



实 验 教 学

衬底温度对磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜的结构和光电性能的影响

范丽琴

(华侨大学 厦门工学院, 福建 厦门 361021)

摘 要:利用射频磁控溅射在石英基片上沉积掺铝氧化锌薄膜,研究了衬底温度对薄膜结构和光电性能的影响。当给衬底加热时,X射线衍射观测(002)峰相对强度明显增强。在衬底温度 250 °C 下制备的薄膜的晶粒尺寸最大,为 24.9 nm,表面粗糙度最小,为 8.1 nm,表明在衬底温度 250 °C 下制备的薄膜的结晶效果最好。衬底温度从 30 °C 升高到 250 °C,薄膜的电阻率相应地从 $14.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $7.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,随着衬底温度的升高,电阻率反而增大。所有样品在可见光区的平均光学透射率都大于 85%。引入品质因子分析薄膜的光电性能,当衬底温度为 250 °C 时,品质因子最大为 $16.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$,其光电性能最好。

关键词:掺铝氧化锌薄膜;衬底温度;电阻率;透射率

中图分类号:O484 文献标识码:A 文章编号:1005-4642(2014)06-0001-06

1 引 言

透明导电薄膜已经广泛应用于太阳能电池、液晶显示器、有机和无机发光管等多种光电子器件中^[1]。其中 Al 掺杂 ZnO(AZO)薄膜材料具有优良的光电特性,且相对于目前应用最广泛的掺锡氧化铟(ITO),具有原材料丰富、价格低廉、不含有毒性、在氢等离子体中很稳定等优势,而被认为是最具有潜力的新一代的透明导电氧化物。制备 AZO 薄膜常用的方法有真空蒸发、化学气相沉积、磁控溅射等。其中,磁控溅射是最常用的方法之一^[2-4],它具有溅射粒子能量高,溅射沉积的薄膜致密性强、成核密度高等优点。但是,溅射过程的工艺因素,如工作气压、溅射功率、衬底温度、靶到衬底的距离(靶距)等都会对沉积薄膜的结构和光电性质产生重要的影响。如:Yamada^[5]等研究了氩气压强、射频溅射功率及磁场等因素对溅射沉积的薄膜的影响,在 0.6 Pa 的氩气压,0.1 T 磁场及 350 W 射频溅射功率下获得了最低电阻率 $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以及波长在 400 nm 以上的可见光区高于 90% 的透射率的 AZO 薄膜;Kim^[6]等人研究射频溅射功率(25~150 W)、靶到衬底距离(6.8~11 cm)、工作气压(0.4~

2.0 Pa)及衬底温度(25~120 °C)等因素对制备的 AZO 薄膜的影响,在射频溅射功率为 25 W,靶距 6.8 cm,工作气压 0.4 Pa,120 °C 衬底温度下在石英衬底上获得了最低电阻率 $3.85 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 及在可见光区高于 90% 的高透射率;He Bo^[7]等研究了衬底温度从室温、180,280,380,480 °C 变化时对 AZO 薄膜光电性能的研究。本文采用射频磁控溅射法在石英衬底上沉积 AZO 薄膜,对薄膜的表面形貌进行表征,引入品质因子较为系统地分析了衬底温度对所制备的薄膜的光电性能的影响,并制备出光电性能较为良好的 AZO 薄膜,其在可见光区的平均透射率为 86.30%,而电阻率低至 $7.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,由此计算出的薄膜的品质因子达到 $16.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。本文工作的目的是在不降低可见光区内透射率的情况下提高薄膜的导电性,发展 AZO 薄膜在太阳能电池等光电子器件中的应用,要求薄膜在 400~1100 nm 波长范围有较低的电阻率和较高的透射率以及合适的形貌结构。

2 实 验

利用 JGP560B II 型超高真空多功能磁控溅射设备在石英基片上射频磁控溅射沉积 AZO 薄

收稿日期:2014-01-17;修改日期:2014-05-05

作者简介:范丽琴(1983-),女,福建莆田人,华侨大学厦门工学院讲师,硕士,研究方向为薄膜光学。

膜,溅射电源的频率为 13.56 MHz, AZO 溅射靶材是高纯度的 ZnO(99.99%, 纯度)混合质量分数为 1.5% 氧化铝(99.99%, 纯度)。基片到靶材的距离为 60 mm, 基片温度通过温差电偶测量, 用电加热炉加热控温。实验样品 A, B, C, D 的基片温度分别控制在 30, 150, 250, 350 °C。溅射前真空腔的气压为 2.0×10^{-4} Pa, 溅射过程中充入氩气作为工作气体, 工作气压为 0.5 Pa, 氩气的流速用质量流量控制器来控制, 其流速为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ (在 1 标准大气压下)。4 个样品的溅射功率为 400 W。每次沉积薄膜前预溅射 5 min, 用于清除靶表面的污染物, 沉积薄膜的时间均为 400 s。

薄膜的晶体结构用 MAX2500 型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$ 辐射 $\lambda=0.15418 \text{ nm}$)测量, 其表面形貌用 CSPM 400 型原子力显微镜在大气条件下观测, 扫描面积为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, 利用 AFM 的表面形貌数据计算薄膜的均方根表面粗糙度。薄膜的正入射透射光谱用 UV-2450 双光束分光光度计测量, 测量的波长范围是 $200 \sim 900 \text{ nm}$ ^[8]。采用拟合透射光谱所有数据的方法^[9,10]来计算薄膜的折射率、消光系数及厚度。用 van der Pauw 方法^[11]测量薄膜的方块电阻和载流子迁移率, 并计算出载流子浓度和电阻率^[12]。

3 结果和讨论

3.1 晶体结构和表面形貌

在一定条件下, 薄膜生长速度与衬底温度之间的关系如图 1 所示, 从图中可以看出, 随温度的升高薄膜的生长速度逐渐增大, 在衬底温度为 350 °C 时, 生长速度达到 1.22 nm/s 。

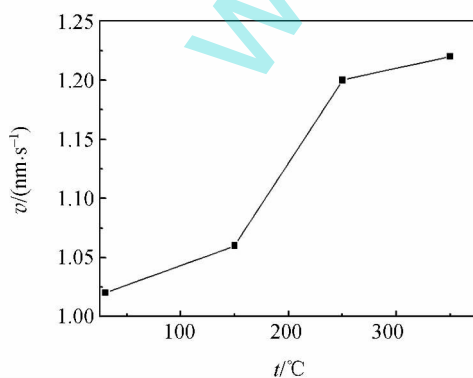


图 1 薄膜的溅射速度随衬底温度的变化

在上述条件下制备的薄膜具有较好的物理稳定性和较强的基片附着力。图 2 为衬底温度分别为 30, 150, 250, 350 °C 制备的掺铝氧化锌薄膜的 XRD 谱。从图中可以看出, 30 °C 时样品的(002)衍射峰并不十分明显, 出现了(100), (110)和(103)多个衍射峰; 随着对衬底的加热, (002)晶面衍射峰的强度显著增大, c 轴择优生长趋势显著加强, 并且开始出现(004)峰, 其衍射角由 30 °C 时的 34.25° 增大到 34.30° , 在衬底温度达到 350 °C 时出现了(101)衍射峰, 表明衬底温度对薄膜的结晶性影响显著。

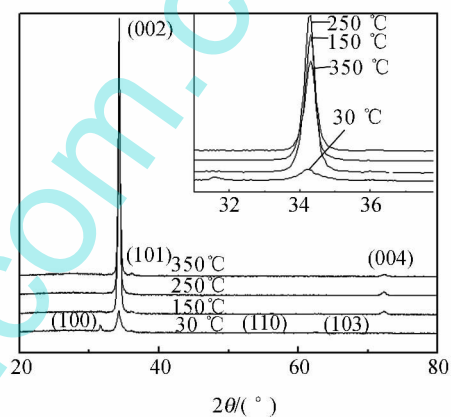


图 2 薄膜的 X 射线衍射谱

图 3 示出了 $I(002)/\sum I(hkl)$ 值随衬底温度的变化曲线。可以看出, (002) 晶面的择优取向程度随衬底温度的升高而增强, 当衬底温度为 250 °C 时, $I(002)/\sum I(hkl)$ 比值接近于 1; 继续升高温度, $I(002)/\sum I(hkl)$ 比值略微减小。这说明衬底温度较低时, 温度对薄膜的 c 轴择优取向性影响较大, 衬底温度较高时, 温度对薄膜的 c 轴择优取向性的影响变小。笔者认为, 当衬底温度较低时, 在衬底上吸附的锌原子和氧原子, 由于原子的能量较低, 在薄膜中不易进行原子重排, 薄膜的取向性较差; 对衬底加热, AZO 晶粒(002) 面表面能最低, 因此(002)面平行于基片择优生长, 在图谱上表现为(002)衍射峰峰值增加; 衬底温度进一步升高, (002)衍射峰的相对强度却变小, 这是因为石英衬底与 AZO 薄膜的热膨胀系数不同, 当衬底温度过高时, 薄膜 c 轴取向性变差, 吸附原子在衬底表面的侧向迁移能力明显上升, 晶粒横向生长速度明显提高, 薄膜的结晶程度有所上升, 而对薄膜的择优取向度影响相对较小。

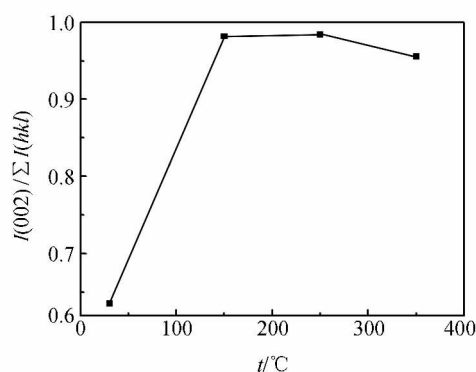


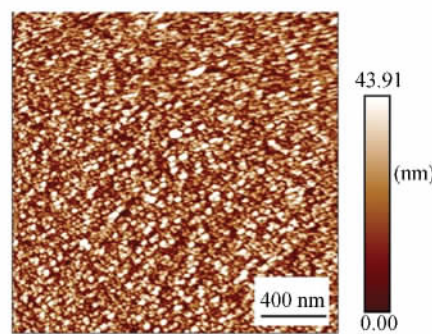
图 3 (002)晶面择优取向度与衬底温度的关系

表 1 是不同衬底温度下 AZO 薄膜的(002)衍射峰的峰位 2θ 、 c 轴晶格常量 c 、晶粒尺寸 D 及半峰全宽 FWHM. 从表中数据可以看出, 在衬底温度为 250 °C 时, c 轴晶格常量 c 、晶粒尺寸 D 均最大, 分别为 5.240 9 nm 和 24.9 nm, 衬底从 30 °C 加热到 250 °C 时, 半峰全宽逐渐减小, XRD 的半峰全宽与薄膜晶粒尺度有关, 这说明随着温度的升高, 薄膜的晶粒逐渐长大, 晶化程度提高. 在 250 °C 时半峰全宽达到最小, 为 0.349°, 随着衬底温度的继续升高, 半峰全宽又随之增大. 在衬底温度为 250 °C 时, 薄膜的晶粒尺寸最大, 结晶性最好, 文献[13]也有类似的结果.

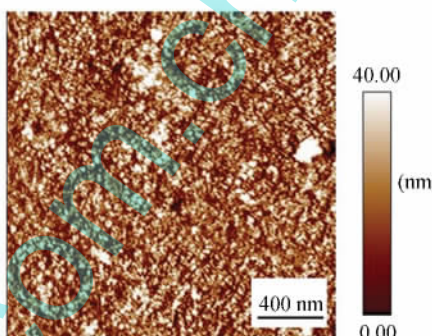
表 1 不同衬底温度下 AZO 薄膜的(002)衍射峰的峰位 2θ 、 c 轴晶格常量 c 、晶粒尺寸 D 、半峰全宽 FWHM

| 样品 | $2\theta/(\circ)$ | c/nm | D/nm | FWHM/ (\circ) |
|----|-------------------|---------------|---------------|-----------------|
| A | 34.25 | 5.162 8 | 14.0 | 0.601 |
| B | 34.30 | 5.131 9 | 23.0 | 0.375 |
| C | 34.30 | 5.240 9 | 24.9 | 0.349 |
| D | 34.30 | 5.236 7 | 22.6 | 0.382 |

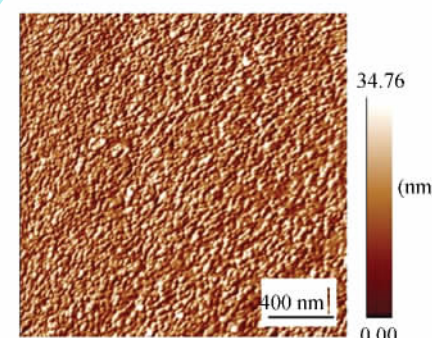
图 4 为不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的原子力显微镜图像, 观测区域为 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. 在该条件下所制备的薄膜具有光滑的表面形貌图. 薄膜的表面粗糙度和颗粒尺寸由 AFM 软件计算得到, 见表 2. 由表 2 可知, 所有样品的粗糙度都小于 11 nm, 而表面颗粒尺寸在几十 nm 到 100 多 nm 的范围. 在 250 °C 衬底温度下制备的薄膜表面粗糙度最小, 表面最平整. 温度进一步升高, 薄膜表面粗糙度又变大, 在 Sundaram 和 Khan^[14] 的报告中曾指出, 较高的衬底温度可以增加表面迁移率, 但也造成了再蒸发, 使结构不规则.



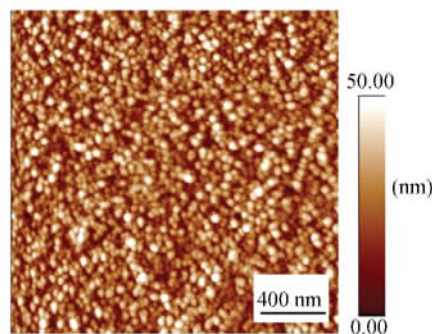
(a) 30 °C



(b) 150 °C



(c) 250 °C



(d) 350 °C

图 4 原子力显微镜观测的不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的表面形貌图形

表 2 不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的表面颗粒尺寸 D_{in} 、表面粗糙度 r 、薄膜厚度 d_{opt} 、溅射速率 v 、在可见光区 (430~700 nm) 的平均透射率 \bar{T}

| 样品 | $t/^\circ\text{C}$ | D_{in}/nm | r/nm | d_{opt}/nm | $v/(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$ | \bar{T} |
|----|--------------------|---------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------|
| A | 30 | 72.0 | 10.9 | 408 | 1.02 | 85.74% |
| B | 150 | 78.4 | 10.4 | 424 | 1.06 | 85.75% |
| C | 250 | 81.8 | 8.1 | 480 | 1.20 | 86.30% |
| D | 350 | 123.0 | 10.2 | 486 | 1.22 | 86.27% |

3.2 光学性质

图 5 为沉积在不同石英衬底温度上的 AZO 薄膜的透射光谱. 为了方便比较, 还给出了石英衬底的透光率曲线. 从图中可知, AZO 薄膜在可见光区的透过率基本上相同, 均大于 85%, 在衬底温度 250 °C 下制备的薄膜透过率略高, 为 86.30%, 说明此衬底温度下制备的薄膜样品具有较好的光学性能. 基于图 5 所给的数据计算薄膜在可见光区 (430~700 nm) 的平均光学透射率 \bar{T} . 此外, 比较图 5 中透射光谱曲线可知, 随着衬底温度的升高, AZO 薄膜的紫外吸收边先向长波方向移动, 发生“红移”, 后向短波方向移动, 产生“蓝移”. 一般在 AZO 中, 氧原子的饱和蒸汽压高于锌原子, 高的温度使氧原子更容易从 AZO 薄膜中解离^[15]. 因此, 随着衬底温度升高, 薄膜中产生的氧空位将会增多, 而引发的更多氧缺陷会导致 AZO 薄膜的紫外吸收边向长波方向移动. 当衬底温度为 250 °C 时, AZO 薄膜的吸收边向着短波方向移动, 其原因是, 在足够高的衬底温度下, AZO 薄膜的晶体结构趋于完整, 缺陷减少.

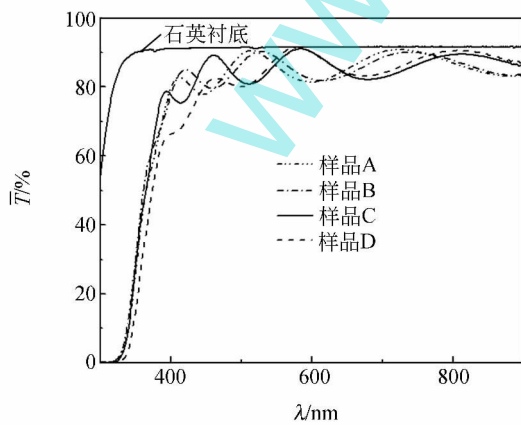


图 5 薄膜的透射光谱曲线

3.3 电学性质

用 van der Pauw 方法测量薄膜的方块电阻 R_s , 根据 $\rho=R_s d$ 计算薄膜的电阻率 ρ . 图 6 和 7 分别为不同衬底温度下制备 AZO 薄膜的迁移率、载流子浓度和电阻率曲线, 表 3 为实验测量数据. 从图可以看出随着衬底温度从 30 °C 升高到 250 °C 时, 电阻率达到最低点 $7.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 继续升高温度到 300 °C 时, 电阻率上升达到 $10.70 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 这是因为衬底从 30 °C 加热到 250 °C, 随着温度的升高, 沉积过程中原子扩散速度更快, 成核更加容易, 从 XRD 的测量结果可以看到, 此时的晶格常量和晶粒尺寸均达到最大, 分别为 5.240 9 nm 和 24.9 nm, 同时从 AFM 图像中得到晶粒的表面粗糙度也是最小的, 由此表明衬底温度为 250 °C 下制备的薄膜的结晶效果最好; 而继续升高温度则会破坏薄膜的结晶效果. 这与 XRD 和 AFM 的测量结果相一致.

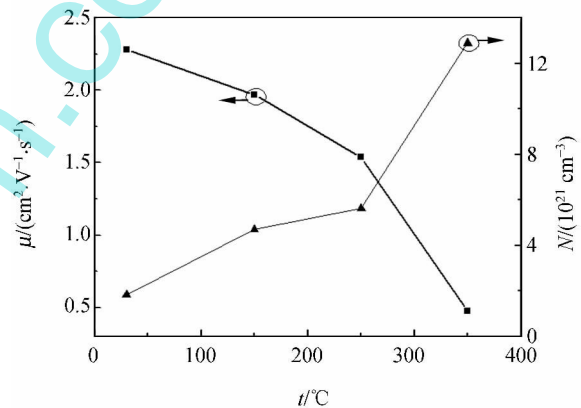


图 6 薄膜的载流子浓度 N 和迁移率 μ 随衬底温度的变化

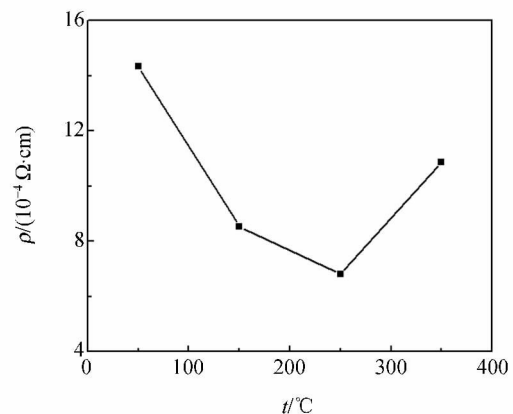


图 7 薄膜的电阻率随衬底温度的变化

表 3 AZO 薄膜的电学性质

| 样品 | R_s/Ω | $\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | N/cm^{-3} | $\rho/(\Omega \cdot \text{cm})$ |
|----|--------------|---|-------------------------|---------------------------------|
| A | 35.17 | 2.28 | 1.844×10^{21} | 14.35×10^{-4} |
| B | 20.14 | 1.17 | 4.722×10^{21} | 8.54×10^{-4} |
| C | 14.19 | 1.54 | 5.638×10^{21} | 6.81×10^{-4} |
| D | 22.35 | 0.48 | 12.950×10^{21} | 10.86×10^{-4} |

为了更好地评估和比较不同的透明导电薄膜的质量,定义品质因子来分析可见光的透射和电阻^[16]综合的性能:

$$F_{TC} = \bar{T}^{10} / R_s, \quad (1)$$

其中 \bar{T} 是可见光区 (430 ~ 700 nm) 的平均透射率, R_s 是双层膜的方块电阻。

由式(1)计算得到的薄膜的品质因子:样品 A 为 $6.10 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 样品 B 为 $10.67 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 样品 C 为 $16.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 样品 D 为 $10.22 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。根据所得数据画出的品质因子见图 8。从图 8 看到薄膜的品质因子随着衬底温度的升高而增大,当衬底温度达到 250 °C 时,品质因子达到最大为 $16.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$;而后衬底温度升高,品质因子下降,其主要原因是由于温度再度升高后方块电阻变大所致。

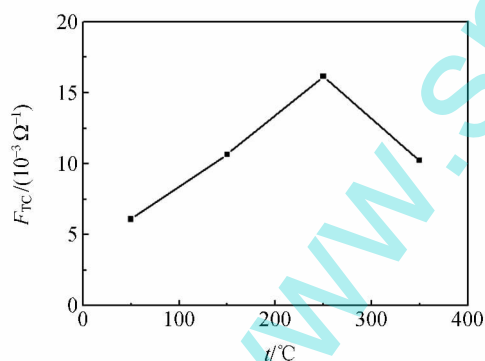


图 8 薄膜的品质因子随衬底温度的变化

4 结论

通过改变薄膜的沉积温度,制备出不同衬底温度下具有良好光电性能的 AZO 薄膜。在衬底温度 250 °C 下制备的 AZO 薄膜的晶格常量和晶粒尺寸最大,分别为 5.240 9 nm 和 24.9 nm,薄膜表面粗糙度最小为 8.1 nm,说明在 250 °C 衬底温度下制备的薄膜的结晶效果最好;薄膜的方块电阻和对应的电阻率最小,分别为 14.19 Ω 和

$7.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,而此时薄膜在可见光区的平均透射率却最高为 86.30%,由此计算出的薄膜的品质因子最大,为 $16.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$,表明其光电性能最好。

参考文献:

- [1] Hosono H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: materials and device application [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(15): 6000-6014.
- [2] Lai Fachun, Li Ming, Wang Haiqian, et al. Effect of oxygen flow rate on the properties of SiO_x films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Chin. Opt. Lett., 2005, 3(8): 490-493.
- [3] 赖发春,林丽梅,瞿燕. 反应磁控溅射制备 TiO_2 和 Nb_2O_5 混合光学薄膜 [J]. 光子学报, 2006, 35(10): 1551-1554.
- [4] 林丽梅,赖发春,林永钟,等. 热处理对直流磁控溅射 ITO 薄膜光电学性质的影响 [J]. 福建师范大学学报自然科学版, 2006, 22(3): 42-46.
- [5] Yamada M, Matsumura M, Maeda Y. Suppression of damage to organic light-emitting layers during deposition of Al-doped ZnO thin films by radio-frequency magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(10): 3352-3357.
- [6] Kim Jung-Min, Thiyagarajan P, Rhee Shi-Woo. Deposition of Al-doped ZnO films on polyethylene naphthalate substrate with radio frequency magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2010; 518(20): 5860-5865.
- [7] He Bo, Xu Jing, Xing Huaizhong, et al. The effect of substrate temperature on high quality c-axis oriented AZO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering for photoelectric device applications. [J]. Superlattices and Microstructures, 2013, 64: 319-330.
- [8] 范丽琴. 磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜及其特性研究 [D]. 福州:福建师范大学, 2009: 401.
- [9] Lin Limei, Lai Fachun, Huang Zhigao, et al. Determination of optical constants and thickness of Nb_2O_5 optical films from normal incidence transmission spectra [J]. Proc. SPIE, 2006, 6149: 614920-1-6149-6.
- [10] 李雪蓉,赖发春,林丽梅,等. 测量条件对掺锡氧化铟薄膜电学测量结果的影响 [J]. 物理实验, 2007, 27(4): 44-47.
- [11] Lin S S, Huang J L, Sajgalik P. The properties of heavily Al-doped ZnO film before and after anneal-

- ling in the different atmosphere[J]. Surf. Coat Technol., 2004, 185(2/3):254-263.
- [12] 范丽琴,裴瑜,林丽梅,等. 溅射功率对掺铝氧化锌薄膜光电性能的影响[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2008, 24(5):44-48.
- [13] 田力,陈姍,蒋马蹄,等. 衬底温度对 Al_2O_3 掺杂 ZnO 透明导电薄膜性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(10):23-26, 30.
- [14] Sundaram K B, Khan A. Thin Solid Films [J]. 1997, 295:87.
- [15] 李小换,朱满康,侯育冬,等. 衬底温度对 ZnO 薄膜氧缺陷的影响[J]. 压电与声光, 2004, 26(4):318-320.
- [16] Haacke G. New figure of merit for transparent conductors [J]. Appl. Phys., 1976, 44: 4086-4089.

Effects of substrate temperature on structure and photoelectric properties of Al doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering

FAN Li-qin

(School of Xiamen Institute of Technology, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) films were deposited on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering. The effects of substrate temperature on structure and photoelectric properties were investigated. When the substrate was heated, the intensity of (002) peak increased. The maximum grain size and minimum surface roughness of the films prepared at 250 °C were 24.9 nm and 8.1 nm, respectively. The best crystallization in thin films was obtained at 250 °C. The resistivity of the films decreased from $14.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ to $7.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ as the substrate temperature increased from 30 °C to 250 °C. But further increase of the substrate temperature increased the resistivity. The average transmissivity in the visible spectrum for all samples was larger than 85%. The quality factor was introduced to analyze the conductivity and transmittance of AZO films. The maximum quality factor for $16.15 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ was got when the substrate temperature was 250 °C.

Key words: aluminum-doped zinc oxide film; substrate temperature; resistivity; transmissivity

[责任编辑:任德香]