

磁控溅射低温制备 ZnO:Al 透明导电膜及其特性研究

王涛¹ 刁训刚^{1*} 丁芃¹ 舒远杰² 武哲³

(1. 北京航空航天大学理学院 北京 100083; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900; 3. 北京航空航天大学航空科学与技术学院 北京 100083)

Growth and Properties of Transparent Conductive ZnO:Al Films
by Magnetron Sputtering at Low TemperatureWang Tao¹, Diao Xungang^{1*}, Ding Peng¹, Shu Yuanjie², Wu Zhe³

(1. School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 3. School of Aeronautic Science and Technology, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract Al doped ZnO(ZnO-Al) films were grown by DC reactive magnetron sputtering on glass substrate at a vacuum chamber temperature of 50 °C. The films were characterized with X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), spectroscopy, Hall-effect measurement, and infrared radiometer. All films, fairly smooth and compact, are found to have hexagonal wurtzite structure with c-axis as the preferential growth orientation. The results show that the percentage oxygen flow rate and the sputtering power significantly affect the microstructures and properties of the films. For example, as the percentage oxygen flow rate increases, its resistivity first decreases and then increases, minimizing $4.99 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ at 12%; and its conductivity improves with an increase of the sputtering power; the highest carrier density can be $8.99 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at 75 W, and the averaged infrared emissivity in $8 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ range is found to be 0.3 ~ 0.54. Under optimized growth conditions, its optical transmittance can be 93% at 550 nm in the visible range. Dependence of infrared emission on the sheet resistance was also discussed.

Keywords ZAO films, Low temperature, Magnetron sputtering, Infrared emissivity

摘要 采用锌、铝(Al 2 wt. %)合金靶,真空腔温度保持在 50 °C,运用直流反应磁控溅射法制得系列的 ZnO:Al (ZAO)薄膜。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、分光光度计、半导体霍尔效应测试、红外发射率测试仪等手段对薄膜进行了表征。薄膜呈 C 轴择优取向的六角纤锌矿结构;具有致密平滑的表面形貌;最佳工艺下样品在 550 nm 波长处透过率达 93%;最低电阻率为 $4.99 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; $8 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 波段平均红外发射率在 0.3 ~ 0.54 之间。分析了溅射过程中氧流量百分比和功率对上述特性的影响及各特性间的关系,讨论了薄膜在 $8 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ 波段平均红外发射率与其方块电阻的关系。

关键词 ZAO 薄膜 低温 磁控溅射 红外发射率

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-7126(2007)06-511-06

透明导电氧化物(TCO)薄膜具有的优良光电性能使其在研究应用领域备受关注,并已形成四大类体系。其中,较为成熟的 In_2O_3 体系中的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)薄膜已在太阳能电池、液晶显示器、热反射镜和建筑玻璃节能涂层等诸多领域获得了广泛的研究和应用^[1-2]。ZnO 膜系中的 ZnO:Al(ZAO)薄膜具有和 ITO 薄膜相当的光电性能,且具有原材料储量丰富、价格便宜、无毒性、热稳定性好、制备工艺简单等 ITO 薄膜所不具备的优势,是当前极具发展潜力的

ITO 替代者。

ZAO 薄膜通常是在高温制备或低温制备后,在真空中完成退火,其目的是降低 ZAO 薄膜的电阻率,增大薄膜晶粒、减小薄膜内应力以及减少甚至消除薄膜中的吸附氧^[3]。但制备或热处理过程中的加热容易对聚合物等柔性衬底造成破坏进而影响薄膜性能。低温沉积的 ZAO 薄膜具有较高的可见光透过率。但由于低温下制备的薄膜晶粒较小,造成严重的晶界散射,且容易吸附大量的氧原子形成电子

捕获陷阱,而无法获取满足实际需求的高导电性^[4]。目前,在低温下有效沉积 ZAO 薄膜的工作和报道较少,且距实际应用有很大的距离。为实现在有机衬底上沉积 ZAO 薄膜,从而在可折叠显示器、节能贴膜、非晶硅太阳能电池等领域拓展应用潜力的同时简化薄膜制备工艺,降低能耗和生产成本,急需开发能在低温下获取综合性能优良的 ZAO 薄膜的制备工艺。

本文采用直流反应磁控溅射法,加热溅射气氛,保持真空腔温度在 50 ℃ 下制备出系列的 ZAO 薄膜,运用各种测试方法和手段对薄膜结构、形貌、光电特性等进行了表征,总结了相关工艺条件对薄膜各项特性的影响。

1 实验

实验制备设备采用北京天瑞星公司生产的大型 TX1800 商用磁控溅射镀膜机。实验采用尺寸为 20 mm × 20 mm × 1 mm 的普通苏打玻璃为基底。靶材为锌、铝 (Al 2 wt. %) 合金靶,直径 60 mm,厚 6 mm,安放在接有水冷装置的靶座上,靶基距 60 mm。以机械泵为前级的扩散泵将溅射室抽至 5×10^{-3} Pa 后,送入溅射气体,并通过独立的质量流量计分别调节氧、氩流量,使氧气流量占总气流量的百分比在 9% 到 13% 间变化;功率在 30 W 到 75 W 间变化;溅射气压保持在 5×10^{-1} Pa;三个均匀分布于真空腔的加热器对整个溅射腔加温,并配合自动控温仪保持真空腔在 50 ℃ 的较低温度。正式镀膜前需对靶材进行 5 min 以上的预溅射以清洗靶面氧化层和杂质。薄膜在 300 nm 到 900 nm 可见光区的透射谱由日立 U-3010UV-Vis 型分光光度计测定;厚度用 Dektak IIA 型 α 台阶仪测定;用日本理学 X 射线衍射仪 (Cu K α 为射线源) 测定薄膜的结构;表面形貌用美国 FEI 公司的 XL30 SFEG 型扫描电子显微镜观察测定;利用常温下的霍耳效应和普通四探针仪测定样品的电学性质;薄膜在 8 μ m ~ 14 μ m 波段的平均红外发射率用昆明物理所研制的 HWF—1 型红外发射率测量仪测量。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

从图 1 的 XRD 衍射图谱可知,不同氧气流量百分比和溅射功率下得到的薄膜样品的最强衍射峰均在 $2\theta = 34^\circ$ 附近。该峰对应于标准 ZnO 晶体的 (002)

晶面,说明样品均为具有 C 轴择优取向的六角纤锌矿结构多晶薄膜。值得注意的是,对比未加温制备的薄膜样品时发现,加热溅射气氛,保持溅射腔内温度为 50 ℃ 情况下得到的样品均能获得比前者更好的性能。可能由于实验采用的加热方式,提高了反应气体的活性,改变了气氛状态而使得锌原子在到达基底前得以适量氧化,并在基底未因高温加热而被破坏的同时较好的结晶生长成膜,这有待进一步研究。图 1(A) 显示,氧流量百分比为 9% 时因氧不足,导致氧化结晶不充分,仅有很弱的衍射峰,随着氧流量百分比的增加,样品的结晶程度得到改善,在 12% 时衍射峰最强。由于氧气工艺窗口较窄,氧流量百分比的进一步增加,可能加快合金靶材的氧化

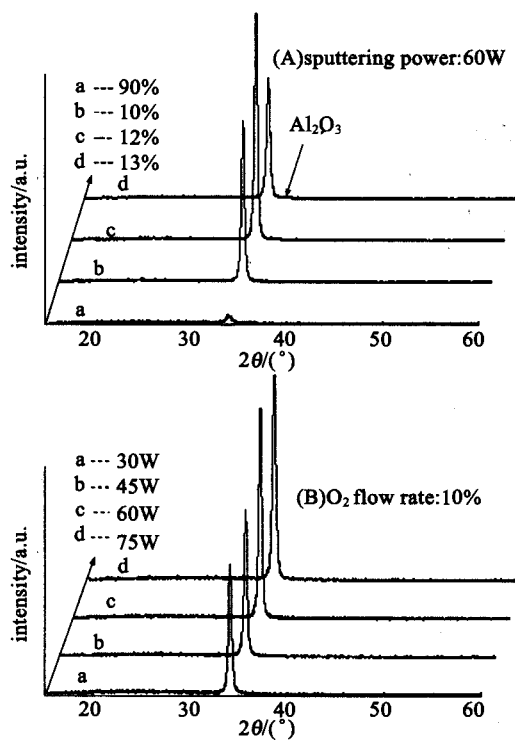


图 1 不同氧流量百分比和功率下样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the films grown at different O₂ rates and sputtering powers

中毒而改变正常溅射状态;同时,高能氧负离子对薄膜的轰击破坏作用也得到了加强。因而,当氧流量百分比增加到 13% 时,薄膜的结晶程度便被以上各种因素所遏制而退化。此外,13% 时,在 $2\theta = 36.2^\circ$ 处出现一强度相当于最强峰 3% 左右的小峰。已有研究确定该峰对应于 Al_2O_3 相,作为 ZAO 薄膜中的散射中心, Al_2O_3 将在很大程度上影响薄膜的光电性能^[5-6]。从图 2 中可以看出,薄膜的表面形貌对氧

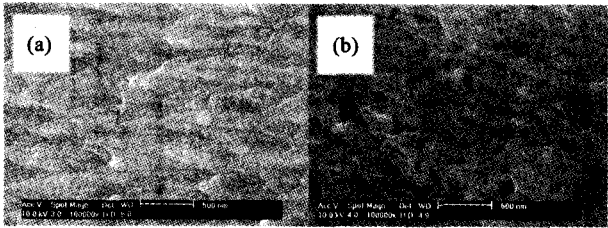


图 2 氧流量百分比为 10% 和 13% 时的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of the films grown at
an O₂ rate of 10% and 13%

流量百分比也有较强的依赖性。在 10% 时,薄膜呈现如图 2(A)所示少有的平滑致密河流状表面形貌;13% 时,由于氧负离子的过量轰击开始出现图 2(B)所示的多坑状形貌。溅射过程中,溅射粒子的能量随功率的增加而增加,在一定范围内有利于粒子到

达基底时的扩散结晶;此外,大功率下高能粒子的轰击温升效应,也会在一定程度上提高沉积粒子的能量,从而改善薄膜的结晶状况。从图 1(B)中已看出,薄膜的结晶程度随溅射功率的增加而提高。从表 1 给出的 XRD 数据以及计算得到的相关结果可以看出,实验中制备的 ZAO 薄膜(002)峰与体材相比均向低角度移动,即 c 轴拉长。ZnO 体材(002)晶面的标准峰位和晶格常数分别为 $2\theta = 34.45^\circ$ 、 $C = 5.20 \text{ \AA}$ 。Al 掺杂基本上不引起 ZnO 的结构变化,低温薄膜的晶格畸变,其原因可能是 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的取代,导致薄膜中的残余应力、氧空位或间隙所致^[7]。由谢乐公式得到的各样品平均粒径显示,由于薄膜是在低温下沉积的,晶粒尺寸均低于 20 nm,易于形成具有较大残余应力的致密薄膜。各样品的残余应力由式(1)算得列于表 1 中。

表 1 由 XRD 图谱计算得到的薄膜相关特征值

Tab.1 Characteristics derived from XRD results													
O ₂ 流量/% (溅射功率:60 W)	峰位 (°)	半高宽 (°)	d 值 Å	晶粒大小 nm	c 轴 Å	应力 GPa	功率/W (O ₂ 流量:10%)	峰位 (°)	半高宽 (°)	d 值 Å	晶粒大小 nm	c 轴 Å	应力 GPa
9	34.1	0.694	2.6271	11.84	5.2542	2.43	30	34.11	0.435	2.6263	18.89	5.2526	2.36
10	34.23	0.424	2.6174	19.4	5.2348	1.56	45	34.21	0.435	2.6189	18.89	5.2378	1.69
12	34.24	0.424	2.6167	19.39	5.2334	1.50	60	34.23	0.424	2.6174	19.39	5.2348	1.56
13	34.16	0.459	2.6226	17.9	5.2452	2.03	75	34.17	0.424	2.6219	19.39	5.2438	1.96

$$\sigma_{\text{film}} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \frac{c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}}}{c_{\text{bulk}}} \quad (1)$$

式(1)中,用到的单晶 ZnO 的弹性模量分别为: $C_{11} = 208.8$, $C_{33} = 213.8$, $C_{12} = 119.7$, $C_{13} = 104.2 \text{ GPa}$ ^[8], C_{bulk} 、 C_{film} 分别为 ZnO 块体和薄膜样品 c 轴的晶格常数。结合表 1 可知,这样的残余应力正是造成 c 轴拉长,晶格畸变的重要因素,可以通过高温退火得以改善。对比表 1 中数据,还可知溅射功率 60 W 时,氧流量百分比为 10% 和 12% 的样品有较为接近的结构特征,均具有相对更接近体材的衍射峰位和晶格常数;几乎相等的晶粒尺寸和相对较小的残余应力。功率系列中,75 W 条件下得到的薄膜样品可能由于高能粒子的轰击造成了薄膜内部缺陷的增多和更多应力的积累,使其结构等特征偏离体材较 60 W 的样品更为厉害。可以据此预测,在功率 60 W,氧流量百分比为 10% 或 12% 时得到的薄膜综合性能会较好。

2.2 光电特性

图 3(A)为薄膜电学性能在不同氧流量百分比下的变化趋势。可以看出,在氧流量百分比低于

12% 时,薄膜的载流子浓度随氧流量的增加而增大,并在 12% 时达到 $8.03 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,电阻率也由 9% 时的 $20.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至最低值 $4.99 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,接近付恩刚^[9]等在基底温度为 250 °C 时获得的最低电阻率 $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。对导电性而言,可以认为 12% 是本实验中最合适的氧流量百分比,使得溅射粒子在充分氧化结晶的同时又有更多的氧空位和替位铝原子作为导电载流子。13% 时由于 Al_2O_3 相的出现;氧负离子轰击造成的薄膜结构和表面形貌的缺陷;吸附氧的增多;残余应力的增大及加剧的晶格畸变等因素增加了电子散射中心和捕获陷阱,降低了薄膜的有效厚度,导致薄膜导电性能的退化。溅射功率对薄膜导电性能的影响如图 3(B)所示,在氧流量百分比同为 10% 的情况下,ZAO 薄膜的导电性能随着功率的增加而提高,并在 75 W 时载流子浓度和电阻率分别达到了 $8.99 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。如前文所述,在一定范围内随着溅射功率的增加,溅射粒子可获得更多的扩散结晶能量,从而改善结晶性能,减少了散射中心等薄膜内部缺陷,并有利于 Al 的替位掺杂,进而提高薄膜的

导电性。当功率从 60 W 增至 75 W 时,载流子的迁移率则从 $17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 降至 $12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$,从图 3(B)中可以看到电阻率的降幅也随之趋缓。大的溅射功率在提高溅射粒子能量,提高成膜速率的同时也会增加对薄膜和基底的轰击破坏,从而对薄膜性能造成诸多负面影响,这一点已在 2.1 节的 XRD 结果中得到了印证。因而,合理的溅射功率是获得高质量薄膜的重要因素之一。

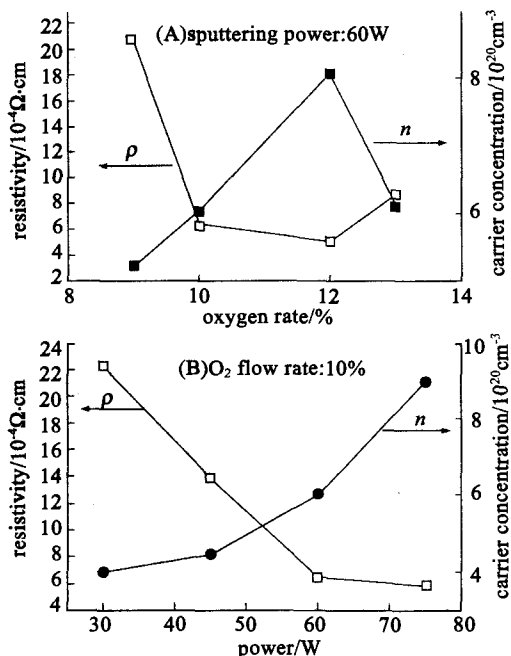


图3 不同氧流量百分比和功率下样品的电学性能

Fig.3 Electrical properties of the films grown at different O_2 rates and sputtering powers

图4给出的是薄膜在 300 nm ~ 900 nm 波段的透射图谱。透射曲线结合 2.1 节的结构形貌分析可知,当氧流量百分比为 9% 时,由于金属原子氧化结晶不充分而略显黑色;13% 时过量氧诱发的内部结构缺陷和坑状表面形貌造成对可见光的大量吸收和散射,导致两样品在 400 nm ~ 780 nm 可见光波段的平均透过率低于 80%,其余样品在该波段的平均透过率均在 80% 以上。其中溅射功率为 60 W,氧氩流量比为 1:9 时得到的薄膜在 550 nm 处透率达 93%。文献[7]中提到增加载流子浓度则会增加光学吸收,图4中所示的透射曲线也与此结论较为吻合,表现为薄膜透射率随着导电性的增加而降低。此外,薄膜的紫外吸收边也随载流子浓度的增加而趋于向短波方向偏移,符合 Burstein Moss 效应^[10-11]

中的相关解释。即增加的载流子填充于导带中较低的能级,导致费密能级的提高,进而引起光学带隙的加宽使薄膜吸收边蓝移。由 Burstein Moss 移动引起的带隙展宽与载流子浓度的关系由式(2)给出。式中, m^* 是导带中电子的有效质量, h 为普朗克常数, n 是载流子浓度^[12]。

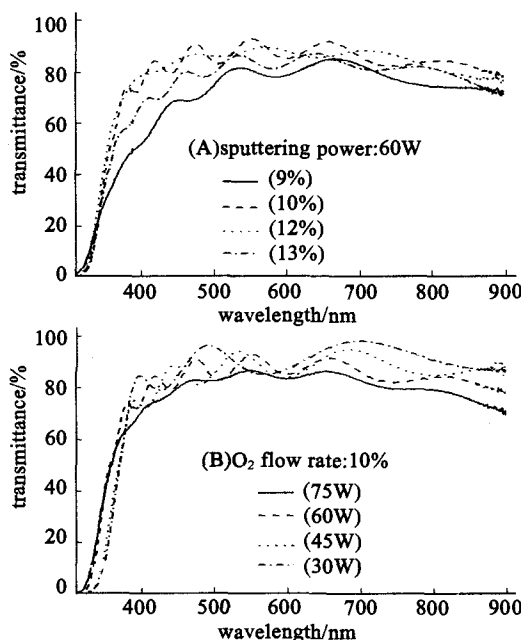


图4 不同氧流量百分比和功率下样品的可见光透射谱

Fig.4 Visible transmittance of the films grown at different O_2 rates and sputtering powers

$$\Delta E_g = \left(\frac{h^2}{8m^*} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (2)$$

优良的综合光电性能是决定导电透明膜实际应用价值的关键性指标。以下是结合图5对低温下沉积薄膜的光电综合特性的比较讨论。图中,方块电阻 $R_{\square}$ 是常用的用以衡量导电薄膜电学性能的参数。由于太阳光在不同波长范围的能量分布不均,衡量薄膜光学性能可用式(3)算得的可见光区的光投射系数 T_{lum} 来评价。

$$T_{\text{lum}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda} \quad (3), \quad \phi_{\text{ic}} = \frac{T_{\text{lum}}^{10}}{R_{\square}} \quad (4)$$

式中, $f(\lambda)$ 为入射太阳光能量辐射光谱^[13]; $T(\lambda)$ 为所测的薄膜在可见光区域内的透光率函数, $\lambda_1 =$

400 nm, $\lambda_2 = 780$ nm。公式(4)则给出了表征薄膜综合光电性能的特性指标 ϕ_{ic} ^[14]。其中, T_{lum} 即为由式(3)算得的薄膜光投射系数; $R_{\square}$ 为薄膜的方块电阻。从图 5(A)中得知, 功率 60 W, 氧气流量百分比为 10% 时, 得到的薄膜具有最佳的光电综合性能, ϕ_{ic} 值达 $33.44 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 高于 12% 时导电性最好的薄膜; 而由图 5(B)可明显看出, 当功率增大到 75 W 时, ϕ_{ic} 值急剧下降。由于增加载流子浓度则会增加光学吸收, 而增加迁移率则没有有害的影响, 因而是制备优良导电透明薄膜最好的努力方向^[7]。

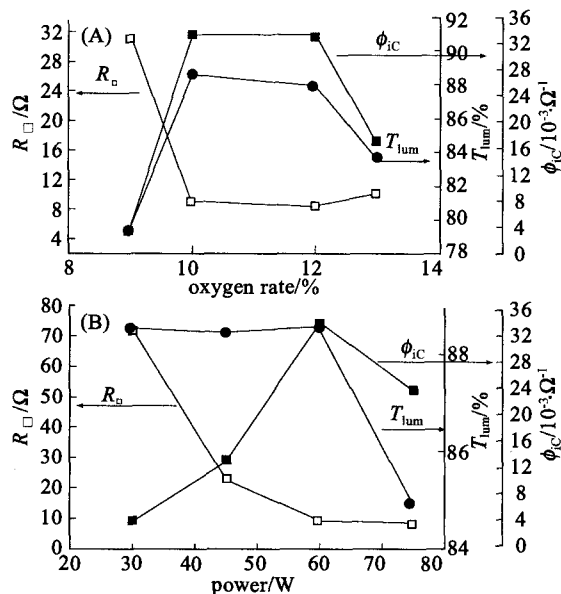


图5 不同氧流量百分比和功率下样品综合光电性能

Fig.5 Optical-electrical properties of the films grown at different O_2 rates and sputtering powers. (A) at sputtering power of 60 W; (B) at O_2 flow rate of 10%

2.3 红外发射特性

ZAO 薄膜作为一种低红外发射率材料, 兼具透明导电特性, 尤其是以各种柔性有机聚合物为衬底的 ZAO 薄膜, 在民用节能等领域有着广泛的应用前景。研究^[15]显示, 薄膜的红外性能主要由薄膜的导电性能决定。对低温下沉积的 ZAO 薄膜的红外发射率同其方块电阻的关系进行讨论具有重要意义。图 6 中显示, 所有薄膜样品均具有较低的红外发射率, $8 \mu m \sim 14 \mu m$ 波段平均红外发射率在 0.3 ~ 0.54 之间。在改变氧流量百分比和功率的情况下, 薄膜的红外发射率与其方块电阻都有着相似的变化趋势。J. Szczyrbowski 等^[16]给出了低发射率材料红外

发射率同材料方块电阻的经验公式, 认为当方块电阻较小时, ZAO 薄膜的红外发射率随方块电阻的变化趋势遵循二阶函数变化规律。文献[17]中认为, 这样的变化趋势可能与薄膜表面的电子状态有关, 薄膜表面发射率的降低是由于 ZAO 薄膜的方块电阻减小时, 载流子浓度的增大而干扰了原子振动。

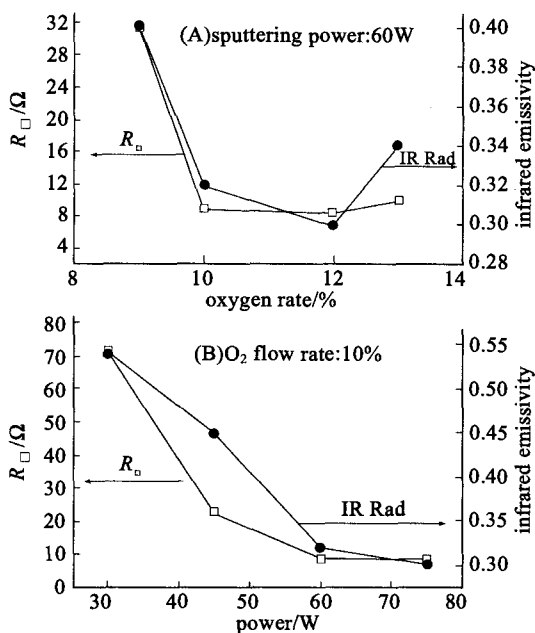


图6 不同氧流量百分比和功率下样品红外发射率与方阻的关系

Fig.6 Dependence of infrared emissivity on sheet resistance of the films grown at different O_2 rates and sputtering powers

3 结论

在合理的工艺条件下, 低温制备出了具有 c 轴择优取向的六角纤锌矿结构的多晶 ZAO 薄膜, 并获得了优良的光电综合性能。薄膜的内部结构和表面形貌及相应各项性能, 很大程度上依赖于氧流量百分比和溅射功率。

(1) 薄膜电阻率随氧流量百分比的增大先降低再增加, 12% 时得到最低电阻率为 $4.99 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$; 薄膜导电性能随溅射功率的提高而改善, 75 W 时有最高载流子浓度 $8.99 \times 10^{20} cm^{-3}$ 。

(2) 溅射功率 60 W, 氧流量百分比为 10% 时, 薄膜具有最佳的综合光电性能, ϕ_{ic} 值达 $33.44 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

(3) 所有样品 $8 \mu m \sim 14 \mu m$ 波段平均红外发射率在 0.3 ~ 0.54 之间。

参 考 文 献

- [1] 徐成海, 陆 峰, 谢元华. 氧化锌铝透明导电膜[J]. 真空电子技术 2003, (6): 39 - 49
- [2] Beneking C, Rech B, Wieders S, et al. Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 241 - 246
- [3] SEEBER W T. Transparent semi-conducting ZnO: Al thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Materials Science in semi-conductor Processing, 2001, 2(1): 45 - 55
- [4] TADATSUGU MI NA MI. Substrate temperature dependence of transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Jap. J. Appl. phys, 1992, 31(2): 3 - 5
- [5] 裴志亮, 孙 超, 关德慧, 等. ZnO: Al(ZAO)薄膜的特性研究[J]. 自然科学进展, 2001, (4): 392 - 397
- [6] Ellmer K, Kudella F, Mientus R, et al. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO: Al films[J]. Thin Solid Films, 1994, 247: 15 - 23
- [7] 孙 超, 陈 猛, 裴志亮, 等. 透明导电膜 ZnO: Al(ZAO)的组织结构与特性[J]. 材料研究学报, 2002, 16(2): 113 - 120
- [8] Cebulla R, Werndt R, Ellmer K. Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous RF and dc excitation of a magnetron plasma: relationships between plasma parameters and structural and electrical films properties[J]. Appl Phys, 1998, 83(2): 1087 - 1095
- [9] 付恩刚, 庄大明, 张 弓, 等. 基体温度对磁控溅射沉积 ZAO 薄膜性能的影响[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(1): 12 - 15
- [10] Chang J F, Hon M H. The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films[J]. Thin Solid Films, 2001, 386(1): 79 - 86
- [11] Kim K H, Park K C, Ma D Y. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering[J]. Appl Phys, 1997, 81(12): 7764 - 7772
- [12] 郝晓涛, 马 瑾, 田茂华, 等. 柔性衬底铝掺杂氧化锌透明导电膜的特性研究[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(1): 8 - 12
- [13] 刘恩科. 光电池及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1991, 416 - 431
- [14] Leftheriotis G, Papaefthimiou S, Yianoulis P. Development of multilayer transparent conductive coatings[J]. Solid State Ionics, 2000, 136 - 137: 655
- [15] 付恩刚, 庄大明, 张 弓. 掺铝氧化锌薄膜的红外性能及机制[J]. 金属学报, 2005, 41(3): 333 - 336
- [16] Szczrybowski J, Brauer G, Ruske M, et al. New low emissivity coating based on TwinMag sputtered TiO₂ and Si₃N₄ layers[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 254 - 259
- [17] 王文文, 刁训刚, 王 峥, 等. 直流磁控溅射 ZnO: Al 薄膜的光电和红外发射特性[J]. 北京航空航天大学学报, 2005, 31(2): 236 - 241