

# 氩气压强对射频磁控溅射 ZnO Al 薄膜 结构和性能的影响

刘著光<sup>a</sup> 杨伟锋<sup>a</sup> 吕英<sup>a</sup> 黄火林<sup>a</sup> 吴正云<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>(厦门大学物理系 福建省厦门市 361005)

<sup>b</sup>(厦门大学萨本栋微机电中心 福建省厦门市 361005)

**摘要** 以 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为靶材在石英玻璃衬底上射频磁控溅射制备多晶 ZnO-Al(AZO) 薄膜, 通过 XRD、AFM 以及 Hall 效应、透射光谱等测试研究了 RF 溅射压强对薄膜结构、电学与光学性能的影响。分析表明: 所制备的薄膜具有 c 轴择优取向, 当压强为 1.2Pa 时薄膜的电阻率降至最低 ( $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )。薄膜在可见光区平均透射率高于 90%, 光学带隙均大于本征 ZnO 的禁带宽度。

**关键词** RF 磁控溅射, 透明导电薄膜, AZO 薄膜

中图分类号: O 657.39

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)03-0425-03

## 1 引言

透明导电氧化物(TCO)具有低的电阻率、可见光区高的透射率, 在光电领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。目前在 TCO 材料中以产业化的 ITO 材料最为成熟, 但铟为稀有元素并且会引进重金属污染, 所以迫切要求开发非铟系的透明导电氧化物材料来替代 ITO。ZnO 基材料因其具有较好的化学和机械稳定性, 高的抗还原性且自然界储量丰富, 被认为是极具发展潜力的 ITO 替代材料<sup>[1,2]</sup>。目前沉积 AZO 薄膜的主要方法包括电子束蒸发<sup>[3]</sup>、激光脉冲沉积(PLD)<sup>[4]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[5]</sup>、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[6]</sup>以及各种方法的磁控溅射等<sup>[1,2]</sup>。其中磁控溅射有着成膜均匀致密且工艺简单、成本低等优点。本文采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备 AZO 薄膜并就 Ar 气偏压对薄膜的组织结构、电学、光学性能的影响进行了研究。

## 2 实验部分

实验采用的靶材国产为 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷靶, 纯度 99.99%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量 2.0 wt%; 衬底为石英玻璃, 制备前用甲苯、丙酮、乙醇及去离子水进行超声清洗; 溅射前本底真空达到  $8 \times 10^{-4}$  Pa, 电离气体为 99.999% 的高纯氩气。溅射采用射频模式, 沉积条件为功率 250W, 压强 0.1—2.0 Pa, 衬底温度为室温。实验中用美国 Accent HL 5500 Hall System 利用 Van de Pauw 方法测试薄膜的载流子浓度、迁移率以及电阻率。薄膜结构采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 粉末 X 射线衍射仪进行分析, 表面形貌采用日本

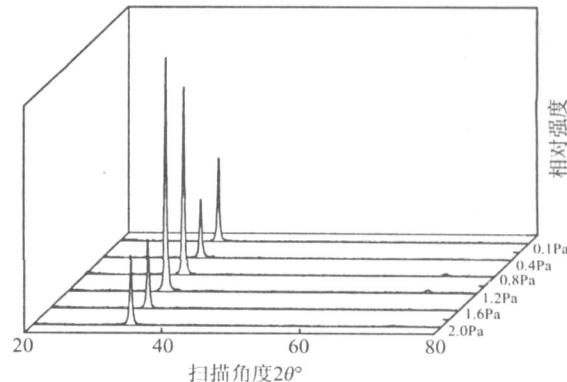


图 1 不同氩气压强下 AZO 薄膜的 XRD 谱

联系人, 手机: (0) 13696914130; Email: liuzgzbq@mail.com

作者简介: 刘著光(1980—), 男, 福州市人, 在读硕士研究生, 主要从事 ZnO-Al 透明导电薄膜的研究和应用工作。

收稿日期: 2008-03-04; 接受日期: 2008-04-02

SPA -400 原子力显微镜进行探测, 透射光谱采用澳大利亚 Cary5000 紫外可见近红外分光光度计进行测试。

### 3 结果与讨论

图 1 为不同压强下样品的 XRD 谱, 扫描角度为  $20^{\circ}$ — $80^{\circ}$ , 图中衍射峰为 ZnO 的(002)和(004)峰<sup>[2]</sup>, 表明所沉积的 AZO 薄膜具有六角纤锌矿结构呈 C 轴择优取向, 晶粒垂直于衬底方向柱状生长<sup>[2]</sup>。随着溅射压强由 0.1Pa 增至 1.2Pa, 衍射峰强度也逐渐增强, 当压强为 1.6Pa 与 2.0Pa 时衍射峰强度又明显减小, 这说明当压强为 1.2Pa 时 AZO 薄膜具有最好 C 轴择优取向性。这是因为此时溅射出的原子在薄膜表面有较高的迁移率, 使之更容易到达晶格平衡位置<sup>[2]</sup>。图 2 为不同溅射压强下样品表面的 AFM 照片, 图中可以看出压强为 0.4Pa—1.2Pa 时, 薄膜表面粗糙度没有明显变化 (RM S= 5.91—6.16nm), 当压强增至 2.0Pa 时, 表面粗糙度明显减小 (RM S= 3.99nm), 其表面形貌与 Thornton<sup>[7]</sup>提出的结构区域模型相符, 其晶体结构为柱状, 与 XRD 的测试结果相吻合。

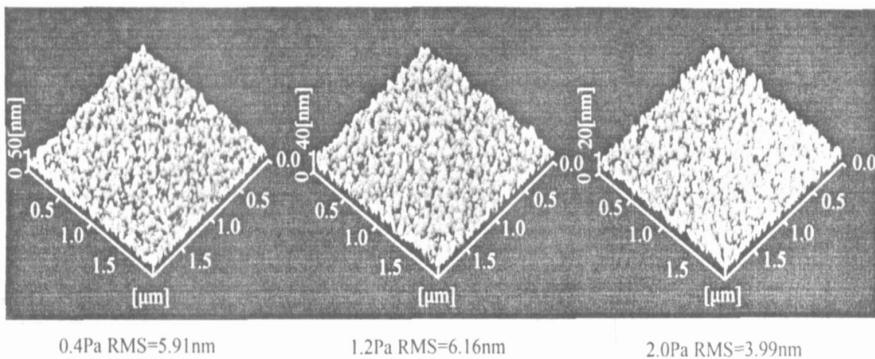


图 2 不同氩气偏压下 AZO 薄膜的表面三维形貌与粗糙度

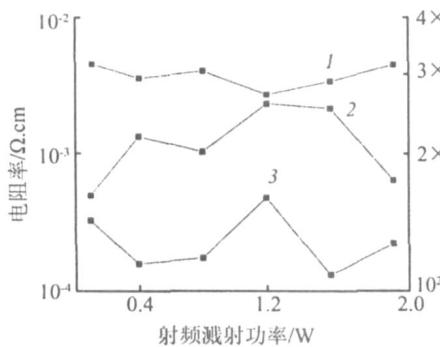


图 3 不同氩气压强下 AZO 薄膜的电学性能  
1——电阻率; 2——载流子浓度;  
3——载流子迁移率。

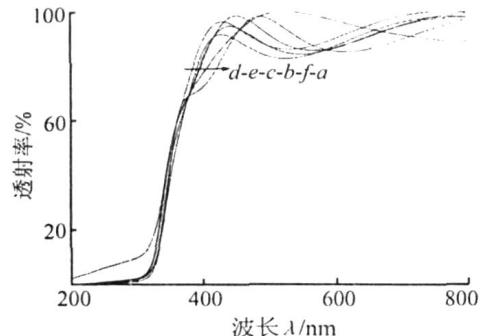


图 4 不同氩气压强下 AZO 薄膜的透过率曲线  
a——0.1 Pa; b——0.4 Pa; c——0.8 Pa;  
d——1.2 Pa; e——1.6 Pa; f——2.0 Pa。

图 3 示出了 AZO 薄膜电阻率、载流子浓度以及 Hall 迁移率与溅射压强的关系。由图可知, 氩气压强由 0.1Pa 增至 2.0Pa 时, 薄膜电阻率缓慢减小, 且在 1.2Pa 时达到最小  $2.68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 然后随着氩气压强的增加电阻率又缓慢增大, 2.0Pa 为  $4.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。而载流子浓度与迁移率都随压强的提高而增大, 1.2Pa 时同时增至最大值 ( $2.57 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  与  $9.04 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ), 当压强继续增大时, 两者又有所下降。这说明 AZO 薄膜的取向性是决定其导电性的一个重要因素。

图 4 为不同 Ar 气压下 AZO 薄膜的透射谱, 可以看出每个样品在可见光范围内的平均透过率均在 90% 以上, 并且有明显的干涉现象和陡峭的截止吸收限。而对不同 Ar 气压下制备的样品, 由

直接带隙半导体, 光学吸收系数( $\alpha$ )和光子能量( $h\nu$ )和光学间隙( $E_g$ )的关系<sup>[2]</sup>:  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$ , 可求得AZO薄膜的光学禁带宽度。图5为0.1—2.0Pa不同压强下AZO薄膜的吸收系数的平方( $\alpha^2$ )与光子能量( $h\nu$ )关系曲线, 图中曲线呈很好的线性关系, 这与ZnO为直接带隙半导体相符合<sup>[2]</sup>。应用外推法可得到0.1—2.0Pa样品的禁带宽度分别为3.59, 3.66, 3.60, 3.65, 3.55eV和3.53eV(均大于可见光范围的光子能量)。可以看出薄膜的光学带隙比本征ZnO的禁带宽度(3.27eV)<sup>[1]</sup>要大。这是由于Burstein-Moss效应引起的光学带隙宽化<sup>[2]</sup>。

## 4 结论

采用射频磁控溅射工艺, 以AZO(2wt%)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为靶材, 对不同Ar气压下溅射的AZO薄膜的组织结构、电学性质以及光学性质进行了研究, 发现对于功率250W, Ar气压强为1.2Pa条件下沉积的AZO薄膜有最好的取向性以及电学、光学性能(电阻率为 $2.68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可见光区平均透射率高于90%), 虽然其导电性与产业化的ITO( $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )相比还有一定差距, 但研究表明其性质与ITO相近, 通过进一步研究AZO薄膜有望取代ITO成为下一代透明导电氧化物薄膜。

## 参考文献

- [1] Minami T. Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20**(4): 35—44.
- [2] Park K C, Ma D Y, Kim K H. The Physical Properties of Al-Doped Zinc Oxide Films Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1997, **305**(1—2): 201—209.
- [3] Jin M, Feng J, De-heng Z. Optical and Electronic Properties of Transparent Conducting ZnO and ZnO-Al Films Prepared by Evaporating Method[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **357**(1): 98.
- [4] Mass J, Bhattacharya P, Katiyar R S. Effect of High Substrate Temperature on Al-Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition[J]. *Mater Sci Eng B*, 2003, **103**(1): 9.
- [5] Musat V, Teixeira B, Fortunato E. Al-Doped ZnO Thin Films by Sol-Gel Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **180**—**181**(1): 659.
- [6] Myong S Y, Baik S J, Lee C H. Extremely Transparent and Conductive ZnO-Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (Photo-MOCVD) Using AlCl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O) as New Doping Material[J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, 1997, **36**(8): L1078.
- [7] John A. Thornton. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coating[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1974, **11**(4): 666—670.

## Effect of Ar Pressure on the Structure and Properties of ZnO Al Film s Deposited by RF Magnetron Sputtering

LIU Zhu-Guang<sup>a</sup> YANG Wei-Feng<sup>a</sup> LV Ying<sup>a</sup> HUANG Huo-Lin<sup>a</sup> WU Zheng-Yun<sup>a,b</sup>  
<sup>a</sup>(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, P. R. China)  
<sup>b</sup>(MEMS Center, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, P. R. China)

**Abstract** A lum inum doped zinc oxide film s were deposited by RF magnetron sputtering using a zinc oxide target doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different Ar pressure. The structural characteristics of the film s were investigated by XRD and AFM while the electric and optical properties of the thin film s were studied by the Hall measurement and optical spectroscopy, respectively. All of the film s deposited were c-axis preferred orientation perpendicular to the substrate. The lowest resistivity obtained in this study was for the film deposited at Ar pressure of 1.2Pa, and the average transmittance is larger than 90% in the visible range for all samples. The optical band gap of the film s is in the range of 3.53—3.66eV which is larger than the band gap of intrinsic ZnO.

**Key words** RF Magnetron Sputtering, Transparent Conductive Film, AZO Film.

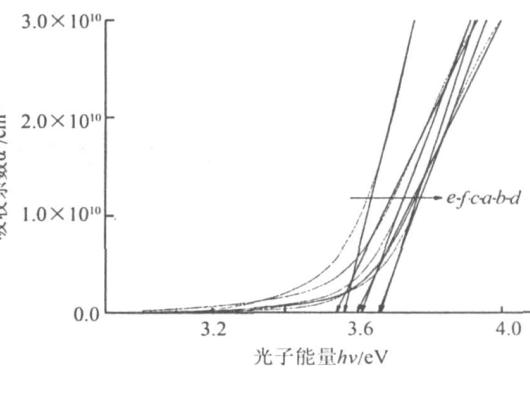


图5 不同氩气压强下AZO薄膜的吸收系数平方( $\alpha^2$ )与光子能量( $h\nu$ )关系曲线  
 a—0.1Pa; b—0.4Pa; c—0.8Pa;  
 d—1.2Pa; e—1.6Pa; f—2.0Pa