中 才开始出现非常微量的氧,此后 溅射气氛中的氧含 量变化大致可以分为三个阶段.当 R≤10% 时,溅射 气氛中的氧含量增长较快;当 R 介于 10%—50% 时,氧含量的变化相对平缓;当 R > 50% 后,氧含量 再次急剧增加,从薄膜制备的角度看 溅射气氛中的 氧含量随 R 变化的规律表明 当 R 介于 10%—50% 时 对于控制 ZnO 薄膜生长的稳定性是有利的.实 际上 利用反应磁控溅射方法制备出高质量 ZnO 薄 膜的氧气流量比例均在此范围之内<sup>[16,17]</sup>.

3.2. 发射光谱随沉积温度的变化

对于化学反应主要在基片表面进行的薄膜生长 过程,沉积温度对薄膜生长行为起着至关重要的作 用.就反应磁控溅射薄膜生长而言,特别是在低温沉 积条件下,一般很难观察到等离子体发射光谱随沉 积温度的变化而发生显著改变.然而,我们在磁控溅 射 ZnO 薄膜生长的等离子体在线测量中发现,在 *R* 较低的情况下,Zn 原子发射光谱在沉积温度大于 250 ℃以后出现了显著的增强,这对理解沉积温度 在 ZnO 薄膜生长的作用是非常有意义的.图 2 是不 同 *R* 时 Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的变化. 从图 2 可以看到,当 *R* < 1.25%时,250 ℃以后的 Zn 原子发射光谱增加非常明显,这一增加的趋势随 *R* 的增加而逐渐减弱.对于 *R* = 0.25% 的沉积过程, 750 ℃沉积时的 Zn 原子发射光谱强度约为室温时 的 4 倍 ;而 R = 1.25% 的薄膜沉积过程中 ,750 ℃沉 积时的 Zn 原子发射光谱强度约为室温时的 2.5 倍 ; 当 R = 20% 时 ,已经观察不到 Zn 原子发射光谱强度 的增加.我们认为 ,Zn 原子发射光谱强度随沉积温 度的这种变化与沉积在基片表面的 Zn 原子热脱附 过程有关.考虑到发射光谱强度与等离子体的状态 和气体密度有关 ,而且温度的改变并没有导致工作 气压的显著变化 因此 Zn 发射光谱强度的显著增加 意味着基片温度增加所导致的热脱附 Zn 原子具有 比较大的激活比例 ,从而改变了成膜空间的等离子 体状态 ,这对 ZnO 薄膜的合成是非常有利的.



图 2 不同 R 时 Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的变化

Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的变化,大体 上可以分为三个阶段,当沉积温度低于 250 ℃时 Zn 原子发射光谱强度基本保持不变;当沉积温度介于 250—550 ℃时 Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的 提高呈线性增加的趋势;当沉积温度大于 550 ℃以 后 Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的提高而迅速 增加,这一结果一方面反映了金属 Zn 具有比较低的 升华热,使得沉积在基片表面的 Zn 原子在比较低的 温度下具有比较大的蒸发速率:另一方面.低 R 时 Zn 原子的热脱附明显说明没有形成 ZnO 的 Zn 原子 更容易从表面脱附,这意味着可以通过沉积温度的 控制而实现满足或接近化学计量配比的 ZnO 薄膜 的生长.尽管在 R = 20% 时,观察不到 Zn 原子发射 光谱强度的增加 但并不意味着此时没有 Zn 原子的 热脱附 只是由于此时成膜空间的氧含量比较大 基 片表面绝大多数的 Zn 原子可以与 O 化合形成 ZnO, 而且 Zn 原子很难从 ZnO 解离,使得从基片表面热 脱附的 Zn 原子比例显著降低 且远远少于从磁控靶 面上溅射出来的 Zn 原子数量 因此很难观察到等离

子体发射光谱强度上的变化.

实际上,在以往的反应磁控溅射 ZnO 薄膜生长 中 多数学者选择的沉积温度是 400—550 ℃[17]. 虽 然结构分析结果表明,所制备的 ZnO 薄膜具有高度 的 001)择优取向和非常好结晶质量,其 ZnO(002) 的 X 射线衍射峰的半峰宽一般小于 0.25<sup>d 17</sup>],但是. 很少有室温光致荧光的报道,在为数不多的有关反 应磁控溅射 ZnO 薄膜的室温光致荧光报道中,其深 能级杂质的荧光也相当显著,这说明 尽管基片表面 上没有与 O 发生键合的 Zn 原子可以在 400—550 ℃ 从表面热脱附 但还不足以实现满足或接近化学计 量配比的 ZnO 薄膜的生长,从我们的等离子体发射 光谱强度的变化趋势上看,当沉积温度大于650 ℃ 时 Zn 原子发射光谱强度才开始急剧增加,说明此 时的 Zn 原子脱附更加有效.因此,我们认为反应磁 控溅射制备高质量 ZnO 薄膜的合适沉积温度应该 大于 650 ℃,但不能高于 800 ℃,因为大量的退火实 验证明<sup>16]</sup>,当温度超过 800 ℃以后就有可能导致 ZnO 的部分分解 从而导致 O 空位和 Zn 添隙等深能 级杂质的出现.由于磁控溅射等离子体中 0 原子的 发射光谱线非常弱 很难观测到发射光谱强度随沉 积温度的变化.但是,从气体吸附和化学反应的基本 规律上看 低温有利于分子气体的物理吸附 而不利 于化学反应,所以,低温时的 ZnO 薄膜生长以原子 O 为主 但有可能导致大量分子态的氧存在 相反 在

高沉积温度下气体分子的物理吸附大大降低,而且 化学反应活性增加,从而降低了分子态氧的存在,这 对高质量的 ZnO 薄膜生长是有利的.此外,比较高 的沉积温度可以减少薄膜中 Ar 的含量,这对改善 ZnO 的光电特性也是有利的<sup>[18]</sup>.

## 3.3. 沉积温度对 ZnO 薄膜结晶质量和光学性能的 影响

表1是不同沉积温度下 ZnO 薄膜结晶质量的表 征结果,从表1可以看出:当沉积温度低于500℃ 时 ZnO 薄膜处于压应变状态,晶格受到的是压应 力,并且随沉积温度的增加压应力逐渐降低,说明在 ZnO 的晶格中可能存在一定数量的填隙原子;当沉 积温度为 750 ℃时 ,ZnO 薄膜的晶格处于张应变状 态 而且 Zn/O 原子比例相对于 500 ℃时也有所降 低 这可能是 Zn 的过量蒸发所导致的,需要指出的 是 这里的 Zn/O 原子比例是通过电子探针方法测定 的,由于电子探针对轻元素难以精确定量,所以分析 结果只具有相对意义.拉曼光谱测量表明,拉曼位移 随沉积温度的增加而增大,一般认为<sup>[19]</sup>,拉曼位移 的这种偏离与薄膜内应力有关,但这不足以解释我 们的实验结果.我们通过仔细分析发现[18],随着沉 积温度的增加,拉曼位移的增加实际上反映出 ZnO 晶粒内部缺陷密度的降低,这与我们相关的光学参 数的测量结果是一致的.

表 1 不同沉积温度下 ZnO 薄膜的结晶特性

沉积温度/℃	ZnQ(002)半峰宽((°)	应力/GPa	Zn/O 原子比	拉曼位移/cm <sup>-1</sup>	折射率 n <sub>633</sub>	消光系数 k <sub>633</sub> /10 <sup>-6</sup>
室温	0.28	- 1.66	0.79	436.9	1.97	1502.80
250	0.24	- 0.90	0.82	438.0	1.96	104.64
500	0.21	- 0.63	0.94	438.0	1.92	4.22
750	0.23	1.21	0.91	440.1	1.95	3.36

光致荧光特性是评价 ZnO 薄膜结晶质量的最 有效的手段.我们利用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光 器为激发源,研究了不同沉积温度下 ZnO 薄膜在 350—750 nm 范围内的室温光致荧光发射.实验结果 显示 沉积温度在 500 ℃时,没有观察到 ZnO 薄膜有 室温紫外荧光发射,而 750 ℃下沉积的薄膜具有比 较明显的室温紫外光致发光.同时,在所有沉积温度 下都没有观察到在退火过程中经常出现的 400— 550 nm波长范围内的可见光谱.没有出现可见发光 带这一事实说明,利用反应磁控溅射方法可以制备 出具有较低缺陷密度的 ZnO 薄膜.而紫外荧光光谱 和消光系数随沉积温度的变化,则反映出影响 ZnO 薄膜紫外荧光发射的缺陷可能与溅射过程中 Ar 和 O<sub>2</sub> 等残余气体密度有关.这与我们通过反应磁控溅 射的等离子体发射光谱所得到结论是完全一致的. 尽管沉积温度为 500 ℃时 ZnO( 002 )的 X 射线衍射 半峰宽具有最小值,但这并不意味此时的 ZnO 薄膜 质量最好,只是反映了此时的薄膜晶粒尺寸比较大.

# 4.结 论

1) 氧气流量比例 R 决定着 ZnO 薄膜生长过程

55 卷

中的金属 Zn 靶的溅射产额和成膜空间中的氧含量. 微量氧气将导致溅射产额的显著增加. 当  $R \ge$  0.75%时,金属 Zn 靶的溅射产额随 R 的增加基本 呈线性下降规律. 当 R 介于 10%—50%时,氧含量 的变化相对平缓,有利于 ZnO 薄膜生长的稳定性 控制.

2 ∑n 原子发射光谱强度随沉积温度的变化,大体上可以分为三个阶段.当沉积温度低于250 ℃时, Zn 原子发射光谱强度基本保持不变;当沉积温度介

- [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

于 250—550 ℃时 Zn 原子发射光谱强度随沉积温度 的提高呈线性增加的趋势;当沉积温度大于 550 ℃ 以后 Zn 原子发射光谱强度随沉积温度的提高而迅 速增加.通过沉积温度的控制可以实现满足或接近 化学计量配比的 ZnO 薄膜的生长.

3)反应磁控溅射制备高质量 ZnO 薄膜的合适 沉积温度介于 650—800 ℃.不同沉积温度下的薄膜 性能表征证明 ,750 ℃下沉积的 ZnO 薄膜具有比较 低的缺陷密度和明显的室温紫外光致荧光发射.

**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] Chen Y, Ko H, Hong S et al 2000 Appl. Phys. Lett. 76 559
- [15] Ko H , Yao T , Chen Y et al 2002 J. Appl. Phys. 92 4354
- [16] 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]
- [17] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C et al 2005 J. Appl. Phys. 89 041301
- [18] Sun C W, Liu Z W, Qin F W et al 2006 Acta Phys. Sin. 55 1390 (in Chinese)[孙成伟、刘志文、秦福文等 2006 物理学报 55 1390]
- [19] Decremps F , Pellicer J , Saitta A et al 2002 Phys. Rev. B 65 092101

# Study of ZnO film growth by reactive magnetron sputtering using plasma emission spectra \*

Li Yong Sun Cheng-Wei Liu Zhi-Wen Zhang Qing-Yu<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China) (Received 24 January 2006; revised manuscript 22 March 2006)

#### Abstract

Using on-line measurement of plasma emission spectra during reactive magnetron sputtering , the growth of ZnO films was studied with the variation of  $O_2$  flow and deposition temperature , ranging from room temperature to 750 °C . With the structural characterization and measurement of optical properties , we revealed the role of growth temperature and  $O_2$  flow in the growth of ZnO film. The results showed that  $O_2$  flow was important in determining the sputtering yield of Zn target. When the flow ratio of  $O_2$  to Ar +  $O_2(R) > 0.75\%$ , the sputtering yield of Zn decreased linearly with increasing  $O_2$  flow. When R was in the 10% — 50% range , the concentration of oxygen varied slowly , which may be useful for the control of film growth. The intensity of emission spectrum of atomic Zn at 481.3 nm varied with increasing deposition temperature T. When T < 250 °C , the intensity was approximately a constant. When 250 °C < T < 550 °C , the intensity increased linearly with increasing deposition temperature. By controlling the deposition temperature , a high-quality film with the composition close to stoichiometric ZnO was fabricated on S( 001 ) substrate at 750 °C and ultraviolet photoluminescence was detected at room temperature.

**Keywords**: ZnO, film growth, reactive magnetron sputtering, emission spectrum of plasma **PACC**: 7280E, 6855, 7855

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

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