

文章编号: 1000-7032(2010)02-0235-04

# 射频溅射功率对 AZO 薄膜结构及光电特性和热稳定性的影响

马晓翠, 叶家聪, 曹培江, 柳文军, 贾芳, 朱德亮, 吕有明\*

(深圳大学材料学院 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 采用射频磁控溅射法,在玻璃基片上制备了 ZnO: Al (AZO)透明导电薄膜。用 X 射线衍射(XRD)仪、紫外-可见分光光度计、方块电阻测试仪和台阶仪对不同溅射功率下 Al 掺杂 ZnO 薄膜的结晶、光学、电学性能、沉积速率以及热稳定性进行了研究。研究表明:不同溅射功率下沉积的 AZO 薄膜具有六角纤锌矿结构,均呈  $c$  轴择优取向;(002)衍射峰强和薄膜的结晶度随溅射功率的提高逐渐增强;随溅射功率的提高,AZO 薄膜的透射率有所下降,但在可见光(380~780 nm)范围内平均透射率仍 >80%;薄膜的方块电阻随溅射功率的增加逐渐减小;功率为 160~200 W 时,薄膜的热稳定性最好,升温前后方块电阻变化率为 13%。

**关键词:** 磁控溅射; AZO 薄膜; 射频功率; 热稳定性

**中图分类号:** O472.3; O484.4

**PACS:** 78.66.Hf

**PACC:** 7865K

**文献标识码:** A

## 1 引 言

近年来,随着半导体、计算机和太阳能等产业的迅猛发展,新型的功能材料——透明导电氧化物薄膜(Transparent Conducting Oxide,简称 TCO 薄膜)得到迅速的发展。透明导电薄膜由于兼有良好的导电性(电阻率  $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )和高透明度(对可见光 380~780 nm 的平均透光率  $T > 80\%$ ),可广泛应用于透明导电电极、液晶显示器、触摸屏、太阳能电池和各种光设备中<sup>[1]</sup>。TCO 薄膜品种很多,目前产业化生产水平最高,应用领域最为广泛的透明导电薄膜是掺锡氧化铟(Indium Tin Oxide,简称 ITO 薄膜)。但是,ITO 薄膜有些不足,如:铟有毒,价格昂贵,稳定性差,在氢等离子体气氛中容易被还原,应用到太阳能电池中会使电池的效率降低等。掺铝 ZnO(Zinc Aluminum Oxide,简称 AZO 薄膜)因其原料丰富、价格低廉、材料无毒、易刻蚀和制备温度低等诸多优点,是有望替代 ITO 的新一代透明导电薄膜的最佳候选材料,并已显示出其重要的研究价值和应用价值<sup>[2-7]</sup>。本文着重研究了射频溅射功率对 AZO

薄膜的结构和光电特性以及热稳定性的影响。

## 2 实 验

用中国科学院沈阳科仪研制 JPC560CIII 型超高真空多靶磁控溅射系统,以掺  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 2% (质量分数)的 ZnO 陶瓷为靶,室温,玻璃衬底上制备了 AZO 薄膜。靶与衬底的距离为 65~70 mm。本底真空度优于  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa,溅射用高纯氩气压保持在 1 Pa,溅射功率分别为 40,80,120,160,200 W,对应的膜厚分别为 169,222,479,666,670 nm,依次记为 1,2,3,4,5 号样品。

样品的结构特征采用 Bruker D8 Advance SS 18 kW 衍射仪  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) 进行表征;采用 Keithley 2000 Multimeter 型四极探针法测量薄膜的电阻;采用台阶仪(VEECO Dektak 6M)对薄膜厚度进行测量;采用 UV2051Pc 紫外/可见分光光度计测量薄膜的透射率。

## 3 结果与讨论

图 1 所示为不同溅射功率下制备的 AZO 薄膜的 XRD 图谱。由图 1 可知,1 号样品表现为非

收稿日期: 2009-11-25; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(10674133,10604041); 广东省自然科学基金(8151806001000009); 深圳市产学研科技合作(Y2005002); 深圳市科技计划(200604,200706); 深圳市南山区科技研发基金(南科院 2008012)资助项目

作者简介: 马晓翠(1953-),女,吉林长春人,教授,主要从事半导体功能薄膜材料的制备和表征的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: ymlu@szu.edu.cn

晶态,这是因为溅射功率低时,溅射粒子的能量小,使得衬底表面成核困难,不易形成 ZnO 晶体。2~5 号样品均表现为结晶态,属六角纤锌矿结构呈  $c$  轴(002)面择优取向。随着溅射功率从 80 W 增加到 200 W 时,AZO 薄膜的(002)衍射峰强度增强,半峰全宽逐渐减小,这说明 AZO 薄膜的结晶质量随着功率的提高得到改善。在 ZnO:Al 薄膜中 Al 取替在晶格位置的 Zn 原子,将导致(002)衍射峰位( $2\theta$ )向大角度方向移动<sup>[8]</sup>,这与我们在图 1 中观测到的结果一致。

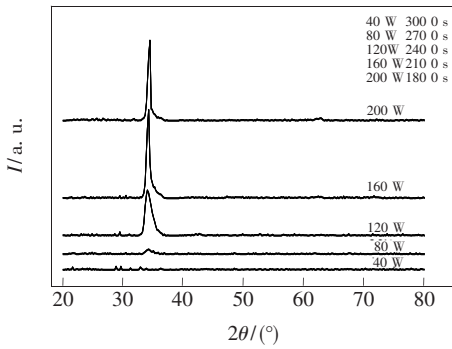


图 1 不同溅射功率下制备的 AZO 薄膜的 XRD 图谱

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

图 2 所示为不同溅射功率下 AZO 薄膜的透射谱。由图 2 可知,所沉积的 AZO 薄膜在可见光(380~780 nm)范围内的平均透射率 > 80%,但随溅射功率由 40 W 提高到 160 W,透射率随溅射功率的提高略有下降,当溅射功率增高到 200 W 时,透过率略有增加。尽管本实验中 1~5 号样品的结晶状态随溅射功率的增大得到明显改善,但随着 1~4 号样品厚度的增加,光的散射、反射和吸收作用增大将导致可见光范围内透射率降低。而 4,5 号样品的厚度基本相同,5 号样品的结晶状态较 4 号样品得到明显改善,此时薄膜表面散射的减少可导致透过率增加。

光学吸收因子( $\alpha$ )可由公式  $T = A \exp(-\alpha d)$  求得,其中  $T$  为薄膜的透射率, $A$  是常数, $d$  是薄膜样品的厚度。通过光吸收因子  $\alpha$ ,对于直接带隙半导体 AZO 薄膜材料,Tauc 等<sup>[9]</sup>提出,光学能带隙( $E_{opt}$ )可由以下公式计算: $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_{opt})$ ,式中  $B$  是常数。

由透射谱图 2 可以得到  $(\alpha h\nu)^2$  与入射光能量  $h\nu$  的关系曲线,如图 3 所示。

由图 3 陡峭吸收边的直线部分作线性回归,

然后取外推线在  $x$  轴上的截距,得到薄膜的光学带隙值。不同溅射功率下所对应的光学带隙值分别为 3.33, 3.22, 3.21, 3.17, 3.18 eV。这说明随溅射功率的提高,薄膜的禁带宽度趋于减小,即吸收边向长波方向迁移(红移)。这可能是由于溅射功率的增加,薄膜内载流子浓度提高,使得载流子与杂质,以及载流子与载流子之间发生屏蔽效应,即发生能带重整化效应<sup>[10]</sup>。

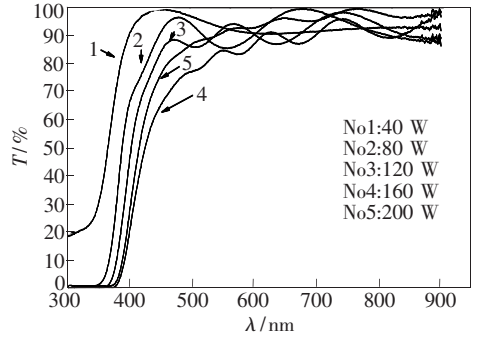


图 2 不同溅射功率下制备的 AZO 薄膜的透射谱

Fig. 2 Optical transmittance of AZO thin films prepared at different RF power

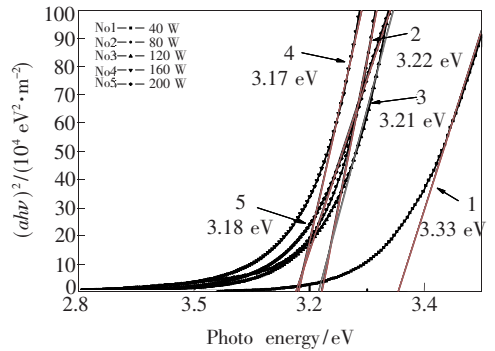


图 3 不同溅射功率下制备的 AZO 薄膜的禁带宽度

Fig. 3 Evolution of the  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $E_{opt}$  curves of AZO thin films as a function of different RF sputtering power

图 4 所示为不同溅射功率下 AZO 薄膜的方块电阻,由图可见 AZO 薄膜的方块电阻随溅射功率的增加而逐渐减小。AZO 薄膜的电导与载流子浓度( $n$ )、载流子迁移率( $\mu$ )密切相关,薄膜生长过程中的氧空位和  $Al^{3+}$  替代  $Zn^{2+}$  产生电子是载流子形成的主要因素<sup>[8]</sup>。随着溅射功率的增加,薄膜结晶状态得到明显改善,薄膜中晶粒变大,晶粒间界散射变弱,这将有助于提高载流子的迁移率,提高导电性。另一方面,随着溅射功率的增加,结晶状态的改善也减少了氧空位,这将导致载流子浓度( $n$ )下降。但随着溅射功率的增加,

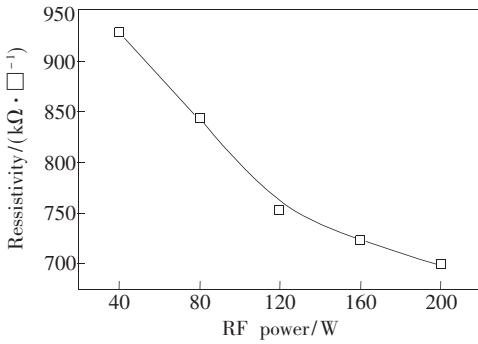


图4 不同溅射功率下制备的AZO薄膜的方块电阻

Fig. 4 Sheet resistance of AZO thin films prepared at different RF powers

入射粒子迁移能力增加,  $\text{Al}^{3+}$  对  $\text{Zn}^{2+}$  的替换增强, 将使薄膜中载流子浓度增加, 导致电导增加。此外, 随溅射功率的增加, 薄膜中 Al 原子在 ZnO 晶格中的分布更加均匀, 而不是偏聚在晶界上, 从而减少了对载流子的散射, 也有利于载流子迁移率的提高, 使方块电阻呈下降的趋势。

对所制备的 AZO 薄膜进行了热稳定性测试。

1~5 号样品室温下方块电阻分别为  $R_0^1 = 929 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_0^2 = 843 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_0^3 = 753 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_0^4 = 723 \text{ k}\Omega/\square$  和  $R_0^5 = 699 \text{ k}\Omega/\square$ 。60 min 内将其加热到  $140^\circ\text{C}$  后, 样品的方块电阻分别为  $R_1 = 725 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_2 = 683 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_3 = 640 \text{ k}\Omega/\square$ ,  $R_4 = 628 \text{ k}\Omega/\square$  和  $R_5 = 605 \text{ k}\Omega/\square$ , 其相对电阻变化分别为 22%, 19%, 15%, 13% 和 13%, 其中样品 4 和 5 的热稳定性优于其它样品。

## 4 结 论

采用磁控溅射法, 在玻璃衬底上室温制备了 AZO 薄膜, 溅射功率分别为 40, 80, 120, 160, 200 W。实验结果表明: 溅射功率对薄膜的结构、光电性能有显著的影响。随着溅射功率的增加, 样品由非晶态向晶态转变, AZO 薄膜的结晶度逐渐增加。在可见光范围内, AZO 薄膜的平均透光率在 80% 以上, 吸收边发生红移。方块电阻随溅射功率增加而逐渐减小, 4 号和 5 号样品的热稳定性最好, 为 13%。

## 参 考 文 献:

- [1] Hartnagel H L, Dawar A L, Jain A K, et al. *Semiconducting Transparent Thin Films* [M]. Bristol & Philadelphia: Taylor & Francis, 1995.
- [2] Lin Y C, Li J Y, Yen W T. Low temperature ITO thin film deposition on PES substrate using pulse magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2008, **254**(11):3262-3268.
- [3] Lin Y C, Jian Y C, Jian J H. A study in the etching behavior of AZO(ZnO: Al) transparent conducting film [J]. *Appl. Surface Science*, 2008, **254**(9):2671-2677.
- [4] Rim Y S, Kim S M, Choi H W, et al. Preparation of Al-doped ZnO thin film deposition at room temperature [J]. *Colloids Surf. A*, 2008, **313-314**:461-464.
- [5] Moon C S, Chung Y M, Jung W S, et al. The low temperature process design for Al doped ZnO film synthesis on polymer [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**(9-11):5035-5038.
- [6] Chen X, Guan W, Fang G, et al. Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO: Al thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surface Science*, 2005, **252**(5):1561-1567.
- [7] Li Qiyuan, Wei Changping, Sun Xiaofei. Optical properties of ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(3):385-388 (in Chinese).
- [8] Ting J, Tsai B S. DC reactive sputter deposition of ZnO: Al thin film on glass [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **72**(2):273-277.
- [9] Tauc J, Grigorocivi R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium [J]. *Phys. State Solid*, 1966, **15**(2):627-637.
- [10] Shen Xuechu. *Spectra and optical properties of semiconductor* [M]. Beijing: Science Press, 2003, 76-140.

# Influence of Sputtering Power on the Structure, Optoelectronic Properties and Thermal Stability of ZnO:Al Films

MA Xiao-cui, YE Jia-cong, CAO Pei-jiang,

LIU Wen-jun, JIA Fang, ZHU De-liang, LU You-ming

(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen Key laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Al-doped ZnO (AZO) film has high transmittance in the visible region, low resistance and better stability, so AZO films have been actively investigated for potential applications in a variety of opto-electronic devices, such as solar cells, flat panel displays, transparent heat mirrors and organic light-emitting diodes. The properties of ZnO film are critically dependent on various deposition parameters, such as radio-frequency power, working gas pressure, and substrate temperature, and so on. Among these factors, the study of influence of rf power on film properties is important to build on the understanding of the relationship between film properties and process conditions.

In this paper, using ZnO mixed with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%) as target, thin AZO films were prepared on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering at different rf powers of 40, 80, 120, 160 and 200 W. The influence of sputtering power on structure, optoelectronic properties, thickness and thermal stability of thin AZO films were investigated by XRD, UV-Vis spectrophotometer, four point probe and instrument level. It was found that the AZO thin films with hexagonal wurtzite structure have a (002) *c*-axis preferential orientation, and the intensity of the (002) peak increase as the increase of RF power. For all of the AZO thin films, the average transmittance of the visible light is above 80%. The sheet resistance decreases as the increase of RF power. The films deposited at 160 and 200 W show good thermal stability, which change of sheet resistance before and after heat treatment is about 13%. This high thermal stability indicated that AZO films can replace thin Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) films applying in the touch screen.

**Key words:** sputtering; AZO thin film; radio frequency magnetron; thermal stability

**CLC number:** O472.3; O484.4

**PACS:** 78.66.Hf

**PACC:** 7865K

**Document code:** A