

衬底温度对共溅射制备 AZO 薄膜光电性能影响

何双赐^{1,2}, 钟志成¹, 汪竞阳¹, 魏彦锋¹

(1. 湖北文理学院 物理与电子工程学院, 湖北 襄阳 441053; 2. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:以 Al 金属和 ZnO 陶瓷作为溅射靶材, 采用直流和射频双靶磁控共溅射的方法在玻璃衬底上制备 Al 掺杂 ZnO(AZO)透明导电薄膜, 采用 X 线光电子能谱仪、X 线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜、紫外-可见分光光度计和霍尔效应测试仪对薄膜的微观形貌结构及光电性能进行了表征和分析, 探究了不同衬底温度对薄膜光电性能的影响。结果表明, 所制备的 AZO 薄膜均具有 *c* 轴取向生长的六角纤锌矿结构, 在衬底温度为 300 ℃ 时 AZO 薄膜结晶质量最好, 电阻率最低(为 $1.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)。所有样品薄膜在 380~780 nm 区间平均透过率大于 90%, 随着衬底温度的升高, AZO 薄膜的吸收边出现了蓝移。

关键词:Al 掺杂 ZnO(AZO)薄膜; 共溅射; 衬底温度; 光电性能; 蓝移

中图分类号:TN304.2

文献标识码:A

DOI:10.11977/j.issn.1004-2474.2018.05.031

Effect of Substrate Temperature on Photoelectric Properties of Magnetron Co-sputted AZO Thin Films

HE Shuangci^{1,2}, ZHONG Zhicheng¹, WANG Jingyang¹, WEI Yanfeng¹

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The transparent and conductive Al-doped ZnO (AZO) thin films were prepared on glass substrate by using Al and ZnO ceramics as the sputtering targets by DC and RF dual-target magnetron co-sputtering. The influence of substrate temperature on microstructure and photoelectric properties of AZO thin films were characterized and analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscope, atomic force microscope, ultraviolet spectrophotometer and Hall Effect measurement instrument, and the effects of different substrate temperature on the photoelectric properties of AZO thin film have been investigated. The results show that the prepared AZO thin films have hexagonal crystal structure with *c*-axis orientation. The AZO thin film has the best crystalline quality at a substrate temperature of 300 ℃, and the resistivity is at least $1.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. The average optical transmittance of all the sample thin films are over 90% in the range of 380~780 nm. The absorption edge of AZO thin films appears blue shift with the increase of substrate temperature.

Key words: AZO thin films; co-sputtering; substrate temperature; photoelectric properties; blue shift

0 引言

透明导电氧化物(TCO)薄膜是一种重要的半导体光电材料,同时具有很高的透光性和高导电性,被广泛应用于太阳能电池^[1]、平板显示器^[2]、光电器件^[3]和特殊窗口涂层^[4]等领域。目前,TCO薄膜中铟锡氧化物(ITO)应用最多^[5],但 In 在自然界含量较少且有毒,随着市场需求的逐渐增大,ITO薄膜已显现出很多无法克服的缺点,寻找可替代 ITO 薄膜的新材料已成为该领域的重要研究方向。与 ITO 相比, ZnO 薄膜具有环境好,成本

低,稳定性好和透光率高等优点,有希望成为代替 ITO 薄膜的首选材料。当前研究较多的基于 ZnO 的 TCO 材料是 Al 掺杂 ZnO(AZO)薄膜^[6-7],由于 Al^{3+} 化合价比 Zn^{2+} 化合价高, Al^{3+} 掺杂可取代部分 Zn^{2+} 进入晶体结构内部,使自由电子浓度增加,从而提高了薄膜的导电性能。AZO 薄膜的制备方法较多,包括磁控溅射法^[8-9]、脉冲激光沉积法^[10-11]、溶胶-凝胶法^[12-13]、真空蒸发镀膜法^[14]及分子束外延法等。其中,磁控溅射法具有操作简单,沉积速率高,制备薄膜结晶质量好,与衬底附着力强和成本低

收稿日期:2017-12-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51302075, 61302004);湖北省自然科学基金重点资助项目(ZRZ2015000203)

作者简介:何双赐(1991-),男,湖北襄阳人,硕士生,主要从事功能薄膜材料的研究。E-mail:shuangcihe@163.com。通信作者:钟志成,男,教授,研究生导师,博士,主要从事光电功能材料与器件的研究。E-mail:zczhongf@163.com。

等优点,适合大面积镀膜。黄稳等^[15]利用掺入质量分数为 2% 的 Al₂O₃ 的 ZnO 陶瓷靶作为溅射靶材,改变衬底温度制备的 AZO 薄膜电阻率为 $6.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;王志安等^[16]利用 AZO 陶瓷靶作为溅射靶材,通过改变衬底温度制备了电阻率为 $2.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透过率 80% 的透明导电薄膜。这种利用掺杂一定量 Al₂O₃ 制作靶材的方法不易改变掺杂量,若需改变掺杂量须重新制作靶材,易造成材料的浪费。本文采用 Al 靶直流和 ZnO 陶瓷靶射频磁控共溅射法制备 AZO 薄膜,工艺灵活,成本低,无需制备掺杂 AZO 靶材,可方便研究衬底温度对薄膜微观形貌结构及光电性能的影响规律,从而获得优化的 AZO 共溅射法制备工艺参数。

1 实验部分

1.1 样品的制备

实验采用美国 Kurt J. lesker 公司的 PVD-75 型磁控溅射系统,在氩气氛下,用直流与射频磁控共溅射法在 $40 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ 的普通浮法玻璃衬底上沉积 AZO 薄膜。所选靶材为高纯金属 Al 靶(纯度 99.999%)和 ZnO 陶瓷靶(纯度 99.99%)。在制备样品前先将玻璃基片用毛刷加入洗洁精洗刷,然后依次用无水乙醇、丙酮和去离子水各超声清洗 10 min,氮气枪吹干后立即放入溅射室。抽溅射室的本底真空到 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,氩气氛压强为 1.3 Pa, ZnO 陶瓷靶射频溅射功率为 200 W, Al 靶直流功率为 15 W,采用双靶同步磁控共溅射法制备样品,衬底温度分别为室温,100 ℃,200 ℃,300 ℃,350 ℃和 400 ℃。靶材在空气中表面可能存在一些污染, Al 靶也可能存在少量氧化物杂质,先不开挡板预溅射 2 min,除去靶材表面的少量污染和杂质,使系统稳定,其具体的工艺参数如表 1 所示。

表 1 磁控共溅射法制备 AZO 薄膜的参数

参 数	属性值
靶 材	金属 Al 靶,ZnO 陶瓷靶
溅射气体	氩气(99.999%)
溅射时间/min	20
基底温度/℃	25,100,200,300,350,400
本底真空/Pa	2×10^{-5}
氩气压强/Pa	1.3
Al 直流溅射功率/W	15
ZnO 射频溅射功率/W	200
靶基距/mm	120

1.2 性能表征

利用 X 线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi,

Thermo)分析薄膜的能谱;X 线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)分析薄膜的晶体结构,扫描范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$;扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi),原子力显微镜(AFM, NX10, Park)分析薄膜的表面形貌和粗糙度;紫外-可见分光光度计(Solid-Spec-3700)测量薄膜样品 300~800 nm 波段的透过率光谱;Dekatak150 型台阶仪测试膜厚;通过霍耳效应测试仪(HMS-3000, Ecopia)测出薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率。

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析

为了分析 Al 元素是否掺入 ZnO 薄膜内,对制备的薄膜进行了 XPS 组分检测。图 1(a)为衬底温度 300 ℃时,XPS 对 AZO 薄膜表面成分及元素化学状态分析的全谱。由图可看出薄膜中 Zn 和 O 的特征峰,但未显示出 Al 的特征峰,这是由于 Al 含量很少,需精细扫描。由图 1(b)可看出 Al 的特征峰, Al³⁺ 的 2p 结合能位于 73.68 eV。图 1(c)为 O1s 光电子放大谱。由图 1(c)可看出 O1s 能谱由两部分组成, O1s 可分解为 O1、O2 两个峰,位于 529.88 eV 的 O1 峰来源于理想 ZnO 晶格中的 O²⁻,位于 530.68 eV 的 O2 峰来源于 ZnO 晶格中 O 空位附近的 O²⁻。图 1(d)为 Zn2p_{3/2} 光电子放大谱。由图 1(d)可看出, Zn²⁺ 的能谱峰位于 1 021.28 eV,说明薄膜中 Zn 原子主要以 Zn²⁺ 存在。XPS 结果表明, Al 元素已成功掺入 ZnO 薄膜内,衬底温度为 300 ℃时, Al 的质量分数为 3%^[17]。

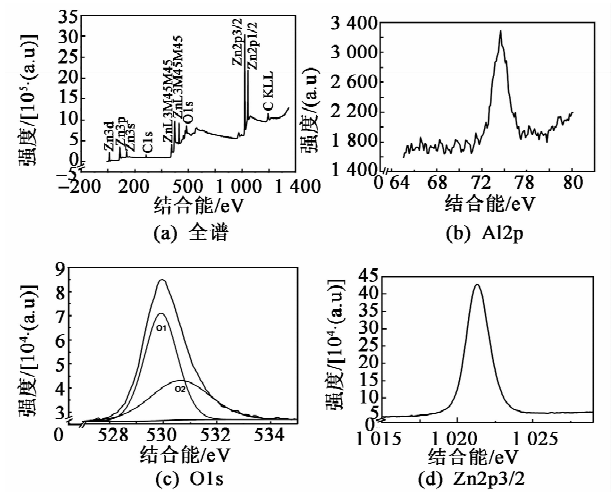


图 1 衬底温度为 300 ℃时,AZO 薄膜 XPS 全谱和放大谱

2.2 薄膜晶体结构

图 2 为不同衬底温度下制备 AZO 薄膜的 XRD

图谱,插图为半高宽和晶粒尺寸与衬底温度关系曲线。由图可看出,所有样品在 34° 附近出现了 ZnO 的(002)衍射峰,都具有 c 轴(002)择优取向,图中未发现金属 Al 及其化合物的特征衍射峰,表明 Al 掺入未改变 ZnO 的晶体结构,均为六角纤锌矿结构。由图还可看出,随着衬底温度的升高,ZnO(002)晶面对应的衍射峰强度显著增强,并在衬底温度为 300°C 时达到最大,当衬底温度继续升高时,衍射峰强度开始减弱。样品的平均晶粒尺寸可通过 Scherrer 公式计算,即

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(1)

式中: θ 为(002)衍射峰的衍射角; β 为(002)衍射峰的半高宽数值; λ 为测试时所用的 X 线波长($\lambda = 0.154\,06\,\text{nm}$)。

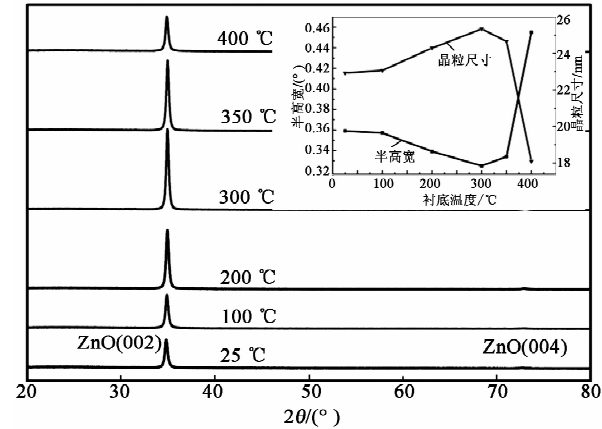


图2 不同衬底温度下 AZO 薄膜的 XRD 图谱

由图 2 中插图可看出,随着衬底温度升高,薄膜(002)峰对应的半高宽先减小后增大,对应的晶粒尺寸先增大后减小,在衬底温度为 300°C 时,半高宽最小,晶粒尺寸达最大。这是因为衬底温度较低时,衬底表面的溅射粒子反应活性不够,不能移动到结晶最好的位置,随着衬底温度的升高,被溅射出来的粒子有足够的能量来调整结晶方向,可有序地占据晶格位置,薄膜表面获得了更多的迁移能,从而使 AZO 薄膜的结晶质量得到改善,温度继续升高到超过 300°C 时,溅射出来的粒子具有过高的能量,可能脱离衬底或造成取向倾斜而引起取向差,从而影响薄膜的结晶质量^[18]。

2.3 表面形貌、粗糙度及薄膜厚度分析

图 3 为衬底温度 300°C 下制备的 AZO 薄膜的 SEM 图及 AFM 图。由图可看出,在这种共溅射工艺下所制备的 AZO 薄膜表面光滑致密,结晶良好,

晶粒尺寸分布均匀,薄膜表面均方根粗糙度为 $0.745\,\text{nm}$ 。

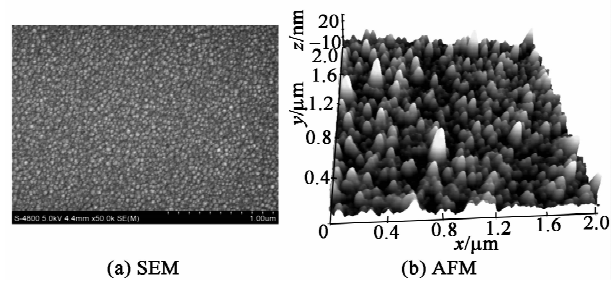


图3 300°C AZO 薄膜 SEM 及 AFM 图

表 2 为不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的厚度。由表可看出,台阶仪测得 6 组薄膜样品厚均约 $160\,\text{nm}$ 。溅射时间为 $20\,\text{min}$,薄膜的沉积速率通过薄膜厚度除以时间得出,衬底温度变化对薄膜的沉积速率影响不明显。

表 2 不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的厚度

衬底温度/ $^\circ\text{C}$	25	100	200	300	350	400
薄膜厚度/ nm	160	158	159	162	161	160

2.4 薄膜光学特性

图 4 为不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的透过率光谱,样品的平均透过率分别为 90.69% , 93.74% , 94.27% , 93.71% , 94.01% 和 93.01% ,此方法制备的 AZO 薄膜都具有较高的可见光透过率。

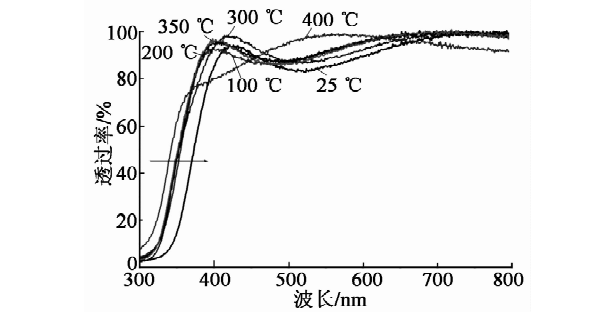


图4 样品可见光透过率曲线

由图 4 可看出,AZO 薄膜具有明显的截止吸收边,透过率曲线在 $380\,\text{nm}$ 附近极速下降,这是由于本征吸收引起的,且随着衬底温度的升高曲线的吸收边向短波方向移动,对应的禁带宽度增加。吸收边与薄膜的禁带宽度相关,定义光学吸收系数为

$$\alpha = \left(\frac{-1}{d}\right) \ln T$$

(2)

式中: d 为薄膜样品的厚度; T 为透过率。

对于直接带隙材料,样品的光学带隙可用 $Tauc^{[19]}$ 公式确定,即

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: h 为普朗克常数; $h\nu$ 为光子能量; C 为带宽常数; E_g 为光学带隙,可通过线性拟合 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线并外推到 $\alpha h\nu = 0$ 点得到。采用此方法作出的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线,如图 5 所示,插图为不同衬底温度对应的光学带隙。由图可看出,不同的衬底温度下制备的 AZO 薄膜的带隙范围为 3.42 ~ 3.68 eV。

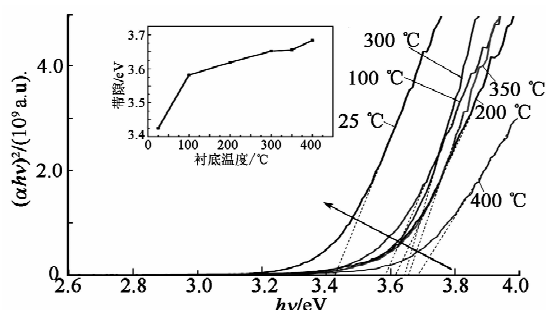


图5 不同衬底温度下制备的 AZO 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 变化关系

由图 5 可知,随着衬底温度的升高,样品带隙宽度逐渐变大。带隙的增加与载流子浓度相关,禁带宽度变化规律与 Burstein-Moss^[20] 效应相关。由图 5 插图可知,所有样品带隙宽度相对无掺杂 ZnO 变大,由于 Al^{3+} 半径比 Zn^{2+} 半径小,Al 原子可取代部分 Zn 原子进入晶格中产生替位掺杂,导致 AZO 薄膜中自由电子浓度增加,增加的载流子填充于导带中较低的能级,使得费米能级进入导带,价带电子在吸收光子后只能跃迁到导带中更高的能级,从而导致 AZO 薄膜的光学带隙的增大。

2.5 衬底温度对 AZO 薄膜电学性能的影响

图 6 为 AZO 薄膜电阻率、载流子浓度和迁移率与衬底温度的关系图。由图可知,薄膜的电阻率随衬底温度升高先减小后增大,载流子浓度和迁移率随着衬底温度升高先增大后减小,300 °C 时电阻率达到最低 ($1.43 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$),载流子浓度最高 ($5.63 \times 10^{20} cm^{-3}$),迁移率最高 ($9.72 cm^2/V \cdot s$)。从导电机理上分析,影响薄膜电阻率的因素主要是载流子浓度和迁移率,其关系式为

$$\rho = 1/(nq\mu) \quad (4)$$

式中: ρ 为电阻率; n 为载流子浓度; q 为电子电量; μ 为迁移率。

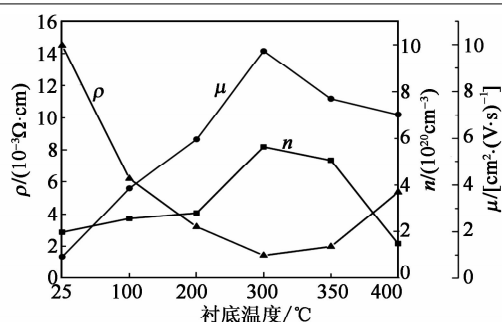


图6 样品电阻率、载流子浓度和迁移率与衬底温度关系

衬底温度较低时,制备的 AZO 薄膜溅射产生的粒子能量较低,无法迁移到稳定的晶格位置,载流子浓度和迁移率较低,电阻率偏高;温度升高有利于提高 AZO 薄膜的结晶质量,载流子浓度和迁移率升高,从而导致电阻率降低。当温度过高时,结晶质量开始变差,晶粒尺寸减小,晶格中的晶界散射作用增加,引起载流子浓度和迁移率的减小,薄膜导电性能变差^[19]。

3 结束语

本文采用直流和射频磁控共溅射方式在玻璃衬底上制备 AZO 透明导电薄膜,衬底温度对薄膜微观形貌结构和光电性能影响较大。所制备的 AZO 薄膜晶体结构具有垂直于衬底 c 轴择优取向生长的特点,衬底温度的升高有助于薄膜结晶度的提高。薄膜的电阻率随着衬底温度的升高先减小后增大,载流子浓度和迁移率随着衬底温度升高先增大后减小,在 300 °C 衬底温度下制备的薄膜电阻率最小,在可见光范围内,平均透过率为 93.71%,AZO 薄膜的光学带隙为 3.42 ~ 3.68 eV。综上分析可知,在本文实验条件下,衬底温度 300 °C 时制备的 AZO 薄膜结晶质量及择优取向性最好,缺陷较低,且具有良好的透光率和最低的电阻率。

参考文献:

- [1] YU Xuan, YU Xiaoming, ZHANG Jianjun, et al. Light-trapping Al-doped ZnO thin films for organic solar cells[J]. Solar Energy, 2017, 153: 96-103.
- [2] CHEN M, PEI Z L, SUN C, et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels[J]. Materials Science and Engineering: B, 2001, 85(2/3): 212-217.
- [3] YUN J H, KIM J D. Double transparent conducting oxide films for photoelectric devices[J]. Materials Letters, 2012, 70: 4-6.

- [4] HU Long, DENG Hui, QIAO Keke, et al. Improving the performance of PbS quantum dot solar cells by optimizing ZnO window layer[J]. Nano-Micro Letters, 2017, 9(2):163-172.
- [5] CHAHMAT N, SOUIER T, MOKRI A, et al. Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 593:148-153.
- [6] CHEN Y Y, YANG J R, CHENG S L, et al. Structural investigation of ZnO: Al films deposited on the Si substrates by radio frequency magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2013, 545(31):183-187.
- [7] YANG W, ROSSNAGEL S M, JOO J, et al. The effects of impurity and temperature for transparent conducting oxide properties of Al: ZnO deposited by dc magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2012, 86(10):1452-1457.
- [8] LEE S, KIM S H, KIM Y, et al. Structural and electrical properties of transparent conducting Al_2O_3 -doped ZnO thin films using off-axis DC magnetron sputtering[J]. Materials Letters, 2012, 85:88-90.
- [9] MIORIN E, MONTAGNER F, BATTISTON S, et al. ZnO: Al thin films deposited by RF-magnetron sputtering with tunable and uniform properties[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(3):2191-2195.
- [10] LIU Y D, AL D, SHI X Y, et al. Effects of doping concentration on Al-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition (PLD)[J]. Lasers in Engineering, 2014, 27(5/6):311-317.
- [11] CHRISTIAN W, RYAN C, CECILE L, et al. Electrical, optical and structural properties of Al-doped ZnO thin films grown on GaAs(111)B substrates by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2013, 545(31):124-129.
- [12] JUN M C, KOH J H. Optical and structural properties of Al-doped ZnO thin films by Sol-Gel process[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2013, 13(5):3403-3407.
- [13] LAI C M, LIN K M, ROSMAIDAH S, et al. Effect of annealing temperature on the quality of Al-doped ZnO thin films prepared by Sol-Gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 61(1):249-257.
- [14] ORTEGA Y, FERNANDEZ P, PIQUERAS J, et al. Al doped ZnO nanoplate arrays and microbox structures grown by thermal deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(5):054315-1-054315-5-0.
- [15] 黄稳, 余洲, 刘连, 等. 射频溅射工艺参数对 AZO 薄膜结构和性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(12):1553-1555.
- HUANG Wen, YU Zhou, LIU Lian, et al. Influence of RF sputtering parameter on the structural and electrical properties of AZO thin film[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(12):1553-1555.
- [16] 王治安, 王军生, 韩大凯, 等. 衬底温度对 AZO 薄膜结构和光电性能影响的研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(2):223-226.
- WANG Zhi'an, WANG Junsheng, HAN Dakai, et al. Effect of substrate temperature on structural and photoelectric properties of AZO thin films[J]. Acta Ener-giae Solaris Sinica, 2013, 34(2):223-226.
- [17] 汪冬梅, 吕珺, 徐光青, 等. 纯 Ar 气氛中退火对 Al 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(4):46-50.
- WANG Dongmei, LV Jun, XU Guangqing, et al. Influence of annealing in argon on properties of Al-doped zinc oxide films[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(4):46-50.
- [18] LU J J, TSAI S Y, LU Y M, et al. Al-doping effect on structural, transport and optical properties of ZnO films by simultaneous RF and DC magnetron sputtering[J]. Solid State Communications, 2009, 14:2177-2180.
- [19] KARTIK H P, SUSHANT K R. Influence of power and temperture on properties of sputtered AZO films[J]. Thin Solid Films, 2016, 620:182-187.
- [20] CHEN Jian, SUN Yihua, LV Xin, et al. Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2014, 317:1000-1003.