

文章编号: 1000-7032(2012)07-0742-05

氩气退火对氢掺杂 AZO 薄膜电学性能的影响

石素君, 朱德亮, 吕有明, 曹培江, 柳文军, 贾 芳, 马晓翠*

(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,在石英玻璃衬底上制备出了性能良好的 H 掺杂 AZO 透明导电薄膜,通过 XRD、Hall、UV-Vis 等测试手段,研究了氩气气氛中退火温度对薄膜电学热稳定性的影响。实验结果显示,随着退火温度的升高,薄膜中载流子的浓度和迁移率下降。分析认为,这与薄膜中氢的逸出密切相关。

关键词: H 掺杂 AZO 薄膜; 氩气退火; 热稳定性; Hall 测试

中图分类号: O472.4; O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123307.0742

Effects of Post-annealing in Ar Atmosphere on The Electrical Properties of HAZO Films

SHI Su-jun, ZHU De-liang, LV You-ming, CAO Pei-jiang, LIU Wen-jun, JIA Fang, MA Xiao-cui*

(School of Material Science, Shenzhen University; Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

* Corresponding Author, E-mail: maxc@szu.edu.cn

Abstract: HAZO films were prepared on quartz substrates by RF magnetron sputtering in Ar + H₂ gas ambient at room temperature. The effects of post-annealing in pure Ar atmosphere on the structural, optical and electrical properties of the HAZO films were investigated. It was found that post-annealing treatment was beneficial to crystallization of HAZO thin films, while caused a large degradation of the conductivity. The increase in the resistivity of HAZO thin films was attributed to the doped hydrogen atoms diffuse out after annealing. It was showed that interstitial hydrogen atoms (H_i) and substitutional hydrogen atoms (H_o) at an O site removed from films, as well as the effect of H passivating deep acceptors and dangling bonds gradually eliminated as the heating temperature was increased.

Key words: HAZO films; post-annealing treatment; thermal stability; hall effect

1 引 言

氧化物透明导电薄膜(TCO)广泛应用于各种光电设备中,如发光二极管(LED)、太阳能电池、显示器等。ITO 薄膜是目前应用最为广泛的一种透明导电薄膜材料,但是存在有毒、价格昂贵、稳定性差、在氢等离子体气氛中容易被还原等问

题;而掺杂 ZnO 半导体薄膜材料具有成本低、无毒、电学和光学性能可以同 ITO 相比拟等优点,已成为最具竞争力的 ITO 替换材料。

AZO 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法、脉冲激光沉积法、化学气相沉积法、分子束蒸发沉积法和溶胶-凝胶法等。其中磁控溅射法最为成熟,并已用于大规模商业化生产中。然而,从目前的

收稿日期: 2012-02-28; 修订日期: 2012-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(60976036); 深圳市科技研发基金(JC201005280386A)资助项目

作者简介: 石素君(1985-),女,山东济宁人,主要从事 ZnO 半导体薄膜功能材料的研究。

E-mail: shisujunsz@126.com

实验研究来看,利用磁控溅射方法获得较低电阻率的 AZO 薄膜需要较高的沉积温度或者需要经过复杂的工艺(如热处理)。低温下制备的 AZO 薄膜结晶性差,薄膜内存在诸多缺陷,严重影响其电学性能,使电阻率无法达到应用的要求($<10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)。一直以来,在低温下制备出低电阻率的 AZO 薄膜都是研究者的重要目标。

在 ZnO 中,H 的表现极为特殊, H^0 和 H^{-1} 很不稳定而难以存在,所以 H 在 ZnO 中总是以 H^+ 的施主态存在,且为浅施主杂质。2000 年,C. G. van de Walle 等^[1-3] 基于密度函数理论(DFT)的第一性原理研究了 ZnO 中 H 的作用,提出 H 是 n 型导电的另一起源的论断。实验发现,在 ZnO 以及 AZO 薄膜制备过程中掺入一定的氢可有效改善薄膜的电学性能。Li 等^[4-5] 用 PLD 方法在氢气气氛中制备了 ZnO 薄膜,电阻率比不掺氢的 ZnO 薄膜降低了 3 个数量级,达到 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Liu 等^[6] 在氢气气氛中对 ZnO 薄膜进行了退火处理,退火后薄膜的电阻率下降,他们认为是氢进入薄膜后形成浅施主提高了载流子浓度。Duenow 等^[7] 用磁控溅射的方法在氢氩混合气氛中制备了 AZO 薄膜,发现少量氢的掺入提高了薄膜的载流子浓度,认为氢的掺入钝化薄膜的本征缺陷。2010 年,K. Ahn^[8] 讨论了 H 掺杂 AZO 薄膜的性能,并且用氧等离子体溅射对 HAZO 薄膜表面作了进一步处理。经过氧等离子体处理后的薄膜电阻率比未处理的薄膜的电阻率高很多,文中认为这是由于氧等离子体与薄膜内的 H 及 V_o 发生反应造成的。

本文在室温下用射频磁控溅射的方法制备了氢掺杂 AZO 薄膜,在氩气气氛中对薄膜进行了退火处理,对比了退火前后薄膜的电阻率、载流子浓度和 Hall 迁移率等参数的变化,研究了氢对 AZO 薄膜电学性能的影响。

2 实 验

氢掺杂 AZO 薄膜采用射频磁控溅射方法制备,使用的设备为 JGP560C III 型多功能磁控溅射系统,靶材为 ZnO: Al 陶瓷靶(Al_2O_3 的质量分数为 2%),衬底采用石英玻璃。制备前,衬底依次经丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗,然后用氮气吹干。系统本底真空度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,溅射在氩气和氢气的混合气体 $V(\text{H}_2):V(\text{H}_2 + \text{Ar}) =$

1:100 中进行,工作压强为 1.0 Pa,溅射功率为 60 W,沉积温度和时间分别为室温和 3 600 s。样品在氩气气氛中退火 1 h,退火温度分别为 200, 300, 500, 700 $^\circ\text{C}$ 。利用 D8 Advance X 射线衍射仪对薄膜进行结构分析,用 VEECO Dektak 6M 高精度表面轮廓仪测量薄膜厚度,用 D41-11D/ZM 型微控四探针测试仪在室温下测试薄膜方块电阻,用霍尔效应测试仪在室温下测得薄膜的电阻率、载流子浓度以及霍尔迁移率,用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测薄膜在可见光范围内的透射率。

3 结果与讨论

3.1 结晶性能

图 1 为 HAZO 薄膜在氩气气氛中不同温度下退火的 XRD 图谱,所有样品仅具有(002)峰,表明薄膜呈现良好的 *c* 轴择优取向。随着退火温度的升高,薄膜的衍射峰强度增强且变得更加尖锐。图 2 所示为由 XRD 图拟合得到的不同退火温度下薄膜的衍射角和半高宽变化情况。随着退火温度的升高,薄膜的衍射角向大角度移动,半高宽逐步下降。我们在实验中仅观测到了 AZO 薄膜经高温退火后衍射角增大的现象。文献[9]报道,ZnO 薄膜经高温退火后也有类似现象,并归因为高温退火过程减少了被“冻结”的间隙原子、位错等缺陷等。低温退火后,HAZO 薄膜衍射角明显增大,我们认为其原因是氢间隙(H_i)获得了足够的能量从薄膜中逸出,导致 *c* 轴晶格常数减小。这与 S. H. Lee 等^[10] 的实验结果相符合。根据 Scherrer 公式可以推知,随着退火温度升高,薄膜的晶粒尺寸变大。此现象说明 HAZO 薄膜在氩气气氛中退火,退火温度的升高有利于薄膜的再结晶。

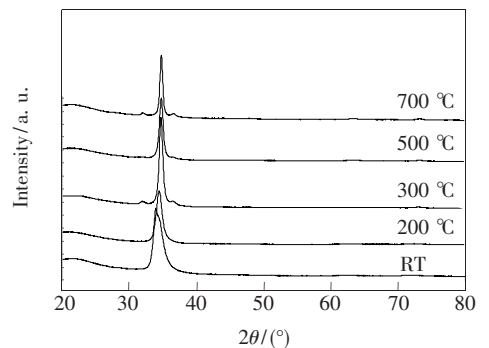


图 1 不同温度下退火处理的 HAZO 样品的 XRD 图
Fig. 1 The XRD pattern of HAZO samples annealed in Ar atmosphere at different temperatures

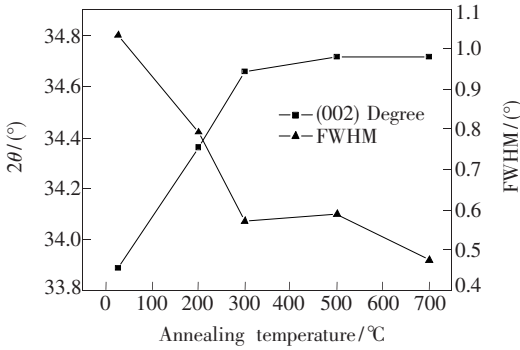


图2 HAZO 的衍射角及半高宽随退火温度的变化曲线

Fig.2 Position of (002) peak and the FWHM (002) of HAZO films annealed in Ar atmosphere at different temperatures

3.2 电学性能

图3为HAZO薄膜的方块电阻随退火温度的变化曲线。由图3可见,在氩气气氛中退火后,HAZO薄膜的方块电阻随退火温度的升高逐渐增大。薄膜的电阻率、载流子浓度和霍尔迁移率随退火温度的变化如图4所示。霍尔测试结果显示所有样品均呈现n型,这与van de Walle的报道一致^[1]。由图4可以看出,随着退火温度的升高,薄膜的电阻率增大,载流子浓度下降。经500℃退火后,载流子浓度由退火前的 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 降为 $1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,下降了两个数量级。霍尔迁移率随退火温度的升高而下降,300℃退火后降到最小值,为 $0.72 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,退火温度升高至500℃时霍尔迁移率略有增大,但依然比未退火样品的霍尔迁移率低。由于测试仪器量程所限,未能测得700℃退火后样品的相关电学信息。

薄膜的电阻率与载流子浓度、Hall迁移率成反比: $\rho = 1/(ne\mu)$ 。其中, n 为载流子浓度, μ 为载

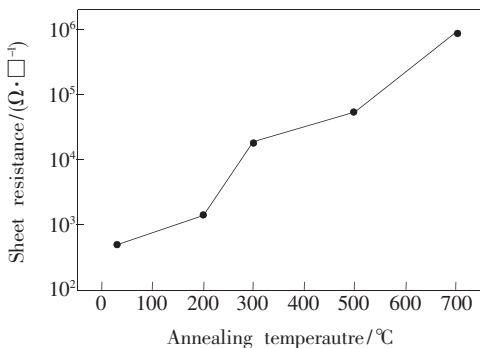


图3 HAZO薄膜在Ar气氛中退火处理后的方块电阻

Fig.3 The sheet resistance of HAZO annealed in Ar atmosphere at different temperatures

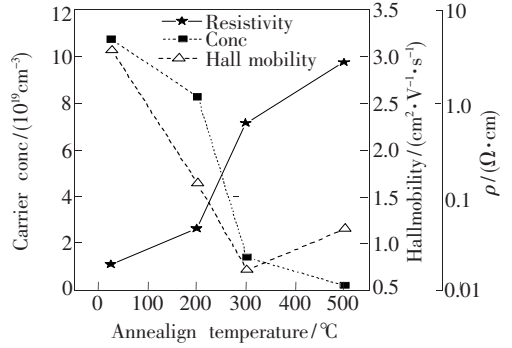


图4 HAZO薄膜的电阻率、载流子浓度、迁移率随退火温度的变化曲线。

Fig.4 Variations in electrical transport properties of HAZO films annealed in Ar atmosphere at different temperatures

流子迁移率。因此,载流子浓度和载流子迁移率的下降将导致薄膜的电阻率增大。

在氢掺杂的ZnO基半导体薄膜中,氢以浅施主杂质以及钝化本征缺陷等形态存在,能够提高载流子浓度和迁移率^[11]。由于不同形态H的迁移能不同^[12-13],因此其在ZnO中的起始扩散温度不同。Junhyeok Bang等^[12]用第一性原理以及kinetic Monte Carlo (kMC)方法研究指出,氢间隙(H_i)的迁移能约为0.4~0.5 eV,其扩散温度约为110~125℃;氢与 V_O 的复合体(H_O)的迁移能约为1.7 eV,起始扩散温度约为225℃,完全扩散出去的温度大约是500℃。据此我们推测,随着退火温度的升高,薄膜中 H_i 、 H_O 等形态的氢杂质从薄膜中逸出,导致载流子浓度的逐渐下降。此外,对未掺H的AZO薄膜进行相同条件的退火处理后,Hall测试结果显示薄膜的电阻率和载流子浓度没有明显变化,这与张惠等^[14]的研究结果一致,进一步支持了我们的推测。

一般情况下,电学性能与薄膜结晶质量有关,结晶性能变好,电学性能随之改善。低温生长的薄膜,晶界散射和电离杂质散射是影响薄膜中载流子迁移率的重要原因。XRD测试结果显示,随着退火温度的升高,薄膜的结晶质量提高,薄膜中的晶界散射对迁移率的影响减弱;由Hall测试结果显示,随着退火温度升高,载流子浓度减少,电离杂质散射减弱。影响载流子迁移率的两个重要因素均随退火温度升高而减弱,薄膜的迁移率似乎应随退火温度升高而增大,但图4中显示的结果却与此相反。文献[7]的研究表明,氢对本征

缺陷有明显的钝化作用。而按照文献[12]的研究结果,当退火温度高于 110 °C 后, H_i 、 H_o 将从薄膜中逐渐逸出,完全扩散出去的温度大约是 500 °C。氢逐渐从薄膜逸出,其对薄膜中的悬挂键以及本征受主缺陷的钝化作用随之减弱,载流子的迁移率将随退火温度的升高而下降。300 °C 退火后,迁移率略有升高,但明显低于退火前的状态,可归因于结晶状态变好所产生的影响。

3.3 光学性能

图 5 为 HAZO 薄膜的透过率随退火温度的变化曲线。从图中可以看出,所有的 HAZO 薄膜样品在可见光范围(380 ~ 780 nm)内的平均透过率大于 80%。氩气气氛中不同温度的退火对薄膜在可见光范围内的平均透过率没有明显影响。在可见光区域呈现出有规律的起伏是薄膜干涉的结果,表明薄膜表面较平整,薄膜厚度较均匀。

光学吸收因子(α)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。对于直接带隙半导体 AZO 薄膜材料, Tauc 等^[15] 提出,光学带隙(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 5 可以得到 $(\alpha h\nu)^2$ 与入射光能量 $h\nu$ 的关系曲线,如图 5 插图所示。由薄膜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,即得到薄膜的光学带隙值。我们在 60 W 下制备的未掺氢 AZO 薄膜的光学带隙值约为 3.30 eV, 经过氩气退火后的光学带隙值没

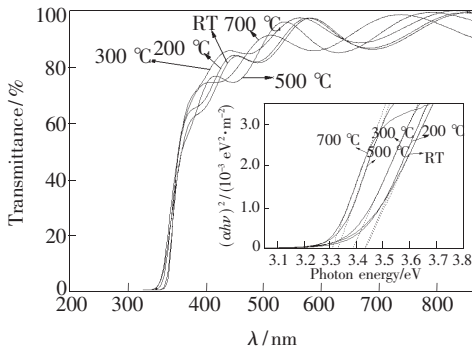


图 5 HAZO 薄膜的光学透过率随退火温度的变化曲线 (插图为带隙拟合图)

Fig. 5 Optical transmittance spectra of HAZO films annealed in Ar atmosphere at different temperatures. The insert shows the $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ curves of corresponding samples.

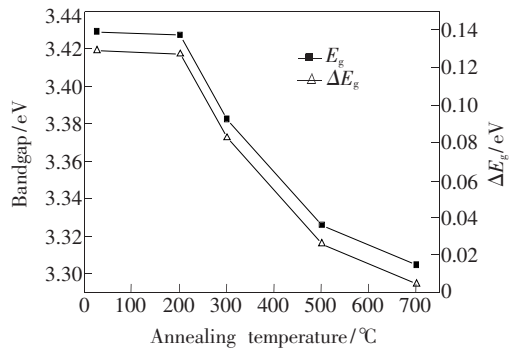


图 6 HAZO 薄膜的光学带隙值及 ΔE_g 随退火温度的变化曲线

Fig. 6 The optical band gaps and ΔE_g of the HAZO films annealed in Ar atmosphere at different temperatures

有明显变化;而随着退火温度的升高,HAZO 薄膜的光学带隙值由 3.43 eV 逐渐降到了 3.30 eV。图 6 所示为 HAZO 薄膜带隙值及 ΔE_g 随退火温度的变化曲线,其中 ΔE_g 为 HAZO 薄膜带隙相对于未掺氢 AZO 薄膜带隙的展宽。

对于 n 型半导体, B-M 效应^[16-17] 引起的带隙展宽与载流子浓度之间的关系为:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}, \quad (1)$$

其中, h 为普朗克常数, m^* 是电子在导带中的有效质量, n 为载流子浓度。对于公式(1)中 n 的指数说法不一^[18-20], 实验结果得到的指数取值范围一般为 1/3 ~ 2/3。公式(1)显示,载流子浓度的减少将直接导致薄膜光学禁带展宽变小,这与图 4 霍尔测试的结果一致。

综上所述,HAZO 薄膜在氩气气氛中退火后,随着退火温度的升高,载流子浓度降低,迁移率下降。薄膜导电能力变差的原因是 H_i 、 H_o 逐渐从薄膜中逸出,不同形态氢的扩散信息还有待进一步的研究。

4 结 论

利用射频磁控溅射的方法在石英衬底上制备了透明导电 HAZO 薄膜,并在氩气中对样品进行了退火处理。实验发现,退火处理明显降低了 HAZO 薄膜的导电性能。随着退火温度的升高,不同形态的氢逐步从薄膜中逸出,样品载流子浓度减小,迁移率下降,电学性能变差。氩气中退火处理对薄膜在可见光范围内的透过率影响不大。

参 考 文 献:

- [1] van de Walle C G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85(5):1012-1015.
- [2] Lavrov E, Weber J, van de Walle C G, *et al.* Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(16):165205-1-7.
- [3] Janotti A, van de Walle C G. Hydrogen multicentre bonds [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(1):44-47.
- [4] Li Y J, Kasper T C, Droubay T C, *et al.* Electronic properties of H and D doped ZnO epitaxial films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(15):152105-1-3.
- [5] Li Y J, Kasper T C, Droubay T C, *et al.* A study of H and D doped ZnO epitaxial films grown by pulsed laser deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(5):053711-1-7.
- [6] Liu W W, Yao B, Li Y F, *et al.* Structure, luminescence and electrical properties of ZnO thin films annealed in H₂ and H₂O ambient: A comparative study [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14):3923-3928.
- [7] Duenow J N, Gessert T A, Wood D M, *et al.* Effects of hydrogen ambient and film thickness on ZnO: Al properties [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2008, 26(4):692-696.
- [8] Ahn K, Jeong Y S, Lee H U, *et al.* Physical properties of hydrogenated Al-doped ZnO thin layer treated by atmospheric plasma with oxygen gas [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14):4066-4070.
- [9] Zhang X, Liu Y Z, Kang C Y, *et al.* Effects of annealing atmosphere and temperature on the structure and photoluminescence of ZnO films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):613-618 (in Chinese).
- [10] Lee S H, Lee T S, Lee K S, *et al.* Effect of heat treatment of sputter deposited ZnO films co-doped with H and Al [J]. *J. Electroceram*, 2009, 23(2-4):468-473.
- [11] Park Y R, Kim J, Kim Y S. Effect of hydrogen doping in ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255(22):9010-9014.
- [12] Bang J, Chang K J. Diffusion and thermal stability of hydrogen in ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(13):132109-1-3.
- [13] Lavrov E, Herklotz F, Weber J. Identification of two hydrogen donors in ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(16):165210-1-13.
- [14] Zhang H, Shen H L, Yin Y G, *et al.* Effects of substrate temperature and hydrogen annealing on properties of ZnO: Al films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术学报), 2010, 30(1):72-75 (in Chinese).
- [15] Tauc J, Grigorocivi R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Physics State Solid*, 1966, 15(2):627-637.
- [16] Tanenbaum M. Optical properties of indium antimonide [J]. *Phys. Rev.*, 1953, 91(6):1561-1562.
- [17] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. *Phys. Rev.*, 1954, 93(3):632-633.
- [18] Sernelius B E, Berggren K F, Jin Z C, *et al.* Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(17):10244-1-5.
- [19] Kim K H, Park K C, Ma D Y. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(12):7764-1-9.
- [20] Choi B H, Im H B, Yoon K H. Optical and electrical properties of Ga₂O₃-doped ZnO films prepared by r. f. sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1990, 193/194:712-720.