

文章编号: 1006-4710(2011)03-0306-05

氧气流量对磁控溅射 AZO 薄膜光电性能的影响

丁宇, 蒋百灵, 田亚萍, 马二云, 张晓静, 曹智睿, 赵志明

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用直流反应磁控溅射方法在载玻片基体上制备 AZO 薄膜, 研究氧气流量对所制备 AZO 薄膜光电性能及微观结构的影响。结果表明, 氧气流量显著影响 AZO 薄膜的光电性能和结晶状况, 当氧气流量高于 $0.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时所制备的薄膜可见光透过率高但薄膜不导电; 当氧气流量低于 $0.04 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时沉积的薄膜呈现出金属性特征, 薄膜导电不透明; 只有在一个较窄的氧气流量范围内才能制备出光电性能均优的 AZO 薄膜。当氧气流量为 $0.06 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时沉积的 AZO 薄膜具有较低的电阻率, 为 $2.39 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 且薄膜在可见光区薄膜的平均透过率在 90% 以上。

关键词: AZO 薄膜; 直流反应磁控溅射; 氧气流量; 光电性能

中图分类号: O484.1

文献标志码: A

Influence of Oxygen Flux on Optoelectronic Properties of AZO Films Deposited by Magnetron Sputtering Method

DING Yu, JIANG Bailing, TIAN Yaping, MA Eryun, ZHANG Xiaojing, CAO Zhirui, ZHAO Zhiming

(Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: AZO films are deposited onto the glass substrates by DC magnetron sputtering method. The influences of oxygen flow on optoelectronic properties and microstructure of AZO are studied. The results show that oxygen flux can dramatically affect the optoelectronic properties and crystalline status of AZO films. The films have excellent transmittance but poor electronic conductivity at an oxygen flux higher than $0.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. While the oxygen flux is lower than $0.04 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, the films deposited exhibit metallic characteristic (conductive but not transparent). Accordingly, only in a narrow range of oxygen flux AZO films with both high transmittance and low resistivity can be obtained or prepared. The film prepared at $0.06 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ oxygen flux has a low resistivity of $2.39 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, and a transmittance of above 90% in the visible range.

Key words: AZO films; DC magnetron sputtering; oxygen flux; optoelectronic properties

自然界中透明的物质往往不导电, 如玻璃、水晶等, 导电的或者说导电性好的物质又往往不透明, 如金属材料、石墨等。但在一些应用中如平板显示器和太阳能电池光电板中的电极材料就需要既导电又透明的物质, 透明导电薄膜正好符合这样的要求, 是比较有特色的一类材料^[1]。目前, 透明导电膜的研究主要集中在掺杂金属氧化物如 ITO (In_2O_3 ; Sn)、FTO (SnO_2 ; F) 等。尽管目前 ITO 薄膜仍是普遍使用的透明导电薄膜材料, 但研究者们正在力图寻找一种价格低廉且性能优异的 ITO 替代材料。AZO (ZnO ; Al) 薄膜具有优异的透明导电性能, 不仅具有与 ITO 可比拟的光电特性, 而且具有成本低、无毒、稳

定性好等优点, 是迄今为止最佳的 ITO 膜替代品。

目前制备 AZO 薄膜的方法, 主要包括磁控溅射 (MS)^[2-4]、分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD)、化学气相沉积 (CVD)^[5]、喷射热分解^[6]、溶胶-凝胶 (Sol-Gel)^[7] 等。其中磁控溅射方法以其沉积速率高、成膜质量好、与衬底附着力强、制备成本低而适宜大面积生产等优点, 颇受人们的青睐, 其靶材可以是 Zn/Al 合金靶, 也可以是 AZO 陶瓷靶。AZO 陶瓷靶虽然能避免成膜过程中靶氧化的发生, 但制造复杂、成本高, 且只能用射频溅射来实现, 而 Zn/Al 靶纯度高、制造方便成本低廉, 有望实现工业化生产, 但金属易氧化的本性决定了金属靶容易毒

收稿日期: 2011-04-12

基金项目: 陕西省重点学科建设专项资金资助项目 (101-00X901); 陕西省自然科学基金资助项目 (101-221007)。

作者简介: 丁宇 (1987-), 女, 山东菏泽人, 硕士生, 研究方向为表面科学与工程。E-mail: dingyu06@163.com。蒋百灵 (1960-), 男, 陕西渭南人, 教授, 博导, 博士, 研究方向为表面改性。E-mail: jbl@xaut.edu.cn。

化,因此控制溅射镀膜时氧气的流量对制备出具有优异性能的 AZO 薄膜具有至关重要的影响。本实验详细探究氧气流量对磁控溅射^[8-12]法所制备的 AZO 薄膜的性能影响及机理。

1 实验方法

在室温下,利用直流反应磁控溅射工艺在载玻片和单晶硅片衬底上沉积 AZO 薄膜,实验在 UDP450 型磁控溅射离子镀设备上完成。溅射靶材为 Zn/Al 合金靶(Al 的重量百分含量是 2%,纯度为 99.99%),靶材尺寸为 330 mm × 134 mm × 12 mm。镀膜前依次将基片放置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声波清洗 10 min,取出后用吹风机沿同一方向吹干,夹持好置于真空室中待用。

待本底真空度达到 4.0×10^{-3} Pa 时开始执行沉积工艺,真空室内通入氩气和氧气,其中氩气作为溅射气体,氧气为反应气体(工艺参数见表 1)。镀膜过程中维持 0.5 A 靶电流不变,基片偏压为 -60 V,脉宽和频率分别为 1.5 μ s 和 50 kHz,固定氩气流量 0.25×10^{-6} m³/s,试验中氧气流量从 0.25×10^{-6} ~ 0.04×10^{-6} m³/s 变化见表 1,薄膜沉积时间为 45 分钟。

表 1 制备 AZO 薄膜的主要工艺参数

Tab.1 Parameters maintained during the deposition of AZO thin films

样品编号	氩气流量/(m ³ /s)	氧气流量/(m ³ /s)
1#	0.25×10^{-6}	0.25×10^{-6}
2#	0.25×10^{-6}	0.17×10^{-6}
3#	0.25×10^{-6}	0.08×10^{-6}
4#	0.25×10^{-6}	0.07×10^{-6}
5#	0.25×10^{-6}	0.06×10^{-6}
6#	0.25×10^{-6}	0.05×10^{-6}
7#	0.25×10^{-6}	0.04×10^{-6}

实验采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪测试薄膜的方块电阻,采用 TU1901 型的紫外-可见分光光度计测量薄膜的可见光透过率;使用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对薄膜进行物相结构特性分析;采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌、截面形貌以及测量膜厚。

2 实验结果及讨论

2.1 AZO 薄膜的光电性能

图 1 为不同氩氧比条件下制备的 AZO 薄膜在波长 300 ~ 900 nm 范围内的透过率曲线。可见,除了氩氧比 0.25:0.04 以外,薄膜的平均透过率均在

80% 以上。通过四点探针测试仪测试了各个样品的方阻,根据薄膜材料电阻率计算公式,即电阻率 = 方阻 × 膜厚,计算出了电阻率,并经计算得到了薄膜的紫外可见平均透过率,如表 2 所示。从实验结果来看,氧气流量是影响薄膜性能的重要参数,对其控制极为重要。氧气流量的大小不仅影响薄膜的电阻率,也影响薄膜的光学透射率。从表 2 可见,在常温下用直流反应磁控溅射制备 AZO 时当氧气流量 $\geq 0.08 \times 10^{-6}$ m³/s 后,所得薄膜透明但不导电(见图 2 氩氧比为 0.25:0.08 的样品照片),且薄膜透光率高,方阻超出四点探针测量范围(电阻率 $> 1 \times 10^2$ $\Omega \cdot \text{cm}$);但当氧气流量为 0.04×10^{-6} m³/s 时,薄膜导电但不透明(见图 1 氩氧比为 0.25:0.04 的样品照片),为黑色,透光率只有 1.8%,本研究认为造成这种现象的原因是在低的氧气流量下,氧原子不足以充分氧化金属靶面和已经溅射出来的金属粒子,化学配比失衡使薄膜具有金属性特征;而在高的氧气流量下,金属靶面能被完全氧化,而形成化学配比好的氧化物,这些符合化学计量比的薄膜具有高电阻。介于其间的氧气流量一方面氧化靶,另一方面也不能完全氧化溅射出来的原子。

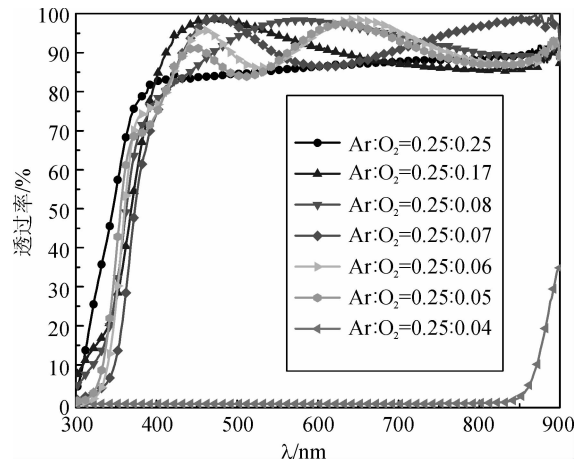


图 1 不同氩氧比条件下样品紫外-可见光透过率曲线
Fig. 1 UV-VIS transmitted spectrum of AZO films under different argon oxygen ratio

表 2 各组试样的检测结果

Tab.2 The test results of different samples

氩氧比	方阻/ Ω	平均透过率/%	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
0.25:0.25	超出量程	86.9	$> 1 \times 10^2$
0.25:0.17	超出量程	90.6	$> 1 \times 10^2$
0.25:0.08	超出量程	90.4	$> 1 \times 10^2$
0.25:0.07	193.6	89.4	4.27×10^{-3}
0.25:0.06	68.4	91.0	2.39×10^{-3}
0.25:0.05	155.2	89.8	5.09×10^{-3}
0.25:0.04	26.2	1.8	4.11×10^{-3}

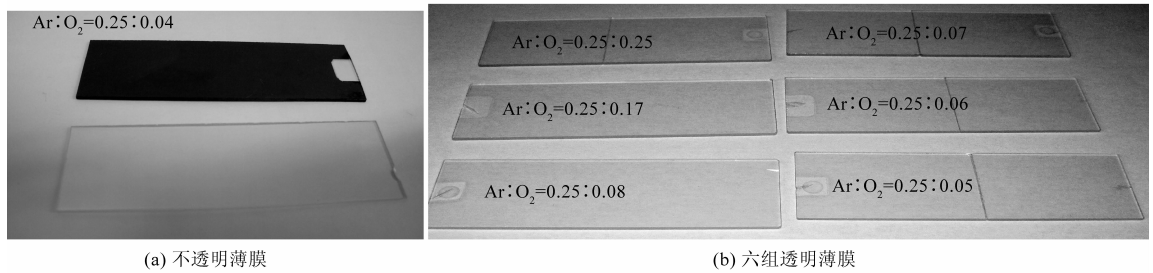


图2 样品数码照片
Fig. 2 Digital photographs of the samples oxygen flows

从 AZO 的导电机理来讲,薄膜导电主要依靠氧空位和掺杂 Al 原子,当氧气含量较高时,原子反应较为完全,氧空位较少,载流子浓度很低,所以导电性能较差,由于氧过多,还使得掺杂 Al 原子可能形成铝的氧化物而失去掺杂效果;而氧气含量较低时,反应不完全,导致薄膜内含有大量的氧空位,且没有反应完全的少数铝原子充当了掺杂角色,导致薄膜导电性能大幅度改善。所以氩氧比为 0.25:0.06、0.25:0.05 的样品较氩氧比为 0.25:0.25、0.25:0.17 的样品导电性要好得多。至于氩氧比为 0.25:0.04 的样品,氧气含量极为不足,表面出现一层金属膜,所以导电性能很好。实际发生的氧化过程非常复杂,它可以发生在成膜之前的任何阶段。从实验结果来看,低的电阻率对应的氧气流量范围是比较窄的,因而笔者在氧气流量为 $0.06 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时得到最低电阻率为 $2.39 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

同样,氧气流量对 AZO 薄膜的可见光透过率也有重要作用。氧气流量在 $0.04 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时,透过率低于 5%,氧气流量大于 $0.05 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时,透过率可达到 80% 以上,其后透过率可保持在 90% 左右。

2.2 AZO 薄膜 XRD 分析

图 3 为 5 种氩氧比样品的 XRD 图谱,扫描角度 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。从图 3 可以看出除了氩氧比 0.25:0.04 外,所制备的 AZO 薄膜在 2θ 为 34.3° 附近对应着(002)晶面的衍射峰,与 ZnO 的(002)标准峰 $2\theta = 34.45^\circ$ 最接近但向低角度移动,这说明所沉积的 AZO 晶粒具有六方纤锌矿结构且沿 c 轴择优取向生长。实验制备的 AZO 薄膜的(002)峰及(103)峰与 ZnO 标准峰相比均向低角度方向移动,说明 Al 掺杂基本上不引起 ZnO 的结构变化,但制备的 AZO 薄膜会产生一定的晶格畸变,其原因可能是 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的取代,导致了薄膜中的残余应力、氧空位或间隙的改变。氩氧比为 15:2.5 样品的 XRD 图谱均为金属 Zn 的衍射峰,由于镀膜过程中氧原子缺乏,不足以与 Zn 结合形成氧

化物,因此薄膜表现出金属特性。

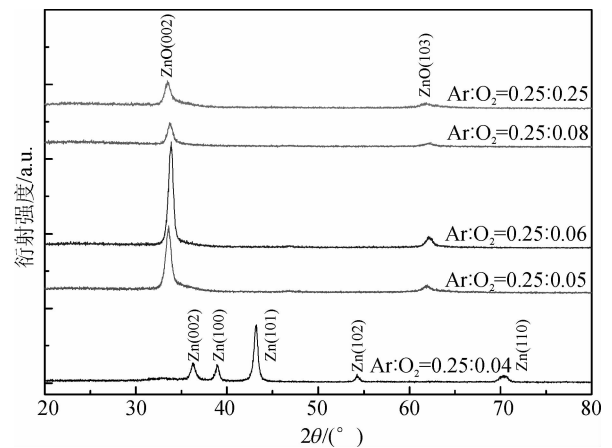


图3 不同氩氧比条件下 AZO 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD spectrum of AZO films under different Ar/O₂

此外,氩氧比为 0.25:0.06 样品的衍射峰强度最高,衍射峰最窄,据谢乐公式 $D = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ (D 为晶粒尺寸(沿 c 轴的直径)、 λ 为 X 射线波长、 B 为衍射峰半高宽、 θ 为半衍射角),可知,氩氧比为 15:3.5 时所得薄膜样品的晶粒尺寸最大,晶化程度最好,晶界缺陷密度最低,膜的电阻率最小。在镀膜过程中粒子对基片的轰击较强,造成基片温升,有助于粒子在基片上的扩散,成膜质量好,因此所得薄膜的性能最好。

2.3 AZO 薄膜 SEM 分析

对 AZO 薄膜样品进行 SEM 测试,采用 60 000 倍 SEM 照片观察其表面形貌(见图 4)和截面形貌(见图 5)。

图 4(a)和 4(b)的薄膜样品表面致密,平滑,晶粒细小。其原因主要是氧气浓度较高时,靶电压较低,到达基片时能量较低,粒子的表面迁移率低,同时,荷能粒子对薄膜表面的轰击作用弱,溅射出的反应锌原子能量较低,在基片上的移动性差,而此时氧气量充足,所以锌原子与氧气反应生成氧化物后,有利于薄膜的无缺陷生长,晶粒细小。当氧气含量逐渐降低时,溅射室内溅射出的反应锌粒子与氧反应粒

子的接触几率相对较小,到达基片时能量较高,反应不够充分,容易形成非化学计量比的、结构缺陷较多的 AZO 薄膜;图 4(c)和 4(d)所示样品由于基片升温而加速粒子扩散,因此晶粒尺寸较大,这与 XRD 检测

的结果相一致。图 4(e)所示样品表面疏松,呈花瓣状。这主要是由于溅射是在氧气流量极为缺乏的情况下进行的,此时靶电压迅速升高,表面沉积大量 Zn 原子,并迅速扩散成膜,所以表面为金属膜。

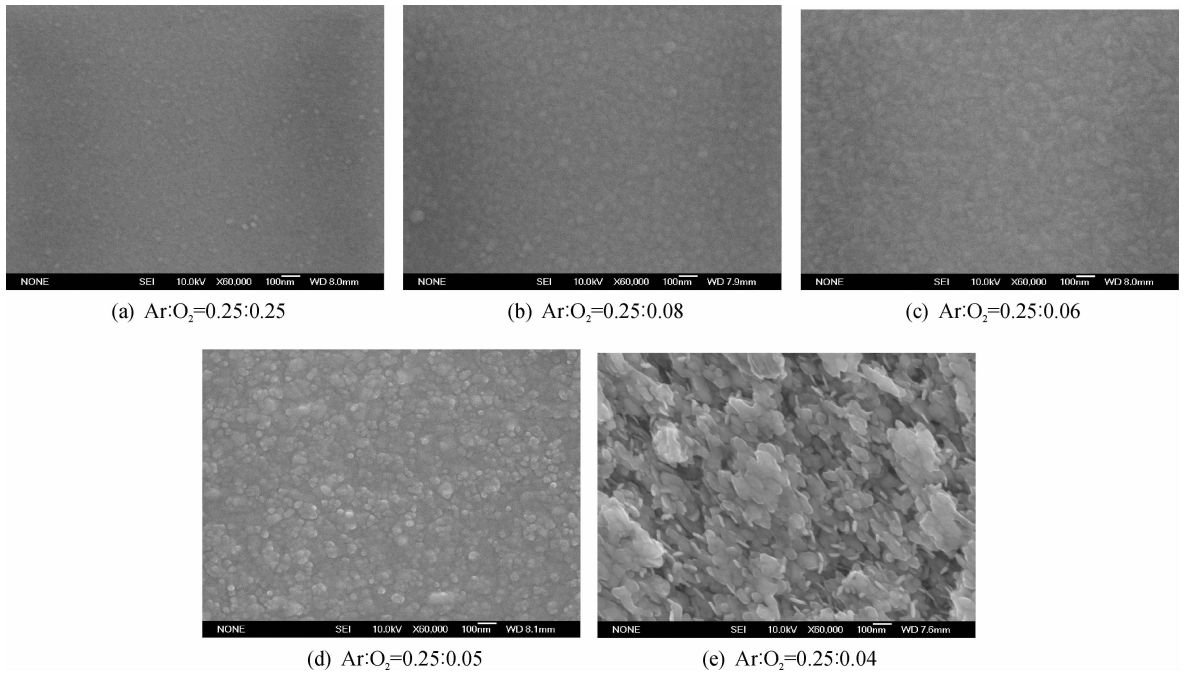


图 4 不同氩氧比条件下 AZO 薄膜样品的表面形貌图
Fig. 4 Surface morphology of AZO films under different oxygen flows

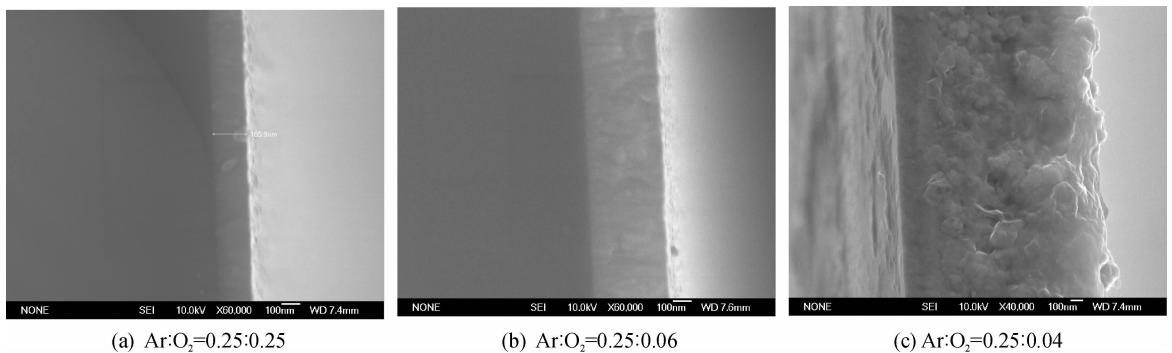


图 5 AZO 薄膜样品的截面形貌图
Fig. 5 Cross-section morphology of AZO films

截面图如图 5 所示,图 5(c)显示靠近基片的膜层相对致密,晶粒细小,镀膜时间越长,薄膜愈疏松,晶粒愈粗大,宏观表现为膜基结合很不紧密,表层薄膜容易脱落。

由图 5 的截面扫描照片还可以看出靠近基底有一层约 230 nm 厚的致密薄层,而外层生长的薄膜非常疏松,厚度约 1 μm 。由薄膜的光电性能结果分析可知,致密膜层成分为 ZnO;而疏松层既有 ZnO,又有金属 Zn 存在,金属 Zn 占主导。究其原因,溅射镀膜时先通入气体,然后接通电源,因此在镀膜的前几分钟会有足够的氧与锌原子结合而生长出 ZnO 膜

层,而随着溅射的进行,由于氧气流量较小,氧原子严重缺乏,反应不完全的 Zn 会沉积在基底上,因此膜层为 ZnO 和 Zn 的机械混合膜层,薄膜呈现黑色。外层 Zn 占主导且膜层较厚,因此图 3 中 XRD 结果显示的均为金属 Zn 的峰。

3 结论

研究了氧气流量对直流反应磁控溅射制备的 AZO 薄膜的光电性能以及微观结构的影响,结果表明,氧气流量对所制备 AZO 薄膜的光电性能有至关重要的影响,较高氧气流量下所制备的薄膜透明而

不导电,过低的氧气流量下薄膜具有金属性特征,只有在一个较窄的氧气流量范围内才能制备出光电性能均优的AZO薄膜。在氧气流量为 $0.06 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时沉积的AZO薄膜具有较低的电阻率,为 $2.39 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,且在可见光区的平均透过率在90%以上。

参考文献:

- [1] 刘佳宇,杨瑞霞,牛晨亮,等. 中频脉冲溅射制备绒面ZnO透明导电薄膜[J]. 纳米材料与结构,2006,4:186-189.
Liu Jiayu, Yang Ruixia, Niu Chenliang, et al. The preparation of knap surface ZnO film by mid-frequency magnetron sputtering[J]. Nano-Material and Structure, 2006,4:186-189.
- [2] Szyszka B. Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1999,351:164-169.
- [3] Hong R J, Jiang X. Growth behaviours and properties of the ZnO:Al films prepared by reactive mid-frequency magnetron sputtering[J]. Crystal Growth and Design, 2003,249:461-469.
- [4] Hüpkens J, Rech B, Cluth O, et al. Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006,90:3054-3060.
- [5] Hu J, Gordon R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition[J]. Applied Physics B, 1992,71:880-890.
- [6] Mondragon S H, Maldonado A, Reyes A, et al. ZnO: Al thin film obtained by chemical spray effect of the Al concentration [J]. Applied Surface Science, 2002,193:52-59.
- [7] Schuler T, Aegerter M A. Optical electrical and structural properties of sol-gel ZnO: Al coating [J]. Thin Solid Films, 2001,351(1-2):125-131.
- [8] 马婕,张永宏,蒋百灵. Cr靶电流对磁控溅射C/Cr复合镀层性能和结构的影响[J]. 西安理工大学学报,2007,23(1):10-13.
Ma Jie, Zhang Yonghong, Jiang Bailing. The effects of Cr current on the properties and microstructures of magnetron sputtered C/Cr composite coatings[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2007,23(1):10-13.
- [9] 李林娜,陈新亮,孙建,等. 溅射气压对直流电源磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜性能的影响[J]. 人工晶体学报,2010,39(S1):118-122.
Li Linna, Chen Xinliang, Sun Jian, et al. Effect of sputtering pressure on the properties of ZnO thin films prepared by direct current magnetron sputtering[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010,39(S1):118-122.
- [10] 金永军,杜云刚,李继军. 氧化锌薄膜的生长条件对其结晶及光学特性的影响[J]. 内蒙古工业大学学报,2009,28(4):262-267.
Jin Yongjun, Du Yungang, Li Jijun. The effect of ZnO film's growth conditions on its crystal and its optical character[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology, 2009,28(4):262-267.
- [11] He Bo, Ma Zhongquan, Xu Jing. Characterization of AZO/p-Si heterojunction prepared by DC magnetron sputtering[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2009,12:248-252.
- [12] Wang Tao, Diao Xungang, Ding Peng. Thermal stability of electrical properties of ZnO:Al films deposited by room temperature magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011,509(14):4910-4915.

(责任编辑 李虹燕)