

文章编号:1673-2812(2007)05-0764-04

氩气压强对直流磁控溅射 ZnO:Al 薄膜结构和性能的影响

许积文,王 华,任明放,成 钧

(桂林电子科技大学信息材料科学与工程系,广西 桂林 541004)

【摘 要】 基于 Al_2O_3 掺杂量为 3wt% 的氧化锌铝陶瓷靶材,采用直流无反应磁控溅射法在载玻片衬底上制备了 ZnO:Al 透明导电薄膜。研究了氩气压强对薄膜微观结构和光电性能的影响。结果表明:氩气压强对薄膜的平均透光率影响微小,其值均在 86% 以上,但对薄膜的微观结构和方块电阻有非常明显的影响。随着氩气压强的增大,薄膜的晶粒形状由片状向球状变化,并呈现出 c 轴择优生长特性。氩气压强在 0.6~3.0Pa 范围内增长时,薄膜的方块电阻先缓慢减小,2.0Pa 后急剧增大。在压强为 1.5Pa 时,薄膜具有最好的电学性能,其电阻率为 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,方块电阻为 $10 \Omega/\text{sq}$,优值为 $1.6 \Omega^{-1}$,符合评价标准。

【关键词】 直流磁控溅射;ZAO 薄膜;方块电阻;透光率;优值

中图分类号:O484

文献标识码:A

Effect of Argon Pressure on the Structure and Properties of ZnO:Al Films Deposited by DC Magnetron Sputtering

XU Ji-wen, WANG Hua, REN Ming-fang, CHENG Jun

(Department of Information Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

【Abstract】 Aluminium doped zinc oxide transparent conducting thin films were deposited on glass slide substrates at room temperature by direct current magnetron sputtering with power of 80W from a ZnO target doped with Al_2O_3 of 3wt%. The pressure of argon during deposition was in the range of 0.6~3.0Pa. The results show that the pressure had a little influence on the transmittance, and the average transmittance of all films exceeded 86%. However, the pressure had a big influence on microstructure, and especially on sheet resistance. As argon pressure increased, the sheet resistance decreased slightly before the pressure of 2.0Pa, and then increased sharply. Furthermore, the grain shape of the films changed from flaky particles to globe-like grains, and the grain had a (002) orientation with the c-axis. The optimal resistivity, sheet resistance and figure of merit of the film deposited at argon pressure of 1.5Pa was $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $10 \Omega/\text{sq}$ and $1.6 \Omega^{-1}$, respectively. It can satisfy the evaluation criteria.

【Key words】 magnetron sputtering; ZAO thin films; sheet resistance; transmittance; figure of merit

1 引 言

透明导电氧化物(TCO)薄膜材料对于光电器件来说是必不可少的部分,如平板显示器、光伏器件、智能窗等。多数情况下,透明导电氧化物是由具有低的电阻率、在可见光区和近红外光区有较高透光率的宽禁带简并半导体构成。如今最重要的透明导电氧化物是 Sn 掺杂 In_2O_3 (ITO),它具有低的直流电阻率($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)、高的可见光透光率(大于 90%)以及高的红外反射率和微波吸收率,并且高质量的 ITO 薄膜通过溅射超高致密度的陶瓷靶材已经获得了产

业化。

由于铜资源缺乏和成本上升,迫切要求开发非铜系的透明导电氧化物材料作为 ITO 的替代品。ZnO 基材料被认为是最具发展潜力的 ITO 替代材料,因其具有较好的化学和机械稳定性,高的抗还原性和自然界储量丰富^[1]。ZnO 是 II-VI 族宽禁带(约 3.37eV)n 型直接带隙半导体,具有六方纤锌矿结构^[2]。纯 ZnO 薄膜具有较高的电阻率以及在可见光区高的透光率。然而,纯 ZnO 薄膜的电阻率可以通过控制化学计量比的偏移来降低,一般是通过掺杂适量的阳离子或阴离子来降低,如 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , B^{3+} , F^- 等^[3]。在薄膜的制备工艺上有热蒸发、溅射, CVD, PLD, 溶胶-凝胶, 喷雾

收稿日期:2006-10-15;修订日期:2007-01-25

基金项目:广西高校百名中青年学科带头人计划资助项目(RC20060809014)

作者简介:许积文(1978-),男,贵州玉屏人,硕士研究生,主要从事光电功能薄膜材料和器件的研究。通讯作者:王 华,教授, E-mail: wh65@tom.com。

热分解等^[4-10]。在这些工艺中,直流磁控溅射法具有低的沉积温度,高的沉积速率,薄膜致密度高,厚度均匀性好,与衬底具有较好的附着性,工艺参数的可控性好,容易实现大面积镀膜等优点。本研究采用类似于 ITO 薄膜的沉积方法,使用氧化锌铝陶瓷靶材,用无氧直流磁控溅射法在载玻片衬底上制备了 ZnO:Al(ZAO)薄膜,研究了氩气压强对薄膜微观结构和光电性能的影响。

2 薄膜制备与表征

靶材的起始原料为纳米级的 ZnO (99.9%) 和 Al_2O_3 (99.99%) 粉体, Al_2O_3 掺杂 ZnO 的混合粉末经过湿式球磨、干燥和造粒后,经过 50MPa 的单轴模压制得直径 85mm、厚度 5mm 的生坯,生坯在 1300℃ 烧结 2 小时获得陶瓷靶材,靶材具有低的电阻率 ($10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) 和高的热导率,其密度为 5.48 g/cm^3 ,其中 Al_2O_3 的掺杂量为 3wt%。薄膜的制备在 FJL560B4 型溅射设备上,溅射室本底真空度为 10^{-5} Pa ,衬底与靶材的距离为 67mm,溅射气体为高纯度的氩气,溅射气压在 0.6 ~ 3.0Pa 之间,气体流量 24sccm,溅射功率 80W,溅射时间 35min,衬底温度为室温。镀膜所用的载玻片衬底先后经过丙酮、无水乙醇和去离子水超声波清洗 15min,烘干后备用。

用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-ADVANCE, 德国布鲁克) 分析薄膜的物相组成和取向生长情况,扫描角度范围 $20^\circ \sim 80^\circ$; 用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV, 日本电子) 分析薄膜的表面、断面形貌以及测量薄膜厚度 d ; 用四探针测试仪 (TYJX-CZ, 上海精密仪器测量有限公司) 测量 ZAO 薄膜的室温方块电阻 R_s , 根据 $\rho = R_s \cdot d$ 得到薄膜的电阻率; 用紫外-可见分光光度计 (756 型, 上海光谱分析仪器有限公司) 测量 ZAO 薄膜的紫外-可见光透射光谱。

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜结构与形貌

ZnO 具有六方纤锌矿结构, 晶格常数 $a = 0.3252 \text{ nm}$, $c = 0.5213 \text{ nm}$, 采用溅射法生长的 ZAO 薄膜具有沿 c 轴择优生长的特点。图 1 是 ZAO 陶瓷靶材和不同氩气压强下薄膜的 XRD 谱。衍射峰数据显示靶材为典型的多晶六方纤锌矿结构, 并无择优取向生长特性。衍射峰中除了存在 ZnO 的三个最强峰 (100)、(002) 和 (101) 以及一些强度较弱的峰外, 还存在第二相 ZnAl_2O_4 的 (220)、(311)、(511) 和 (440) 衍射峰, 因为 ZnAl_2O_4 不具有导电性, 因此会降低靶材的导电性能。薄膜的 XRD 谱中只存在 ZnO 的衍射峰, 表明不存在第二相, 并且所有 (002) 峰的衍射角比标准的衍射角 34.45° 要低, 说明掺杂引起 c 轴拉长。结合图 3 中 (002) 衍射峰的半高宽曲线可知, 半高宽先随氩气压强的增加而减小, 表明薄膜的结晶质量变好, 并在 1.5Pa 有最小半高宽 0.471° ; 然后随氩气压强的增加而增大, 薄膜结晶质量变差, 并在 3.0Pa 时薄膜只

存在 (002) 衍射峰, 表明薄膜呈 c 轴择优取向生长。图 2(a) ~ (e) 是不同氩气压强下薄膜的表面形貌电镜照片。由图可见, 氩气压强为 0.6Pa 时, 晶粒呈不规则状生长而且晶界模糊。当氩气压强增大到 1.5Pa 时, 薄膜的晶粒呈片状生长, 晶粒分布均匀并且结合紧密, 晶界清晰。压强为 2.0Pa 时晶粒粗大, 晶界间隙变宽。随着氩气压强的进一步增大, 晶粒形状由片状向球状变化, 而且晶粒尺寸逐渐减小, 晶界数量增多, 表面的粗糙度也开始增大。从图 2(f) 的断面形貌来看, 薄膜表面平整, 致密度高, 与衬底的附着性较好。

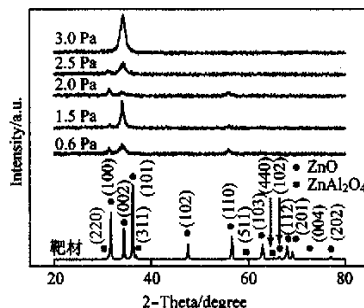


图1 陶瓷靶材和不同氩气压强下 ZAO 薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra for ceramic target and ZAO thin films at different argon pressures

3.2 电学特性

图 3 是 ZAO 薄膜的方块电阻以及 (002) 衍射峰的半高宽与氩气压强的关系曲线。由图可知, 氩气压强从 0.6Pa 向 1.5Pa 增大时, 方块电阻值缓慢减小, 且在 1.5Pa 时有最小值 $10 \Omega/\text{sq}$, 然后随着氩气压强的增加方块电阻值缓慢增大, 2.0Pa 后呈较快的速率增大, 达到数百 Ω/sq 。ZAO 薄膜的电阻率 ρ 与薄膜中电子浓度 n 和电子迁移率 μ 乘积的倒数成正比 (即 $\rho = 1/qn\mu$), 所以图 3 中不同氩气压强下薄膜方块电阻的改变归于 n 或 μ 的变化, 或者两者的共同变化。氩气压强对方块电阻的影响主要在于不同压强下晶粒的形状、尺寸以及晶界大小的不同^[11]。从图 2 的 SEM 照片可以测量出晶粒的尺寸, 当压强从 1.5Pa 上升到 3.0Pa 时, 晶粒尺寸从 229nm 减小到 118nm, 而且晶粒形状从粗大的片状变为细小的球状, 并且 1.5Pa 时的衍射峰比 3.0Pa 时更尖锐。另外, 小的晶粒尺寸意味着更多的晶界, 导致晶界散射作用增强, 引起电子迁移率降低。2.0Pa 与 1.5Pa 时相比其晶粒更大, 但晶界间隙却比 1.5Pa 时要大, 电子散射作用也大, 所以方块电阻值反而略有增大。从图 3 中的半高宽曲线可知, 1.5Pa 时薄膜具有最小的半高宽值, 而在 3.0Pa 时有最大值, 表明 1.5Pa 时薄膜晶体质量比 3.0Pa 时好, 对迁移率的影响也小。同时, 粗糙的薄膜表面会导致更多的氧吸附于薄膜表面而失去更多的电子, 导致电子浓度减小, 降低了薄膜的电学性能。根据断面照片所得薄膜厚度计算出薄膜在 1.5Pa 时有最小电阻率 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此, 实验结果揭示了氩气压强的增加引起晶粒尺寸减小和晶界增多, 散射作用降低了迁移率, 导致方块电阻的上升。

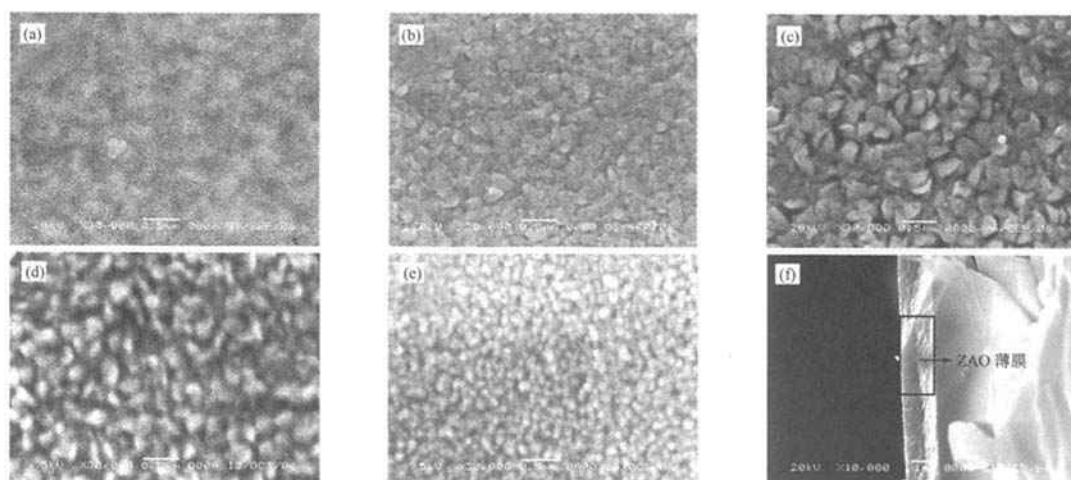


图 2 不同氩气压强下 ZAO 薄膜的 SEM 图(a) 0.6Pa;(b) 1.5Pa;(c) 2.0Pa;(d) 2.5Pa;(e) 3.0Pa;;(f) 1.5 Pa;断面

Fig.2 SEM micrographs of ZAO thin films deposited at different argon pressures
(a) 0.6Pa;(b) 1.5Pa;(c) 2.0Pa;(d) 2.5Pa;(e) 3.0Pa;;(f) 1.5 Pa;cross section

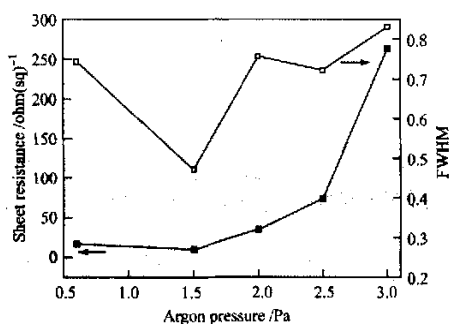


图 3 不同氩气压强下薄膜的方块电阻和(002)峰的半高宽
Fig.3 Sheet resistance and FWHM of (002) peak for ZAO thin films at different argon gas pressure

3.3 光学特性

图 4 是不同氩气压强下 ZAO 薄膜的紫外-可见光透光率曲线。作为比较,图中还给出了载玻片衬底的透光率曲线。ZAO 薄膜的透光率测量是以空气为衬底,在没有扣除衬底影响的情况下,薄膜在 380nm~900nm 可见光区内的平均透光率在 80% 左右。若扣除衬底的影响,薄膜的实际透光率在 86% 以上,这是因为 ZnO 薄膜具有较低的结晶温度,在室温下即可沉积出晶态 ZnO 薄膜。从图 5 的平均透光率来看,薄膜的平均透光率随着氩气压强的增加略有增大,但无明显影响,这与 Y. Igasaki 和苏伟涛^[11,12]等报道的实验结果相吻合。由于光在空气/ZAO 薄膜/衬底之间存在干涉作用,导致透光率曲线呈现出明显的峰与谷。同时,薄膜在紫外光区有陡峭的截止吸收边。

3.4 优值评价

氧化物透明导电薄膜的光电性能可以通过优值大小来评价,其优值的定义为^[13]:

$$\sigma/\alpha = -1/(R\ln T)$$

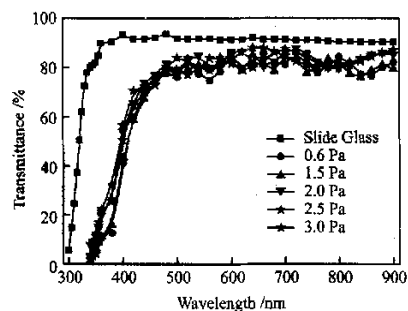


图 4 不同氩气压强下 ZAO 薄膜的透光率
Fig.4 Optical transmittance of ZAO thin films at different argon pressures

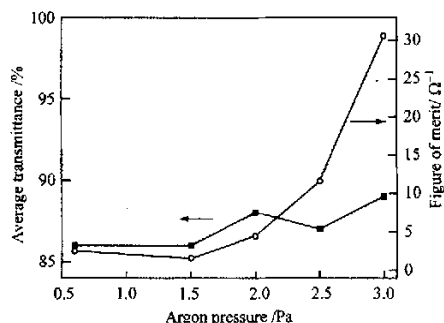


图 5 不同氩气压强下 ZAO 薄膜的优值和平均透光率
Fig.5 Figure of merit and average transmittance dependence on argon pressure

公式中的 R 是薄膜的方块电阻, T 是薄膜在 400nm~800nm 光谱范围内积分所得的平均透光率。绝大多数透明导电薄膜的优值介于 $0.5\Omega^{-1}$ 到 $2.5\Omega^{-1}$ 之间。本研究制备的 ZAO 薄膜在扣除载玻片衬底对透光率的影响后,不同氩气压强

下 ZAO 薄膜优值的计算结果如图 5 所示。对于氩气压强在 0.6Pa 和 1.5Pa 处薄膜的优值分别为 $2.5\Omega^{-1}$ 、 $1.6\Omega^{-1}$, 其值符合透明导电薄膜的评价标准。而且薄膜优值随着氩气压强的增加而增大, 薄膜的光电综合性能变差, 最差优值 $30.6\Omega^{-1}$ 发生在压强为 3.0Pa 处。

4 结 论

以 ZAO 陶瓷靶为溅射靶材, 研究溅射中不同氩气压强对 ZAO 薄膜微观结构和光电性能的影响。实验结果表明, 不同氩气压强对 ZAO 薄膜在可见光区内的透光率无明显影响, 其平均值在 86% 以上。但对微观结构和电学性能的影响比较显著, 氩气压强在 2.0Pa 前, 随着压强的增大, 薄膜的晶粒变得清晰, 尺寸均匀, 晶界数量少并且间隙小, 薄膜具有低的方块电阻。在 2.0Pa 之后, 随压强的增大, 薄膜的晶粒尺寸减小, 晶界数量和粗糙度增加, 晶粒形状从片状向球状变化, 薄膜的方块电阻迅速上升。ZAO 薄膜的最优综合性能在氩气压强为 1.5Pa 时, 其最低的方块电阻为 $10\Omega/\text{sq}$, 电阻率为 $1.4 \times 10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$, 优值为 $1.6\Omega^{-1}$, 能够满足光电器件的要求。

参 考 文 献

- [1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *Appl. Phys.*, 2005, 98(041301): 1 ~ 103.
- [2] Pearson S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 293 ~ 340.
- [3] Tadatsugu Minami. New n-type Transparent Conducting Oxides [J]. *MRS BULLETIN*, 2000, 8: 38 ~ 45.
- [4] Nakanishi Y, Miyake A, Kominami H, et al. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 142: 233 ~ 236.
- [5] Ellmer K, Cebulla R, Wendt R. Transparent and conducting ZnO (Al) films deposited by simultaneous RF-and DC-excitation of a magnetron [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 317(1): 413 ~ 416.
- [6] Guojia Fang, Dejie Li, Bao-Lun Yao. Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO: Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO (ZnAl_2O_4) ceramic target [J]. *Crystal Growth*, 2003, 247: 393 ~ 400.
- [7] Martín A, Espinós J P, Just A, et al. Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 151: 289 ~ 293.
- [8] Kim H, Horwitz J S, Qadri S B, et al. Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420: 107 ~ 111.
- [9] Alan M J, Cameron D C. Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol-gel process [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, 19(4): 1642 ~ 1646.
- [10] Gomez H, Maldonado A, Olvera M L, et al. Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 87: 107 ~ 116.
- [11] Igaasaki Y, Kanma H. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO: Al films deposited on glass substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 169 ~ 170: 508 ~ 511.
- [12] 苏伟涛, 余志明, 刘昕, 等. 压强对射频溅射氧化锌薄膜结构和性能的影响 [J]. *湖南有色金属*, 2004, 20(2): 24 ~ 26.
- [13] Hu J, Gordan R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition [J]. *Appl. Phys.*, 1992, 71(2): 880 ~ 890.
- [4] Barra H J, Francisco P, O' Rear E A, Resasco D E. Nanotube filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by mini-emulsion polymerization [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2(8): 797 ~ 802.
- [5] Yi Lin, Rao A M, Sadanadan B D, Kenik E A, Sun Ya-Ping. Functionalizing multiple-walled carbon nanotubes with aminopolymers [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(6): 1294 ~ 1298.
- [6] Zhao Wei, Song Chu-Lho, Pehrsson P E. Water-soluble and optically pH-sensitive single-walled carbon nanotubes from surface modification [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(42): 12418 ~ 12419.
- [7] Kovtyukhova N I, Mallouk T E, Pan Ling Dickey E C. Individual single walled nanotubes and hydrogels made by oxidative exfoliation of carbon nanotube ropes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(32): 9761 ~ 9769.
- [8] Wang Yu-Bing, Iqbal Z, Malhotra S V. Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 402(1-3): 96 ~ 101.
- [9] Ramanathan T, Fisher F T, Ruoff R S, Brinson L C. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(6): 1290 ~ 1295.
- [10] Ajayan P M, Stephen O. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite [J]. *Science*, 1994, 265(5176): 1212 ~ 1214.
- [11] Puglia D, Valentini L, Armentano I, Kenny J M. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy [J]. *Diam. Related Mater.*, 2003, 12(3(7)): 827 ~ 832.
- [12] 李贞, 段跃新, 梁志勇. 碳纳米管的分散对其增强环氧树脂强度的影响 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2005, 4: 20 ~ 23.
- [13] Rosu D, Cascaval C N, Mustatd F, Ciohanu C. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data [J]. *Thermochim. Acta*, 2002, 383(1(2)): 119 ~ 127.
- [14] Park B D, Riedl B, Hsu E W, Shields J. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates [J]. *Polymer*, 1999, 40(7): 1689 ~ 1699.
- [15] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1957, 29(11): 1702 ~ 1706.
- [16] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1973, 11: 533 ~ 540.

(上接第 742 页)