

## 材料

## 压强对射频溅射氧化锌薄膜结构和性能的影响

苏伟涛,余志明,刘昕,杨莉

(中南大学 湖南 长沙 410083)

**摘要:**采用射频溅射方法在聚脂(PET)胶片上沉积 ZnO-Al 薄膜,实验结果表明沉积压强对氧化锌透明导电薄膜的表面形貌、结构、光电性能等有较大的影响,在低的沉积压强下薄膜具有很好的(002)结构,有优良的光、电综合性能。同时详细讨论了影响结构和性能的诸因素。

**关键词:**氧化锌;透明导电;射频溅射

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5540(2004)02-0024-03

透明导电氧化物半导体薄膜以其独特的光、电性能在太阳能光电电池、液晶显示等方面得到了广泛的应用。透明导电氧化物薄膜主要有 ITO 薄膜<sup>[1,2]</sup>、SnO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[3,4]</sup>、ZnO<sup>[5]</sup> 薄膜等。在透明导电氧化物(TCO)中,ITO 占据了很大的份额,但是 In 价格昂贵,而且随着平板显示器和太阳能电池应用的迅速增长,预计在本世纪末 In 资源将会枯竭。和 ITO 相比,铝掺杂氧化锌(AZO)原料广泛,价格低廉,所用原料没有毒性,氧化锌热性能稳定,生产条件容易控制,而且 AZO 薄膜在氢等离子体中有相当的稳定性,具有独特的优势。AZO 可以在太刚能电池和光电显示中作为透明导电电极,另外也可作为表面声学波器件、铁电材料、导电材料、发光材料,在很多的领域已经得到了广泛的应用。

氧化锌是一种多功能的 *n* 型 - 族化合物半导体材料,用适当浓度的杂质,进行掺杂之后氧化锌薄膜的电阻率大幅度下降,特别是用铝掺杂之后电阻率可以达到  $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ,载流子浓度可以达到  $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[6]</sup>,在可见光范围内的平均透光率可达 85% 以上,这些数据 and ITO 薄膜相当。有机衬底氧化锌薄膜除了具有玻璃衬底透明导电薄膜的光电性能之外,还有许多的独特之处。有机衬底氧化锌薄膜柔软易弯曲,而且质量轻,在可折叠液晶显示器、非晶硅太阳能电池、可粘贴式汽车玻璃防冻膜、可折叠热反射镜上均可获得广泛的应用。采用射频溅射的方法在聚脂(PET)胶片衬底上沉积出性能良好的氧化锌薄膜,并对其光电性能进行了

研究。

## 1 试验

试验采用 CSU-5001 型多功能磁控溅射仪,所用的射频频率为 13.56 MHz,背底真空为  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,沉积工作压强 0.2 ~ 2.0 Pa,射频功率为 125 W。采用 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%) 掺杂的 ZnO (99.99%) 陶瓷靶,靶材直径为 60 mm,厚度 6 mm,靶材到衬底的距离为 12 cm,溅射气体为 99.999% 的氩气,衬底为透明聚脂胶片(PET)。考虑到等离子体对衬底的轰击导致衬底升温,不对衬底加热。

薄膜的结构分析采用 XD98 型 X 射线衍射仪,采用原子力显微镜测出薄膜的形貌,采用 SZT-90 型四探针方阻仪测量薄膜的方阻,可见光透过率采用 TU-1800SPC 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 300 ~ 800 nm。使用干涉光谱法,利用透射光谱计算薄膜的厚度,计算公式如下<sup>[7]</sup>:

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_1 - n(\lambda_2)\lambda_2)}$$

式中  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  为两干涉峰的峰位; $n(\lambda_1)$ 、 $n(\lambda_2)$  为干涉峰处薄膜的折射率; $M$  为两干涉峰干涉级次之差。

在低温(小于 100 °C)下,可见光范围内薄膜的折射率几乎不随波长变化,取  $n = 1.95$  可以算出薄膜的厚度,从而得出生长速度和电阻率。

## 2 结果和讨论

### 2.1 薄膜的生长参数和表面形貌

不同的压强对薄膜生长速度影响如图 1 所示。

作者简介:苏伟涛(1978-),男,硕士,从事薄膜材料研究。

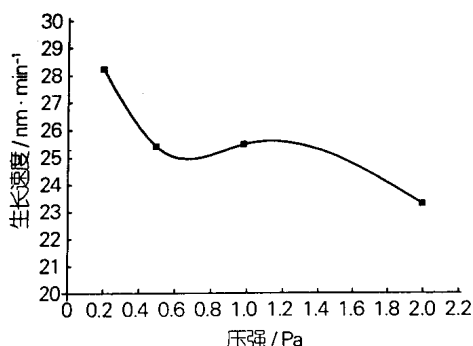


图1 压强对薄膜沉积速度的影响

由图1可以看出,随着沉积压强的升高,薄膜的生长速度略有下降。到达衬底表面的原子需要到达平衡位置才能真正地形成薄膜,没有到达平衡位置的原子是不稳定的。压强的升高增加了原子散射的次数,到达薄膜表面的原子能量降低,所以迁移速度降低,这样原子就更难以到达平衡位置,薄膜的沉积速度相应就降低了<sup>[7,8]</sup>。

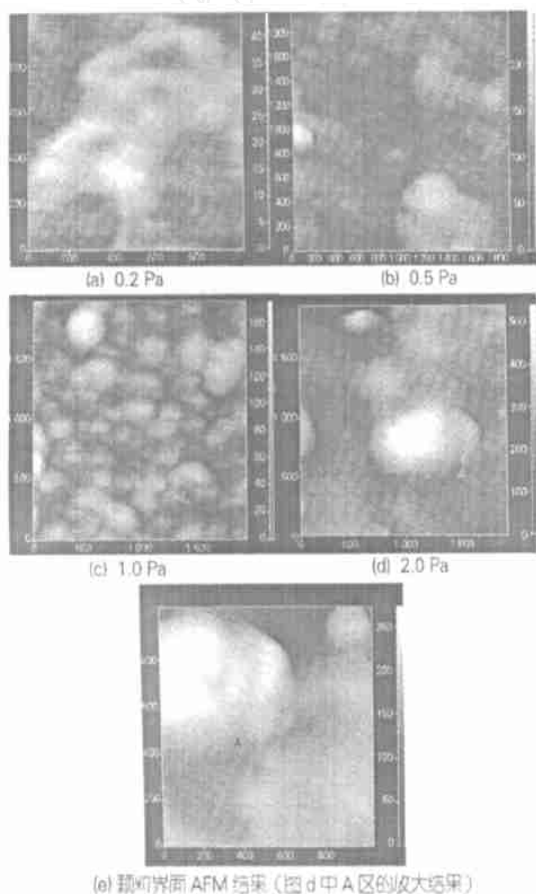


图2 不同压强下对薄膜表面的AFM分析

图2(a)~(d)是不同压强下沉积薄膜的原子力显微镜图片。可以看出随着沉积压强的升高,薄膜的晶

粒明显变大,薄膜的表面粗糙度也变大。在0.2 Pa的压强下,薄膜颗粒的直径只有50 nm左右,表面粗糙度只有6~7 nm,到2.0 Pa下时,颗粒直径非常不均匀,小颗粒的直径400 nm左右,大的颗粒直径甚至可达1 000 nm。表面粗糙度高达70 nm。使用AFM对大颗粒界面的形貌进行了进一步的分析,结果表明,大的颗粒由数个直径不一的小颗粒组成,如图2(e)所示。

## 2.2 结构分析

不同沉积压强下薄膜的XRD衍射图谱如图3所示。由图3可以看出,不同沉积压强下制备的氧化锌薄膜均具有多晶结构,而且都显示了很强的(002)生长择优取向,这表明在实验的工艺条件下制备的薄膜都有很好的(002)结构。随着溅射压强的增加,衍射强度随之减少,这与文献中报道的一致。可以看出,在沉积压强比较小时,增加沉积压强有利于薄膜形成更强的(002)结构,但在高的沉积压强下,如2.0 Pa下,衍射强度明显降低<sup>[9]</sup>。

压强升高,溅射原子在飞向衬底的过程中受到的散射增加,到达衬底时能量减少,迁移能力也下降,薄膜的结晶状况也随之变差。使用Scherrer公式对薄膜的晶粒尺寸进行计算,结果在20 nm左右,这和AFM得到的颗粒直径相差很大,薄膜中的小颗粒则很可能是由很多的晶粒组成<sup>[10]</sup>。

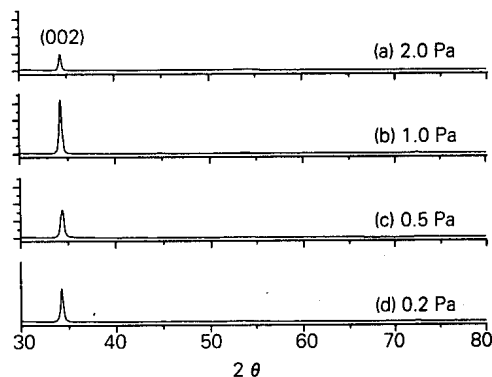


图3 不同溅射压强下的XRD谱(射频功率125 W,不加热)

## 2.3 电学性能

图4是不同压强下沉积的氧化锌薄膜的电阻率,由图4可以看出,在0.2 Pa的压强下,薄膜的电阻率只有 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ,当压强升高到2.0 Pa,薄膜的电阻率急剧增加到 $9.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ,在沉积压强小于0.5 Pa时,方阻随压强的升高变化不大,只有20~30  $\Omega/\square$ ,但是当沉积压强大于0.5 Pa之后,随着压强的升高,薄膜方阻急剧增大到数百  $\Omega/\square$ ,可见沉积

压强在薄膜的沉积工艺参数控制中有特别重要的地位。

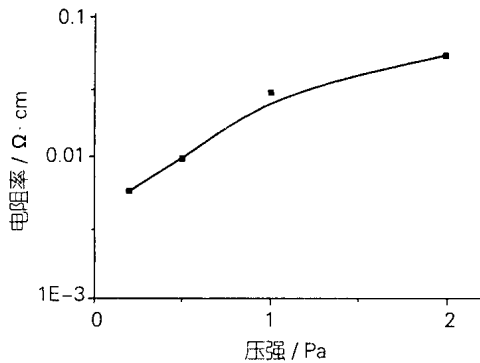


图 4 沉积压强对氧化锌薄膜电阻率的影响(不加热,射频频功率125 W)

#### 2.4 光学性能

不同压强条件下制备的氧化锌薄膜的紫外可见光透过率如图 5 所示,由图 5 可以看出,薄膜的可见光透过曲线显示出明显的峰谷,表明薄膜有很光滑的表面,峰和谷的出现则是薄膜干涉的结果。

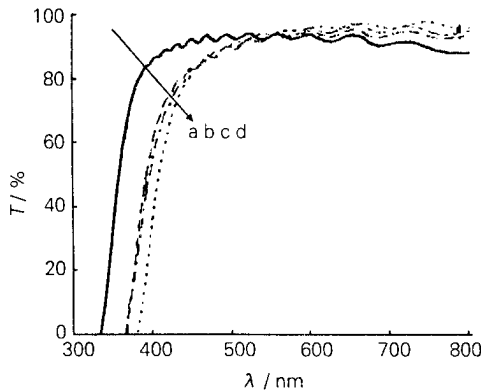


图 5 不同压强下制备的薄膜的紫外可见光透过率  
a - 0.2 Pa; b - 0.5 Pa; c - 1.0 Pa; d - 2.0 Pa

压强降低,薄膜的紫外吸收带明显地向短波方向移动,使用公式<sup>[7]</sup>  $E_g = 1.24/\lambda$  ( $\lambda$  为短波截止波长)可以算出不同压强下制备的薄膜的禁带宽度,结果表明,压强为 0.2 Pa、0.5 Pa、1.0 Pa、2.0 Pa,薄膜的禁带宽度分别为 3.69 eV、3.38 eV、3.33 eV、3.25 eV。在不同压强下制备的薄膜,可见光平均透过率都在 90 %以上。沉积压强对薄膜的可见光平均透过率影响不是很大,在高的压强下制备的薄膜透过率略有上升,这与 Yasuhiro Igasaki、Dengyuan Song 的实验结果一致<sup>[10,11]</sup>。

另外,在高的沉积压强下,由于紫外吸收带的移动,400 nm ~ 550 nm 的波长范围内的透过率明显小于 600 ~ 800 nm 范围内的透过率,这可能是薄膜呈现黄绿色的主要原因。

### 3 结 论

试验结果表明,沉积压强对铝掺杂氧化锌薄膜的结构、光学和电学性能有很大的影响。在低的沉积压强下,薄膜具有很强的(002)取向结构,沉积压强越低,薄膜结晶颗粒越小,表面粗糙度越小,薄膜的电阻率越低,禁带宽度较大。

#### 参考文献:

- [1] Utsumi, Kentaro, Matsunaga, Osamu. Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target [J]. Thin Solid Films, 1998, 334 (1~2): 30 - 34.
- [2] Gregory, Otto J. Luo, Qing. High temperature stability of indium tin oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2002, 406 (1~2): 286 - 293.
- [3] Lewis B. L., Pain D. C. Applications and processing of transparent conducting oxides [J]. MRS Bulletin, 2000, 25 (8): 22 - 27.
- [4] Cordon R. G. Criteria for choosing transparent conductors [J]. MRS Bulletin, 2000, 25 (8): 52 - 57.
- [5] 孟扬, 沈杰. 透明导电氧化物薄膜的新进展 [J]. 光电子技术, 2000, 22 (3): 125 - 130.
- [6] Tadatsugu Minami, New n-type transparent conducting oxide [J]. MRS Bulletin, 2000, 25 (8): 38 - 44.
- [7] R. Ondo-Ndong. Structural properties of zinc oxide thin films prepared by r. f. magnetron sputtering [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 97: 68 - 73.
- [8] 唐伟忠, 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [9] P. Nunes. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r. f. magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2002, 64: 29 - 297.
- [10] Dengyuan Song. Optimization of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application [J]. Applied Surface Science, 2002, 195: 291 - 296.
- [11] Y. Igasaki, H. Kanma. 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.

收稿日期: 2004 - 02 - 17

(下转第 55 页)

二次布料的点火容易实现。

#### 4.2 对生产条件的适应能力强

当煤气压力低于 980 Pa, 或煤气发热值低于 3 971 kJ/h 时, 点火炉仍能正常工作, 而原点火炉当煤气压力降至 1 500 Pa 时, 已不能生产。这就提高了烧结机的作业率, 增加了烧结块的产量。

#### 4.3 节能效果显著

根据有关统计资料, 改造后的 1993 年和 1994 年, 与改造前的 1991 年相比, 煤气单耗指标下降了约 25 %, 每年节约煤气 3 658 000 m<sup>3</sup>, 其节能效果是显著的。

#### 4.4 点火炉寿命延长

原点火炉一般每年都要更换一次炉衬, 增加了

生产成本, 降低了作业率。1992 年改造之后, 点火炉炉衬只进行 2 次检修更换; 2000 年改善炉衬材质之后, 使用寿命长达 4 a 多, 其耐火内衬、烧嘴仍完好无损。

### 5 结 语

通过点火炉的技术改造, 取得了可观的经济效益。每年节约煤气 3 658 000 m<sup>3</sup>, 直接经济效益 50 万元; 由于克服煤气压力波动造成的停产损失, 约增加 2 500 t 粗铅产量, 获间接经济效益 600 万元。

收稿日期: 2004 - 02 - 10

## Technological Innovations of Lead Concentrative Mine Lighting Sinter Furnace

YUAN Fu-ming

(Zhuzhou Smelter Group Co. Ltd, Zhuzhou 412004, China)

**Abstract :** The paper introduced problems, technological innovations and its effects of the lighting furnace.

**Key words :** the lighting furnace; the burning machine; test; innovate

(上接第 26 页)

## Effect of Deposition Pressure on the Structure and Properties of R. F Sputtering Zinc Oxide Film

SU Wei-tao, YU Zhi-ming, LIU Xin, YANG Li

(Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract :** R. F sputtering method is employed to deposit ZnO:Al film on PET flake in this paper. The experiment results show that the deposition pressure has great influence on the surface morphology, structure, electric and optical properties of Zinc Oxide transparent conductive film. The film prepared in low pressure has perfect (002) texture and good optical and electric properties. Then we discuss the cause that influences the structure and properties of the film.

**Key words :** Zinc Oxide; transparent conductive; R. F sputtering