基底温度和氧分压对直流磁控溅射制备的ZnO：Al薄膜性能的影响

余志明[1], 伍水平[1], 魏秋平[1], 牛仕超[1], 彭传才[2], 李京增[2], 魏 敏[2]

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南三才光电信息材料有限公司, 湖南 长沙 410007)

摘 要: 利用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备了ZnO:Al(ZAO)透明导电薄膜。详细研究了沉积时的基片温度、氧分压强对膜的透光率和电阻率的影响。结果表明: ZAO 薄膜具有六角纤锌矿结构且呈c 轴择优取向, 晶粒垂直于衬底方向柱状生长; 衬底温度和氧分压对薄膜的电阻率有很大影响; 基底温度对薄膜的可见光透过率影响不大, 但随氧分压的增大而增大; 在衬底温度为250℃、氧分压为1%时, 薄膜有最优化的电阻率和平均透光率, 分别达到8.35×10^{-4}Ω·cm 和85.2%。

关键词: ZAO 薄膜; 氧分压; 直流磁控溅射; 电阻率; 透过率

中图分类号: TN 304.2^{+}1; TB43 **文献标识码**: A **文章编号**: 1002-0322(2006)06-0011-04

Effects of substrate temperature and oxygen partial pressure on ZAO Film by DC magnetron sputtering

YU Zhi-ming[1], WU Shui-ping[1], WEI Qiu-ping[1], NIU Shi-chao[1], PENG Chuan-cai[2], LI Jing-zeng[2], WEI Ming[2]

(1. *School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha* 410083, *China*; 2. *Hunan Sancai Photoelectron InfoMaterials co., Ltd. Changsha* 410007, *China*)

Abstract: ZAO thin films were deposited on glass substrates by DC magnetron sputtering. The effects of oxygen partial pressure and substrate temperature on the resistivity and optical transmittance of the ZnO：Al films were investigated. The X-ray diffraction revealcd that ZAO film is polycrystalline with hexagonal crystal structure and has a strongly preferred orientation of c-axis perpendicular to the substrate surface. The electrical resistivity of ZAO films is obviously influenced by the substrate temperature and oxygen partial pressure. The optical transmittance of ZAO films increases with the oxygen partial pressure while it is affected a little by substrate temperature. The film, as a result, shows optimal electrical and optical properties, ie., electrical resistivity is 8.35×10^{-4}Ω·cm and optical transmittance 85.2% when the substrate is at 250℃ and the O_2/Ar pressure ratio is 1%.

Key words: ZAO film; oxygen partial pressure; DC magnetron sputtering; electrical resistivity; optical transmittance

ZnO：Al膜是一种透明导电膜, 其在可见光范围具有较高的透射率, 在高温条件下, 其成分不易与氢发生互扩散, 因此它在活性氢和氢等离子体环境中化学稳定性高[1], 不易使太阳能电池材料活性降低; 并且其材料来源丰富、价格便宜。因而ZnO：Al膜在太阳能电池、液晶显示、防静电等领域中, 有广泛的应用前景[2]。

常用的ZAO 薄膜制备工艺有直流(射频)磁控溅射[2,3]、真空反应蒸发[4]、溶胶-凝胶法[5,6]、脉冲激光沉积[7,8]等, 其中研究和应用最广泛的是溅射技术。在溅射过程中, 溅射离子的能量较高, 高能离子淀积在衬底上进行能量转换, 产生较高的热能, 使得溅射薄膜与衬底具有良好的附着力, 而且膜厚可控, 重复性好, 特别是磁控溅射具有溅射时基片温升少、溅射速率高等特点。由于溅射法得到的ZnO 薄膜均匀、致密、有良好的取向性和高的可见光波段透过率, 而且工艺简单、容易实现掺杂、成本低、尾气无污染、适宜于规模化生产, 国内外不少研究小组都采用这种方法制备和研究ZnO 薄膜。

溅射气氛中的氧分压、基片温度对ZnO：Al膜的性能有很大的影响。真空室中的氧原子经过电离、碰撞, 获得很高的能量, 渗入的高能氧离子对ZnO 薄膜的电阻有着很大的影响; 此外, 氧离子容易与掺杂进去的Al形成Al_2O_3, 降低了薄膜内的载流子浓度, 从而提高薄膜的电阻率; 薄漠表面吸附的氧对薄漠的电、光学性能也有一定的影响。衬底温度对薄膜

收稿日期: 2006-02-12
作者简介: 余志明(1956-), 男, 湖南省桃源县人, 教授, 博士。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的晶体结构及电、光学性能都有很大的影响。本文作者用直流磁控溅射法制作了多组ZAO 薄膜,作者详细研究了衬底温度及氧分压强对ZAO 薄膜结构、光学和电学性能的影响。

1 实验

ZAO 薄膜是采用直流磁控溅射法,在CSU-5001 型多功能磁控溅射仪上制备。靶材是由ZnO 和Al_2O_3 粉末(纯度为99.99%)经高温烧结而成,其中Al_2O_3 的重量比为3%;用玻璃作为基底材料,玻璃经过丙酮、乙醇、去离子水超声清洗;靶到基底的距离为65 mm。溅射气体为纯度99.999%的氩气和氧气;溅射装置的极限真空为8×10^{-4} Pa;溅射压强均为0.5 Pa;溅射功率均为150 W;薄膜溅射沉积时间均为15 min(膜厚700~900 nm)。在沉积薄膜前先用氩气预溅射靶材10 分钟以去除靶面的污染物及杂质,提高薄膜的纯度,通过改变衬底温度及氧氩比等参数,在各种不同工艺条件下制得透明导电性能良好的ZAO 薄膜。

薄膜的物相结构用XD98 型X 射线衍射仪进行分析,用Solver P47 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌。薄膜厚度用台阶仪(Alpha-step IQ profilers)测出,用SZT-90 型四探针方阻仪测得薄膜的方阻,采用TU-1800PC 紫外-可见分光光度计测量样品的紫外、可见光透光性能,光谱宽度330~800 nm。

2 结果与讨论

2.1 基底温度和氧分压对薄膜结构的影响

图1 是ZnO:Al 透明导电膜的X 射线衍射谱,其中,(a)是不同基底温度(不加氧)的X 射线衍射谱,(b)是基底温度为200℃不同氧分压的X 射线衍射谱。在X 射线衍射谱中(扫描范围为10~70 度)只发现一个衍射峰,并没有看Al_2O_3 的存在,这表明了Al 原子对Zn 原子的有效替位。由图1 可以看到沉积薄膜为多晶膜,具有六角纤锌矿结构和(002)方向的单一择优取向,其衍射角比标准Zn0 结构的衍射角(34.45 度)稍低,这是由于Al^{3+} 对Zn^{2+} 的掺杂替代造成的晶格畸变所造成的。由(a)可以看出,随着基底温度的升高,薄膜的衍射峰高度增加,半高宽减小,到200℃时衍射峰达到最大值,300℃时衍射峰略有降低,半高宽也稍有增加;这说明薄膜的晶粒尺寸随着基底温度的升高先增大后略有降低。由(b)可以看出,薄膜衍射峰的高度随氧分压的增大而降低,半高宽随氧分压的增大有所增大。这说明随着氧分压的增大,薄膜晶粒尺寸变小,晶粒单一取向性变差。

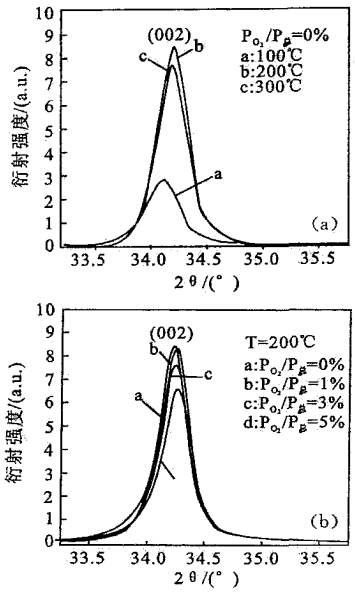
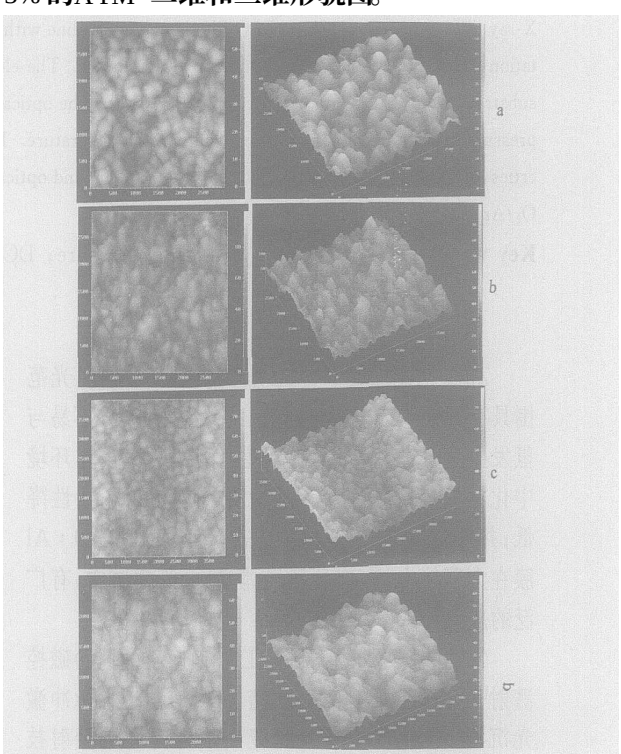


图1 ZAO 薄膜的X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of ZAO thin films

2.2 基底温度和氧分压对薄膜表面形貌的影响

用原子力显微镜,在接触式模式下,观察了ZAO 薄膜的表面形貌。图2(a)、(b)是基底温度(不加氧)分别为200℃和300℃的AFM 二维和三维形貌图,(c)、(d)是基底温度为200℃氧分压分别为1%和3%的AFM 二维和三维形貌图。



((a) $P_{O_2}/P_{总}$= 0, T_s= 200℃; (b) $P_{O_2}/P_{总}$= 0, T_s= 300℃; (c) $P_{O_2}/P_{总}$= 1%, T_s= 200℃; (d) $P_{O_2}/P_{总}$= 3%, T_s= 200℃)

图2 ZAO 薄膜的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of ZAO thin films

由(a)、(b)可以看到,基底温度为200℃时,薄膜颗粒大小均匀,基本上是圆形,晶粒取向一致,是明显

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的柱状晶生长, 表面平整, 表面颗粒形貌平滑; 在基底温度为300℃时, 颗粒尺寸要比200℃时稍小, 颗粒形状不规则, 颗粒之间有点杂乱, 晶界缺陷增多, 表面粗糙, 表面颗粒形貌比较尖锐, 有针状颗粒出现; 这表明随着基底温度的增加, 薄膜晶粒取向性变差, 这与XRD 的衍射图谱相符(其衍射峰高度比200℃要低)。由(c)、(d)可以看出, 加了氧分压以后, 薄膜颗粒尺寸要比没加氧时要小; 加1% 氧分压的薄膜颗粒大小均匀, 颗粒呈圆形, 晶粒取向一致, 薄膜表面平整、光滑; 氧分压为3% 时的薄膜颗粒大小不均匀, 有缺陷存在, 表面粗糙度要比1% 氧分压的要大。

2.3　基底温度和氧分压对薄膜电阻率的影响

图3 是ZAO 薄膜的电阻率曲线图, (a)是氧分压分别为0% 和1% 的不同基底温度电阻率曲线图, (b)是基底温度为200℃不同氧分压电阻率曲线图。由图(a)的a 曲线可以看出, ZAO 薄膜的电阻率随基底温度的升高而显著降低, 当衬底温度升至220℃时, 电阻率降至1.66×10^{-3}Ω·cm, 随后, 又随温度的升高而略有增加, 基底温度为300℃时电阻率为1.92×10^{-3}Ω·cm。由图(b)可以看出, 随着氧分压的增大, 薄膜的电阻率也缓慢的增大, 到4% 氧分压以后, 薄膜的电阻率是迅速的提高; 但是氧分压为1% 时的电阻率要比无氧时的要低, 这与大多数研究者的结论不同[10, 11, 12]。因此, 作者又做了一组1% 氧分压的ZAO 薄膜(图(a)b 曲线)。由b 曲线我们可以看出, 薄膜的电阻率仍然是随着基底温度的升高先降低后升高, 但比(a)曲线的要低, 且电阻率变化范围不大, 曲线比较平缓, 在250℃时有最低的电阻率(8.35×10^{-4}Ω·cm)。

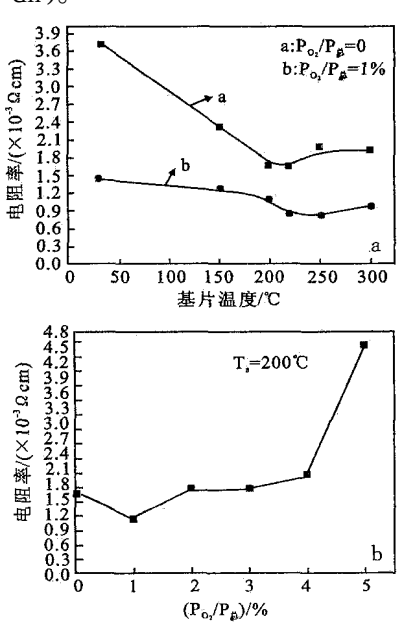


图3　ZAO 薄膜的电阻率变化曲线

Fig. 3　Resistivity variation of ZAO thin film

在较低的基体温度下, 薄膜的结晶情况较差, 晶粒尺寸小, 薄膜晶界多, 晶界缺陷密度较大, 从而增加了载流子的散射, 因此薄膜电阻率较高, 导电性能差。随着基体温度的升高, 被溅射出来的靶材原子在基体吸附后仍有较大的动能, 原子表面扩散能力增加, 薄膜容易有序结晶化和晶粒取向一致化, 晶粒尺寸增大, 薄膜的晶界减少, 晶界缺陷密度降低; 此外, 在较高温下制备薄膜有利于薄膜对吸附氧的解吸, 导致堆积在晶界附近的吸附氧等缺陷数目大量减少, 减少电子的捕获陷阱[9], 从而总体上导致载流子浓度的增大和迁移率的提高, 因此薄膜的导电性能也得到很大的提高。当基体温度过高时, 一方面, 薄膜晶粒生长完整, 化学计量比偏离小, 氧缺位减少, 也会减少载流子浓度, 从而导致电阻率上升; 另一方面, 过高的温度会使晶粒的取向性变差(这可由图1 的X 射线衍射谱看出, 衍射峰强度出现了先高后低的情况), 颗粒形状不规则(见图2(b)), 晶界中缺陷增多, 使载流子散射增加, 提高了薄膜的电阻率。因此, 薄膜的电阻率出现了先急剧下降, 后来又随着温度的升高而增大的现象。至于图(a)的b 曲线所出现的情况, 我们是这样来解释的: 过多的氧缺位会导致晶格的畸变, 晶格畸变严重导致结构不稳定, 破坏了结晶性, 也不能提高电导率。适量的氧可以与薄膜表面游离的Zn 原子结合成ZnO, 虽然会减少氧缺位, 但同时大大降低了薄膜因氧缺位而产生的晶格畸变, 提高了薄膜的结晶完整性, 减少了散射中心, 提高了载流子迁移率, 从而改善了薄膜的电阻率。

由于氧气较氩气更易电离, 随着氧气分压的增加, 溅射室内被离化的粒子及反应粒子增多, 薄膜的沉积速率自然提高, 最终导致成膜粒子来不及在基片慢慢长大就聚集成膜了, 这会使晶粒尺寸减小, 结晶质量下降, 影响了薄膜的结构(由X 射线谱和AFM 形貌图可以看出), 增加了载流子的散射, 降低了载流子迁移率, 薄膜的电阻率增加; 另一方面, 氧离子的进入会减少氧缺位, 减少载流子浓度, 增加薄膜电阻率。随着氧分压的进一步增大, 薄膜中Al 原子接触氧原子的机会增大, 容易形成Al_2O_3, 薄膜中的替位和填隙杂质减少, 其它氧缺陷也将减少, 载流子浓度减小, 大大提高了薄膜的电阻率。

2.4　基底温度和氧分压对薄膜可见光透过率的影响

图4 为ZAO 薄膜的可见光平均透过率。图4(a)是氧分压为0% 和1% 不同基底温度的薄膜可见光透过率, (b)是基底温度为200℃不同氧分压的透过率。

由图(a)可以看出, 基底温度对薄膜的可见光透过率没有多大的影响, 但方点曲线(不加氧)的透过率要比圆点曲线(加1% 氧)的要高, 这是因为加了1% 氧后, 薄膜的沉积速度加快, 薄膜厚度比没加氧

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的要厚, 所以降低了薄膜的透过率。

由图(b)可以看出随着氧分压的增加, 薄膜的透过率也增加, 这显然是由于氧增多时, 和Zn 粒子反应几率增大, 易形成ZnO 膜, 如果氧分压足够大到可使基片表面的Zn 粒子全部反应完的话, 则可形成不导电的透明ZnO 膜, 这就是所谓的氧透明现象。

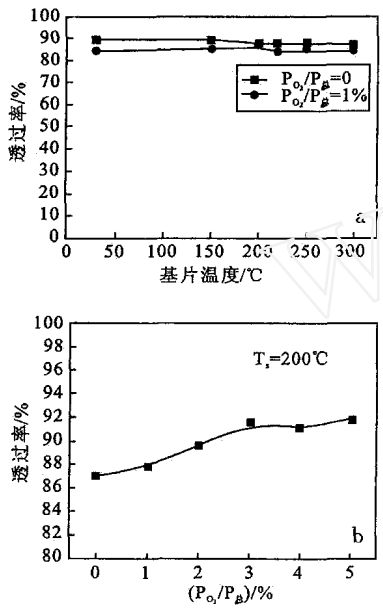


图4 ZAO 薄膜的可见光透过率

Fig. 4 Visible transmittance of ZAO thin film

3 结论

(1)采用直流磁控溅射的技术, 通过优化工艺参数, 可以做出透明导电性能良好的ZAO 薄膜。在未经退火的情况下, 综合考虑薄膜的电阻率和透光率, 在衬底温度为250℃、氧分压为1%时, 薄膜的电阻率和平均透光率分别达到$8.35\times10^{-4}\Omega\cdot cm$ 和85.2%。

(2)基底温度和氧分压对薄膜的电阻率有很大的影响。薄膜电阻率先随基底温度的增加而急剧下降, 到220℃以后, 随温度的升高缓慢上升; 薄膜电阻率随氧分压的增大而增大。但在1%的氧分压时, 其电阻率比不加氧时要低, 且其电阻率变化范围很小, 这与大多数研究者的结论不同, 这一特性具有重要的意义。

(3)基底温度对薄膜的可见光透过率没有多大的影响; 氧分压对薄膜的可见光透过率有很大的影响, 透过率随着氧分压的增大而提高。

参考文献:

[1] Lan W S and Fonash S J. [J]. J. Elec M at, 1987, 16: 141.

[2] Joshi R N. Characteristics of indium tin oxide deposited by r. f magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1995, 257: 32-35.

[3] Ellmer K, Wendt R. D. C. and R. F. (reactive) magnetron sputtering of ZnO ∶Al films from metallic and ceramic targets: a comparative study [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 93: 21-26.

[4] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma et al. Electrical and properties of ZnO ∶Al films prepared by an evaporation method[J]. Thin Solid Film, 1996, 279: 213-215.

[5] Musat V, Teixeira B, Fortunato E, et al. Al-doped ZnO thin films by sol-gel method [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181: 659-662.

[6] Jimenez-Gonzalez A E, Urueta J A. optical transmittance and photoco- nductivity studies on ZnO ∶Al thin films prepared by sol-geltehnique [J]. Solar Energy aterials and Solar Cells, 1998, 52: 345-353.

[7] Hideaki Agura, Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita et al. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2003, 445: 263-267.

[8] 葛水兵, 程珊华, 宁兆元. ZnO ∶Al 透明导电膜的制备及其性能的研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(3): 77-79.

[9] Tadatsugu Minami. 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.

[10] 余俊, 赵青南, 赵修建. Al_2O_3 掺量及氧气分压对直流磁控溅射法制备铝掺杂氧化锌薄膜性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1241-1245.

[11] 黄佳木, 董建华, 张新元. ZnO ∶Al(ZAO)透明导电薄膜的制备及其特性[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(11): 7-13.

[12] 王华. 铝掺杂氧化锌薄膜的结构与光电特性[J]. 桂林电子工业学院学报, 2005, 25(2): 19-22.

《真空工程技术》一书已出版

由东北大学徐成海教授任主编, 巴德纯教授(东北大学)、于溥教授级高工(沈阳真空技术研究所)、达道安研究员(航天部510所)、张世伟副教授(东北大学)任副主编的《真空工程技术》一书于2006年9月由化学工业出版社出版。全书约200万字, 共一册32章, 内容包括真空技术基础、真空泵、真空测量仪器、真空阀门、密封等零部件以及真空容器和真空系统设计计算等和真空技术在各工业领域中的应用, 包括冶金、热处理、镀膜、干燥、浸渍、包装、蒸馏、过滤、输送、绝热、航天、核工业领域, 还有真空工程材料与工艺等内容。本书是当前真空工程技术界内容较全面的工程技术书籍之一。本书请中国工程院院士闻立时研究员撰写了序言, 聘请了真空届知名人士杨乃恒教授为顾问委员会主任委员, 李云奇教授、姜燮昌教授级高工、范垂桢研究员、张树林教授为顾问委员会副主任委员, 合肥工业大学胡焕林教授等十几位真空科技工作者参加了编写工作。各地新华书店及化工出版社读者服务部(100029 北京朝阳区惠新里3号楼)有售, 定价180元。 (东北大学 张志军 供稿)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net