

# 工艺参数对离子束溅射 ZnOBAI 薄膜结构与性能的影响

梁广兴 范平\* 张东平 蔡兴民 郑壮豪  
(深圳大学物理科学与技术学院薄膜物理与应用研究所 深圳 518060)

## Structural and Property Characterization of ZnOBAI Films Grown by Ion Beam Sputtering

Liang Guangxing, Fan Ping\*, Zhang Dongping, Cai Xingmin, Zheng Zhuanghao  
(Institute of Thin Film Physics and Application, College of  
Physical Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract** The ZnOBAI (AZO) films were deposited by ion beam sputtering of the ceramic target of ZnO doped with 2% (wt.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on BK7 glass substrates. The impacts of the deposition conditions on the film growth were experimentally studied. The microstructures and properties of the AZO films were characterized with X2ray diffraction, atomic force microscopy and conventional surface probes. The results show that the plasma power, substrate temperature and film thickness affect the AZO growth to a varying degree. For instance, as the thickness increases, the Zn(002) peak goes higher, coinciding with growth of ZnO grains, surface roughening and defects formation. The optimized AZO film growth conditions are found to be: a plasma power of 113 keV, a substrate temperature of 200 e and a thickness of 420 nm.

**Keywords** AZO thin films, Ion beam sputtering deposition, Microstructure, Optical and electrical properties

**摘要** 以 ZnO(掺杂 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 陶瓷靶作为靶材,采用离子束溅射技术在 BK7 玻璃基底上制备 AZO 透明导电薄膜。研究不同工艺参数对 ZnOBAI(AZO) 薄膜结构与光电性能的影响。结果表明,不同等离子体能量下制备的 AZO 薄膜均出现 ZnO(002) 特征衍射峰,具有纤锌矿结构且 c 轴择优取向;AZO 薄膜的结晶质量和性能对基底温度有较强的依赖性,只有在适当的基底温度下,可改善结晶程度且利于颗粒的生长,呈现较低的电阻率;不同厚度的 AZO 薄膜均出现较强的 ZnO(002) 特征衍射峰且随着厚度的增加,ZnO(110) 峰强度不断加强,相应晶粒尺寸变大,但缺陷也随之增多;同时得出利用离子束溅射方法制备 AZO 薄膜的最佳工艺为:等离子体能量为 113 keV、基底温度 200 e 和沉积厚度为 420 nm,该参数下制备的薄膜结晶程度较高、生长的颗粒较大,相应薄膜的电阻率较低且薄膜透射率在可见光区均达到 80% 以上。

**关键词** AZO 薄膜 离子束溅射 微结构 光电性能

中图分类号:TB43 文献标识码:A doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2010.05.16

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料(室温下 3.17 eV),激子能量高达 60 meV。由于具有高的热稳定性、化学稳定性和优异的压电、光电性能,在许多领域尤其在光电器件中起着重要的应用。本征的 ZnO 呈现弱 n 型,通过不同元素的掺杂可优化 n 型 ZnO 的结构与光电性能,

例如:III 族元素 Al、Ga 和 In 或者 V 族  $\text{F}^{1-5}$ ,其中 Al 元素的掺杂通过不同的制备方法优化得到结晶度高,电阻率低的透明导电薄膜<sup>[1]</sup>。较为常用制备 ZnOBAI(AZO) 薄膜的方法有磁控溅射、分子束外延化学气相沉积和溶胶凝胶法等<sup>[2,6-10]</sup>。采用离子束溅射的方法制备 ZnO 也有报道,但均采用离子束反

收稿日期:20090210

基金项目:广东省自然科学基金项目(No. 7009409);深圳市科技计划资助项目(No. 200729)

\* 联系人: Tel: (0755) 26536021; E-mail: fanning@szu.edu.cn

应溅射的方法,通常采用 Zn 靶直接溅射形成 Zn 膜,然后 O<sub>2</sub> 气氛下退火形成 ZnO<sup>[11]</sup>;还有 Zn 靶在混合气体中受到高能离子束的溅射形成 ZnO 膜<sup>[12]</sup>;上述反应溅射方法需引入 O<sub>2</sub> 作为反应气体,但在成膜过程中 O<sub>2</sub> 含量难于控制并对 ZnO 薄膜的结构与光电性能影响较大;而利用高能离子束直接溅射 ZnO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 陶瓷靶制备 AZO 薄膜报道较少。由于工艺参数对于优化薄膜的性能和结构非常重要,本文重点探究在不同的薄膜沉积条件下,薄膜性能与结构的变化,从而确定利用离子束溅射方法制备光电与结构性能最佳的薄膜制备工艺。

## 1 实验过程

采用 FJ12520 型超高真空双离子束溅射系统,沉积制备的本底真空 410 @10<sup>-4</sup> Pa,工作真空 610 @10<sup>-2</sup> Pa,所用靶材为 ZnO (纯度 9919%) 掺杂 2% (质量比) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯度 9919%) 的陶瓷靶,尺寸为 110 mm @ 110 mm @ 3 mm。基底是厚度为 3 mm、直径为 30 mm 的 BK7 光学玻璃,用有机溶剂对基片进行超声波清洗。镀膜过程分两步:首先利用辅助离子源发射出来的 Ar 离子束轰击基片,将吸附在基片表面的杂质分子进一步清洗 5 min;然后在 Ar 气氛下轰击靶材 20 min 除去靶材表面残余的氧化物,打开挡板使从靶材面上溅射出来的 AZO 沉积在基片上成膜。为了探讨工艺参数(如等离子体能量,衬底温度和薄膜厚度)对 AZO 薄膜光电与结构性能的影响,本文采用 BRUKER D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),在 CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0115406 nm) 辐射条件下,测量并分析不同工艺参数下 AZO 薄膜的微结构变化;利用 CSPM5000 原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌,扫描面积为 2 Lm @ 2 Lm,扫描模式为接触式,利用设备自带的软件分析表面粗糙度;薄膜的可见光透过率用 VIS/NIR 分光光度计(Lambda 900)测量;薄膜的厚度采用 DEKTAK2150 台阶仪进行定标测量。薄膜的方块电阻 R<sub>s</sub> 采用四探针方法测量,电阻率可由  $\rho = R_s d$  (d 是薄膜厚度)计算得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体能量对薄膜晶体结构与性能的影响

为了研究不同等离子体能量下制备 AZO 薄膜的晶体结构与性能的变化,制备一系列厚度为 220 nm 的薄膜样品,基底加热温度均为 200 e,详细的制备参数参照表 1。

表 1 不同等离子体能量制备 AZO 薄膜的工艺参数

样品	等离子体能量/keV	阳极电压/电流/V/A	阴极电压/电流/V/A	中和电流/A	加速极电压/V	束流/mA
F1	1.0	80/0.2	10/12	3.5	250	20
F2	1.3	80/0.2	10/12	3.5	250	20
F3	1.6	80/0.2	10/12	3.5	250	20
F4	2.0	80/0.2	10/12	3.5	250	20

图 1 所示的是不同等离子体能量下制备 AZO 薄膜的 XRD 谱。从图 1 可以看出,制备的薄膜均出现 ZnO(002) 特征衍射峰,表明制备的 AZO 薄膜具有纤锌矿结构且 c 轴择优取向。ZnO(002) 衍射峰强度随着等离子体能量的增加先增大后逐渐减弱;由图 2 可见,ZnO(002) 峰位均略低于标准峰位 34145b,这是由于 Al<sup>3+</sup> (01051 nm) 比 Zn<sup>2+</sup> (01074 nm) 的尺寸小,在结晶过程中产生残余应力,必然会造成晶格畸变。

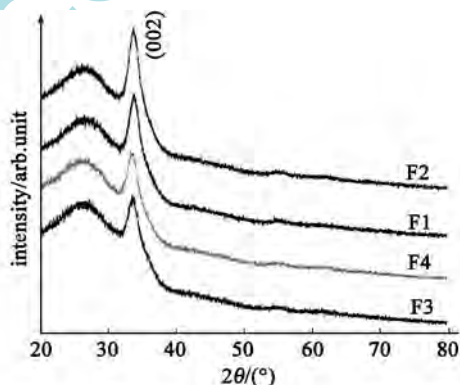


图 1 不同等离子体能量下制备 AZO 薄膜的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the ZAO films at different plasma powers

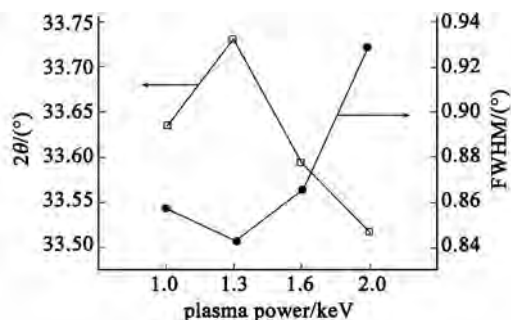


图 2 不同等离子体能量下制备 AZO 薄膜的 ZnO(002) 峰位和半高宽

Fig 2 The diffraction angles of the ZnO (002) diffraction peaks and FWHM as a function of plasma power

图 3 是不同等离子体能量下 AZO 薄膜电阻率的变化。影响薄膜电阻率的因素很多, 如薄膜生长情况、结晶度和应力状况等等。随着等离子体能量增加, 薄膜的电阻率先减少后增大。综上所述, 113 keV 条件下制备的 AZO 薄膜(002) 峰强度较高, 峰位较高和半高宽较窄, 相应结晶度较好, 颗粒生长明显, 均利于电子在薄膜中的传输, 呈现较低的电阻率。

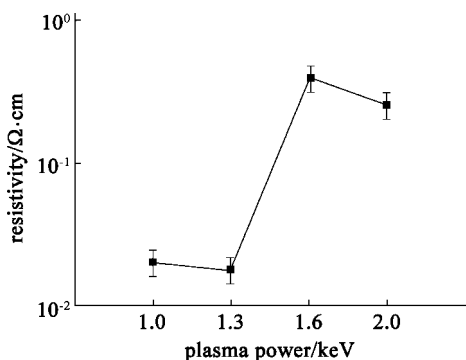


图 3 不同等离子体能量下制备 AZO 薄膜的电阻率

Fig 3 Electrical resistivity of the AZO films grown at different plasma powers

低而进入晶格位置, 使薄膜的取向性变差; 当温度较高时, 吸附在表面的原子获得较大的动能, 但氧原子的脱附能力变强, 同样不利于薄膜结晶和生长。只有在适当的基底温度下, 沉积到表面的原子获得具有较高的动能而迅速迁移到表面能密度最低的位置, 同时又有较低的解析速度, 因而得到结晶较好的 AZO 薄膜。

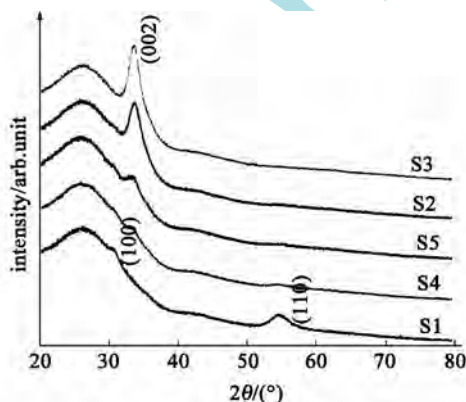


图 4 不同基底温度下制备 AZO 薄膜的 XRD 谱

Fig 4 XRD spectra of the AZO films deposited at different substrate temperatures

### 212 基底温度对薄膜晶体结构与性能的影响

下面继续探讨基底温度这一工艺参数对 AZO 薄膜的晶体结构与性能的影响。首先选取等离子体能量为 113 keV 条件下, 制备一系列厚度为 220 nm 的薄膜样品, 改变基底温度, 室温, 100, 200, 300, 400 e 对应的样品号分别为 S1, S2, S3, S4 和 S5, 其它制备参数与表 1 相同。

如图 4 所示, 当衬底温度为室温时, 薄膜的结晶不明显, 出现较弱的 ZnO(100) 和 ZnO(110) 峰; 温度为 100 e 和 200 e 时, 出现较强 ZnO(002) 特征衍射峰且 c 轴取向明显; 当温度继续升高, (002) 峰强明显弱于 200 e 时的强度, 不利于薄膜的结晶与形成, 可见 AZO 薄膜样品的结晶质量对基底温度有较强的依赖性。图 5 所示是 ZnO(002) 特征衍射峰的峰位和晶面间距与基底温度的关系。在室温下制备的 AZO 薄膜因为没出现 ZnO(002) 峰, 故在图 5 中没给出相应的峰位与晶面间距。随着基底温度的升高, 峰位先是升高后降低; 计算得到的晶面间距则是先减少后增加。Jim 等<sup>[13]</sup> 认为 ZnO[002] 晶向的表面能密度最低, 因此薄膜在生长过程中[002] 晶向会被择优取向生长, 其他晶向的生长受到抑制。在基底温度较低时, 沉积到基片表面的原子获得的能量较

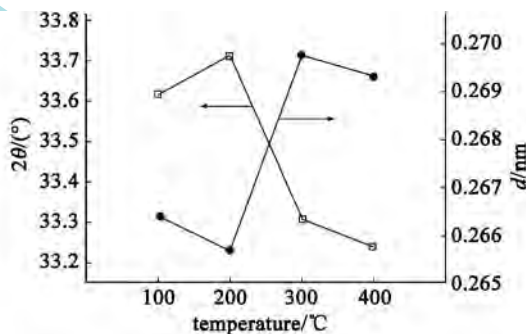


图 5 AZO 薄膜的(002) 峰位与晶面间距

Fig 5 The diffraction angles of the ZnO(002) diffraction peak and dspacing of ZnO(002) plane as a function of substrate temperature

图 6 是基底温度与 AZO 薄膜电阻率的关系图。由图 6 可见较低基底温度下, 薄膜由于结晶性差、间隙原子多, 并且由于晶粒尺寸较小而引起晶界增加等缺陷, 都会影响薄膜的电阻率和载流子的迁移; 过高的基底温度下会增加离子的活性, 减少薄膜中的氧空位和离子替位, 载流子浓度随之下降, 相应导电性能降低。适当基底温度下, 可改善结晶程度且应力变小利于颗粒的生长, 相应 AZO 薄膜呈现较低的电阻率。



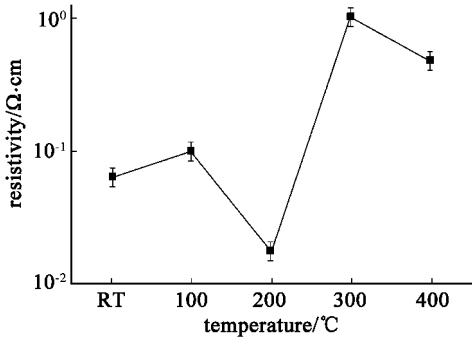


图6 不同基底温度下制备AZO薄膜的电阻率

Fig 6 Electrical resistivity of the AZO films grown at different substrate temperatures

### 2.1.3 厚度对薄膜晶体结构与性能的影响

薄膜厚度是影响AZO薄膜的结构与光电性能的主要原因,综合M. Sucheai<sup>[14]</sup>和Dong<sup>[15]</sup>的讨论结果,表明厚度小于100 nm的AZO薄膜(002)取向不明显,结晶度较差,相应薄膜的电阻率偏高。基于上述考虑,在等离子体能量113 keV和基底温度200 e的条件下制备一系列厚度分别为100, 200, 290, 420和500 nm的薄膜样品,对应的样品号分别为H1, H2, H3, H4和H5,并研究其结构、表面形貌和光电特性。

图7给出了不同厚度AZO薄膜的XRD图谱。所有薄膜样品均出现较强的ZnO(002)特征衍射峰;随

着厚度的增加,ZnO(110)峰强度不断加强。表明薄膜的结晶度随着厚度的增加而提高。利用AFM观察薄膜的表面形貌,如图8所示,随着厚度的增加,薄膜的颗粒尺寸不断变大;厚度为420和500 nm时均出现少量孔洞形状的缺陷。厚度对薄膜的表面形貌的影响主要有两方面的原因:一方面是增加原子的表面迁移能力,促进晶化;另一方面是小晶粒聚合,从而降低表面能,利于大颗粒的形成。缺陷的出现可能是因为高能粒子长时间的轰击薄膜表面引起局部温度过高或是沉积在表面的原子横向迁移能力得到加强,一方面促进晶化,另一方面却导致缺陷增加。

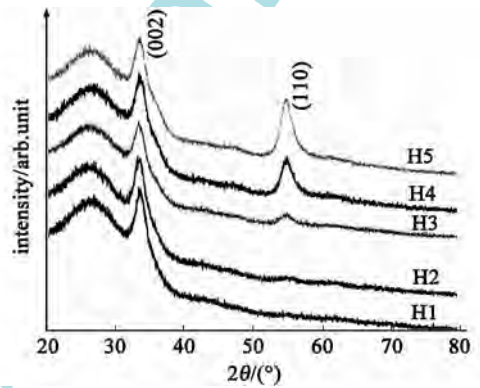


图7 不同厚度AZO薄膜的XRD谱

Fig 7 XRD spectra of the AZO films with different thicknesses

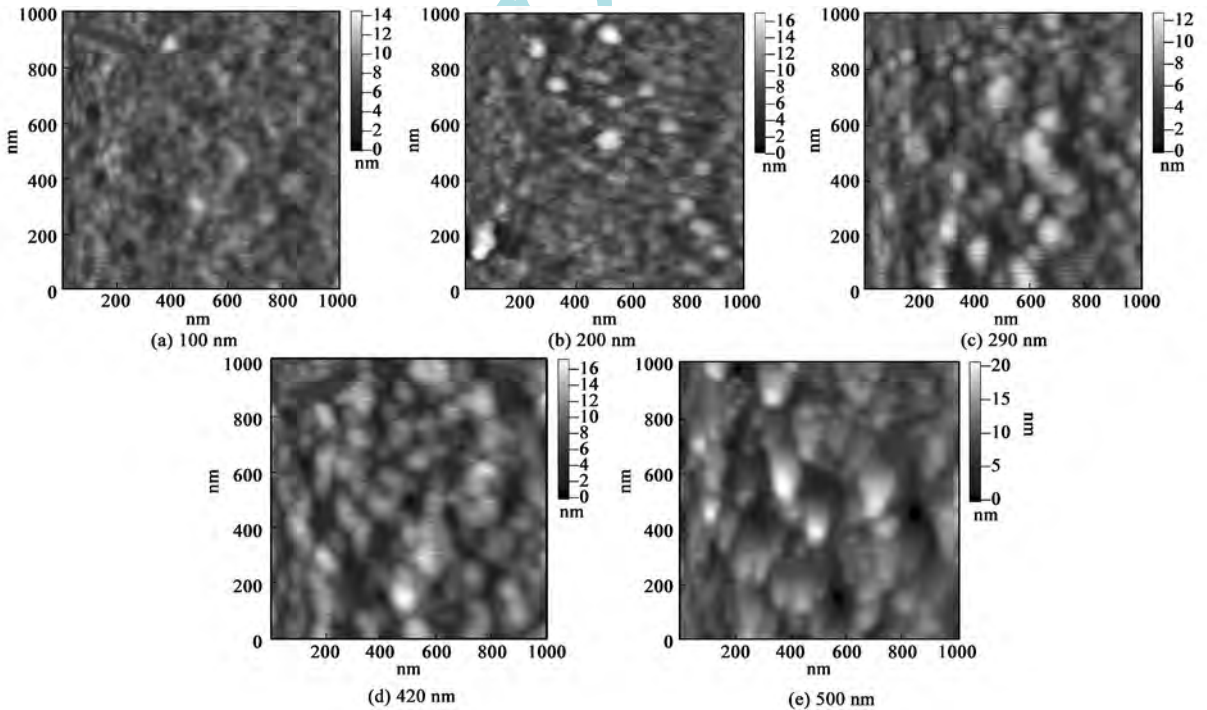


图8 不同厚度AZO薄膜的AFM图

Fig 8 AFM images of the AZO films with different thicknesses

AZO 薄膜的电阻率随着薄膜厚度的变化关系如图 9 所示, 随着厚度的增加, 薄膜的电阻率先是迅速减少后增加, 这是因为随着膜厚的增加, 薄膜的结晶度得到提高和晶粒尺寸增加, 弱化了晶粒间接散射, 提高了载流子的寿命和迁移率, 薄膜的电阻率相应

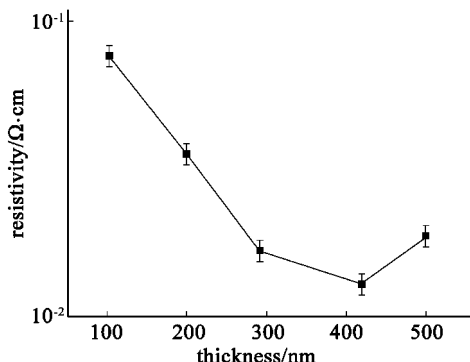


图 9 不同厚度 AZO 薄膜的电阻率

Fig.9 Electrical resistivity of the AZO films as a function of thickness

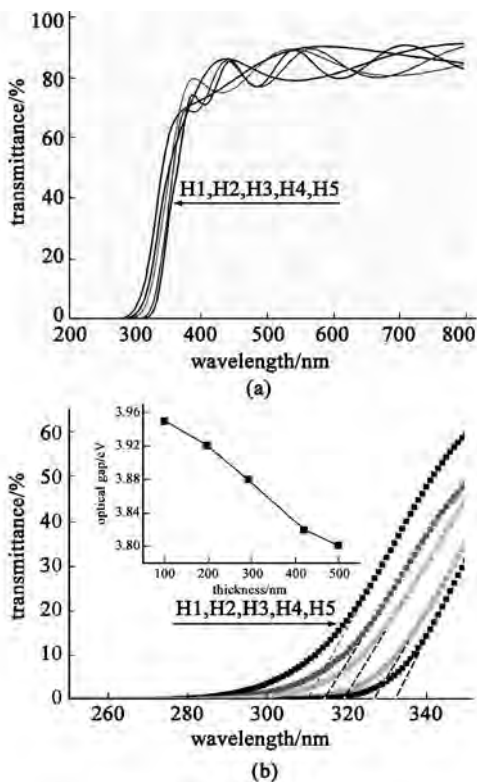


图 10 (a)不同厚度 AZO 薄膜的透射谱; (b)不同厚度的吸收边, 插图是光学带隙与厚度的关系

Fig.10 (a) Transmittance spectra of the AZO films with different thicknesses, (b) The fundamental absorption edge variations of the AZO films with different thicknesses, the inset shows the optical band gap with different thicknesses

下降; 但缺陷也随着膜厚的增加而不断出现, 而使薄膜电阻率上升, 符合上述 AFM 分析结果。

图 10(a) 给出了不同厚度 AZO 薄膜的紫外-可见光的透射光谱。随着薄膜厚度的增加, 样品在可见光波段的透射率均从 85% 减少到 80%, 在紫外短波区域均出现强烈的紫外吸收边。随着膜厚的增加, 吸收边向长波方向移动(红移), 如图 10(b) 所示。直接带隙半导体 AZO 薄膜的光学带隙  $E_g$  和光学吸收系数  $A$  有以下关系

$$A \propto C (h\nu - E_g)^{1/2}$$

式中  $C$  为常数,  $h\nu$  为光子能量。结合透射谱, 计算得到 AZO 薄膜的光学带隙, 发现其随着薄膜厚度的增加而变小(3195~ 3180 eV), 如图 10(b) 插图所示。本文制备的 AZO 薄膜的光学带隙均比室温下本征 ZnO 薄膜的光学带隙要大, 原因是 ZnO 掺杂  $Al^{3+}$  后, 其导带最低能级被过量的带电载流子占满而引起的 Burstein-Moss (BM) 位移效应<sup>[16]</sup>; 且本文制备 AZO 薄膜的光学带隙略大于 Dong 等<sup>[15]</sup> 制备的薄膜光学带隙(3186~ 3194 eV) 和 Yang<sup>[17]</sup> 制备的薄膜光学带隙(3175~ 3186 eV)。

### 3 结论

本文利用高能离子束直接溅射 ZnO( $Al_2O_3$ ) 陶瓷靶在 K9 玻璃上沉积 AZO 薄膜, 详细讨论工艺参数对 AZO 薄膜晶体结构和光电性能的影响, 结论如下:

(1) 不同等离子体能量下制备的 AZO 薄膜均出现 ZnO(002) 特征衍射峰, 表明制备的 AZO 薄膜具有纤锌矿结构且 c 轴择优取向。等离子体能量在 113 keV 条件下制备的 AZO 薄膜结晶度较好和颗粒生长明显, 相应薄膜具有较低的电阻率。

(2) AZO 薄膜的结晶质量和性能对基底温度有较强的依赖性。只有在适当的基底温度 200 e 下, 可改善结晶程度且利于颗粒的生长, 呈现较低的电阻率。

(3) 不同厚度的 AZO 薄膜均出现较强的 ZnO(002) 特征衍射峰且随着厚度的增加, 出现 ZnO(110) 峰强度不断加强, 表明薄膜的结晶度随着厚度的增加而提高。观察薄膜的表面形貌, 发现随着厚度的增加, 薄膜的颗粒尺寸不断变大; 厚度为 420 nm 左右颗粒较大且缺陷较少, 此时电阻率较低。分析不同厚度薄膜的透射谱可见, 在可见光区平均透射率均在 80% 以上; 光学带隙随着厚度的增加而变

小(3195~ 3180 eV)。

通过上述一系列的实验和讨论得到利用离子束溅射方法制备AZO薄膜的最佳工艺参数: 等离子体能量为113 keV、基底温度200 e和沉积厚度为420 nm。

#### 参 考 文 献

- [1] Lu J G, Ye Z Z, Zeng Y J, et al. J Appl Phys[J], 2006, 100: 073714
- [2] Volintiu I, Creatore M, Kniknie B J. J Appl Phys[J], 2007, 102: 043709
- [3] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, et al. J Cryst Growth[J], 2007, 304: 64
- [4] Agne Th, Guan Z, Li X M, et al. Appl Phys Lett[J], 2003, 83: 1204
- [5] Kim I, Lee K, Lee T S, et al. J Appl Phys[J], 2006, 100: 063701
- [6] Shr Nan Bai, Tseung Yuen Tseng. J Matter Sci: Mater Electron [J], 2009, 20: 253
- [7] Fernandez S, Martinez Steele A, Gand a J J, et al. Thin Solid Films[J], 2009, 517: 3152
- [8] 赵绍英, 邓柄耀, 高卫东. 真空科学与技术学报[J], 2009, 29(4): 419
- [9] Kumar M, Mehra R M, Wakahara A, et al. J Appl Phys[J], 2003, 93: 3837
- [10] Jimenez Gonzalez A E, Urueta J A S, Suarez Parra R. J Cryst Growth[J], 1998, 192: 430
- [11] 曹冰, 何晓雄, 李合琴, 等. 真空与低温[J], 2007, 13(2): 81
- [12] 刘建, 李晓慧. 真空科学与技术学报[J], 2004, 24(6): 430
- [13] Jin B J, Bae S H, Lee S Y, et al. Mater Sci Eng[J], 2002, B71: 301
- [14] Sucheck M, Christoulakis S, Katharakis M, et al. Thin Solid Films[J], 2009, 517: 4303
- [15] Dong B Z, Fangm G J. J Appl Phys[J], 2007, 101: 033713
- [16] Moss T S. Phys Soc Lond B[J], 1954, 67: 775
- [17] Yang W F, Liu Z G, Peng D L, et al. Appl Surf Sci[J], 2009, 255: 5669