

## ZnO:Al(ZAO) 薄膜的制备与特性研究 \*

裴志亮 张小波 王铁钢 宫骏 孙超 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘 要** 采用磁控溅射技术制备了 ZnO:Al(ZAO) 薄膜. 研究了不同的工艺参数对薄膜的组织结构和光电特性的影响. 实验结果表明, 多晶 ZAO 薄膜具有 (001) 择优取向且呈柱状生长, 能量机制决定其微观生长状态. 讨论了薄膜的内应力, 高的沉积温度和低的溅射功率可有效减小薄膜的内应力. 优化的 ZAO 薄膜电阻率和在可见光区的平均透射率可分别达到  $3 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  和 80% 以上.

**关键词** 直流反应磁控溅射, ZAO 薄膜, 生长机制, 光电特性

**中图分类号** TB383

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2005)01-0084-05

## PREPARATION AND PROPERTIES OF ZnO:Al (ZAO) THIN FILMS DEPOSITED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

PEI Zhiliang, ZHANG Xiaobo, WANG Tiegang, GONG Jun, SUN Chao, WEN Lishi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: PEI Zhiliang, Tel: (024)83978235, Fax: (024)23891320, E-mail: zlpei@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50172051)

Manuscript received 2004-01-18, in revised form 2004-05-20

**ABSTRACT** Al-doped ZnO(ZAO) layers have been prepared by reactive DC magnetron sputtering from Zn:2.0%Al (mass fraction) alloy target on glass and silicon wafer substrates. The influences of the deposition parameters on the crystallization behavior as well as electrical and optical properties of ZAO films have been investigated. The crystallinity of the films was improved and the columnar crystalline growth became dominant as the substrate temperature increased. All the films show a compressive stress, which increased as the DC power increased, while it decreased as the substrate temperature was raised. Optical transmittance up to 80% in the visible range and electrical resistivity as low as  $3 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  were obtained under optimal deposition conditions.

**KEY WORDS** DC reactive magnetron sputtering, ZAO film, growth mechanism, electrical and optical propertie

作为良好的半导体材料, 透明导电膜 (TCO) 在光电池和液晶显示等诸多方面具有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 在 ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) 薄膜的研究日益成熟并获得工业化生产之后, 很多学者开始把研究的重点转向其它的透明导电半导体材料. 十几年来, ZnO:Al(ZAO) 透明导电膜受到人们的普遍关注. 作为一种替代材料, 它不仅具有同 ITO 薄膜可比拟的光电特性, 而且具有价格低廉、无毒和稳定性高等优势<sup>[4,5]</sup>. 目前, ZAO 被认为是掺杂效果最好、极具开发潜力的功能薄膜之一.

尽管许多学者对 ZAO 薄膜的组织结构及光电特性做了大量研究工作<sup>[6-8]</sup>, 但有关工艺参数尤其是沉积温度对 ZAO 薄膜微观结构及生长机制、应力状态和光电性能的研究尚不够深入系统. 本文重点研究了 ZAO 薄膜的微观形貌、生长机制及光电特性.

### 1 实验方法

采用直流反应磁控溅射技术, 分别在玻璃和硅片上沉积 ZAO 薄膜. 为尽量减少靶的毒化效应, 分别将氧气出口置于基片附近, 氩气置于靶材附近. 基片经过超声处理并用氮气吹干. 沉积之前, 在纯氩的气氛下预溅射 8 min 以清洁靶面. 具体的工艺参数详见表 1.

用 X 射线衍射仪标定薄膜的晶体结构特征, 表面及断面形貌分析利用 JSM-6301F 冷场发射 SEM 扫描电

\* 国家自然科学基金资助项目 50172051

收到初稿日期: 2004-01-18, 收到修改稿日期: 2004-05-20

作者简介: 裴志亮, 男, 1969 年生, 博士生

镜. 通过 van de Pauw 方法分别获得薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率, 采用美国 Lambda900 光谱仪来测定场强为 0.3 T 薄膜的光学特性 (透射率及反射率).

表 1 直流反应磁控溅射沉积 ZnO:Al 薄膜的工艺参数

Table 1 Deposition parameters for DC reactive magnetron sputtering of ZnO:Al films with a target of Zn:2.0%Al (mass fraction)

Parameter	Value
Base pressure	$3 \times 10^{-3}$ Pa
Power density	$\sim 2 \text{ W/cm}^2$
Ar flow/O <sub>2</sub> flow	35 mL·min <sup>-1</sup> /12 mL·min <sup>-1</sup>
Sputter voltage	310—320 V
Target-substrate-distance	60 mm
Substrate temperature	RT—300 °C

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 薄膜制备的工艺特征

图 1 给出了在 Ar-O<sub>2</sub> 混合气中, 溅射 Zn:2.0%Al(质量分数) 合金靶的反应溅射特征曲线, 其中溅射功率保持恒定. 实验表明, 在纯氩气氛下溅射合金靶时的溅射电压很高. 当氧流量增加并超过临界值时, 溅射电压急剧下降, 这表明靶面由金属态向氧化态的转变. 原因在于氧化物表面有较高的二次电子发射系数, 从而导致低的等离子体阻抗而降低溅射电压, 这是反应溅射的一个典型特征. 进一步增加氧分压并没有导致溅射电压的进一步下降, 这表明靶面处于完全氧化状态. 因此, 在反应溅射中根据靶的状态可分为金属模式、过渡模式和氧化模式三种工作状态 [9].

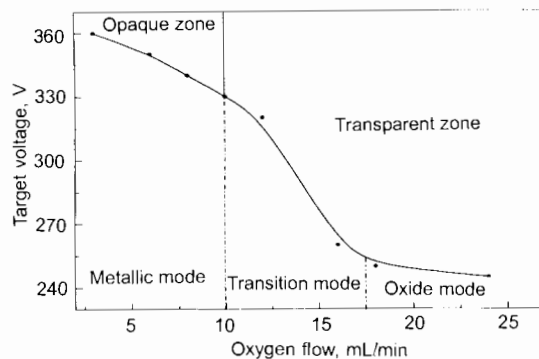


图 1 ZAO 薄膜直流反应磁控溅射特征曲线

Fig.1 Discharge voltage as a function of the oxygen flow for reactive sputtering of ZnO:Al films with a target of Zn:2.0%Al

采用直流反应磁控溅射技术制备氧化物薄膜具有一定局限性, 主要原因在于反应过程中, 靶面会形成阻抗很大的绝缘层. 该绝缘层会导致电荷累积而产生放电现象. 同时, 沉积速率很低. 而采用射频 (RF) 或脉冲技术, 由于阴极靶面交变的电子流作用会溅射绝缘层, 从而有效避免放电现象的发生. 但是, 若通过工艺参数的优化, 采用直流反

应磁控溅射技术也可以制备出性能优异的氧化物薄膜. 在本实验中, 氧流量和氩流量不混合而分别送气, 将氩气置于靶面而氧气靠近基片附近, 这样可有效降低靶的毒化效应. 另一方面, 通过改变溅射功率, 使溅射和氧化作用达到平衡. 在本实验中, 溅射调整在过渡态很稳定, 没有出现电荷累积和放电现象.

### 2.2 薄膜的组织结构及微观生长

XRD 谱 (图 2) 表明, ZAO 薄膜属于六方纤锌矿结构且具有 (001) 晶面择优取向. 此外, 在薄膜的生长过程中, 随着沉积温度的提高, 002 衍射峰相对强度明显增强, 结晶质量获得进一步的改善. 在图中并未观察到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的存在, 表明 Al 原子对 Zn 原子的有效替位. 从图中还可以观察到其 002 衍射峰相对于标准的 ZnO 峰位向低角度方向移动, 这是由于薄膜中存在残余压应力所引起的 [10].

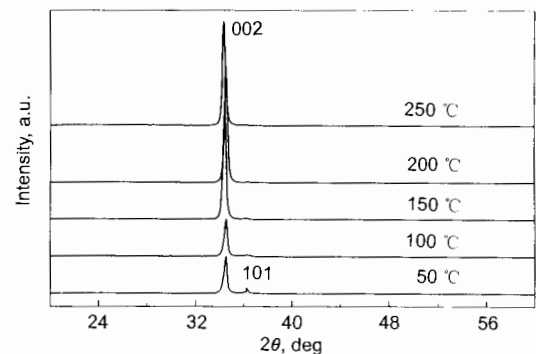


图 2 ZAO 薄膜在不同沉积温度下的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ZAO films deposited at various substrate temperatures (CuK<sub>α</sub>)

薄膜的表面形貌及断面形貌如图 3 所示. 可以看到, 晶粒表面呈球形分布, 直径为 20—80 nm. 低温 50 °C 沉积时, 晶粒密度相对较低并呈现一定数量的孔隙, 柱状生长不明显. 随着沉积温度的提高, 溅射粒子获得足够的能量进行迁移, 并且晶粒出现了团聚现象. 在 50—150 °C 温度范围内, 尽管沉积温度不断提升, 晶粒有所长大但并不显著, 但致密程度明显提高. 当沉积温度达到 200 °C 时 (图 3b), 缺陷数目明显减少, 晶粒迅速长大, 直径高达 80 nm 左右. 但是在 250 °C 时 (图 3c), 晶粒尺寸却明显降低. 另外, 从图 3d 中可观察到, 柱状晶垂直于基底并贯穿到表面且取向单一, 由此也证明了 ZAO 薄膜沿 [001] 轴择优生长.

ZAO 薄膜之所以呈柱状生长, 从能量角度来看, (001) 面作为密排面而具有最低的表面能 [(001) 晶面自由能为 1.6 J/m<sup>2</sup>, (110) 晶面自由能为 2.0 J/m<sup>2</sup>, (100) 晶面自由能为 3.4 J/m<sup>2</sup>] [11], 因此 ZAO 具有 (001) 面择优堆垛生长呈柱状, [001] 方向为晶粒生长最快的方向. 图 2 表明在薄膜生长的初期阶段, 还出现了较弱的 (101)

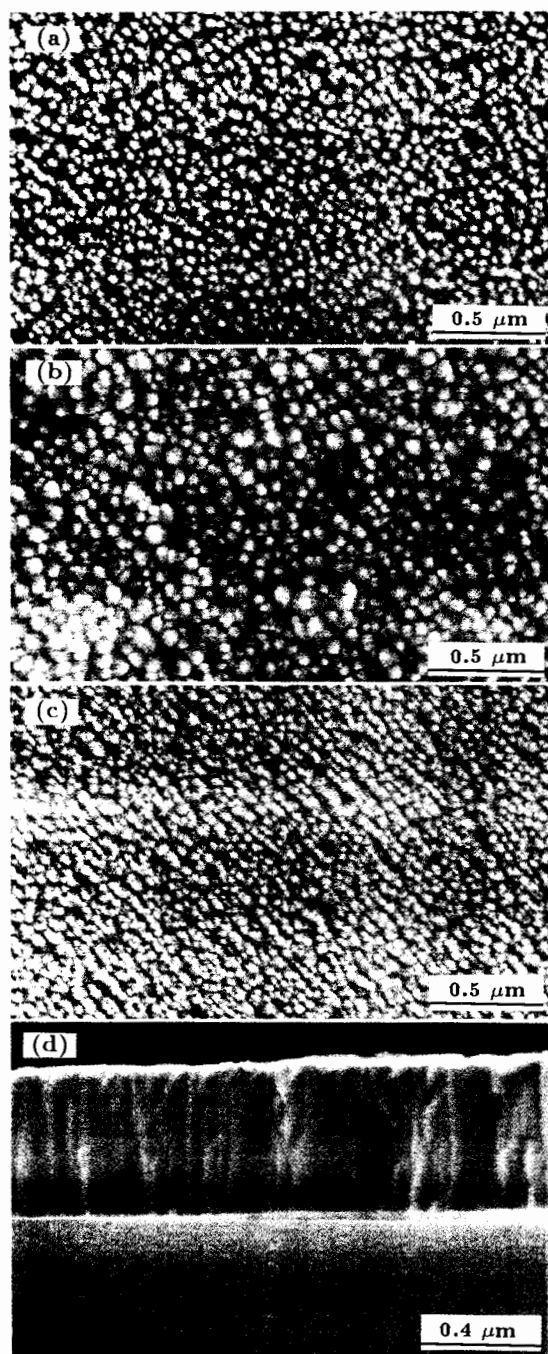


图3 不同沉积温度形成的 ZAO 薄膜的表面及断面形貌

Fig.3 SEM surface morphologies of ZAO films deposited at substrate temperatures of 50 °C, more holes (a), 200 °C, grain growing, holes decreasing (b), 250 °C, grain size decreasing (c) and cross section image at 200 °C, showing columnar growth of grains along [001] of hexagonal ZnO (d)

衍射峰,而后随着沉积温度的增加该峰不再出现.该机制决定只有生长速度最快的晶向能够保留下来,而其它晶向则由于刻蚀和反溅射作用或消失或削弱.

### 2.3 应力分析

残余应力不仅影响薄膜与基底的附着力,还会影响薄

膜的电学性能.例如,在 CuInS<sub>2</sub> 太阳能电池的窗口材料应用中,由于 ZnO 膜中的残余应力太大,使其转化效率大大降低<sup>[12]</sup>.

残余应力主要包括热应力和生长应力.基底与薄膜之间不同的热膨胀系数是造成热应力的主要原因,而生长应力主要起源于薄膜生长过程中所形成的缺陷等因素.本实验中,热应力很小,因为基底与膜层之间的热膨胀系数分别为  $\alpha_{\text{ZnO}} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $\alpha_{\text{glass}} = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,且沉积温度较低.因此,薄膜内部的残余应力主要以缺陷所造成的生长应力为主.

图2表明制备的 ZnO 膜的单胞常数  $c$  比正常 ZnO 晶体有所增加.这种变化并不是由于 Al<sup>3+</sup> 离子(半径为 0.053 nm)对 Zn<sup>2+</sup> 离子(半径为 0.075 nm)替位所造成的,因为 Al 替位 Zn 只会引起晶格收缩.

应力分析引用如下形式双轴应力模型<sup>[13]</sup>

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \varepsilon$$

$$\varepsilon = (c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})/c_{\text{bulk}}$$

式中,  $\varepsilon$  为薄膜沿  $c$  轴的应变,  $c_{\text{bulk}}$  与  $c_{\text{film}}$  分别为块体与薄膜 ZnO  $c$  轴的晶格常数.  $c_{ij}$  为单晶 ZnO 的弹性模量<sup>[14]</sup>:  $c_{11} = 208.8 \text{ GPa}$ ,  $c_{33} = 213.8 \text{ GPa}$ ,  $c_{12} = 119.7 \text{ GPa}$ ,  $c_{13} = 104.2 \text{ GPa}$ .

综上所述,薄膜应力(沿水平方向)可表示为

$$\sigma_{\text{film}} = -233\varepsilon \quad (\text{GPa})$$

薄膜应力产生于沉积过程中高密度的原子快速堆砌与非平衡冷凝过程中所造成的缺陷(如氧空位或间隙原子等),多集中在晶内和晶界处.有关应力的计算结果见图4.从图中可以看出,高的沉积温度和低的溅射功率可有效减小薄膜的内应力.原因是高的沉积温度有助于激活基团的迁移和扩散,降低缺陷态密度(见图3),而低的溅射功率能够减小高能粒子对基片的轰击效应所造成的晶格畸变,尤其是高能中性粒子的轰击作用.

### 2.4 薄膜的电学及光学性能

薄膜的速率与沉积温度关系如图5所示.从图中可以看出,沉积速率随着基片温度的升高而降低,并在 250 °C 以上达到平衡.这是由于薄膜中的 Zn 具有较高的蒸汽压所造成的热解吸现象所致.当基底温度升到 250 °C 以上时,到达基片上的原子数目与解吸原子数目达到平衡,使得沉积速率达到饱和状态.

图6给出了 ZAO 薄膜的电阻率与沉积温度的关系曲线,工艺条件见表1.当沉积温度从 50 °C 增至 200 °C 时,电阻率  $\rho$  单调下降至  $3.62 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .这是由于载流子浓度和迁移率随着沉积温度的升高而增加的缘故.因为沉积温度的升高,一方面会有助于改善晶粒的结晶程度从而提高载流子的迁移率;另一方面,由于升温也会使

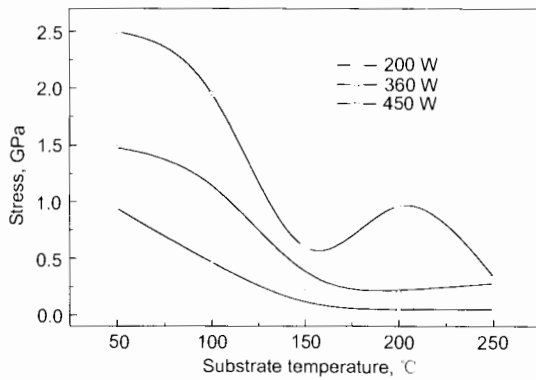


图 4 ZAO 薄膜内应力与沉积温度和溅射功率的关系曲线

Fig.4 Influences of substrate temperature and sputtering power on the compressive stress inside the ZAO thin films

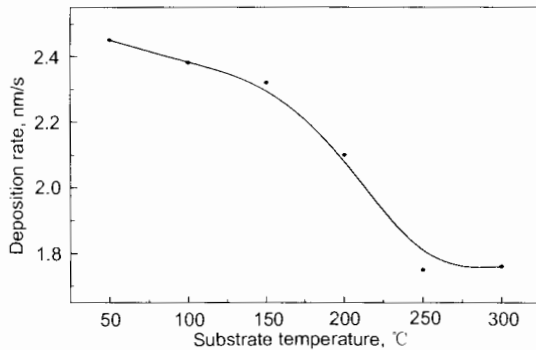


图 5 沉积速率与沉积温度关系曲线

Fig.5 Deposition rate of ZAO film as a function of substrate temperature

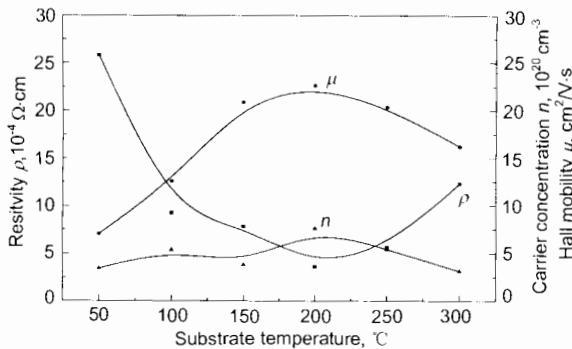


图 6 沉积温度对 ZAO 薄膜电学性能的影响

Fig.6 Influences of substrate temperature on the electrical properties of ZAO film

溅射粒子获得了足够高的迁移能量而加大 Al 原子与 Zn 原子的替位效应, 增加施主态, 提高载流子浓度. 但当沉积温度增至 300 °C 时, 载流子迁移率  $\mu$  却从 22.62 降至 16.22  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 载流子浓度  $N$  从  $7.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  降至  $3.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 结果使电阻率增至  $1.23 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ . 这是因为在 300 °C 时, 晶粒尺寸

突然减小 (见图 6), 晶界比表面积增加, 载流子迁移率下降; 另外, Zn 原子的热解吸作用也会导致 ZAO 薄膜中的施主态浓度降低, 载流子浓度下降.

图 7 给出了 ZAO 薄膜在可见光区的透射及反射图谱. 由图可见, 当沉积温度升高时, 吸收边移向短波, 但当温度高于 200 °C 时, 吸收边却反向移动. 这种吸收边的移动可归结于 BM 效应<sup>[15,16]</sup>, 即薄膜中载流子浓度的升高使 Fermi 能级移向导带. 对于直接跃迁型半导体材料, 其光学禁带宽度  $E_{\text{opt}}$  可由下列公式计算<sup>[17-19]</sup>

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

$$\alpha \propto (h\nu - E_{\text{opt}})^{1/2} \quad (2)$$

其中,  $h\nu$  为光子能量,  $d$  为膜厚,  $T$  和  $R$  为薄膜的透射率和反射率,  $\alpha$  为吸收系数.

由公式 (1, 2) 可得  $E_{\text{opt}} \approx 3.9 \text{ eV}$  (见图 7 插图), 而纯 ZnO 的能带宽度仅为 3.4 eV. 以上结果表明, 电阻率的降低或载流子浓度的提高会使能隙加宽.

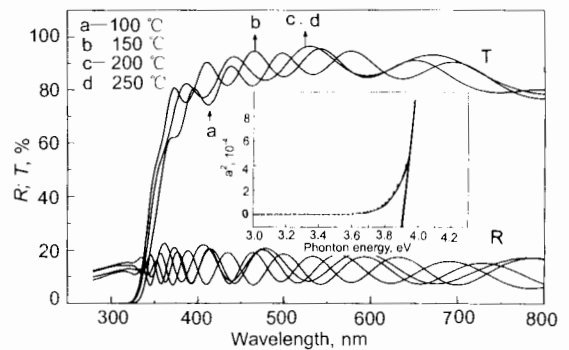


图 7 ZAO 薄膜在可见波段的反射率  $R$ , 透射率  $T$  和能带拟合

Fig.7 Reflectivity  $R$ , transmission  $T$  and optical band gap of ZAO films deposited at various substrate temperatures

图 8 给出了 ZAO 薄膜在可见及近红外光区透射率和反射率特征曲线, 工艺条件同上. 所有的 ZAO 薄膜在可见光区均显示低的吸收和高度透射率 ( $T > 80\%$ ) 以及尖锐的吸收边, 在近红外则呈现较高的反射率 ( $R \approx 60\%$ ).

根据 Drude 经典理论<sup>[20]</sup>

$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 c_0}{e} \frac{1}{Nd\mu} = 1 - \frac{4\epsilon_0 c_0 \sigma}{d} \quad (3)$$

其中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $c_0$  为光速,  $\sigma$  为薄膜电导率,  $N$  为载流子浓度,  $\mu$  为载流子迁移率.

因此, ZAO 薄膜在近红外区的反射率  $R$  随着载流子浓度  $N$  与迁移率的乘积的增加 (即电导率的降低) 而增加. 图中 ZAO 薄膜在 150 °C 和 200 °C 时, 有较高的载流子浓度和迁移率, 因此反射率  $R$  较高,  $R \approx 60\%$ .

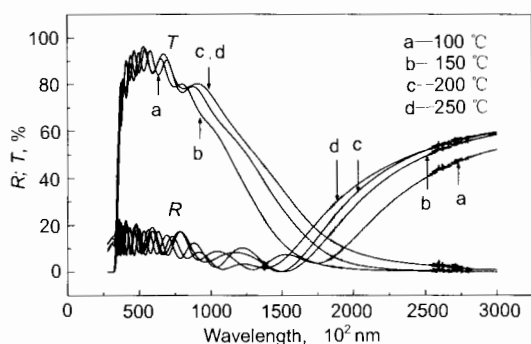


图 8 ZAO 薄膜在可见及近红外光区的反射率  $R$  和透射率  $T$  曲线

Fig.8 Optical properties of ZAO films deposited at various substrate temperatures

### 3 结论

(1) 采用直流反应磁控溅射技术, 通过优化工艺参数可制备出高质量的 ZAO 薄膜, 其电阻率和在可见光区的平均透射率可分别达到  $3 \times 10^{-4}$ — $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  和 80% 以上.

(2) 实验结果表明, 多晶 ZAO 薄膜具有 (001) 择优取向且柱状生长, 能量机制决定其微观生长状态.

(3) 适当的沉积温度和较低的溅射功率可减小薄膜的内应力.

### 参考文献

- [1] Granqvist G. *Appl Phys*, 1993; A57: 19  
 [2] Beneking C, Rech B, Wieder S, Kluth O, Wagner H, Fammelsberger W, Geyer R, Rübél H, Lechner P, Schade H. *Thin Solid Films*, 1999; 351: 241  
 [3] Dawar A L, Joshi J C. *J Mater Sci*, 1984; 19: 1  
 [4] Ellmer K, Kudella F, Mientus R, Schieck R, Friechter S. *Thin Solid Films*, 1994; 247: 15  
 [5] Weller H C, Mauch R H, Bauer G H. *Sol Energ Mat Sol*, 1992; C27: 217  
 [6] Pei Z L, Sun C, Tan M H, Xiao J Q, Guan D II, Huang R F, Wen L S. *J Appl Phys*, 2001; 90: 3432  
 [7] Chang J F, Shen C C, Hon M H. *Ceramics Int*, 2003; 29: 245  
 [8] Szyszka B. *Thin Solid Films*, 1999; 351: 164  
 [9] Szyszka B, Jager S. *J Non-Cryst Solid*, 1997; 218: 74  
 [10] Bachari E M, Baud G, Amor S B, Jacquet M. *Thin Solid Films*, 1999; 348: 165  
 [11] Fujimura N, Nishihara T, Goto S, Xu J, Ito T. *J Cryst Growth*, 1993; 130: 269  
 [12] Ellmer K, Cebulla R. *1997 Proc MRS Spring Meeting*, 1997: 245  
 [13] Segmuller A, Murakami M, In: Tu K N, Rosenberg R eds. *Analytical Techniques for Thin Films*, Boston: Academic, 1988: 143  
 [14] Cebulla R, Wendt R, Ellmer K. *J Appl Phys*, 1998; 83: 1087  
 [15] Chang J F, Hon M H. *Thin Solid Films*, 2001; 386: 79  
 [16] Kim K H, Park K C, Ma D Y. *J Appl Phys*, 1997; 81: 7764  
 [17] Giulio M D, Micocci G, Rella R, Siciliano P, Tepore A. *Thin Solid Films*, 1987; 148: 273  
 [18] Madhuri K V, Naidu B S, Hussain O M, Eddrief M, Julien C. *Mater Sci Eng*, 2001; B86: 165  
 [19] Hamberg I, Granqvist C G. *J Appl Phys*, 1986; 60: R123  
 [20] Wu W F, Chiou B S. *Thin Solid Films*, 1997; 298: 221