

Al 掺杂 ZnO 薄膜的射频磁控溅射工艺与光电性能研究

RF Magnetron Sputtering Process and Photoelectric Property of Al Doped ZnO Films

刘心宇^{1,2}, 江民红^{1,2}, 周秀娟¹, 成 钧¹, 王仲民¹

(1 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004; 2 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

LIU Xin-yu^{1,2}, JIANG Min-hong^{1,2},

ZHOU Xiu-juan¹, CHEN Jun¹, WANG Zhong-min¹

(1 Department of Information Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2 College of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 用射频磁控溅射法制备 Al 掺杂 ZnO(ZAO)薄膜,研究溅射与真空退火工艺对 ZAO 薄膜的显微结构及光电性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)对 ZAO 薄膜的显微结构进行了测试分析,用四探针测试仪、紫外-可见分光光度计对 ZAO 薄膜的光电性能进行了测试分析。结果表明:随溅射时间的增加,样品由非晶态向晶态转变,同时也出现(002)择优取向强弱的变化。退火提高了溅射时间较长的薄膜的结晶质量。溅射时间的增加使溅射态 ZAO 薄膜的光学带隙变窄,但退火处理则使光学禁带宽度增大。溅射时间的增加以及退火处理均使薄膜的透光率稍有下降,但所有 ZAO 薄膜的透光率均在 90%以上。薄膜的电阻率随溅射时间的增加先降低,后稍有回升。退火使薄膜的电阻率显著降低,当溅射时间为 60min 时退火后薄膜的电阻率达到最低值,为 $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,其方块电阻低至 $18.80 \Omega/\square$ 。

关键词: ZAO 薄膜;射频磁控溅射;溅射时间;退火;光电性能

中图分类号: TB43;TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0215-04

Abstract: Al-doped ZnO (ZAO) films were prepared on glass substrates at room temperature by RF magnetron sputtering. The microstructures of ZAO films were investigated with X-ray diffraction (XRD) and its optical and electrical properties were respectively measured using a four-point probe technique and UV-756 spectrophotometer at the room temperature. With increasing the sputtering time, the structure of ZAO films changes from non crystalline structure to crystalline structure, and at the same time the intensity of (002) peak changes, and the optical band gap of ZAO films reduces. But the optical band gap of the ZAO films increases after vacuum annealed at 400°C for 2 h. The increasing of sputtering time and the annealing treatment make the transmittance of ZAO films reduce, but the transmittance of ZAO films is all higher than 90%. With increasing of sputtering time, the resistivity of films first reduces, and then increases slightly. The annealing treatment make the resistivity of ZAO films reduces evidently, and the ZAO film sample annealed for 2 h of sputtering time gains the lowest resistivity, $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, and the lowest square resistance, $18.80 \Omega/\square$.

Key words: ZAO film; RF magnetron sputtering; sputtering time; annealing; optoelectronic property

ZnO 是一种具有六方纤锌矿晶体结构的直接带隙宽禁带 II-IV 族半导体材料。Al 掺杂 ZnO(ZAO)薄膜由于具有较的光电性能^[1-3]及价廉、环保及在氢等离子中稳定性好等优点,在气敏传感器、平板显示器以及太阳能电池等领域显示出非凡的应用优势,具有取代 ITO 薄膜材料的极大潜力^[4,5],成为当前透明导

电薄膜领域的研究热点之一。

ZnO 薄膜的制备方法很多,磁控溅射法是目前研究最多、最为成熟的一种 ZnO 薄膜制备方法^[6]。目前,虽然国内外有很多文献对 ZAO 薄膜的制备工艺、显微结构、光电性能等进行了大量研究,但是有关溅射与真空退火工艺参数对显微结构、光电性能的影响规

律及机理的研究仍然不够全面。本工作研究了用射频磁控溅射法在玻璃基底上沉积 ZAO 薄膜的显微结构与光电性能,并着重研究了溅射时间与真空退火处理对其结构与性能的影响。

1 实验方法

以普通载玻片为衬底,将其置于无水乙醇中超声清洗 15min,后置于丙酮溶液中超声清洗 15min,用适量的去离子水冲洗,烘干待用。以掺 Al_2O_3 3%(质量分数)的 ZnO 陶瓷为靶,用 FJL560B4 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备进行射频磁控溅射镀膜,本底真空度优于 $8.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,溅射用高纯氩气压保持在 1.6Pa,溅射功率为 110W,靶直径约 60mm,靶距 67mm,通过改变溅射时间在室温玻璃衬底上制得 ZAO 薄膜一批,溅射时间分别为 15, 30, 45, 60, 75min,依次记为 1, 2, 3, 4, 5 号样。将制得的薄膜样品真空密封于石英管中,经 400℃保温 2h 退火处理。

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行物相与结构分析;采用 JSM-5610LV 型扫描电镜进行表面形貌分析;采用双电测四探针测试仪测量样品的电学性能;采用紫外可见分光光度计测样品的光学性能。

2 实验结果及讨论

2.1 ZAO 薄膜的物相分析

图 1 所示为溅射态不同溅射时间下 ZAO 薄膜的 XRD 图谱。由图 1 可知,除 1 号样品外,其它所有样品均为六方纤锌矿结构,且具有不同程度的[002]择优取向,但衍射峰的峰形宽化且不对称,表明结晶质量不良。这是因为溅射沉积薄膜时,玻璃衬底处于室温状态,高能粒子沉积时过冷度较高,部分形核来不及生长,原子扩散不充分,因此存在大量的缺陷,同时由于

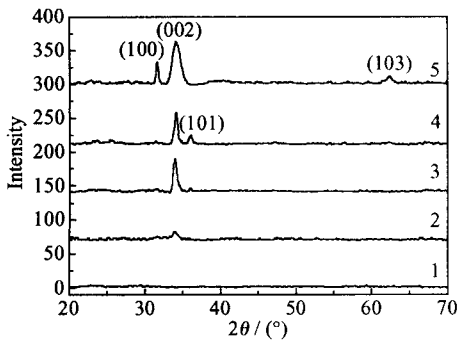


图 1 溅射态 ZAO 薄膜样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of ZAO films unannealed

薄膜中热应力与生长应力的存在,导致衍射峰宽化与对称性较差。

由图 1 还可看出,随溅射时间的增加,样品的衍射峰发生了明显的变化。1 号样品表现为非晶态,2—4 号样均为较高程度的结晶态。起初,随溅射时间的增加,结晶趋于完善,且具强烈的(002)择优取向,但当溅射时间增至 60min 时,(002)择优取向性减弱,XRD 图谱上同时出现(002),(101)峰,而溅射时间增至 75min 时,伴随(101)峰的消失,图谱中同时出现(100),(002)和(103)峰。这可能是由于溅射过程中的热力学条件随时间而变化导致的,例如长时间的溅射导致基底温度升高,薄膜生长模型的转变等。

图 2 所示为经 400℃保温 2 h 真空退火处理后的 ZAO 薄膜的 XRD 图谱。比较图 1 和图 2 可知,对于 1 号样品,退火后其 XRD 仍表示为非晶组织,说明该退火工艺没有显著促进 1 号 ZAO 薄膜的形核与生长;对于 2—4 号样,其相应的 XRD 衍射线条明显变得更为尖锐,各峰峰形也呈现良好的对称性,表明薄膜结晶质量提高。这主要是因为薄膜生长应力和热应力在退火过程中得到释放,而使薄膜晶格畸变消失和缺陷减少所致;另外,已经形核并长大了的薄膜晶粒,通过吞并小晶粒或吸收原子,得以继续生长而趋于结晶完善。

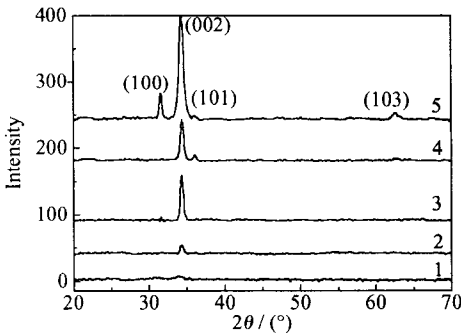


图 2 退火后 ZAO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZAO films annealed

2.2 ZAO 薄膜的光学性能

图 3 所示为溅射态 ZAO 薄膜样品的透光光谱与吸收光谱。由图 3 可见,溅射态 ZAO 薄膜的平均透过率差别不明显,均约为 95%,但是随着溅射时间的增加,薄膜的吸收边发生明显的红移。这说明薄膜样品的光学禁带宽度变小。图 4 为 ZAO 薄膜的吸收系数 α^2 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线图。在直接带隙半导体中,吸收系数 α 与光学带隙 E_g 之间的关系可由公式 (1)^[7]表示:

$$\alpha = A(h\nu - E_g) \tag{1}$$

式中 A 为常数,在 $\alpha^2 \sim h\nu$ 关系曲线的高能部分,两者

呈线性关系,外推这一线性部分至 $\alpha^2 = 0$ 处可求得 ZAO 薄膜的光学带隙 E_g 。在吸收边附近,透过率与吸收系数 α 的关系可由公式(2)求出^[8]:

$$\alpha = (\ln 100/T)d \tag{2}$$

式中 T 为透过率,可求透过率曲线得到; d 为薄膜的厚度。根据上述理论,可求得薄膜的光学带隙,2-5 溅射态 ZAO 薄膜样品的光学带隙分别为 3.44,3.38,3.30,3.26 eV。这说明随着溅射时间的增加,薄膜的禁带宽度减小。

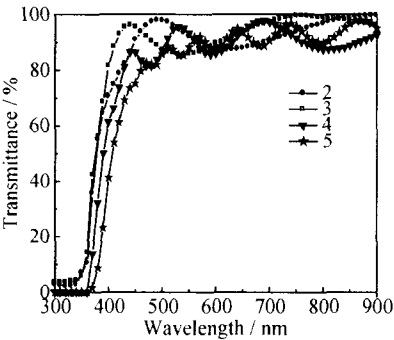


图 3 溅射态 ZAO 薄膜样品的透光光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of ZAO films unannealed

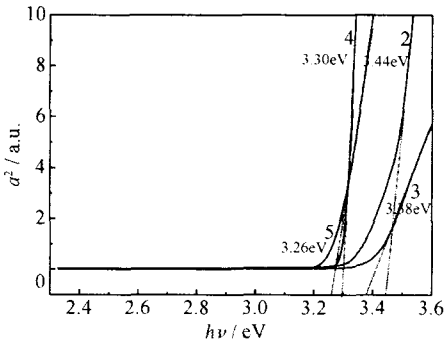


图 4 ZAO 薄膜的 α^2 与 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 4 α^2 vs $h\nu$ curves of ZAO films unannealed

图 5 是退火前后 4 号样品的透过率曲线比较图,图 6 是退火前后 4 号样品的吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线图比较。由图 5 可见,退火后薄膜的透光率稍有下降,但仍大于 90%。从图 5,6 也可看出,退火后薄膜的吸收边蓝移,光学禁带宽度增大。根据上述理论方法,可计算得退火前后 4 号样品的的光学禁带宽度分别为 3.30,3.40 eV。

2.3 ZAO 薄膜的电学性能

图 7 所示为退火前后 ZAO 薄膜的电阻率随溅射时间的关系曲线。由图 7 可知,起初,退火前后薄膜样品的电阻率均随着溅射时间的增加而降低,但当溅射

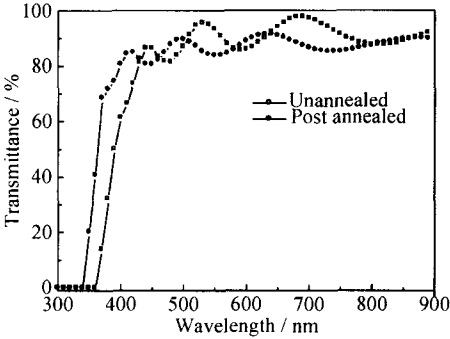


图 5 退火前后 4 号样品的透过率曲线比较图

Fig. 5 Transmittance spectra of ZAO films unannealed and annealed

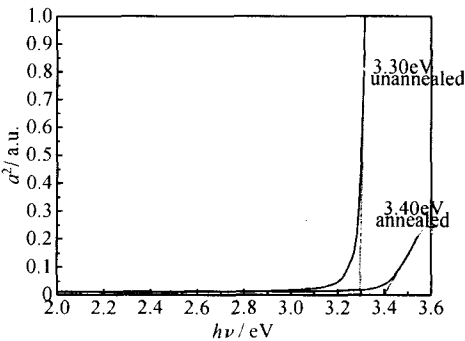


图 6 退火前后 4 号样品的吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线图比较

Fig. 6 α^2 vs $h\nu$ curves of ZAO films unannealed and annealed

时间为 75min 时,薄膜的电阻率有不同程度的回升。这主要是因为尺寸效应原原因,所以薄膜的电阻率随着溅射时间的增加而减小。另外,从图 7 还可以看出,退火后薄膜的电阻率发生了显著降低,当溅射时间为 60min 时,退火后的薄膜电阻率达到最低值, $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这主要是因为退火后薄膜的热应力及生长应力消除,薄膜内缺陷大量减少,使电子迁移受到的散射因数大为减少,从而降低了电阻率。另外,经过退

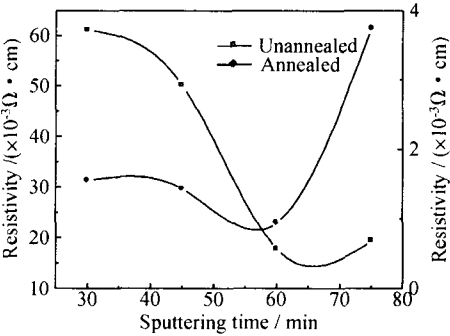


图 7 ZAO 薄膜的电阻率随溅射时间的关系曲线

Fig. 7 Resistivity vs. sputtering time curves of ZAO films unannealed and annealed

火后异类原子可能获得更高的能量,通过扩散进入晶格,形成杂质能级,增加载流子浓度而降低电阻率。由

表 1 可知,溅射时间为 60min 的薄膜样品退火后的方块电阻低至 18.80Ω/□。

表 1 ZAO 薄膜的光电性能参数

Table 1 Photoelectric property parameters of ZAO films

Sample No.	Band gap/eV (Unannealed)	Resistivity/(×10 ⁻³ Ω·cm)		Square resistance/(Ω/□)	
		Unannealed	Annealed	Unannealed	Annealed
1	—	>1000	>1000	>10 ⁶	>10 ⁶
2	3.44	61.10	1.55	1455.50	55
3	3.38	50.10	1.43	1259.00	35.70
4	3.30	17.80	0.94	355.00	18.80
5	3.26	19.30	3.74	160.61	31.13

3 结论

(1) 溅射时间与退火处理对薄膜的结构、光电性能有显著的影响。随溅射时间的增加,样品由非晶态向晶态转变,起初随溅射时间的延长,结晶化程度明显增加,且样品具有强烈的(002)择优取向,但当溅射时间增至 60 min 以上时,择优取向性减弱,出现多峰并存现象。退火虽然没能显著促进溅射态为非晶的 ZAO 薄膜的形核与生长,却促进了溅射时间较长的薄膜的结晶质量的提高。

(2) 溅射时间使溅射态 ZAO 薄膜样品的光学带隙宽度减小,但退火处理则使光学禁带宽度增大。溅射时间的增加以及退火处理均使薄膜的透光率稍有下降,但所有 ZAO 薄膜的透光率均在 90% 以上。

(3) 退火前后薄膜的电阻率均随溅射时间的增加而降低,但当溅射时间为 75min 时,薄膜的电阻率均有不同程度的回升。退火使薄膜的电阻率显著降低,当溅射时间为 60min 时,退火后的薄膜电阻率达到最低值,为 9.4×10⁻⁴Ω·cm,其方块电阻低至 18.80Ω/□,所制备的 ZAO 薄膜具有优良的光电性能。

参考文献

[1] 裴志亮,张小波. ZnO:Al(ZAO)薄膜的制备与特性研究[J]. 金属学报,2005,41(1):84—88.

(上接第 214 页)

[19] 张琳丽,凌亚文,张玲,等. Eu³⁺ 掺杂纳米 ZnO 的制备和发光特性研究[J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(2):370—373.

[20] LV Y G, ZHANG J C, CAO W L, et al. Luminescent properties of complexes Y_{1-x}Eu_x(TTA)₃(TPPO)₂ in nano-TiO₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462: 153—156.

[21] 王喜贵,于振友,娜米拉,等. Eu³⁺、Ga³⁺ 共掺杂 SiO₂ 基质材料的制备及其发光性质[J]. 无机化学学报,2008,24(4):571—575.

[22] 夏天,曹望和,田莹,等. Eu³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米晶的制备及光致

[2] 傅竹西,林碧霞. 氧化锌薄膜光功能材料研究的关键问题[J]. 发光学报,2004,25(2):117—122.

[3] FORTUNATO E, BARQUINHA P, PIMENTAL A, et al. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors [J]. Thin Solid Films, 2005,487:205—211.

[4] 范志新,陈玖琳,孙以材. AZO 透明导电薄膜的特性、制备与应用[J]. 真空,2000,5:10—13.

[5] SHAO W, MA R X, LIU BIN. Fabrication and properties of ZAO powder, sputtering target materials and the related films [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material[J]. 2006, 13(4):346—349.

[6] 王涛,刁训刚,丁芃,等. 磁控溅射低温制备 ZnO:Al 透明导电膜及其特性研究[J]. 真空科学与技术学报,2007,27(6):511—516.

[7] SARKAR A, GHOSH S, CHAUDHURI S, et al. Grain boundary scattering in aluminum_doped ZnO films[J]. Thin Solid Films, 1991, 204(2):255—264.

[8] SWANEPOEL R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983,16(12):1214—1222.

基金项目:桂林电子科技大学学科软环境建设项目(No. 54)

收稿日期:2008-06-30;修订日期:2008-08-15

作者简介:江民红(1978—),男,讲师,在读博士,从事电子信息材料与通讯薄膜材料研究,联系地址:桂林电子科技大学,信息材料科学与工程系(541004)。E-mail: jmhshir@tom.com

发光研[J]. 稀有金属,2004,28(4):992—995.

基金项目:国家自然科学基金(50672006,50402022,50425415,50772004)和 973 计划(2007CB613608)的资助项目

收稿日期:2008-06-14;修订日期:2008-08-14

作者简介:赵斯琴(1973—),女,博士研究生,副教授,从事半导体纳米材料的制备与性能研究,联系地址:北京科技大学物理化学系,郭敏转(100083)。E-mail:guomin@metall.ustb.edu.cn