

热处理温度对磁控溅射 AZO 薄膜的电学性能影响

赵斌,唐立丹,王冰

(辽宁工业大学材料科学与工程学院,辽宁锦州 121001)

摘要:利用射频磁控溅射制备了 Al 掺杂的 ZnO(AZO)薄膜,通过 X 线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)及四探针等手段对薄膜进行了表征,研究了不同热处理温度对 AZO 薄膜的形貌、结构和电学性能的影响。研究表明,Al 的掺杂体积分数约为 1.2%,随着热处理温度的升高,薄膜颗粒大小均匀,AZO 薄膜衍射峰强度先增强后减弱,当热处理温度为 450 ℃时,该 AZO 薄膜的结晶性最好,电阻率最小为 $0.0247 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词:磁控溅射;AZO 薄膜;热处理温度;结构特性;电阻率

中图分类号:TN304.2;O647 **文献标识码:**A

Effect of Heat Treatment Temperature on the Electrical Properties of AZO Thin Films by Magnetron Sputtering

ZHAO Bing, TANG Lidan, WANG Bing

(School of Materials science and engineering, Liaoning University of technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The Al-doped ZnO (AZO) films were prepared by the RF magnetron sputtering method. The AZO films were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy, four probes. The effects of different heat treatment temperature on the morphology, structure and electrical properties of AZO thin films were investigated. The results showed that the film particles were uniform and the diffraction peak intensity of AZO film was first enhanced and then weakened with the increase of the heat treatment temperature when the Al doping volume fraction was about 1.2%. When the heat treatment temperature was 450 ℃, the crystallinity of the AZO film was the best and the minimum resistivity was $0.0247 \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: magnetron sputtering; AZO thin films; the heat treatment temperature; structural properties; resistivity

0 引言

Al 掺杂的 ZnO(AZO)薄膜具有较宽的禁带宽度,且吸收短波限小于可见光,因而其可见光透射性良好,其可见光的平均透射率可达 80%~90%。同时,因 AZO 具有很高的自由电子浓度,红外反射率很高,在近红外附近其薄膜红外反射率达 60%,可见光波段平均透射率大于 85%,电阻率最低可达 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度大($10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$),霍尔迁移率较高($10 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)。其原料无毒,对环境不造成污染,对人体不构成危害,其价格低。因此,对 AZO 透明导电薄膜的研究显得尤为重要。目前,AZO 薄膜的电学性能不仅满足液晶显示器对电极的要求,且在防静电膜、电磁波屏蔽、发热膜、热

反射镜、气敏传感器、红外隐身材料和半导体器件材料等方面应用较广,具有产业化的前景^[1-4]。

制备 AZO 透明导电薄膜的主要方法有物理方法和化学方法,物理方法主要有溅射镀膜技术^[5]、离子束辅助沉积镀膜技术^[6]、激光脉冲沉积(PLD)^[7]及电子束蒸发^[8]等;化学方法主要有化学气相沉积^[9]和溶胶-凝胶^[10]等。其中磁控溅射法具有沉积速率高,成膜性好,成本低,适合大面积制备的优点^[11],是目前最重要的 AZO 薄膜制备工艺。Z. Ghorannevis 等^[12]采用磁控溅射制备 AZO 薄膜,其薄膜电阻率小于 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,在可见光范围内有 80%以上的透过率,并在太阳能电池中广泛应用。研究表明,热处理温度在制备 AZO 薄膜中是

收稿日期:2016-06-13

基金项目:国家教育部重点基金资助项目(2012031);辽宁省自然科学基金资助项目(2015020215);辽宁省高校优秀人才计划基金资助项目(LJQ2015050)辽宁省高等学校创新团队基金资助项目(LT2013014)

作者简介:赵斌(1992-),女,河北秦皇岛人,硕士生,主要从事光电薄膜材料的制备与研究。E-mail:18841620714@163.com。唐立丹(1979-),女,辽宁省海城人,副教授,主要从事光电薄膜材料应用的研究。E-mail:kitty-tld@163.com。

很重要的参数。经热处理后能改变薄膜的结晶状况,从而影响其电学性能^[13-16]。

本文采用磁控溅射法制备厚 100 nm 的 AZO 薄膜样品,将样品在真空气氛中进行快速热处理,热处理温度分别为 400 °C、450 °C、500 °C、600 °C 及 700 °C,保温 10 min。研究了快速退火对 AZO 薄膜的结构、光学及电学性能的影响。

1 实验方法

1.1 AZO 薄膜制备

采用 JGP-450 型磁控溅射系统在石英玻璃上制备 AZO 薄膜。首先,用丙酮、无水乙醇、去离子水分别对基片进行清洗,吹干后放入真空中,溅射室的本底真空度为 4×10^{-4} Pa,高纯氩气作为工作气体,工作气压为 0.6 Pa。以 ZnO(纯度 99.95%)与 Al(纯度 99.999%)作为靶材,射频溅射 ZnO 靶,溅射 10 min,然后关闭 ZnO 靶,开启 Al 靶,溅射时间 30 s,依次循环 3 次,获得 AZO 薄膜。

1.2 AZO 薄膜的表征

使用安捷伦 5500 原子力显微镜观察样品的微观形貌,使用 Dmax 2500PC X 线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, 波长 $\lambda = 0.15418$ nm)观察样品的结构,使用 SB118 型四探针测试仪测量薄膜电阻率。

2 结果与分析

图 1 为 ZnO 靶材为 Al 靶、溅射功率分别为 200 W 和 10 W 时,薄膜沉积厚度与沉积时间的关系。由图可知,该曲线大致呈线性,这说明磁控溅射过程中,薄膜的溅射速率基本保持稳定,薄膜的溅射速率为

$$v = \frac{d}{t} \quad (1)$$

式中: v 为薄膜的沉积速率; d 为薄膜的厚度; t 为薄膜的沉积时间。在曲线上取多点,计算多组薄膜的沉积速率然后取平均值,得出,ZnO 薄膜的平均沉积速率为 0.052 nm/s,Al 的沉积速率为 0.007 nm/s,其中根据沉积速率可估算 Al 的掺杂体积分数约为 1.2%。

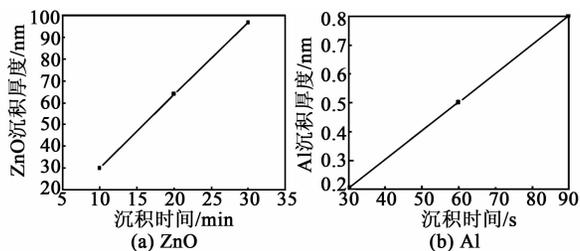


图 1 磁控溅射薄膜厚度和时间曲线

图 2 为磁控溅射制备出的 ZnO 薄膜的表面形貌

图($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)。由图可看出,薄膜表面较平整,粗糙度较低,晶粒大小较均匀,晶粒尺寸为 66.7 nm,部分晶粒垂直方向生长较大。

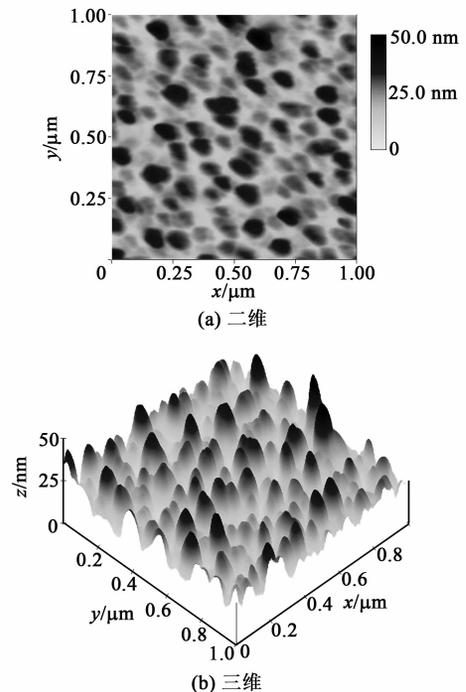


图 2 磁控溅射制备 AZO 薄膜的表面形貌图

图 3 为不同温度下热处理的 AZO 薄膜 XRD 图谱。由图可看出,由于 Al 的含量太低,在衍射峰上基本看不到 Al 峰,只有 ZnO 衍射峰,当热处理温度为 400 °C、450 °C、500 °C 下的晶面(002)衍射峰强度比未经过热处理 AZO 薄膜衍射峰强度明显,其中 600 °C、700 °C 下晶面(002)衍射峰不明显。所有的热处理温度下的 AZO 薄膜均为六方铅锌矿结构,且垂直 c 轴择优取向生长。其原因是根据晶体生长的热力学原理可知,薄膜倾向于沿着表面能最低的晶面生长。AZO 的(002)晶面面密度最大,晶面能量最低,因而会在该晶面择优生长。随着不同热处理温度的升高,衍射峰强度先增加而后减小。当热处理温度为 450 °C 时,衍射峰强度最高,说明此温度下薄膜的结晶度较好。热处理温度对薄膜结晶度的影响主要是因为热处理温度会增加原子的自由热运动,溅射原子迁移速率增加从而影响晶格原子的迁移速率,使之获得一定的能量并促进晶粒沿 c 轴方向生长,提高薄膜结晶质量。但是热处理温度过高,薄膜晶粒取向性变差,晶界势垒增大,降低了载流子浓度;另外当热处理温度过高时,会导致薄膜表面出现裂纹,使薄膜表面粗糙度变大,薄膜 c 轴取向性变差。

由图 3 还可看出,与标准 ZnO 的(002)衍射峰相比,AZO 薄膜的(002)衍射峰的衍射角向大角度发生了偏移,说明晶面间距变大,其原因是 Al 掺入到 ZnO 晶格中,铝离子半径为 0.535 nm,比锌离子半径(0.74 nm)小,说明 Al 替代了 ZnO 晶格中 Zn 的位置。结果表明,对磁控溅射 AZO 薄膜进行热处理能改善薄膜的结晶性能。

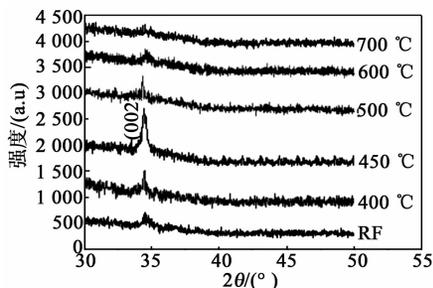


图 3 同温度下热处理的 AZO 薄膜 XRD 衍射图谱

图 4 为不同热处理温度下 AZO 薄膜的电流-电压特性。电阻率为

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{U}{I} \times d \quad (2)$$

式中: ρ 为电阻率; U 为电压; I 为电流; d 为膜厚。

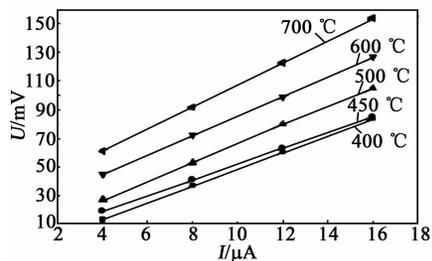


图 4 不同热处理温度下 AZO 薄膜的电流-电压特性

根据式(2)可得不同热处理温度下 AZO 薄膜的电阻率,如表 1 所示。

表 1 不同热处理温度下 AZO 薄膜的电阻率

热处理温度/℃	400	450	500	600	700
电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	0.027 0	0.024 7	0.027 9	0.029 2	0.036 0

由表 1 可看出,电阻率随着热处理温度的增加先降低后增加,热处理温度为 450 °C 时,电阻率最小。根据量子力学理论可知,AZO 薄膜的导电性主要取决于薄膜内部载流子的浓度和迁移率大小。而载流子迁移率的大小主要是由自由电子的晶格散射决定。当热处理温度升高时,电阻率降低是由于获得的能量导致载流子浓度增加,结晶质量的改变能降低晶界散射,从而增大载流子的迁移率,从而降低

电阻率,之后随着温度的进一步升高,电阻率升高是由于薄膜形成较大的晶粒,结晶质量变差,结晶缺陷增多,导致了电阻率的增大。

3 结论

1) 采用射频磁控溅射制备了 AZO 薄膜,ZnO 薄膜的平均沉积速率为 0.052 nm/s,Al 的沉积速率为 0.007 nm/s,其中根据沉积速率可估算 Al 的掺杂体积分数约 1.2%。

2) 随着的热处理温度的升高,AZO 薄膜衍射峰强度先增强后减弱,其中当热处理温度 450 °C 时,该衍射峰强度最大,结晶性能最好。

3) 随着热处理温度的升高,AZO 薄膜电阻率先降低后升高。当热处理温度为 450 °C 时,电阻率最小,约为 0.024 7 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献:

[1] TROLIO A D, BAUER E M, SCAVIA G, et al. Blueshift of optical band gap in *c*-axis oriented and conducting Al-doped ZnO thin films [J]. J Appl Phys, 2009, 105(11): 113109.

[2] 陈丹, 吕建国, 黄靖云, 等. AZO 薄膜用于 GaN 基 LED 透明电极的性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(6): 649-652.

CHEN Dan, LYU Jianguo, HUANG Jingyun, et al. Performances of GaN-based LEDs with AZO films as transparent electrodes [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(6): 649-652.

[3] 张天宝, 李金培. 制备条件对铝掺杂氧化锌(AZO)薄膜结构和电学性质的影响 [J]. 影像科学与光化学, 2009, 27(6): 452-461.

ZHANG Tianbao, LI Jinpei. Effects of preparing conditions on structure and electrical properties of AZO films [J]. Imaging Science and Photochemistry, 2009, 27(6): 452-461.

[4] 范志新. AZO 透明导电薄膜的特性、制备与应用 [J]. 光电子技术, 2000, 20(4): 255-259.

FAN Zhixin. Properties and preparation and application of AZO transparent conducting thin films [J]. Optoelectronic Technology, 2000, 20(4): 255-259.

[5] 马晓翠, 叶家聪, 曹培江, 等. 射频溅射功率对 AZO 薄膜结构及光电特性和热稳定性的影响 [J]. 发光学报, 2010, 31(2): 235-238.

MA Xiaocui, YE Jiacong, CAO Peijiang, et al. Influence of sputtering power on the structure, optoelectronic properties and thermal stability of ZnO : Al films [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(2): 235-238.

[6] 刘建, 李晓慧. 离子束反应溅射 ZnO 薄膜的晶体结构及光学、电学性质研究 [J]. 真空科学与技术学报,

- 2004, 24(6): 430-433.
- LIU Jian, LI Xiaohui. Structures and properties of ZnO films grown by ion beam sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2004, 24(6): 430-433.
- [7] LIU Y, LIAN J. Optical and electrical properties of aluminum doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(7): 3727-3730.
- [8] 郭爱云, 薛亦渝, 夏志林, 等. 电子束蒸发沉积 ZAO 薄膜正交试验 [J]. 半导体技术, 2005, 30(7): 56-59. GUO Aiyun, XUE Yiyu, XIA Zhilin, et al. Electron beam evaporation deposited ZAO thin films by orthogonal experiment [J]. Semiconductor Technology, 2005, 30(7): 56-59.
- [9] 陈兆权, 刘明海, 刘玉萍, 等. PECVD 制备 AZO (ZnO: Al) 透明导电薄膜 [J]. 物理学报, 2009, 58(6): 4260-4266. CHEN Zhaoquan, LIU Minghai, LIU Yuping, et al. Fabrication of transparent conductive AZO(ZnO: Al) film by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(6): 4260-4266.
- [10] VERMA A, KHAN F, KUMAR D, et al. Sol-Gel derived aluminum doped zinc oxide for application as anti-reflection coating in terrestrial silicon solar cells [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(10): 2649-2653.
- [11] KIM D K, KIM H B. Investigation of ZnO: Al thin films sputtered at different deposition temperatures [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2015, 66(10): 1581-1585.
- [12] GHORANNEVIS Z, AKBARNEJAD E, ELAHI A S, et al. Magnetron sputtered AZO thin film preparation for the solar cells applications [J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2015, 25(6): 1-4.
- [13] 杨春秀, 闫金良, 孙学卿, 等. 热处理温度对 ZnO: Al 薄膜性能的影响 [J]. 光子学报, 2008, 37(12): 2478-2481. YANG Chunxiu, YAN Jinliang, SUN Xueqing, et al. Influence of heat treatment on characteristics of ZnO: Al thin films [J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(12): 2478-2481.
- [14] 于平坤, 刘立强, 付春伟, 等. 热处理温度和掺杂浓度对 AZO 薄膜微结构的影响 [J]. 中国材料科技与设备, 2011(2): 79-81. YU Pingkun, LIU Liqiang, FU Chunwei, et al. Effects of annealing temperature and Al doping concentration on the structure of AZO thin films [J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2011(2): 79-81.
- [15] 李雪勇, 崔丽玲, 严钦云, 等. 退火温度对 Al 掺杂 ZnO 薄膜结构和性能的影响 [J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(5): 22-25. LI Xueyong, CUI Liling, YAN Qinyun, et al. Effects of annealing temperature on the structure and properties of Al doped ZnO thin films [J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(5): 22-25.
- [16] 王然龙, 阮海波. 柔性 ZnO 基透明导电薄膜的研究进展 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2015(5): 33-40. WANG Ranlong, RUAN Haibo. Progress of ZnO-based transparent conductive films deposited on flexible substrate [J]. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science), 2015(5): 33-40.
- (上接第 416 页)
- [9] HSU C S, HUANG C L, TSENG J F, et al. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of 0.5LaAlO₃-0.5SrTiO₃ ceramics using copper oxide additions [J]. Ceramics International, 2004, 30: 2067-2073.
- [10] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Cryst, 1976, A32: 752-753.
- [11] SUN P, NAKAMURA T, SHAN Y J, et al. Dielectric behavior of (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ solid solution system at microwave frequencies [J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5625-5629.
- [12] 徐秀英, 张杏奎, 范德培, 等. LaAlO₃ 晶体中相变与缺陷研究 [J]. 物理学报, 1993, 42(1): 72-77. XU Xiuying, ZHANG Xingui, FAN Depei, et al. A study of defects and phase transition in LaAlO₃ single crystal [J]. Acta Physica Sinica, 1993, 42(1): 72-77.
- [13] WANG J, ISHIZAWA N, MOCHIZUKI K. Thermal expansion of the CZ-Grown LaAlO₃ single crystal at high temperature [J]. Journal of Flux Growth, 2010, 5: 2-5.
- [14] 孙目珍. 电介质物理基础 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000.
- [15] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides [J]. J Appl Phys, 1993, 73(1): 348-366.
- [16] CHO S Y, HONG K S, KO K H. Mixture-like behavior in the microwave dielectric properties of the (1-x)LaAlO₃-xSrTiO₃ system [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(4): 511-516.
- [17] 黄琦, 郑勇, 吕学鹏, 等. 微波介质陶瓷介电机理研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2016, 35(1): 1-6. HUANG Qi, ZHENG Yong, LU Xuepeng, et al. Research progress on dielectric mechanism of microwave dielectric ceramics [J]. Electronic Components and Materials, 2016, 35(1): 1-6.