

文章编号:1007-2780(2009)01-0052-05

掺杂及工艺条件对室温制备 ZnO:Al 性能的影响

任明放¹,王 华^{1,2},许积文¹,杨 玲¹

(1. 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004, E-mail: wh65@guet.edu.cn;
2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要: 采用直流磁控溅射工艺,在室温条件下制备了 ZnO:Al(ZAO)薄膜,研究了 Al 掺杂量和溅射工艺参数等对 ZAO 薄膜光电性能的影响。结果表明:Al 掺杂量和溅射工艺参数均对薄膜的电阻率有显著影响,在 Al 掺杂质量分数为 3%、溅射功率为 100 W 以及 Ar 压强为 1.5 Pa 的条件下,室温溅射淀积的 ZAO 薄膜可获得 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的最小电阻率;Al 掺杂量和工艺参数对薄膜的透光率均无明显的影响,薄膜的平均透光率在 86~90%,但随 Al 掺杂量和溅射功率的增加,薄膜的截止吸收边均向短波长方向移动。对薄膜优值因子的分析表明,适合采用的 Ar 压强值在 0.6~2.0 Pa。

关 键 词: 氧化锌铝; 透明导电薄膜; 光电性能; 磁控溅射
中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引 言

透明导电氧化物(TCO)薄膜以其接近金属的电导率、高可见光透射率(>80%)、较高的近中红外光反射率(>60%)以及较大的禁带宽度(>3.0 eV),在平板显示器件、太阳能电池、反射热镜、特殊功能窗口涂层等领域有着广泛的应用前景^[1-2]。TCO 薄膜中,Sn 掺杂的 In₂O₃(ITO)薄膜以其优异的光电特性而得到深入系统的研究并获得了广泛的应用,在当前的 TCO 薄膜中处于主流地位。近年来,随着平板显示器件和太阳能电池产业的发展,对 TCO 薄膜的需求日益增长,In 资源的匮乏已成为制约 ITO 薄膜进一步大规模应用的瓶颈,开发替代 ITO 的高性能新型 TCO 薄膜成为当前的研究热点。

Al 掺杂的 ZnO(ZAO)被认为是最具潜力的新型透明导电材料。ZAO 具有原料易得、成本低廉、无毒和易于实现掺杂的优点^[3-6],但目前 ZAO 薄膜的电导率、透光率等电光性能还未能达到 ITO 薄膜的水平。另外,ZAO 成膜温度较高,不利于在柔性有机衬底等条件下制备薄膜。有研究表明,当衬底温度为 50 ℃ 时,ZAO 薄膜的电阻率超过 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$,比 200 ℃ 沉积时高出 3 个

数量级^[7,8]。为制造光电性能良好的 ZAO 薄膜,还需要对 ZAO 薄膜掺杂方法、低温制备工艺和导电机理等方面进行深入系统的研究。

本文利用自制的固态反应烧结 ZAO 陶瓷靶,采用直流磁控溅射工艺,在未加热的载玻片衬底上制备了 ZAO 薄膜,研究了常温条件下 Al 掺杂量和功率、Ar 压强等溅射工艺参数对 ZAO 薄膜光电性能的影响。

2 实 验

2.1 ZAO 薄膜的制备

ZAO 薄膜的制备采用 FJL560B4 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备,靶材为自制的 ZAO 陶瓷靶,其中 Al 的掺杂质量分数分别为 1%,2%,3%和 4%。溅射室本底真空度为 10^{-5} Pa,基片与靶材的距离为 67 mm,溅射时通入 Ar,工作真空度为 0.6~3.0 Pa,溅射功率为 60~120 W,衬底载玻片先后经过丙酮、无水乙醇和去离子水超声波清洗,红外干燥后装入溅射室,溅射时衬底未加热,温度为室温。

2.2 薄膜性能表征

薄膜的厚度 d 用扫描电子显微镜(JSM-5610 LV,日本电子)进行观察和测量。薄膜的室温方

块电阻 R_s 。用四探针测试仪(TYJX-CZ,上海精密仪器有限公司)进行测量,根据 $\rho=R_s \cdot d$ 得到薄膜的电阻率。用紫外-可见分光光度计(756,上海光谱分析仪器有限公司)测量薄膜的紫外-可见光透射光谱。

3 结果与分析

3.1 掺杂及溅射工艺对薄膜导电性能的影响

电阻率是表征透明导电材料性能的重要参数之一,是决定其能否应用的关键。电阻率的大小取决于材料中载流子的浓度和迁移率等参量,与掺杂离子素及含量、制备方法 & 工艺控制等因素有关。

图 1 是在 Ar 压强为 3.0 Pa、溅射功率为 80 W 的溅射条件下,不同 Al 掺杂量的 ZAO 薄膜电阻率的变化曲线。由图可见,在 1%~3% 的掺杂量范围内,薄膜的电阻率随着掺杂量的增加而减小,在 3% 掺杂量下薄膜的电阻率降低到 $7.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。但继续增加掺杂量,薄膜的电阻率反而增大。当掺杂量增加到 4% 时,薄膜的电阻率增大到 $4.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

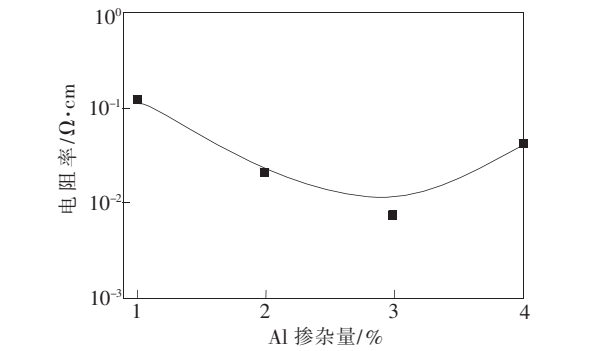


图 1 不同掺杂量 ZAO 薄膜的电阻率
Fig. 1 Resistivity of ZAO thin films as a function of Al content

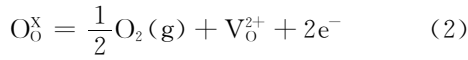
ZAO 薄膜为 n 型半导体材料,其电阻率与电子浓度和电子迁移率的乘积成反比,即 $\rho = 1/qn\mu$,其中 q 是电子电量, n 是电子浓度, μ 是电子迁移率。电子浓度主要与薄膜中 Al^{3+} 的有效替代数和氧空位有关。而电子迁移率主要与薄膜中的各种散射机制相关,主要的散射机制包括离子化杂质散射、中子散射、晶格热振动散射和晶界散射。高载流子浓度对应于低电阻率,而强散射则导致高电阻率。

在 ZAO 薄膜中, Al^{3+} 替代 ZnO 中的 Zn^{2+} 位

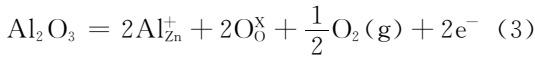
置,并形成一个空位,可表达为^[9]:



另一方面,在无氧的 Ar 气氛下溅射沉积的薄膜可能产生如下缺陷:



结合式(1)和式(2),可以得到:



ZAO 薄膜电阻率的变化主要是由于 Al 掺杂而引起的电子浓度改变。在固溶度范围内,掺杂量越多产生的自由电子数目也越多^[10]。因此,在低掺杂情况下,随掺杂量的增加,载流子浓度迅速增大,使薄膜电阻率下降;随着掺杂量的继续增长,较多的掺杂又导致缺陷态增加,部分载流子被俘获,使载流子的增长趋缓,而且高的掺杂浓度使得 ZAO 薄膜晶粒细化,导致强的晶界散射作用,引起电子迁移率的降低,使薄膜电阻率降低的趋势逐步减缓;当掺杂量增加到一定程度后,最终导致了电阻率的上升。

图 2 是不同溅射功率下 3% Al 掺杂 ZAO 薄膜的电阻率变化曲线,溅射时保持 Ar 压强为 2.0 Pa。从图 2 中可以看到,当溅射功率低于 100 W 时,随功率增大薄膜的电阻率显著下降;在功率达到 100 W 以后,薄膜的电阻率下降变得缓慢,并逐步趋于平稳,为 $2.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。溅射功率对电阻率的影响缘于功率大小对沉积粒子能量的影响。在 60 W 时,沉积粒子在表面的迁移能力弱,因而薄膜的晶体完整性较差,存在孤立分布的晶核,电阻率相对较大。溅射功率增大到 80 W 以后时,由于溅射功率的提高,溅射出的粒子具有较高的能量,沉积到衬底表面时易形成致

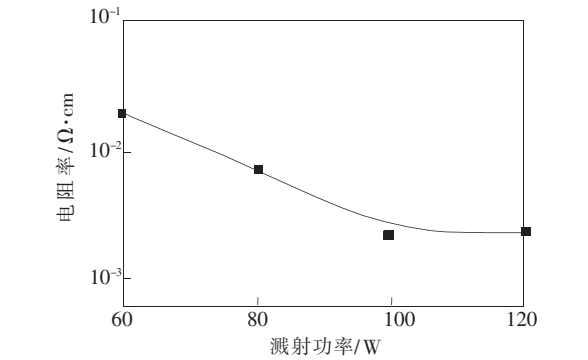


图 2 ZAO 薄膜电阻率与溅射功率的关系
Fig. 2 Resistivity of ZAO thin films as a function of sputter power

密、光滑的连续薄膜,提高了薄膜的结晶质量,使 Al^{3+} 能有效进入晶格取代 Zn^{2+} , 提高了薄膜中的载流子浓度,电阻率减小。功率继续增大到超过 100 W 后,虽然更有利于薄膜的生长,晶粒也更粗大,使受主缺陷和散射中心的数量减少,载流子浓度和迁移率得以提高,但高功率使溅射出靶材的粒子具有很高的速度和能量,这些高速粒子飞溅到薄膜表面沉积时会损伤已生长的薄膜,甚至会出现反溅射,这又使得薄膜的导电性能下降,所以薄膜的电阻率下降趋缓,并最终趋于平稳。

图 3 是在 Al 掺杂量为 3%、溅射功率为 100 W 的溅射条件下,ZAO 薄膜的电阻率与 Ar 压强的关系曲线。由图 3 可知,Ar 压强从 0.6 Pa 向 1.5 Pa 增大时,电阻率缓慢减小,且在 1.5 Pa 时有最小值 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;然后随着 Ar 压强的增加,电阻率缓慢增大,2.0 Pa 后呈较快的速率增大,达到 $3.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。低溅射压强的情况下,随 Ar 压强的增大,薄膜中氧空位的浓度会有所增加,同时薄膜的晶粒更粗大,晶界减少,散射作用减弱,使薄膜的电阻率有所下降;但 Ar 压强进一步增大以后,根据薄膜的微观结构分析发现,当压强从 1.5 Pa 上升到 3.0 Pa 时,晶粒尺寸从 229 nm 减小到 118 nm,而且晶粒形状从粗大的片状变为细小的球状。小的晶粒尺寸意味着更多的晶界,导致散射作用增强,引起电子迁移率降低。可见,Ar 压强的增加引起晶粒尺寸减小和晶界增多,散射作用降低了迁移率,导致高溅射压强条件下薄膜电阻率的上升。

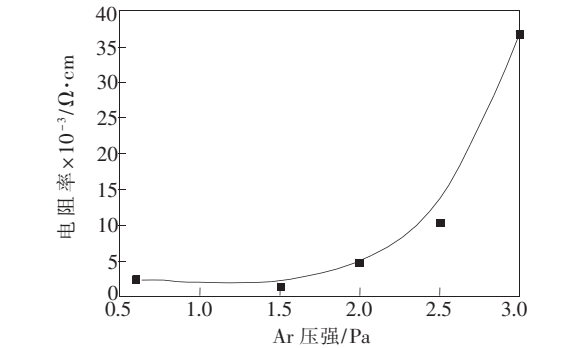


图 3 不同 Ar 压强下 ZAO 薄膜的电阻率

Fig. 3 Resistivity of ZAO thin films as a function of Ar pressure

根据上述溅射功率和 Ar 压强对薄膜电阻率的影响规律,通过反复实验发现,当溅射功率在

95~110 W 和 Ar 压强在 0.6~1.7 Pa 范围时,ZAO 薄膜的电阻率能维持在 $(1.2 \sim 1.4) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的最低水平。

3.2 掺杂及溅射工艺对薄膜透光性能的影响

图 4 是不同 Al 掺杂量下 ZAO 薄膜的紫外-可见光透射光谱,薄膜厚度为 $1.1 \mu\text{m}$ 。作为比较,还给出了载玻片衬底的透光率曲线。透光率测量以空气为背底,在没有扣除衬底玻璃影响的情况下,样品在 380~900 nm 波段的平均透光率在 80% 左右。若考虑衬底的影响,薄膜的实际透光率接近 90%。可见,ZAO 薄膜具有良好的透光性,而且 Al 掺杂含量对薄膜透光率的影响并不明显。从整体来看,在 380~500 nm 波段的透光率明显小于 500~900 nm 波段的透光率,使薄膜略呈淡黄色。此外,透射光谱还显示出明显的峰与谷,其原因在于光在空气/薄膜/衬底界面间因反射产生干涉现象,这也表明薄膜具有光滑的表面。同时,薄膜在紫外光区有陡峭的截止吸收边,且随 Al 掺杂量的增加,截止吸收边向短波长方向移动,即产生蓝移。

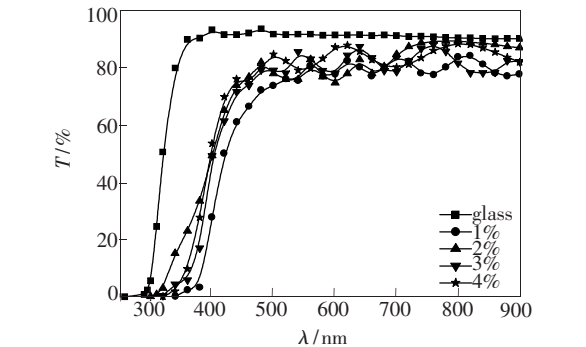


图 4 不同 Al 掺杂量下 ZAO 薄膜的透光率

Fig. 4 Transmittance of ZAO thin films deposited at various Al content

掺杂所引起的禁带宽度的变化(表现为截止吸收边的变化)已在很多透明导电薄膜中被发现,被称为“Burstein- Moss”偏移。ZAO 薄膜蓝移的原因在于 Al 的掺入导致薄膜中电子浓度的增加,这些电子填充在 ZnO 的导带中的较低能态,并使得价带中的电子跃迁到导带中的较高能态,在光学上表现为透光率曲线的截止吸收边向短波长方向移动。Moss 给出的禁带宽度的增加与电子浓度的关系为^[11]。

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

(4)

式(4)中, ΔE_g 为禁带宽度; m^* 为电子有效质量; n 为电子浓度。

但是,Al 在 ZnO 中存在固溶度的限制,当电子浓度趋于饱和时,吸收边蓝移逐步减弱。

图 5 是不同溅射功率下 ZAO 薄膜的透光率曲线,透光率测量时以载玻片为背底(即扣除了衬底玻璃的影响)。测试结果表明,溅射功率对薄膜的透光率无明显影响,不同溅射功率下薄膜在可见光区的平均透光率均在 90% 左右,但薄膜的吸收边随溅射功率的增加蓝移增强,表明禁带宽度随溅射功率的增加而增大。

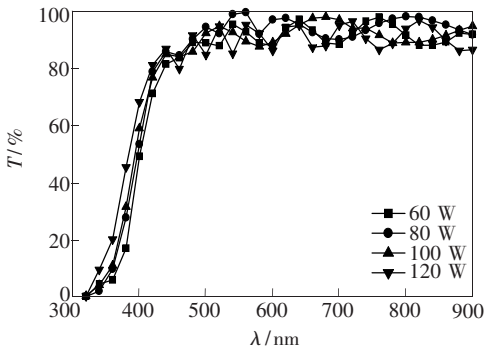


图 5 不同溅射功率下 ZAO 薄膜的透光率
Fig. 5 Transmittance of ZAO thin films deposited at various sputter powers

氧化物透明导电薄膜的光电性能可以通过薄膜优值因子来评价,优值因子定义为^[12]。

$$\sigma/\alpha = -1/(R \ln T) \tag{5}$$

式(5)中, σ 为薄膜的电导率; α 为吸收系数; R 为薄膜方块电阻; T 为薄膜在 400~800 nm 光谱范围内积分所得的平均透光率。良好透明导电薄膜的优值因子应介于 0.5~2.5 Ω^{-1} 。图 6 是不同 Ar 压强下 ZAO 薄膜的平均透光率和优值因子曲线。由图 6 可见,薄膜在 380~900 nm 内的平均透光率在 86%~89%,薄膜的平均透光率随着 Ar 的增加略有增大。薄膜的优值因子先是随 Ar 压强的增加而减小,然后随压强的增加而增大。

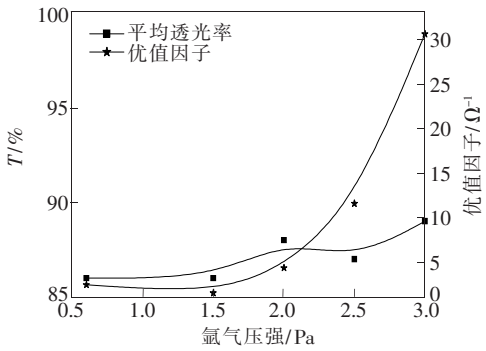


图 6 不同氩气压强下 ZAO 薄膜的平均透光率与优值因子
Fig. 6 Average transmittance and figure of merit of ZAO thin films as a function of argon gas pressure

Ar 压强在 0.6 Pa 和 1.5 Pa 处的薄膜优值因子,其数值分别为 2.5 Ω^{-1} ,1.6 Ω^{-1} ,符合良好透明导电薄膜的评价标准。最大优值因子 30.6 Ω^{-1} 发生在压强为 3.0 Pa 处。因此,在溅射镀膜中适合采用的 Ar 压强值在 0.6~2.0 Pa。

4 结 论

采用直流磁控溅射工艺,可以在室温条件下制备光电性能良好的 ZAO 透明导电薄膜。实验结果表明:在 Al 掺杂量低于 3% 时,薄膜的电阻率随着掺杂量的增加而减小;Al 掺杂量超过 3% 后,薄膜的电阻率又逐渐增大。溅射功率在 60~100 W 时,薄膜的电阻率先是随功率增加而明显降低,然后下降趋缓,最终趋于平稳。Ar 压强从 0.6 Pa 向 3.0 Pa 增大时,电阻率先缓慢减小后逐步增大,Ar 压强为 1.5 Pa 时薄膜可获得 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的最小电阻率。Al 掺杂量和工艺参数对薄膜的透光率均无明显的影响,薄膜的平均透光率在 86%~90%,但随 Al 掺杂量和溅射功率的增加,薄膜的截止吸收边均向短波长方向移动。对薄膜优值因子的分析表明,适合采用的 Ar 压强值在 0.6~2.0 Pa。

参 考 文 献:

[1] Minami T. New n-type transparent conducting oxides [J]. *MRS Bulletin*, 2000, 25(8):38-44.
[2] Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al.* Recent advances in processing of ZnO [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, 22(3):932-948.
[3] 杨兵初,张丽,马学龙,等. 掺锰氧化锌的结构和光学特性 [J]. *发光学报*, 2007, 28(6):875-889.
[4] 徐小丽,马书懿,陈彦,等. 氧分压对磁控溅射制备 ZnO 薄膜的结构及光学特性的影响 [J]. *发光学报*, 2007, 28(5):

730-735.

- [5] 侯旭峰,荆海,谷长栋,等. 高阻 ITO 基板上电化学沉积 ZnO 薄膜的研究 [J]. 液晶与显示, 2007, 22(1):15-20.
- [6] 张化福,袁玉珍,刘云燕. 柔性透明导电薄膜 ZAO [J]. 液晶与显示, 2008, 23(4):489-493.
- [7] Kim H, Horwitz J S, Qadri S B, *et al.* Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421:107-111.
- [8] Lin S S, Huang J L, Sajgalik P. Effects of substrate temperature on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous r. f. and d. c. magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 190: 39-47.
- [9] Bai S N, Tseng T Y. Effect of alumina doping on structural, electrical, and optical properties of sputtered ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515:872-875.
- [10] Yoon M H, Lee S H, Park H L, *et al.* Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO [J]. *Mater. Sci. Lett.*, 2002, 21:1703-1704.
- [11] Moss T S. The interpretation of the properties of indium antimonide [J]. *Proc. Phys. Soc. B*, 1954, 67:775-782.
- [12] Hu J, Gordan R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(2): 880-890.

Influence of Doping Content and Sputtering Parameter on Resistivity and Transmittance of ZnO:Al Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering at Room Temperature

REN Ming-fang¹, WANG Hua^{1,2}, XU Ji-wen¹, YANG Ling¹

(1. Department of Information Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology,

Guilin 541004, China, E-mail: wh65@guet.edu.cn;

2. Key Laboratory of Information Materials of Guangxi, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract

ZnO:Al (ZAO) thin films based on Al doped ZnO ceramic target were prepared on slide glass substrates by DC magnetron sputtering at room temperature. The effects of Al doping content and sputtering parameter on electrical and optical properties of ZAO thin films were investigated. The experimental results show that both the Al content and process parameters have a great influence on electrical property. When the Al content is 3%, the sputtering power is 100 W, the argon gas pressure is 1.5 Pa, ZAO thin films have a lowest resistivity of $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. The Al doping content and process parameters had a little influence on transmittance, and the average transmittances of ZAO thin films were from 86% to 90%, but the absorption edge has a blue shift with the increase of doping level and argon gas pressure. According to the analyses of FOM (figure of merit) of ZAO, an argon pressure of 0.6~2.0 Pa is appropriate for ZAO thin films deposited by DC magnetron sputtering at room temperature.

Key words: ZAO; transparent conducting thin films; electrical and optical properties; magnetron sputtering

作者简介:任明放(1957—),女,山西大同人,高级实验师,主要从事光电材料与应用研究。