

RF 磁控溅射功率对 ZnO:Al 薄膜结构和性能的影响*

杨伟锋¹, 刘著光¹, 吕英¹, 黄火林¹, 吴正云^{1,2,*}

(1. 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学萨本栋微机电中心, 福建 厦门 361005)

摘要:采用 RF 磁控溅射技术以 ZnO:Al₂O₃ (2 wt % Al₂O₃) 为靶材在石英玻璃衬底上制备多晶 ZnO:Al(AZO) 薄膜, 通过 XRD、AFM、AES 以及 Hall 效应、透射光谱、折射率等手段研究了 RF 溅射功率 (50 ~ 300 W) 对薄膜的组织结构和电学、光学性能的影响。分析表明:所制备的 AZO 薄膜具有 c 轴择优取向, 并且通过对不同功率下薄膜载流子浓度与迁移率的研究发现对于室温下沉积的 AZO 薄膜, 晶粒间界中的 O 原子吸附是影响薄膜电学性能的主要因素。同时发现当功率为 250 W 时薄膜的电阻率降至最低 ($3.995 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$), 可见光区平均透射率为 91 %。

关键词:RF 磁控溅射; 透明导电薄膜; AZO 薄膜

中图分类号:O484 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-0086(2008)12-1648-05

Effect of RF power on the structure and properties of ZnO:Al films deposited by magnetron sputtering

YANG Wei-feng¹, LIU Zhu-guang¹, LV Ying¹, HUANG Huo-lin¹, WU Zheng-yun^{1,2,*}

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. MEMS Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Aluminum doped zinc oxide films are deposited by magnetron sputtering using a zinc oxide target doped with Al₂O₃ (2 wt %) with different RF powers on quartz substrate. The structural and compositional characteristics of the films are investigated by XRD, AFM, SEM, AES and XPS, respectively, while the electrical and optical properties of the thin films are studied by the Hall measurement and spectrophotometry, respectively. It has been found that all films deposited are c-axis preferred orientation perpendicular to the substrate with porous crystalline structure. The lowest resistivity obtained in this study is $3.9 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ for the film deposited at 250 W, and the average transmittance is 91 % in the visible range. By comparing the samples deposited at various RF power, the oxygen absorption in the grain boundaries is the dominant factor which influences the electrical property of the AZO thin film.

Key words:RF magnetron sputtering; transparent conductive film; AZO film

1 引言

透明导电氧化物(TCO)具有低电阻率、可见光区高透射率,在平面显示、发光二极管(LED)、激光二极管(LD)以及太阳能电池领域有着广泛的应用前景。目前在 TCO 材料中以产业化的 ITO 材料最为成熟,但铟为稀有元素并且会引进重金属污染,这限制了 ITO 材料产业化规模的进一步扩大,所以迫切要求开发非铟系的透明导电氧化物材料来替代 ITO。ZnO 基材料因其具有较好的化学和机械稳定性,高的抗还原性且自然界储量丰富,被认为是最具发展潜力的 ITO 替代材料^[1]。目前沉积 AZO 薄膜的主要方法包括电子束蒸发^[2]、激光脉冲沉积(PLD)^[3]、溶胶凝胶法^[4]、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[5]以及各种方法的磁控溅射等^[6]。其中磁控溅射有着成膜均匀致密且工艺简单,成本低等优点。本文采用 RF 磁

控溅射法在玻璃衬底上制备 AZO 薄膜并就 RF 溅射功率对薄膜的组织结构、电学、光学性能的影响进行了研究。由于目前光电器件制造领域比较通用的图形技术为剥离与腐蚀工艺。对于 AZO 薄膜,由于化学性质比较活泼,通常的酸碱腐蚀剂容易造成薄膜的侧向腐蚀,破坏图形的完整性。而剥离工艺则要求薄膜在较低温度下(100 °C)沉积以避免高温破坏光刻胶的活性,为了符合剥离工艺的要求,所有样品都在室温下溅射。

2 实验

实验采用型号为 JS3X-100B 磁控溅射机,衬底与靶平行放置,距离为 8 cm;靶材为 ZnO:Al₂O₃ 陶瓷靶,纯度 99.99%,直径 101.5 mm,厚度 3 mm,Al₂O₃ 的掺杂量 2.0 wt %;衬底为 25.4 mm 石英玻璃,制备前用甲苯、丙酮、乙醇及去离子水进行超声清洗;溅射前本底真空达到 8×10^{-4} Pa,电离气体为

* 收稿日期:2008-01-27 修订日期:2008-07-10

* E-mail: zhywu@xmu.edu.cn

99.999% 的高纯氩气。溅射采用 RF 模式,沉积条件,以及薄膜各项测试参数如表 1 所示。实验中用 Dektak3 型台阶仪测量薄膜厚度,用 Accent HL5500 Hall System 四探针法测试薄膜的电阻率,载流子浓度, Hall 迁移率。薄膜结构采用 PANalyti-

cal 公司的 Xpert PRO 粉末 X 射线衍射仪进行分析,表面形貌采用 SPA-400 原子力显微镜进行探测,薄膜组分采用公司的 AES 进行测试,透射光谱采用 Cary5000 紫外可见近红外分光光度计进行测试。

表 1 室温下,0.8 Pa Ar 气中,不同 RF 溅射功率下 AZO 薄膜特性

Tab. 1 Parameters of sputtering deposition of AZO with various RF power at room temperature and 0.8 Pa Ar ambient

Power/ W	Thickness/ (nm)	Rate/ (nm · min ⁻¹)	FWHM(O)	Grain size/ nm	O/ at. %	Zn/ at. %	Al(at. %)
50	90	1.5	0.334	26.1			
100	180	6.0	0.342	25.4	61.7	34.6	3.7
150	180	18	0.363	23.8	60.7	35.1	4.2
200	180	24	0.363	23.8	60.7	34.9	4.4
250	180	30	0.349	24.9	60.0	35.6	4.4
300	210	47	0.367	23.6	61.3	34.4	4.3

3 结果与讨论

3.1 溅射功率对薄膜结构特性的影响

图 1 为不同 RF 功率下样品的 XRD 谱,扫描角度为 20°~80°,图中可以看到样品的(002)和(004)峰,表明所沉积的 AZO 薄膜具有六角纤锌矿结构呈 C 轴择优取向,晶粒垂直于衬底方向柱状生长。当功率为 50 W~250 W 时,衍射峰的强度随着功率的提高而增强,这一方面是由于高的溅射功率提高了原子自身在沉积表面的扩散能力,使原子更容易达到平衡位置,另一方面高的溅射功率也将引起基片温度的升高,从而使溅射出来的原子、原子团更容易形成小岛,或更进一步产生小岛并联,从而增强了 C 轴的择优取向。然而当功率升至 300 W 时,衍射峰明显减弱,这一方面是由于高功率溅射出的高能粒子损坏了生长出来的薄膜,使晶体结构发生畸变,另一方面,由于薄膜的生长速度过快,粒子在衬底上没有通过充分的从高能表面的晶面扩散到低表面能晶面的过程,这样使得晶的生长没能沿表面能最低的(002)面生长,薄膜的取向性由此变差。表 1 还示出了不同功率下样品的半高宽以及晶粒大小,可以看出不同功率下薄膜的晶粒大小变化不大,这主要是因为衬底没有加热的缘故。

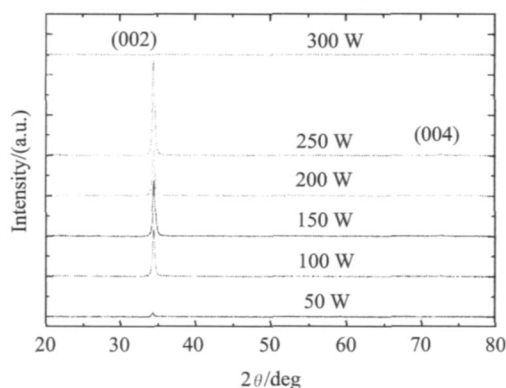


图 1 不同 RF 溅射功率 AZO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of AZO films deposited at different RF power

图 2 为不同 RF 溅射功率下样品表面的 AFM 照片。图中可以看出当功率为 50 W~250 W 时,表面粗糙度(RMS)由 50 W 时的 2.03 nm 增加为 250 W 时的 6.17 nm。且表面晶粒呈锥形。然而当功率提高到 300 W 时,表面粗糙度下降至 RMS = 4.21 nm,表面晶粒呈圆弧形。由于我们的样品在室温下制备, $T_s/T_m = 0.25$ (T_s 为衬底温度, T_m 为薄膜熔点,AZO 薄膜熔点为 1400 K^[6]) Ar 气压为 0.8 Pa,故 50 W~250 W 不同功率下的样品的表面形貌都明显的处于由 Thornton^[7]提出的结构区域模型理论的区域 I 中,晶体结构疏松多孔表面粗糙并伴随着锥型晶粒。而 300 W 样品明显的处于过渡区域,这是由于功率的提高引起衬底温度的升高,从而使薄膜的结构趋于紧密,表面趋于平整。

3.2 溅射功率对薄膜电学性能的影响

图 3 示出了 AZO 薄膜电阻率,载流子浓度以及 Hall 迁移率与 RF 溅射功率的关系。从图中可以看出薄膜电阻率随功率的提高而降低,在 250 W 时电阻率最小($3.995 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$),当功率提高到 300 W 时电阻率又上升到 $6.223 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。而载流子浓度与迁移率都随功率的提高而增大,250 W 时同时增至最大值($2.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 与 $7.74 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$),当功率为 300 W 时,两者又有所下降。由于 AZO 薄膜为 n 型,由电阻率微观表达式^[17] $= 1/n_e e \mu_n$ (其中 n_e 为载流子浓度, e 为电子电量, μ_n 为载流子迁移率)可知影响薄膜电阻率的主要因素为载流子浓度和迁移率。而对于柱状多晶薄膜,影响迁移率的因素为电离杂质散射和晶粒边界散射^[8]。J. F. Chang^[8], Minami^[9] 和 Ghosh^[10] 认为对于溅射沉积的 AZO 薄膜,影响迁移率的主要因素为电离杂质散射。同时 Minami 还给出了 AZO (Al_2O_3 2.0 wt %) 薄膜载流子浓度与迁移率之间的依存关系: $\mu_n = n_e^{2/3}$ (μ_n 为载流子 Hall 迁移率, n_e 为载流子浓度),而我们制备的样品并没有显示出这种关系。这是因为 J. F. Chang, Minami 和 Ghosh 制备 AZO 薄膜时或是采用了衬底加热,或是对样品进行了退火,使得薄膜结构处在 Thornton 模型的区域中^[7],其晶粒排列较紧密,故电离杂质散射为影响迁移率的主要因素。而我们的样品是在室温下制备的,如上所述,其晶粒结构疏松多孔,又由于 AZO 薄膜晶粒边界上化学性质较活泼,

容易形成 O 原子的吸附。而吸附的 O 原子将夺取导带中的电子,并在晶粒边界上形成负电荷的积累,最终导致边界势垒的

形成,使载流子在晶粒之间的传导变得困难,所以对于这样结构的 AZO 薄膜,晶粒间界散射应该为主要的散射机制。

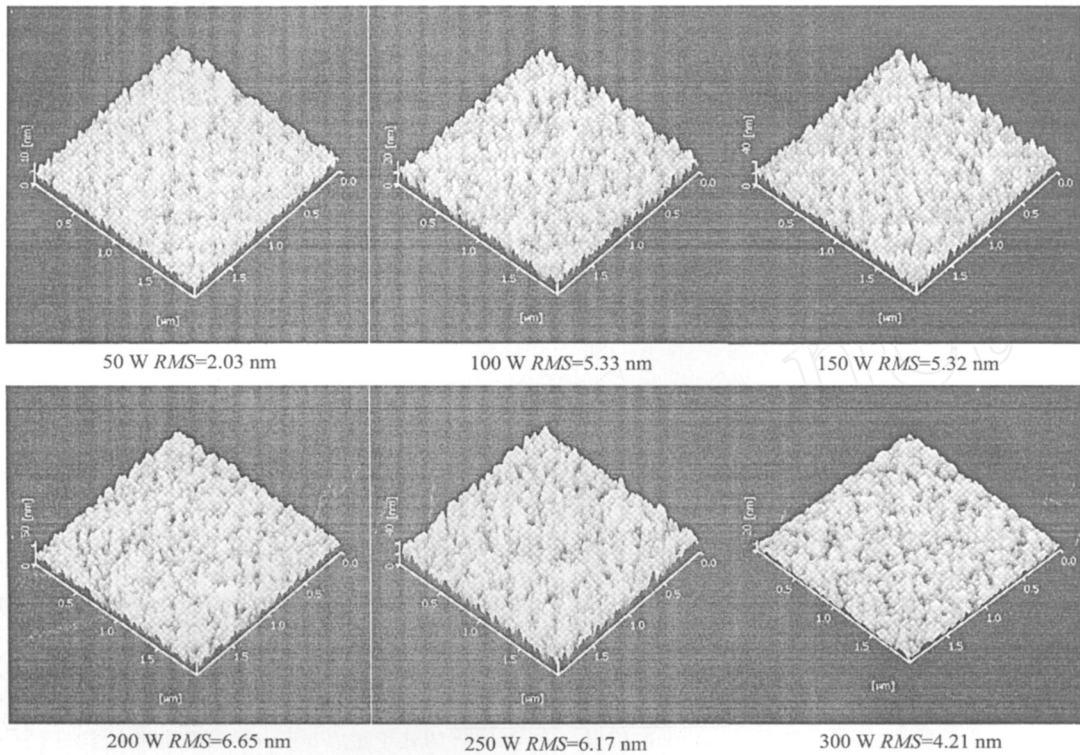


图 2 不同 RF 溅射功率下 AZO 薄膜的表面三维形貌与粗糙度

Fig. 2 AFM perspective morphologies and surface roughness of the AZO thin film deposited at various RF power

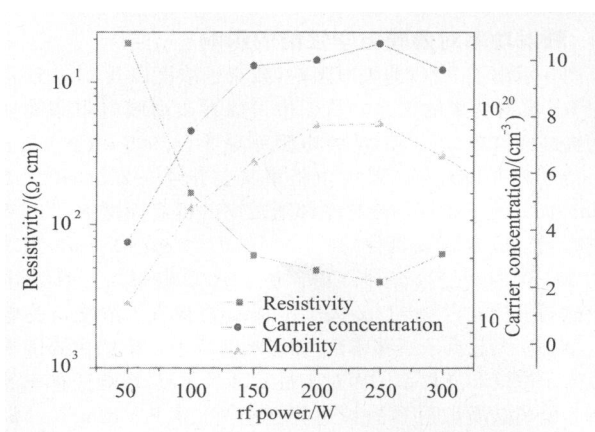
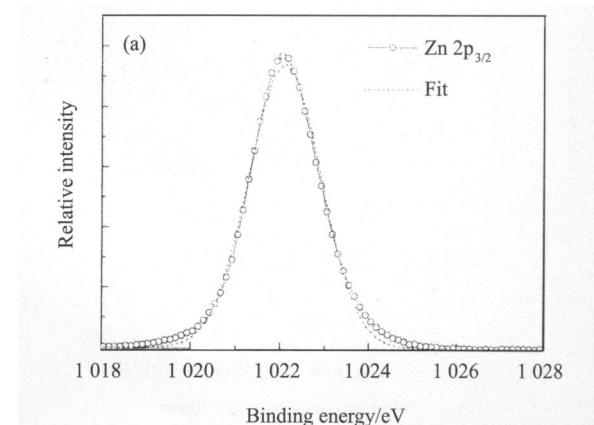


图 3 不同 RF 溅射功率下 AZO 薄膜的电学性能

Fig. 3 The electrical properties of AZO thin film deposited at various RF power

表 1 中还示出了不同 RF 溅射功率下薄膜的 AES 测试结果,从表中可以看出 AZO 薄膜是偏离化学剂量的 (Zn/O 0.6),与 Y. Shapira^[11]得到的结果相吻合。图 4 为 250 W 样品 100 nm 处的 XPS 谱,从图中可以看出 Zn 原子的谱峰对称性,结合能位于 1022.15 ± 0.15 eV 处(图 4a),表明 Zn 原子以

Zn²⁺ 态存在^[12]。氧(O)原子的谱峰表现出非对称性,说明在薄膜中氧(O)原子存在多种组态。对 O1s 的 XPS 能谱进行高斯拟合后分解为两个峰(图 4b),位于较低能量 530.63 ± 0.10 eV 的 O1s 峰对应于化学计量比 ZnO 中原 O 原子,位于 532.07 ± 0.10 eV 的 O1s 峰对应于 AZO 薄膜晶界处化学吸附的 O 原子。通过两峰面积之比可以得出边界上吸附的 O 原子占总 O 含量的 25%,这说明薄膜偏离化学剂量的原因主要是晶粒边界上 O 原子的吸附。



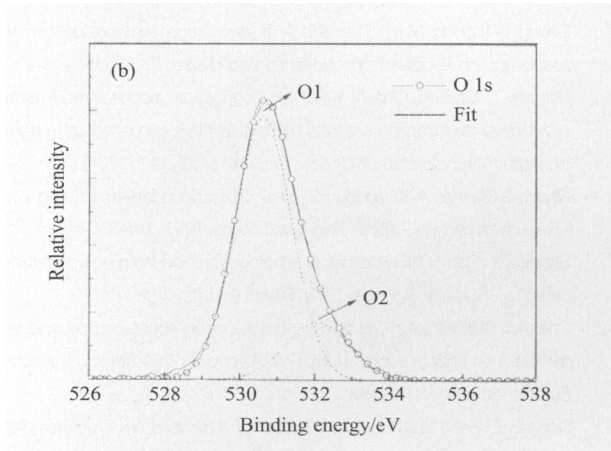


图 4 250 W 样品 100 nm 处的 XPS 谱, a Zn2p3/2, b O1s
 Fig. 4 XPS spectra Zn2p3/2
 (a) and O1s (b) in the depth of 100 nm

图 5 为 150 W ~ 250 W 样品的 SEM 照片, 图中可见随着溅射功率的提高晶粒间的结合变得紧密, 从而降低了晶粒边界上 O 原子的吸附, 提高了载流子浓度与迁移率, 但当功率增大到 300 W 时, 如前所述, 薄膜的完整性受到破坏, 从而在晶体中引入了缺陷能级, 这些缺陷能级在禁带中可能成为电子陷阱, 从而降低了载流子浓度与迁移率^[13]。

3.3 RF 溅射功率对薄膜光学性能的影响

图 6 为不同 RF 溅射功率下 AZO 薄膜的透射谱, 可以看出每个样品在可见光范围内的透过率均在 80 % 以上, 并且有

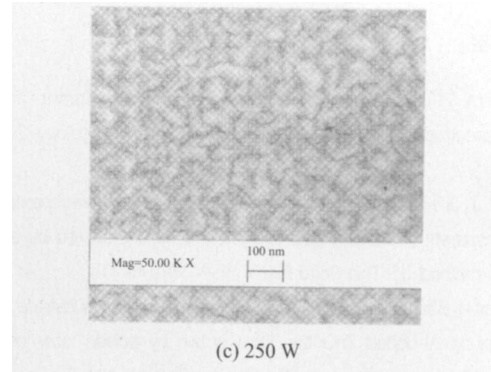


图 5 溅射功率为(a) 150 W;(b) 200 W;
 (c) 250 W 样品的 SEM 照片(放大 5 万倍)

Fig. 5 SEM images of AZO thin films deposited at various RF power;(a) 150 W;(b) 200 W;(c) 250 W

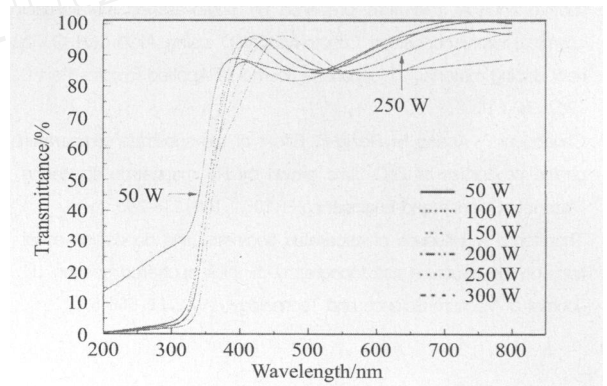


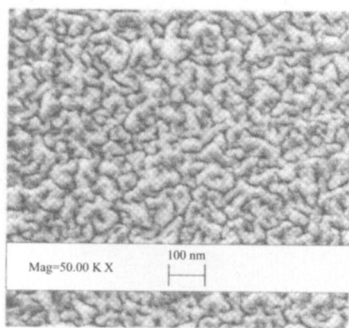
图 6 不同 RF 溅射功率下 AZO 薄膜的透过率曲线

Fig. 6 Optical transmittance diagram of AZO thin films deposited at various RF power

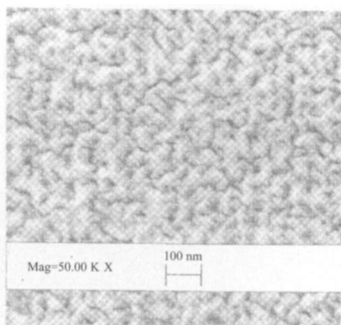
明显的干涉现象和陡峭的截止吸收限。其中 250 W 功率条件下沉积的薄膜可见光区平均透光率为 91 %。图中 50 W 溅射功率下沉积的薄膜在吸收限附近的透射率没有趋于零, 这是由于膜太薄(90 nm)没有完全覆盖衬底从而没有对光充分吸收的缘故。而对于溅射功率大于 50 W 的样品, 由直接带隙半导体, 光学吸收系数(α)和光子能量($h\nu$)和能带间隙(E_g)的关系($h\nu - E_g$)^[12,14], 可求得 150 W ~ 300 W AZO 薄膜的光学禁带宽度分别为 3.59 eV, 3.56 eV, 3.61 eV, 3.60 eV, 大于本征 ZnO 的禁带宽度(3.30 eV)^[15], 说明导带中的电子已经发生简并^[14]。

4 结 论

本文对室温下不同 RF 溅射功率沉积的 AZO 薄膜的结构, 电学与光学性质进行了研究。研究发现对于室温下沉积的 AZO 薄膜, 由于其晶粒结构总体比较疏松, 所以晶粒间的 O 原子吸附成为影响薄膜电学性质的主要因素, 同时薄膜的晶体结构随着溅射功率的提高而趋于紧密完整, 并从样品的 XRD 谱, SEM 照片与光学性能三方面得到了证实。实验结果表明 250 W 下沉积的薄膜性能最好, 电阻率为 $3.995 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 可



(a) 150 W



(b) 200 W

见光区平均透光率为 91 %。

参考文献:

- [1] Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes[J]. Semiconductor Science and Technology 2005 ,**20**: S35-S44.
- [2] Ma J ,Ji F ,Zhang D H ,et al. Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method[J]. Thin Solid Films ,1999 ,**357**:98-101.
- [3] Mass J ,Bhattacharya P ,Katiyar R S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. Materials Science and Engineering B ,2003 ,**103**:9-15.
- [4] 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.
- [5] Myong S Y ,Baik S J ,Lee C H ,et al. Extremely transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition (photo-MOCVD) using AlCl₃ (6H₂O) as new doping material[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 2 , 1997 ,**36**:L1078.
- [6] Chaabouni F ,Abaab M ,Rezig B. Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering , Materials Science and Engineering B ,2004 ,**109**:236-240.
- [7] Thornton J A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating[J]. Journal of Vacuum Science and Technology ,1974 ,**11**:666-670.
- [8] Chang J F ,Hbn M H. The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin solid films ,2001 ,**386**:79-86.
- [9] Minami T ,Sato H ,Ohashi K ,et al. Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering ,Journal of Crystal Growth ,1992 ,**117**:370-374.
- [10] Ghosh S ,Sarkar A ,Chaudhuri S ,et al. Grain boundary scattering in aluminium doped ZnO films ,Thin Solid Films ,1991 ,**205**:64-68.
- [11] Shapira Y ,Cox S M ,Lichtman D. Photodesorption from powdered zinc oxide[J]. Surface Science ,1975 ,**50**:503-514.
- [12] Chen M ,Wang X ,Yu Y H. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films[J]. Applied Surface Science ,2000 ,**158**:134-140.
- [13] Dong B Z ,Fang G J ,Wang J F. Effect of thickness on structure ,electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited by pulsed laser deposition[J]. Journal of Applied Physics ,2007 ,**101**:033713.
- [14] Ma Q B ,Ye Z Z ,He H P ,et al. Structural electrical and optical properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Crystal Growth ,2007 ,**304**:64-68.
- [15] Srikant V ,Clarke D R. Optical absorption edge of ZnO thin films :the effect of substrate [J]. Journal of Applied Physics ,1997 ,**81**:6357-6364.

作者简介:

杨伟锋 (1975 -) ,男 ,博士研究生 ,主要从事半导体材料与器件的制备工作。