

文章编号: 1000-5277(2008)05-0044-05

## 溅射功率对掺铝氧化锌薄膜光电学性质的影响

范丽琴, 裴瑜, 林丽梅, 詹仁辉, 赖发春\*

(福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建 福州 350007)

**摘要:** 利用射频磁控溅射在BK-7玻璃基片上沉积掺铝氧化锌薄膜, 研究溅射功率对薄膜光电性能的影响。当溅射功率从250W增加到400W时, X射线衍射的结果发现, 250W制备的薄膜只有(002)衍射峰, 而300W以上的样品则出现了新的(101)衍射峰; 而且随着溅射功率的增加, (002)峰的强度减弱, (101)峰的强度增强。薄膜的厚度随溅射功率的增加而变厚, 电阻率随溅射功率的增加而减小, 从200W功率时的 $24.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到400W时的 $7.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。样品在可见光区域的平均光学透射率都大于85%, 其光学带隙随载流子浓度的减小而减小。

**关键词:** 掺铝氧化锌薄膜; 溅射功率; 电学性质; 光学性质

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A

## Influence of Sputtering Power on the Optical and Electrical Properties of ZnO:Al Films

FAN Li-qin, PEI Yu, LIN Li-mei, ZHAN Ren-hui, LAI Fa-chun\*

(School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

**Abstract:** Transparent conducting Aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) films were deposited on BK-7 glass substrates by radio frequency magnetron sputtering. Sputtering power changed from 250W to 400W and the substrate temperature was 250 °C. XRD results show that the film deposited at 250W shows only (002) peak, and the films deposited at the power larger than 300W show both (002) and (101) peaks. Moreover, the intensity of (002) peak decreases as the increase of sputtering power, but the intensity of (101) peak increases with increasing sputtering power. Both the film thickness and carrier mobility increase as the increase of sputtering power. The resistivity of the film decreases from  $24.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  to  $7.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  as the sputtering power increases from 250W to 400W. The average transmittance at visible spectral region for all samples is larger than 85%. The optical band gap decreases with decreasing carrier concentration.

**Key words:** Aluminum-doped zinc oxide film; sputtering power; electrical properties; optical properties

透明导电薄膜已经广泛应用于太阳能电池、液晶显示器、有机和无机发光管等多种光电子元器件中<sup>[1]</sup>。目前商业使用的透明导电薄膜材料基本上是掺锡氧化铟(ITO), 但是ITO材料存在价格高以及铟有一定的毒性等缺点<sup>[2]</sup>; 因此, 近年来科学工作者不断地寻找其它更好的材料, 如氧化锌、氧化锡等来替代ITO, 可是纯的氧化锌不但电阻高, 而且在高温时它的电阻也不稳定。这时掺杂的氧化锌就显示出它的优势, 而且掺铝氧化锌(AZO)与ITO相比有如下的优点<sup>[3]</sup>: (1) 氧化锌在自然界中数量多且

收稿日期: 2008-03-18

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2007J0317); 福建省科技厅重点项目(2007H0019); 福建省教育厅基金资助项目(JB06104)

作者简介: 范丽琴(1983—), 女, 福建莆田人, 硕士研究生

\* 通讯作者: laifc@fjnu.edu.cn

价格相对低; (2) 氧化锌不含有毒性; (3) 氧化锌在氩等离子体中很稳定

通常情况下, 制备AZO薄膜的方法有真空蒸发、化学蒸气沉积、溅射等。在这些制备方法中, 磁控溅射是最常用的方法之一<sup>[4-6]</sup>, 它具有沉积速率高、过程稳定、薄膜与基片的附着性能好、化学成分容易控制等优点。但是, 溅射过程的工艺因素, 如溅射功率、氧气分压、基片温度等等都会对沉积薄膜的结构和光电学性质产生重要的影响。如: Chen等<sup>[3]</sup>研究了基片温度对溅射沉积的AZO薄膜的影响, 发现250℃基片温度下制备的薄膜的电阻率最小; 而Lee等<sup>[7]</sup>研究了溅射功率从30W增加到120W对在塑料基片上沉积AZO薄膜的特性影响, 发现薄膜的电阻率随着溅射功率的增加而减小。可见溅射功率对制备薄膜的结构和光电学性质的改变起到重要的作用。

本文采用射频磁控溅射方法在玻璃基片上沉积AZO薄膜, 详细研究溅射功率对薄膜的结构、光电学性能的影响。实验表明, 溅射功率的改变对薄膜的特性有着显著的影响, 且所有制备样品在可见光区的平均透过率都大于85%, 在400W功率时制备的薄膜的电阻率为 $7.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ , 具有很好的光电学性能。

## 1 实验

利用JGP560B II型超高真空多功能磁控溅射设备在BK-7玻璃基片上射频磁控溅射沉积AZO薄膜, 溅射电源的频率为13.56MHz, 所用靶材由ZnO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合烧结而成, ZnO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的纯度均达99.99%, 其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的重量占1.5%。基片与靶之间的距离为60mm, 基片温度通过热电偶测温, 用电加热炉加热控温。溅射前真空腔的气压为 $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ , 基片温度均为250℃, 溅射过程中充入氩气作为工作气体, 工作气压为0.5Pa, 氩气的流速用质量流量控制器来控制, 其流速为 $50 \text{cm}^3/\text{min}$  (1Pa)。4个样品的溅射功率分别是250, 300, 350, 400W。每次沉积薄膜前预溅射5min, 用于清除靶表面的污染物, 沉积薄膜的时间均为400s。

薄膜的晶体结构用MAX2500型X射线衍射仪(Cu K $\alpha$ 辐射 $\lambda = 0.15418 \text{nm}$ )观测, 其表面形貌用CSPM 400型原子力显微镜在大气条件下观测, 扫描面积有 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 和 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ , 其中,  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 用于计算样品的均方根(RMS)表面粗糙度和表面平均颗粒大小。薄膜的正入射透射光谱用UV-2450双光束分光光度计测量, 测量的波长范围是200~900nm。采用拟合透射光谱所有数据的方法<sup>[6,8]</sup>来计算薄膜的折射率( $n$ )、消光系数( $k$ )及厚度( $t$ ), 并从吸收光谱计算光学带隙等。用Van der Pauw方法<sup>[9]</sup>测量薄膜的方块电阻和载流子迁移率( $\mu$ ), 并计算出载流子浓度( $N$ )和电阻率( $\rho$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构和表面形貌

薄膜的沉积速率与靶材的溅射速率相关, 而溅射速率又与溅射功率有关, 一般情况下, 溅射功率越大, 靶材的溅射速率越高, 沉积速率也就越大。图1给出了AZO薄膜的沉积速率( $R$ )随溅射功率( $P$ )的变化特性, 由图1可见, 随着 $P$ 从250W增加到400W,  $R$ 则从 $35 \text{nm}/\text{min}$ 升高到 $73 \text{nm}/\text{min}$ , 而且 $R$ 随 $P$ 的增加是非线性增加的。该现象与Lee等<sup>[7]</sup>报道的 $P$ 小于150W时 $R$ 与 $P$ 成线性增加关系不一致; 当功率大于200W时, 氧化锌随溅射功率的增大更容易从靶表面溅射出来, 导致了沉积速率的增加更快。

图2给出了不同溅射功率条件下制备的AZO薄膜的X射线衍射图像。由图2可知, 溅射功率为250W时, 只有一个(002)面的衍射峰; 而当功率大于300W后, 除了(002)衍射峰外, 还出现了(101)面的衍射峰。在先前的低功率溅射制备的AZO薄膜的报道中<sup>[7]</sup>, 由于(002)面具有最小的表面能, 制备的AZO薄膜基本是(002)方向生长, 没有(101)方向生长的报道。因此, (101)面衍射峰的出现应当是高功率条件下溅射沉积的结果。另外从图2还可见, 随着溅射功率的增加, (002)峰的强度不断下降, 而(101)峰的强度则不断增强。晶格的面间距( $d$ )可

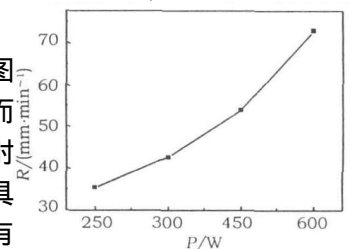


图1 薄膜的沉积速率( $R$ )随溅射功率的变化曲线

以从如下的Bragg 公式<sup>[10]</sup>求出

$$d \sin \theta = \lambda \tag{1}$$

其中 $\theta$ 为衍射角,  $\lambda$ 为X 射线波长 而晶粒的尺寸 ( $d_g$ ) 可以从如下的Scherrer 公式计算

$$d_g = 0.9\lambda / (B \cos \theta), \tag{2}$$

其中 $B$  为X 射线衍射峰的半高宽 根据X 射线衍射图像中的数据, X 射线衍射的波长及式 (1) 和式 (2), 可以求出晶粒大小 (见表1). 从表1 可知, 随着溅射功率从250W 增加到400W, (002) 面的晶粒尺寸从20.3 nm 减小到17.3 nm, 而 (101) 面的晶粒尺寸则从18.3 nm 增加到21.4 nm, 说明随着溅射功率的增加, 薄膜的沉积速率增加 (见图1), (101) 面的晶粒变大, 而 (002) 面的晶粒减小

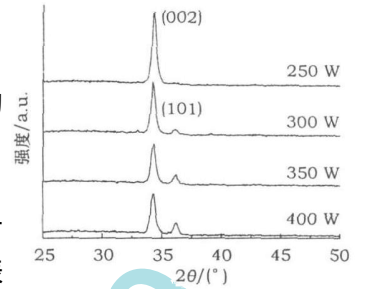


图2 薄膜的X 射线衍射图像

表1 不同溅射功率(P) 制备的AZO 薄膜的厚度(t), 衍射角, 半高宽(B), 晶粒尺寸( $d_g$ ) 以及平均光学透射率( $\bar{T}$ )

P/W	t/nm	(002) 峰			(101) 峰			$\bar{T}/\%$
		$2\theta/(\circ)$	B / (°)	$d_g/\text{nm}$	$2\theta/(\circ)$	B / (°)	$d_g/\text{nm}$	
250	235	34.35	0.410	20.3	—	—	85.0	
300	285	34.30	0.420	19.8	36.10	0.458	85.7	
350	360	34.30	0.440	18.9	36.20	0.396	87.9	
400	486	34.30	0.481	17.3	36.20	0.390	85.5	

利用原子力显微镜观测样品的表面形貌, 不同功率制备薄膜 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  的表面形貌图像见图3 薄膜的RMS 表面粗糙度 (RMS roughness) 和表面颗粒的平均尺寸 (Grain size) 通过 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  原子力图的数据中计算得到, 并显示在图4 中. 从图3 和图4 中可知, 所有样品都相对比较平整, RMS 粗糙度都小于10 nm, 而表面颗粒尺寸都在几十到100多nm 的范围 另外, 当功率从250W 增加到350W 时, 表面粗糙度和表面颗粒尺寸分别从5.4 nm 和73 nm 增加到8.9 nm 和125 nm; 但是, 当功率增加到400W 时, 表面粗糙度和颗粒尺寸反而分别下降为8.1 nm 和82 nm. 说明溅射功率对薄膜的表面形貌有着重要的影响

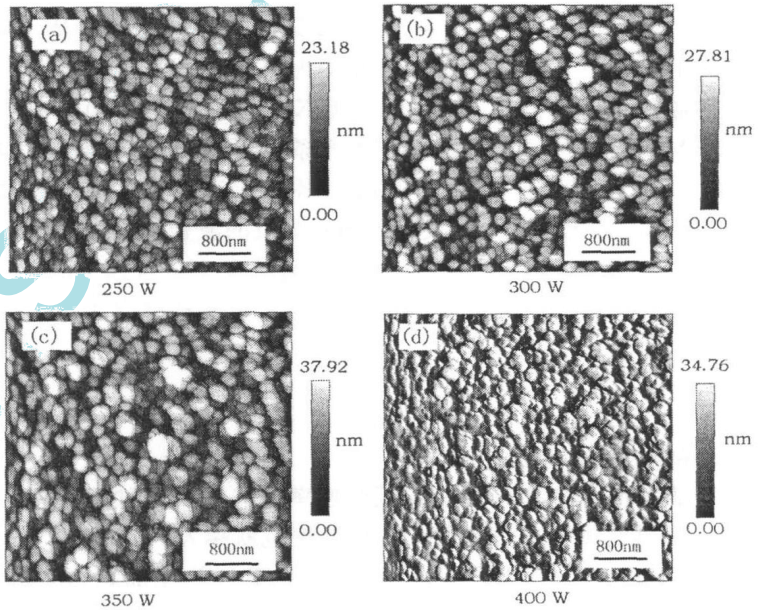


图3 原子力显微镜观测的不同溅射功率制备的AZO 薄膜的表面形貌图像

## 2.2 电学性质

用Van der Pauw 方法测量样品的电学性质, 测得的载流子浓度 ( $N$ ) 和迁移率 ( $\mu$ ) 随溅射功率 ( $P$ ) 的变化特性见图5 所有样品的 $N$  都在 $10^{20} \text{cm}^{-3}$ 数量级, 当 $P$  为300W 时, 有最大值 ( $9.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ). AZO 薄膜的载流子的产生主要有两个途径, 一是氧化锌中的氧或锌的缺陷产生电子, 另一个是三价的铝离子替代二价的锌离子产生一个导电电子<sup>[3]</sup>. 在300W 溅射功率条件下, 三价的铝离子替代二价的锌离子的活性可能最高, 从而有最多的载流子. 从 $\mu$  与 $P$  的关系曲线可知,  $\mu$  随着 $P$  的增加从 $3.9 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $15.9 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  $\mu$  的大小主要与载流子的散射有关, 通常的散射有颗粒边界散射、中性不纯散射和离子不纯散射等 从X 射线衍射结果可知, 随着溅射功率的增加, (002) 面

的晶粒不断增大,而这种晶粒的增大就可以减小载流子在运动过程中的散射,从而提高其迁移率 图6给出了薄膜的电阻率( $\rho$ )随功率( $P$ )的变化特征,由于薄膜的电阻率与载流子浓度和迁移率的乘积成反比,从图5可知,因为 $\rho$ 随着 $P$ 的增加快速增加,虽然400W功率时薄膜的 $N$ 比300W时的小,但是其迁移率却比300W时的高出两倍,从而导致 $\rho$ 随着 $P$ 的增加单调地下降, $\rho$ 从200W功率时的 $24.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 减小到400W时的 $7.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ .

### 2.3 光学性质

图7在不同溅射功率时制备的样品的透射光谱曲线,透射光谱中的极大值和极小值是由于薄膜与空气和薄膜与基片的两个界面的光学干涉所导致的 图7中不同功率制备样品的干涉峰的数量不同,400W功率制备样品的干涉峰数量最多,这是由于薄膜的厚度不同所引起的,薄膜的厚度越厚,干涉峰数量越多 从图7可知薄膜的透射率基本上都大于80%,透射率的极大值都接近空白基片的透射率(92%),说明制备样品具有很好的光学性能 计算薄膜在可见光谱区(430~700nm)的平均光学透射率( $\bar{T}$ ), $\bar{T}$ 值在表1中列出,所有样品的 $\bar{T}$ 都大于85%,其中350W功率制备样品的 $\bar{T}$ 最高,达87.9%.

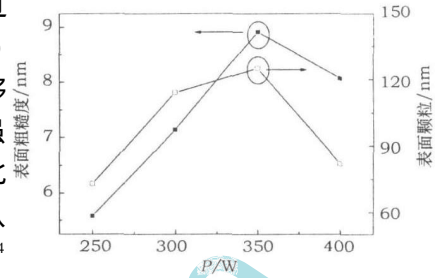


图4 RMS表面粗糙度和表面颗粒尺寸随溅射功率的变化曲线

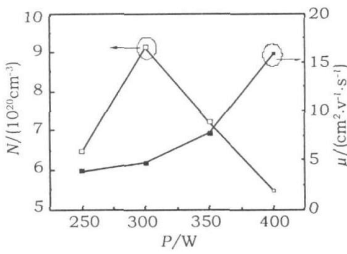


图5 薄膜的载流子浓度(N)和迁移率( $\mu$ )随溅射功率的变化曲线

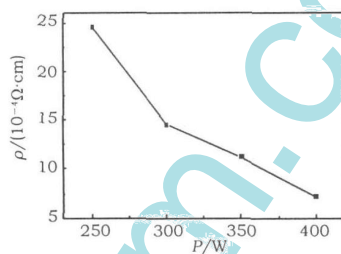


图6 薄膜的电阻率( $\rho$ )随溅射功率的变化曲线

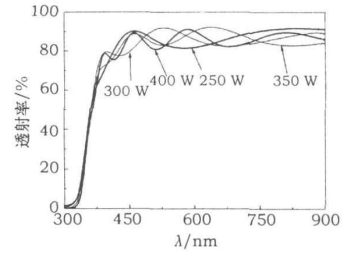


图7 薄膜的透射光谱曲线

利用图7中的透射光谱数据和先前的计算机程序<sup>[6,8]</sup>通过拟合透射光谱的方法可以计算出薄膜的折射率( $n$ )、消光系数( $k$ )和薄膜的厚度( $t$ ),其中 $t$ 的数值在表1中列出,而折射率随波长的变化曲线见图8 从图8可知,400W功率制备的样品的折射率最高,而300W制备样品的折射率最小,250W和350W制备的样品折射率处在中间 半导体薄膜的折射率与薄膜的载流子浓度密切相关,载流子浓度越大,其折射率越小<sup>[11]</sup>,300W功率的样品具有最高的载流子浓度(见图5),使得它有最小的折射率;而400W功率的样品具有最小的载流子浓度,所以它具有最高的折射率

通过吸收系数与消光系数之间的关系,可以从消光系数求出吸收系数,而样品的光学带隙可从吸收系数与光子能量之间的关系求出,对于直接光学带隙跃迁,光学带隙( $E_g$ )与光子能量( $h\nu$ )之间的关系为<sup>[12]</sup>

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2}, \tag{3}$$

其中 $A$ 为常数,作吸收系数与光子能量之间的关系曲线如图9,把曲线线性延伸到与能量轴的交点,就可获得光学带隙 由图9可知,400W功率制备样品的 $E_g$ 最小(2.36 eV),300W样品的 $E_g$ 最大(3.41 eV),而250W和350W样品的 $E_g$ 处于中间值 根据Burstein-Moss移动理论<sup>[3]</sup>,掺杂的半导体材料与未掺杂的半导体材料的带隙移动 $\Delta E_g$ 可以表示为

$$\Delta E_g = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right) (3\pi^2 N)^{2/3}, \tag{4}$$

其中 $\hbar$ 为普朗克常数, $m^*$ 为载流子的有效质量, $N$ 为载流子浓度 从式4可知,光学带隙能量将随载流子浓度的增加而增大 由图5可见,400W功率制备样品的 $N$ 最小,所以它具有最小的 $E_g$ ,而300W样品的 $N$ 最大,它具有最大的 $E_g$ .

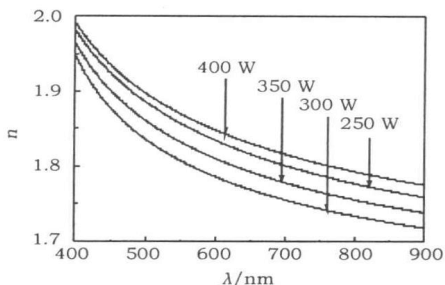
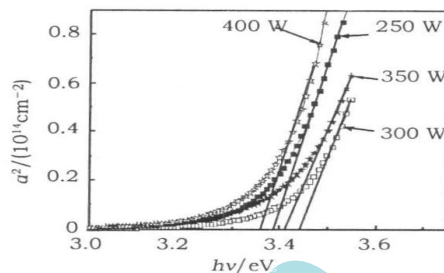


图8 折射率随波长的变化曲线

图9 吸收系数 $\alpha$ 与入射光子能量 $h\nu$ 的关系

### 3 结论

采用射频磁控溅射方法在玻璃基片上沉积了不同溅射功率的掺铝氧化锌透明导电薄膜, 溅射功率从250 W 增加到400 W. 实验结果表明, 所有样品的均方根表面粗糙度均小于10 nm, 表面平均颗粒尺寸为60~130 nm. 溅射功率在300 W 以上的样品含有(002)和(101)两个晶体生长方向, 且随着溅射功率的增加, (002)面的晶粒减小, 而(101)面的晶粒增大. 载流子浓度随溅射功率的增加是先增加后减小, 而迁移率是单调增加, 电阻率则从200 W 时的 $24.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  减小到400 W 时的 $7.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ , 样品在可见光区域的平均光学透射率都大于85%, 获得了高光学透射率低电阻的透明导电薄膜.

### 参考文献:

- [1] Hosono H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application [J]. Thin Solid Films, 2007, 515 (15): 6000-6014
- [2] Lin Y C, Jian Y C, Jiang J H. A study on the wet etching behavior of Al-doped ZnO (ZnO: Al) transparent conducting film [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254 (9): 2671-2677.
- [3] Chen M, Pei Z L, Wang X, et al. Structural, electrical and optical properties of transparent conductive oxide ZnO: Al films prepared by dc magnetron reactive sputtering [J]. J Vac Sci Technol A, 2001, 19 (3): 963-970
- [4] Lai Fachun, Lin L mei, Wang Haiqian, et al. Effect of oxygen flow rate on the properties of Sn-doped ZnO films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Chin Opt Lett, 2005, 3 (8): 490-493
- [5] 赖发春, 林丽梅, 瞿燕. 反应磁控溅射制备ITO和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合光学薄膜 [J]. 光子学报, 2006, 35 (10): 1551-1554
- [6] 林丽梅, 赖发春, 林永钟, 等. 热处理对直流磁控溅射ITO薄膜光电学性质的影响 [J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2006, 22 (3): 42-46
- [7] Lee J, Lee D, Lin D, et al. Structural, electrical and optical properties of ZnO: Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications [J]. Thin Solid Films, 2007, 515 (15): 6094-6098
- [8] Lin L mei, Lai Fachun, Huang Zhigao, et al. Determination of optical constants and thickness of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> optical films from normal incidence transmission spectra [J]. Proc SPIE, 2006, 6149: 614920
- [9] 李雪蓉, 赖发春, 林丽梅, 等. 测量条件对掺锡氧化铟薄膜电学测量结果的影响 [J]. 物理实验, 2007, 27 (4): 44-47
- [10] Lin S S, Huang J L, Sajgalik P. The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere [J]. Surf Coat Technol, 2004, 185 (2-3): 254-263
- [11] Lai Fachun, Lin L mei, Gai Rongquan, et al. Determination of optical constants and thickness of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn films from transmittance data [J]. Thin Solid Films, 2007, 515 (18): 7387-7392
- [12] Ma Quanbao, Ye Zhizhen, He Haiping. Highly near-infrared reflecting and transparent conducting ZnO: Ga films: substrate temperature effect [J]. J Phys D: Appl Phys, 2008, 41 (05): 055302

(责任编辑: 黄家瑜)