

ZnO 和 Al₂O₃ 缓冲层对 AZO 透明导电膜薄膜性能的影响

田力, 陈 珊, 蒋马蹄, 廉淑华, 杨世江, 唐世洪

(吉首大学 物理科学与信息工程学院, 湖南 吉首 416000)

摘 要:采用射频磁控溅射法,以纯度为 99.9%,质量分数 98% ZnO、2% Al₂O₃ 陶瓷靶为溅射靶材,在预先沉积了 ZnO 和 Al₂O₃ 的玻璃衬底上制备了 Al₂O₃ 掺杂的 ZnO 薄膜。研究并对比了两种不同的缓冲层对 ZnO:Al(AZO)薄膜的微观结构和光电性能的影响。并借助 X 线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见光谱仪(UV-Vis)等方法测试和分析了不同缓冲层,对 AZO 薄膜的形貌结构、光电学性能的影响。结果表明:加入缓冲层后,在衬底温度为 200 °C 时,溅射 30 min,负偏压为 60 V、在氮气气氛下经 300 °C 退火处理后,制得薄膜的可见光透过率为 83%~87%,AZO 薄膜的最低电阻率,从 $9.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (玻璃)分别下降到 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ZnO)和 $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (Al₂O₃)。

关键词:ZnO:Al(AZO);磁控溅射法;ZnO 缓冲层;Al₂O₃ 缓冲层;透明导电薄膜

中图分类号:TB43 **文献标识码:**A

Influence of ZnO and Al₂O₃ Buffer Layer on Performance of AZO Transparent Conductive Thin Films

TIAN Li, CHEN Shan, JIANG Mati, LIAN Shuhua, YANG Shijiang, TANG Shihong

(College of Physics Science and Information Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: By using the ZnO with the purity of 99.9% and the mass fraction of 98%, the ceramic target of 2% Al₂O₃ as the sputtering target material, the Al₂O₃-doping ZnO film was prepared on the glass substrate pre-deposited ZnO and Al₂O₃ by the magnetic sputtering method. The effect of two different ZnO and Al₂O₃ buffer layers on the micro-structure and opto-electronic performance of AZO film was investigated and contrasted. The XRD, SEM and UV-Vis method was also used to measure and analyze the effect of different buffer layer on the structure and opto-electronic performance of AZO film. The results showed that at the substrate temperature of 200 °C, sputtering time of 30 min, bias-voltage of 60 V and the annealing temperature of 300 °C in N₂ atmosphere, the prepared film exhibited the average transmission of 83%~87% in the visible light, and the lowest resistivity of AZO thin film decreased from $9.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (glass) to $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ZnO) and $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (Al₂O₃) respectively.

Key words: AZO; magnetron sputtering; ZnO buffer layer; Al₂O₃ buffer layer; transparent conductive oxide

0 引言

关于 ZnO 材料的研究,最早开始于 1935 年 Bunn 对 ZnO 晶格参数的报道。近年来,随着信息科学技术的快速发展,针对半导体光电器件和半导体材料薄膜的研究已达到前所未有的高度。ZnO (3.437 eV, 0 K)材料相对于其他宽带隙半导体材料,具有更高的激子束缚能(60 meV)、更好的化学

和机械稳定性及价格低廉储量丰富等优点,被应用于太阳能电池、气敏传感器、紫外探测器等诸多领域。

ZnO:Al(AZO)透明导电薄膜作为 ZnO 材料主要应用方向之一,受到了广泛的关注与研究^[1-5]。其中大部分研究集中在制备 AZO 薄膜过程中的各种试验参数(衬底温度、溅射压强等)对薄膜性能的

收稿日期:2011-05-09

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2006GK3083);湖南省吉首大学 2009 研究生立项基金资助项目(09JDY002);2010 年湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目基金资助项目(JSU-CX-2010-23)

作者简介:田力(1984-),男,山东省泰安市人,硕士生,主要从事薄膜器件的研究。E-mail:tianli19840627@tom.com

影响。研究表明,AZO薄膜的光电性能与薄膜的结晶质量密切相关,因此必须制备出高质量的AZO薄膜;而在不同的衬底材料上制备的AZO薄膜,存在较大的晶格失配和热失配,从而影响薄膜的质量^[6-8]。本实验尝试在衬底与AZO薄膜之间,分别预沉积ZnO^[9]或Al₂O₃^[10]缓冲层,并对对比分析不同缓冲层随AZO薄膜的性能影响。

1 实验

溅射设备采用JGP-450A型超高真空磁控与离子束联合溅射设备。Al₂O₃掺杂(质量分数为2%)的陶瓷靶作为靶材,分别在玻璃衬底(7101载玻片)、沉积了ZnO和Al₂O₃缓冲层衬底上生长AZO薄膜。衬底先后经过两次丙酮、无水乙醇和去离子水超声波清洗,再经过真空干燥后装入溅射室。在前期实验基础上,选择实验制备参数为:溅射室基础真空度为 8×10^{-5} Pa,衬底与靶材的距离为60 mm,调整氩气(纯度5N)溅射压强为1 Pa,流量为22 cm³/min,射频溅射功率为90 W,衬底温度200 °C,偏压60 V;设定ZnO和Al₂O₃缓冲层的溅射时间为5 min,AZO薄膜的溅射时间为30 min。

用X线衍射仪(XRD,Rigaku D/max-rB,日本理学电机)分析测量薄膜的相结构和生长取向特性;用(UV2450,日本岛津)测量薄膜的紫外可见光透射光谱;用扫描电子显微镜(S-3400N,日本HITACHI)观察和测量薄膜的表面形貌;用六通道石英晶体膜厚检测仪(SI-TM 206A)测量薄膜厚度;用四探针测试仪(TYJX2CZ,上海精密仪器测量有限公司)测量薄膜的室温方块电阻 R_s ,然后根据 $\rho = R_s \cdot d$ 计算得到薄膜的电阻率。

2 结果与分析

由于玻璃衬底没有确定的晶体结构而呈现非晶态,与AZO薄膜的晶格失配度过高,因而不利于AZO薄膜的结晶生长于成核。玻璃衬底的热膨胀系数与AZO薄膜相差较大,在非常温的情况下生长的AZO薄膜会因为与衬底热膨胀系数不同而发生应力作用,影响薄膜质量^[11]。本实验通过在玻璃衬底与AZO薄膜之间加入缓冲层,可以改善这种较大的晶格失配,这种方法就是外延法。

实验中缓冲层的制备,以纯度为4N的单质ZnO和Al₂O₃为靶材,在纯氩气气氛下,以功率90 W,溅射5 min,所得缓冲层厚度为60 nm,实验

所制备的AZO薄膜厚度为420 nm。异质生长过程中的AZO薄膜,当基底与其晶格常数的适配度较大时,薄膜表面会产生较大的应力作用,致使薄膜界面结构扭曲错位,从而导致薄膜质量降低。AZO薄膜因其具有ZnO的六角纤锌矿结构,其晶格常数为

$$\frac{1}{d_{h,k,l}} = \frac{1}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

式中: h, l, k 为晶面指数; a, c 为晶格常数。

在(002)晶面带入 h, k, l 计算可得晶格常数 $c = 2d_{(002)} = 0.5202$ nm。计算不同缓冲层与AZO薄膜的晶格失配度:

$$f = \frac{2(a_s - a_e)}{a_s + a_e} \quad (2)$$

式中: f 为基底与薄膜的晶格失配度; a_s 为基底的晶格常数; a_e 为AZO薄膜的晶格常数。

计算结果如表1所示。其中体材料ZnO的 c 轴晶格常数为 $c = 0.521$ nm,Al₂O₃(001)的晶格常数为 $c = 0.476$ nm。

表1 3种基片的结构、晶格失配度及热膨胀系数比较

材料	晶体结构	失配度	热膨胀系数/ μK^{-1}
AZO(002)	纤锌矿	0	6.1
玻璃	非晶	—	5.4
ZnO(002)	纤锌矿	0.15%	6.0
Al ₂ O ₃ (001)	三角晶系	8.73%	6.2~6.5

由表1可见,相对于玻璃基底,ZnO和Al₂O₃缓冲层与AZO薄膜具有更低的晶格失配度和相近的热膨胀系数。本实验选取这两种材料,作为磁控溅射法制备AZO薄膜的缓冲层。

图1为不同衬底条件下的AZO薄膜XRD图谱。由图可见,所有AZO薄膜样品均为多晶六角纤锌矿结构,呈(002)晶面择优生长。AZO薄膜的

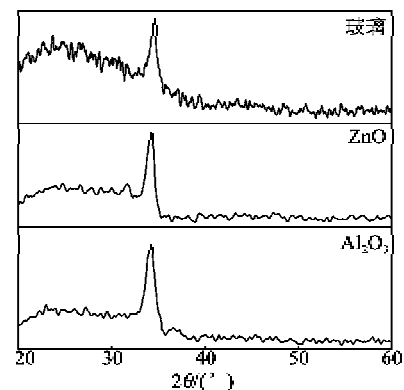


图1 不同过渡层的AZO薄膜的XRD图

主要衍射峰出现在 2θ 为 34.449° 、 34.150° 、 34.199° 处;在加入缓冲层后,整条 XRD 图比玻璃衬底时平滑,AZO 薄膜的(002)衍射峰的相对强度也有所增加。

图 1 中(002)衍射峰的位置移动,是因为受到薄膜内部应力影响。因为 Al³⁺ 比 Zn²⁺ 原子半径小,当 Al³⁺ 掺杂进入晶格内部替代 Zn²⁺ 位置时,必然在晶体内部产生残余应力并且导致晶体的 c 轴相应的缩短,从而使得(002)衍射峰向大角度移动,且这种移动距离的长短受 Al 掺杂比例的影响。缓冲层的加入,使得 AZO 薄膜总体厚度增加且 Al 掺杂率下降,因此(002)衍射峰向着小角度方向移动。对比 ZnO 和 Al₂O₃ 缓冲层的衍射峰角度,我们发现 Al₂O₃ 的衍射峰相对于 ZnO 缓冲层样品向大角度方向发生了较小的移动,这就证明 Al₂O₃ 缓冲层上制备的 AZO 薄膜中有更多的 Al 进入到了晶格内部替代了 Zn 的位置。

表 2 为不同缓冲层上生长的 AZO 薄膜(002)衍射峰的半高宽(FWHM)、峰高、晶面间距(d)等结构参数。由表可见,相对于玻璃衬底上生长的 AZO 薄膜,3 种情况下晶面间距的变化不大,由此可知晶粒尺寸相差不大。ZnO 缓冲层上生长的 AZO 薄膜,(002)衍射峰的相对峰值较玻璃衬底时略微增大,半高宽值减小;Al₂O₃ 相对于 ZnO 缓冲层上生长的 AZO 薄膜,(002)衍射峰的峰值增大和半高宽值减小幅度都较大。

表 2 不同过渡层上沉积的 AZO 薄膜 XRD 测试结果

过渡层	$2\theta/(\circ)$	d/nm	峰值	半高宽
玻璃衬底	34.449	0.260 13	124	0.667
ZnO 衬底	34.150	0.26 233	141	0.623
Al ₂ O ₃ 衬底	34.199	0.26 197	170	0.534

为了进一步解释上述现象,下面从薄膜生长与缺陷角度进行分析。

AZO 薄膜生长初期,基底上吸附的分子或原子由于自由能增加而发生扩散或解离,随着原子扩散与重新组合,逐渐生长成连续的薄膜。AZO 薄膜通过表面吸附作用在不同衬底表面生长的过程,包括物理吸附和表面迁移、化学吸附与吸附成键 4 个阶段共同作用。AZO 薄膜分子吸附生长过程在 Al₂O₃ 表面后,Zn 的最外层电子转移到衬底表面,部分衬底上 Al 原子掺杂进入 ZnO 晶格内,从而表

现出离子键的特征;同时,由于迁移作用,吸附后 AZO 分子化学键与最邻近的表面 Al—O 键,之间出现 30° 的偏转角度,在此偏转角度下吸附生长的 AZO 薄膜体系能量较低,因此相对于 ZnO 缓冲层制备的样品,更有利于形成四面体配位和 AZO 薄膜六角铅锌矿结构。

实验所得数据中,ZnO 与 Al₂O₃ 缓冲层样品之间存在较大差异,主要是因为两种缓冲层表面缺陷的不同。Al₂O₃ 与 ZnO 等二元化合物相比,其表面结构更为复杂,表面缺陷类型也相对较多。从微观结构来看,Al₂O₃ 表面空位缺陷与表面悬挂键和不饱和键,有利于 AZO 薄膜分子吸附,其中 Al 缺陷有利于金属或正离子吸附,而 O 缺陷则有利于 O 吸附。ZnO 与 Al₂O₃ 表面 Zn 缺陷和 Al 缺陷,都会产生 O 不饱和键,这种缺陷会吸附 AZO 中的 O 形成 O=O 双键,从而破坏了 AZO 中 O 的六角对称结构,对 AZO 薄膜的生长不利。

Al₂O₃ 优于 ZnO 缓冲层所制备的样品,主要是因为其在 O 缺陷类型上的差异,在 ZnO 衬底中 O 缺陷对应的是 Zn 不饱和键,而 Al₂O₃ 衬底 O 缺陷对应的 Al 不饱和键。当 AZO 薄膜吸附到 ZnO 和 Al₂O₃ 衬底表面时,ZnO 会发生离解作用。首先对 ZnO 衬底的情况,Zn 不饱和键与 AZO 薄膜中 Zn—O 键能相当,因此较难获得 AZO 薄膜内的 O,ZnO 的离化率较低,且衬底表面单个 Zn 不饱和键与离化 O 结合,伴随着 AZO 内产生一个 Zn 不饱和键,缺陷向 AZO 薄膜内部传递,因此对薄膜内部缺陷改善效果不大;而对 Al₂O₃ 衬底的情况,ZnO 的离解所产生的 O 与 Al 不饱和键结合,弥补了 O 空位缺陷,且研究表明在相对较低的温度区间(室温~ 300°C)内,由于 O 的扩散作用,会形成以锌原子为终止的表面结构薄膜。此时 AZO 薄膜与 Al₂O₃ 衬底表面最邻近层中,存在较多的 Zn 空位缺陷,这些 Zn 缺陷同时被 ZnO 离解后产生 Zn 不饱和键所弥补。

图 2 为不同缓冲层制备 AZO 薄膜可见光透过率和电阻率对比图。由图可见,缓冲层对 AZO 薄膜的光透过率影响不大,所制备的 AZO 薄膜可见光透过率均在 80% 以上。相对于玻璃衬底时,施加缓冲层后 AZO 薄膜的电阻率明显下降,薄膜的电阻率从 $9.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 分别下降到 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ZnO)和 $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (Al₂O₃)。这是

因为施加缓冲层后, AZO 薄膜的结构得到改善, 缓冲层与 AZO 薄膜晶格匹配度高, 薄膜内部缺陷减少, 降低了 AZO 薄膜的晶粒间隙的散射几率; Al_2O_3 相对于 ZnO 缓冲层, 在 Al_2O_3 表面一部分 Al 离子掺杂进入 AZO 薄膜, 弥补了缓冲层的添加, 所造成的 Al 离子掺杂比率下降, 因此表现出更加优异的导电性能。

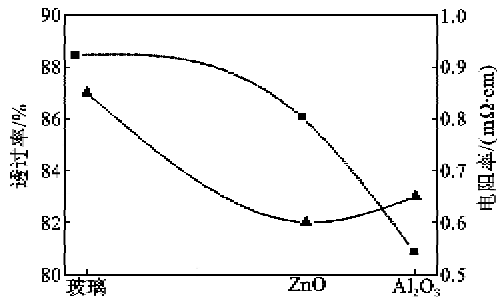


图2 不同缓冲层的 AZO 薄膜的电阻率和光透过率

图3为不同缓冲层上沉积的 AZO 薄膜的 SEM 表面形貌图, 放大倍数均为 2×10^4 倍。由图可见, 相对于无缓冲层的样品, 添加缓冲层后 AZO 薄膜表面, 晶界变得更清晰且颗粒状变得明显; Al_2O_3 相对于 ZnO 缓冲层, 晶粒尺寸有所增大, 排列更加规则, 与 XRD 的分析结果一致。



图3 不同缓冲层 AZO 薄膜 SEM 表面形貌图

3 结束语

利用射频磁控溅射法, 在玻璃衬底上预沉积 ZnO 和 Al_2O_3 材料缓冲层, 然后在缓冲层上制备了 AZO 薄膜。实验发现, 加入缓冲层后, 对薄膜的可见光透过率影响不大, 但缓冲层显著改善了薄膜结晶质量和薄膜的电阻率; 同时, Al_2O_3 相对于 ZnO 缓冲层获得了质量更好的 AZO 薄膜, 因此更适用于作为 AZO 薄膜的缓冲层。

致谢: 感谢导师唐世洪教授的指导与本校化学化工学院新材料实验室的支持, 同时也对中南大学的无私帮助深表谢意。

参考文献:

[1] KIM H, PIQUE A, HORWITZ J S, et al. Preparation

and properties of ZnO : Ga films prepared by r. f. magnetron sputtering at low temperature[J]. Appl Surf Sci, 2000, 239(2): 222-226.

[2] 葛春桥. 掺杂浓度对 AZO 薄膜结构和光电性能的影响[J]. 压电与声光, 2005, 27(6): 676-678.

GE Chunqiao. Influence of the dopant concentration on its microstructure, electrical and optical properties of Al : ZnO film [J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2005, 27(6): 676-678.

[3] ZHANG D H, YANG T L, MA J, et al. Preparation of transparent conducting ZnO : Al films on polymer substrates by RF magnetron sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2000, 158(1): 43-48.

[4] 丁萍, 潘新花, 叶志镇. Sb 掺杂 ZnO 薄膜电学、光学性能研究[J]. 重庆理工大学学报: 自然科学版, 2010(5): 50-53.

[5] LIU M, KITAI A H, MASCHER P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese [J]. Luminescence, 2002, 54(1): 35-42.

[6] WANG L, PU Y, CHEN Y F, et al. MOCVD growth of ZnO films on Si(111) substrate using a thin AlN buffer layer [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 284(3/4): 459-463.

[7] 刘彦松, 王连卫, 黄继颇, 等. 利用 ZnO 缓冲层制备 AlN 薄膜 [J]. 压电与声光, 2000, 22(5): 322-325.

LIU Yansong, WANG Lianwei, HUANG Jipo, et al. Growth of AlN thin film with ZnO buffer layer [J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2000, 22(5): 322-325.

[8] RANMAMOORTHY K, KUMAR K, CHANDRAMOHAN R, et al. Review on material properties of AZO thin films useful as epi-n-TCOs in opto-electronic (SIS solar cells, polymeric LEDs) devices [J]. Mater Sci Eng B, 2006, 126(1): 1-15.

[9] HSU C Y, KO T F, HUANG Y M. Influence of ZnO buffer layer on AZO film properties by radio frequency magnetron sputtering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(16): 3065-3070.

[10] MANOJ K, MEHRA R M, WAKHARA A, et al. Epitaxial growth of high quality ZnO : Al film on silicon with a thin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ buffer layer [J]. J Appl Phys, 2003, 93(7): 3837-3843.

[11] OHKUBO I, MITSUMOTO Y, OHTOMO A, et al. Investigation of ZnO/sapphire interface and formation of ZnO nanocrystalline by laser MBE [J]. Appl Surf Sci, 2000, 159: 514-519.