

氩氧比对磁控溅射梯度 AZO 薄膜光电性能的影响

赵 斌^{1,2}, 唐立丹¹, 王 冰¹, 冯佳恒²

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121000; 2. 中国科学院 嘉兴微电子仪器与设备工程中心, 浙江 嘉兴 314000)

摘 要:采用磁控溅射法在单晶硅和石英玻璃衬底上制备梯度铝掺杂的氧化锌(AZO)薄膜。利用 X 线衍射(XRD)、霍尔效应测试和紫外可见分光光度计等研究了不同氩氧比(体积比)对梯度 AZO 薄膜结构和光电性能的影响。结果表明,氩氧比可以改善薄膜的结晶质量,且对电学性能的影响较大。随着氩氧比的增加,晶粒尺寸减小,结晶度稍有下降,薄膜的电阻率却显著降低,当氩氧比为 1:0 时,薄膜具有最低的电阻率为 $6.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外,所有的梯度 AZO 薄膜在可见光区的透过率均达到 80%。

关键词:梯度铝掺杂的氧化锌(AZO)薄膜;磁控溅射;氩氧比;电阻率;透过率

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

Influence of Ar to O₂ Ratio on the Photoelectric Performance of Gradient AZO Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering

ZHAO Bin^{1,2}, TANG Lidan¹, WANG Bing¹, FENG Jiaheng²

(1. Dept. of Material Science and Engineering, Liaoning University of technology, Jinzhou 121000, China;

2. Institute of Microelectronic Equipment Research Center, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314000, China)

Abstract: The gradient Al-doped ZnO(AZO) thin films were prepared on the single crystalline silicon and quartz glass substrates by the magnetron sputtering method. The effects of Ar to O₂ ratio on the structure and photoelectric performance of the gradient AZO films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Hall-effect measurements and UV-visible spectrophotometer. The results show that the Ar to O₂ ratio can improve the crystal quality of gradient AZO films and has a significant impact on the electrical property. With the increase of the Ar to O₂ ratio, the crystallite size decreased, the crystallinity slightly decreased and the resistivity of AZO thin films deteriorates significantly. The gradient AZO films had the lowest resistivity of $6.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ when the Ar to O₂ ratio was 1:0. In addition, all gradient AZO thin films had the transmittance of above 80% in the visible wavelength region.

Key words: gradient AZO thin films; magnetron sputtering; Ar to O₂ ratio; resistivity; transmittance

0 引言

目前,透明导电薄膜(TCO)因具有较低的电阻率和在可见光区高的透过率,在光电领域有着广阔的应用前景^[1]。在众多的 TCO 中,铝掺杂的氧化锌(AZO)薄膜因其原料丰富,无毒,成本低,在氢离子中的稳定性^[2],逐渐替代了氧化铟锡(ITO)薄膜,并在薄膜晶体管^[3]、太阳能电池^[4]及紫外线传感器^[5]中得到广泛应用。但当 AZO 作为窗口材料用于太阳能电池时,通常要求其具有低的内应力,较强

的表面结合力,适用于绒面结构等,而传统的 AZO 薄膜是不能实现的。然而,梯度薄膜由于其独特的结构,使薄膜的成分和组织呈过渡状态,因而薄膜间不存在明显的界限,减小了薄膜的内应力,增强了基体与薄膜间的结合强度,使热应力得到缓和,从而改善了薄膜的性能,与单层 AZO 薄膜相比,具有更大的优势^[6]。梯度 AZO 薄膜是指薄膜中铝含量从薄膜表面到晶硅界面呈现梯度变化。近年来,国外有研究者^[7]制备了梯度 AZO 薄膜,发现铝梯度含量的 AZO 薄膜能提高迁移率,从而改善薄膜晶体管

收稿日期:2016-09-12

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);辽宁省教育厅一般研究基金资助项目(L2015236);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。通信作者:唐立丹(1979-),女,辽宁省海城人,副教授,主要从事光电薄膜材料的应用与研究。E-mail: kitty-tld@163.com。

的性能。因此,梯度 AZO 薄膜的特性是一个值得研究的课题。

AZO 薄膜的制备方法有化学气相沉积法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、磁控溅射法^[10]、脉冲激光沉积法^[11]及离子束溅射法^[12]等。其中磁控溅射法是最常见的 AZO 薄膜制备技术,因其具有沉积速率高,沉积温度低,适于大面积均匀镀膜,且可实现工业化生产^[13],并适用于制备梯度 AZO 薄膜。目前,众多研究者^[14-16]采用磁控溅射法在不同沉积条件下制备 AZO 薄膜,可以发现,在沉积过程中,溅射气氛能显著影响薄膜的光电性能^[17-18],所以对它的控制很重要。然而,关于溅射气氛对梯度 AZO 薄膜的影响至今讨论较少。本课题组^[19]已采用磁控溅射法成功地制备了择优取向梯度 AZO 薄膜,并探究了不同铝浓度梯度对 AZO 薄膜结构、电学和光学性能的影响,证明铝的体积分数 1%~3% 的梯度变化为最佳。为了继续优化梯度 AZO 薄膜的性能,本文采用磁控溅射法制备了铝的体积分数为 1%~3% 的梯度 AZO 薄膜,研究不同氩氧体积比($V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$)对梯度 AZO 薄膜的结构及光电性能的影响规律。

1 实验

采用 JGP-450 型磁控溅射系统在单晶硅和石英玻璃基体上制备了梯度 AZO 薄膜。在溅射前,分别用丙酮、无水乙醇、去离子水对基片进行超声清洗 10 min,接着去离子水冲洗,最后用高纯氮气吹干。溅射室的本底真空度为 4×10^{-4} Pa,引入 99.99% 的氩气和氧气的混合气体,工作气压保持为 0.6 Pa,衬底温度为 300 °C。氩气和氧气流量由质量流量计单独控制, $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2) = 3:1, 6:1, 9:1, 1:0$ 。以 ZnO(纯度 99.95%)与 Al(纯度 99.99%)作为靶材,射频溅射 ZnO 靶,直流溅射 Al 靶。实验采用共溅射法,将 ZnO 靶的功率设定为 200 W 并保持不变,Al 靶的功率在 9~4 W 之间改变,同时通过调节 Al 靶的功率来控制 AZO 薄膜中 Al 的掺杂含量,薄膜厚度由石英振荡器测得约为 100 nm。通过 X 线光电子能谱(XPS)测试,已证明^[19]此方法成功制备了铝的体积分数为 1%~3% 的梯度 AZO 薄膜,且理论数据与实际数据相符。如图 1 所示,在 AZO 薄膜中铝的含量呈梯度变化,且从晶硅界面到薄膜表面 Al 的掺杂量逐渐降低。

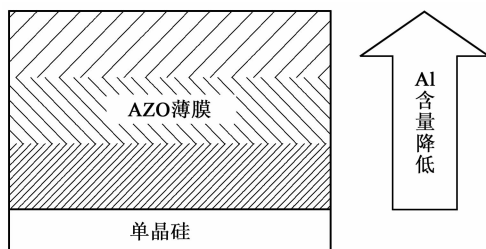


图 1 梯度 AZO 薄膜结构图

利用 Rigaku D/MAX-2500 型 XRD 衍射仪($\text{CuK}\alpha, \lambda = 0.15418 \text{ nm}$,步长为 0.02°)对薄膜进行结构分析;用 Swin/HALL8800HL 型霍尔效应测试仪来表征薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率;采用美国 Thermo Fisher 公司 EV300 型紫外-可见光分光度计检测样品的紫外-可见光透过率,波长测量范围为 300~900 nm。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的晶相结构

图 2 为 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜的 XRD 图谱。由图可知,无论 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 是多少,所有梯度 AZO 薄膜均具有 2 个衍射峰,分别位于 33° 和 34.40° 左右。 $2\theta \approx 33^\circ$ 的峰对应的是单晶硅的(100)晶面,该衍射峰是源于单晶硅衬底。而 $2\theta = 34.40^\circ$ 位置对应的是 ZnO 的(002)衍射面。这说明梯度 AZO 薄膜只有 1 个衍射峰,且是典型的 ZnO 薄膜的(002)衍射面。因此,磁控溅射法制得的梯度 AZO 薄膜均为六方纤锌矿单晶的结构,并具有高度的 c 轴择优取向。同时,在其他位置均无衍射峰出现,说明 Al^{3+} 在晶格中占据 Zn^{2+} 的位置。

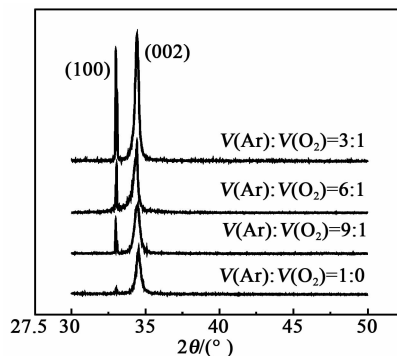


图 2 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜 XRD 图谱

为了进一步探究 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 对梯度 AZO 薄膜结构的影响,我们分别计算了晶面间距和晶粒尺寸,即

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{2}$$

式中: d 为晶面间距; n 为级数,取整数 1,2; D 为晶粒尺寸; $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ 为 X 线波长; β 为半高宽(FWHM); θ 为衍射角; $K=0.89$ 为 Scherrer 常数。

表 1 为 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜的 X 线测量结果和计算结果。随着氩气含量的增大,氧气含量的降低,(002) 峰的衍射角向高角度方向移动, d 减小,这表明 Al 掺杂并未改变 ZnO 的结构,但会引起一定的晶格畸变,可能是因为 Al^{3+} 占据 Zn^{2+} 的位置,导致了薄膜中的氧空位,间隙或残余应力的改变。而且(002) 衍射峰的强度降低,FWHM 增大,晶粒尺寸由 $30.83\ \text{nm}$ 减小到 $20.93\ \text{nm}$,这说明薄膜的结晶度降低,结晶质量变差。根据 XRD 分析, $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)=3:1$ 时,薄膜具有最佳的结晶度。因此, $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 影响了梯度 AZO 薄膜的结构特性,且氩气相对含量过大对薄膜结晶生长不利。

表 1 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜的 X 线测量结果和计算结果

$\frac{V(\text{Ar})}{V(\text{O}_2)}$	$2\theta/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	D/nm	d/nm
3:1	34.42	0.300	30.83	0.260 5
6:1	34.42	0.384	24.08	0.260 5
9:1	34.48	0.415	22.29	0.260 1
1:0	34.52	0.442	20.93	0.259 8

2.2 薄膜的电学特性

图 3 为 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜的电阻率曲线及载流子浓度与迁移率的曲线,由图 3(a)可知, $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 对梯度 AZO 薄膜电阻率影响显著。 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)=3:1$ 时薄膜的电阻率最高,约为 $1.18\times10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$,但随着氩含量的提高,氧含量的降低,薄膜电阻率的降低明显。当溅射气氛为只含氩气,即无氧溅射时,制备的梯度 AZO 薄膜具有最低电阻率,为 $6.85\times10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。这说明:

- 1) 随着氩含量的升高,被溅射出来的靶材原子能量相对变大,提高了其在基底上的附着力,使薄膜沉积速率的提高,因此可能改善膜层质量,导致薄膜电阻率降低。
- 2) 氧含量较高时,不仅氧空位较少,甚至可能会使掺杂的 Al 原子在 ZnO 膜中生成了 Al 的氧化物,影响 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的取代,使薄膜中的自由载流子减少,从而导致薄膜的电阻率增大^[20]。由图 3(b)可知,随着氩含量的增加,氧含量的降低,梯度 AZO 薄膜中载流子浓度和迁移率明显增加。原因是

AZO 薄膜为 n 型半导体材料,氧空位能促进薄膜中自由电子的形成,当氧含量降低时,薄膜中存在大量的氧空位,可将薄膜的载流子浓度和迁移率提高。

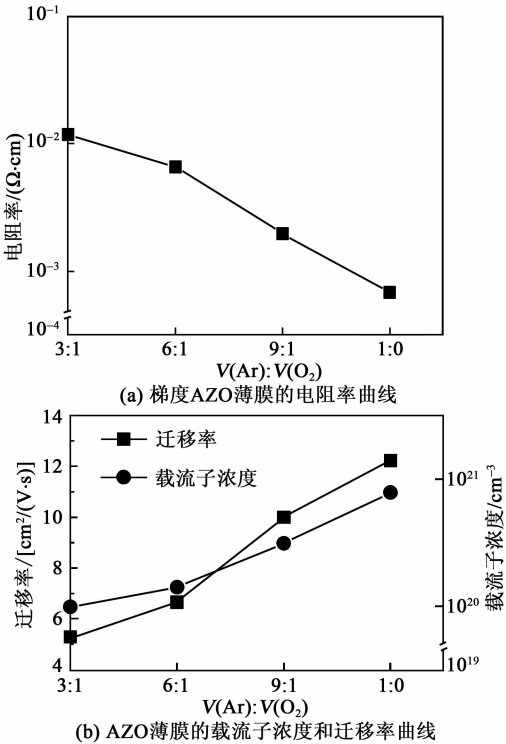


图 3 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜的电阻率曲线及载流子浓度与迁移率的曲线

2.3 薄膜的光学特性

图 4 为 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜的透光率图谱。测试的入射波长范围在 $300\sim900\ \text{nm}$ 。由此可看出, $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度 AZO 薄膜在可见光区的透光率均达到 80% 以上,这说明所制备的梯度 AZO 薄膜具有较好的透光性。另外,随着氩气比的增加,梯度 AZO 薄膜的平均透光率稍有下降趋势。通常,晶格结构对薄膜的透光率具有一定的影响,图 2 中 XRD 结果已表明,随着氩气含量的增加,薄膜的结晶质量变差,晶粒尺寸减小,这就意味着晶界效应增强,因此,可见光透过率降低。同时氩气含量过多时,被溅射出的靶材原子与 Ar^+ 碰撞机会增加,沉积到基底时的能量减少,此外,较高的沉积速率使溅射出的靶材原子向各个方向散射,使沉积到基底的原子数量减少^[21],因此,随着氩含量的增加,薄膜透光率降低。另一方面,由于此溅射过程中薄膜处于缺氧状态,薄膜中具有许多的氧空位,当氧含量较多时,会有更多的氧离子出现在薄膜中,来弥补晶格中的氧缺陷,因此,随着氧含量的增加,薄膜的透光率增加。

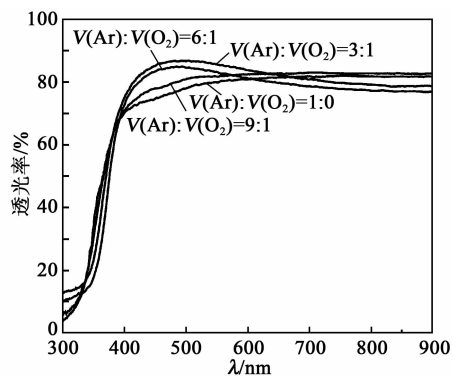


图4 $V(\text{Ar}):V(\text{O}_2)$ 不同时,梯度AZO薄膜的透光率曲线

3 结束语

本文采用磁控溅射法在单晶硅和石英玻璃衬底上制备梯度AZO薄膜,探究不同氩氧体积比对薄膜光电性能的影响。结果表明,所制备的梯度AZO薄膜均为 c 轴择优取向的六方纤锌矿结构,且无其他杂相出现。随着氩气比的增加,晶粒尺寸减小,薄膜结晶质量,透过率逐渐降低,但总体来看所有薄膜均具有较好的透过率。氩氧体积比对薄膜的电学性能影响较大,随着氩气比的增加,薄膜电阻率明显降低,载流子浓度和迁移率得到了明显改善。当氩氧体积比为1:0,沉积的梯度AZO薄膜具有较佳的电学性能,电阻率为 $6.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $7.94 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,迁移率为 $12.26 \text{cm}^2/\text{Vs}$,且在可见光区平均透过率达到80%。因此,从实验结果来看,氩氧体积比是影响梯度AZO薄膜性能的重要参数,对其控制极为重要。

参考文献:

- [1] MIHAIU S, SZILÁGYI I M, ATKINSON I. Thermal study on the synthesis of the doped ZnO to be used in TCO films[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 124(1): 71-80.
- [2] SU C G, JI G J, CHANG H J, et al. The characteristics of organic light emitting diodes with Al doped zinc oxide grown by atomic layer deposition as a transparent conductive anode[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(9/10): 823-827.
- [3] KIM E J, BAK J Y, CHOI J S, et al. Effect of Al concentration on Al-doped ZnO channels fabricated by atomic-layer deposition for top-gate oxide thin-film transistor applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2014, 32(4): 041202.
- [4] YAN X, LI W, ABERLE A G, et al. Textured AZO for thin-film Si solar cells: towards understanding the effect of AZO film thickness on the surface texturing properties [J]. *Procedia Engineering*, 2016, 139:

134-139.

- [5] AKIN N, BASKOSE U C, KINACI B, et al. AZO thin film-based UV sensors: effects of RF power on the films[J]. *Applied Physics A*, 2016, 119(3): 965-970.
- [6] 谈发堂, 乔学亮, 陈建国. 功能梯度薄膜的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2002(5): 55-57.
TAN Fatang, QIAO Xueliang, CHEN Jianguo. Progress in the research of functionally graded coatings [J]. *Hot Working Technology*, 2002(5): 55-59.
- [7] AHN C H, KIM S H, YUN M G, et al. Design of step composition gradient thin film transistor channel layers grown by atomic layer deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 105(22): 223513.
- [8] KIM D, KIM H, JANG K, et al. Electrical and optical properties of low pressure chemical vapor deposited Al-doped ZnO transparent conductive oxide for thin film solar cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(4): 191-195.
- [9] TSENG Y K, PAI F M, CHEN Y C, et al. Effects of UV assistance on the properties of Al-doped ZnO thin films deposited by Sol-Gel method [J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(6): 771-773.
- [10] FENG Q, WANG W, JIANG K, et al. Effect of deposition condition and UV-ozone post-treatment on work function of DC magnetron sputtered AZO thin films [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2012, 23(1): 267-272.
- [11] 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.
- [12] CHEN Y Y, HSU J C, LEE C Y, et al. Influence of oxygen partial pressure on structural, electrical, and optical properties of Al-doped ZnO film prepared by the ion beam co-sputtering method [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(3): 1225-1230.
- [13] 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): 1486-1489.
- [14] JEONG S H, BOO J H. Influence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447(448): 105-110.
- [15] LIU C, XU Z, ZHANG Y, et al. Effect of annealing temperature on properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering[J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 279-283.