

# 氧氩流量比对 Al 掺杂 ZnO 薄膜光电性能的影响\*

于 芬<sup>†</sup> 闫金良 马秋明

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

**摘要:** 为了研究氧气对 Al 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响,用射频反应磁控溅射方法制备了氧化锌掺铝(ZAO)薄膜,靶材为铝铝合金靶,并研究了薄膜的透光率跟氧氩流量比的关系以及同一氧氩流量比下薄膜光学性能随温度变化的规律.实验结果表明,200℃下氧氩流量比为 1:35 时有最佳的透光率.250℃下氧氩流量比为 1:30 时有最佳的透光率;300℃下氧氩流量比为 1:15 时有最佳的透光率.同一氧氩流量比 1:25 时,200℃下制备的 ZAO 薄膜有最佳的透光性.温度更高或者更低都导致薄膜的透光性能变差.

**关键词:** Al 掺杂 ZnO 薄膜; 氧氩流量比; 射频反应溅射; 透光率

**PACC:** 6855; 7865; 8115C

**中图分类号:** TB43

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0153-04

## 1 引言

目前市场上,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn(ITO)薄膜技术成熟,但由于 In,Sn 等材料自然储量少、制备工艺复杂、成本高、有毒、稳定性差等原因,限制了它在实践中的广泛使用.ZnO:Al(ZAO)薄膜是迄今为止最佳的 ITO 膜替代品,因为 ZAO 薄膜不仅具有与 ITO 可拟比的电学和光学特性,而且具有储量丰富、易于制造、成本较低、无毒、热稳定性好等优点<sup>[1~3]</sup>.因而,近半个世纪以来,人们对 ZnO 薄膜及掺杂体系的研究兴趣日益浓厚,近年来更成为研究透明导电氧化物薄膜的热点,而 ZAO 薄膜是 ZnO 掺杂体系中最具代表性的.

氧气对透明导电薄膜性能的影响是至关重要的.沉积薄膜过程中,参与反应的氧原子的多少决定了薄膜是富氧态还是缺氧态.氧气过多时,金属原子与氧原子充分反应生产氧化物,薄膜表现出透明无色的性质,但薄膜的电阻率偏大.在缺氧态下,金属与氧反应生产的化合物偏离正常的化学计量配比,形成氧空位,Al 原子经过直接溅射进入薄膜中,取代 Zn 的位置,形成替位原子,从而使得薄膜的导电性能提高而透光率下降,可见氧气对薄膜的光电性能有直接影响.所以研究氧气的掺杂比例具有很大的实际意义.

## 2 实验

实验用 JGP450H 型高真空多功能镀膜装置,

射频电源为 13.56MHz,系统极限度约为  $6.6 \times 10^{-5}$  Pa,衬底加热温度为 200~300℃.工作气体为氧气氩气混合气体,通过流量计来控制气体-气体混合比例,工作压力为 2.0Pa.镀膜时间为 20min,溅射功率为 120W.靶基距为 5cm,靶材为铝铝合金靶,铝含量为 1.6%,靶的直径为 60mm.衬底为玻璃片,且经过丙酮酒精去离子水超声清洗.实验时本底真空度为  $2 \times 10^{-3}$  Pa,并预溅射 10min 以清洁靶材表面.

用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计来检测室温下镀膜试样的透过率光谱和吸收光谱.薄膜方块电阻和电阻率用 SDT-4 型四探针测试仪测量,薄膜的电学性能另文报道.

为研究氧气对薄膜性能的影响,使氧氩比从 1:4 变化到 1:50,以寻找最佳性能薄膜所需要的流量比.

## 3 结果与讨论

通常沉积速率正比于沉积功率,而反比于工作压力,受温度影响不明显<sup>[4]</sup>.而在本实验中,沉积功率和工作气压分别为 120W 和 2.0Pa,为常数,所以认为沉积速率也为常数.

### 3.1 氧氩流量比对薄膜的透过光谱的影响

图 1 是不同氧氩流量比时镀膜试样的透过率曲线.在温度为 200℃、压强为 2.0Pa 的情况下,在 400 到 800nm 范围内,氧氩流量比分别为 1:25,1:30,

\* 鲁东大学研究生创新基金资助项目(批准号:20050411)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: yufenytt@sina.com

2006-12-12 收到,2006-12-13 定稿

1 : 35 的薄膜平均透过率都可达 85% 以上. 随着氧气流量比例的增加, 薄膜的透过率增加. 到氧氩流量比为 1 : 35 时, 透过率开始降低, 而电阻降低. 所以氧氩流量比在 1 : 35 为较佳的比例参数, 可以制备出较高光电性能的薄膜. 在近紫外区域每个样品透射率明显降低, 但降低幅度不同, 而吸收显著增强. 这是由于薄膜对紫外光的强烈吸收造成的, 电子吸收光子后被激发到较高能级, 然后向较低能级直接跃迁或先驰豫后跃迁, 导致薄膜可以发出波长较长的光, 如蓝光、绿光等.

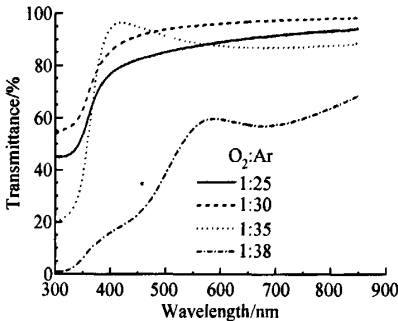


图 1 200℃ 时氧氩流量比对薄膜透过率的影响

Fig.1 Influence of ratio (O<sub>2</sub> : Ar) on transmittance at 200℃

图 2 是不同氧氩流量比时镀膜试样的透过率曲线. 跟 200℃ 时相比, 温度为 250℃ 的薄膜在较长波长如 500nm 时透过率就开始明显降低. 在紫外区域每个样品透射率接近零, 表现出紫外截止特征, 接近纯 ZnO 薄膜. 随着氧氩流量比的降低吸收边先向短波方向移动, 氧氩流量比达到 1 : 30 后开始向长波方向移动. 这种现象可归结为 BM 移动 (Burstein-Moss shift)<sup>[6,7]</sup>, 即薄膜中载流子浓度的不同使得费米能级发生移动. 如果在本征半导体中掺入杂质原子, 则在导带之下和价带之上形成了杂质能级, 分别

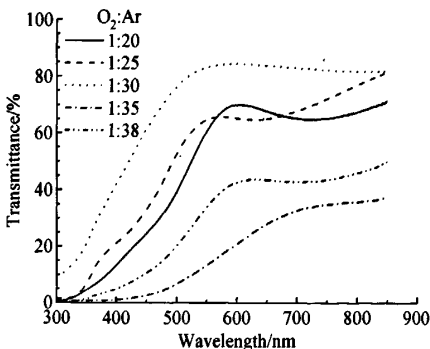


图 2 250℃, 2.0Pa 时氧氩流量比对薄膜透过率的影响

Fig.2 Influence of ratio (O<sub>2</sub> : Ar) on transmittance at 250℃

称为施主能级和受主能级. 有施主能级的半导体称为 n 型半导体. ZnO 是 n 型、直接跃迁型半导体, 其光学禁带宽度  $E_{opt}$  可由下列公式计算<sup>[8]</sup>:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \tag{1}$$

$$\alpha \propto (h\nu - E_{opt})^{1/2} \tag{2}$$

其中  $h\nu$  为光子能量;  $d$  为薄膜厚度;  $T$  和  $R$  分别为薄膜的透射率和反射率;  $\alpha$  为吸收系数.

掺 Al 原子的 ZnO 薄膜禁带宽度明显变大, 可达 3.7eV, 也有文献报导达 4.45 ± 0.05eV<sup>[5]</sup>, 远大于可见光子能量 (3.1eV), 可见光照射不能引起本征激发, 所以它对可见光是透明的. 从图 2 可以看出, 在 400 ~ 500nm 范围内的可见光透过率比 200℃ 时降低很多, 其中氧氩流量比为 1 : 30 时对应的吸收边的波长最短, 频率最高, 说明此比例下需要较高能量的光子才能实现跃迁. 综合看, 1 : 38 时可制备出光电性能兼备的优质薄膜.

图 3 是在温度为 300℃、压强为 2.0Pa 的情况下, 不同氧氩流量比时镀膜试样的透过率曲线. 在 400 到 800nm 范围内, 氧氩流量比 1 : 25 的薄膜透过率为 50% 以上, 其他薄膜平均透过率都达 80% 左右. 在近紫外区域每个样品透射率接近 0. 与 200℃ 时相比, 300℃ 时制备的薄膜在长波区域表现出特别优异的光透过性能. 图 4 是温度为室温不同氧氩流量比时, 镀膜试样的透过率曲线. 跟高温情形相比, 室温时氧氩流量比在 1 : 10 时薄膜有较好的透光性能, 透过率高达 90%. 随着氧气流量的降低, 没有足够的 O 原子与 Zn 原子反应形成 ZnO, 因此薄膜中 Zn 原子过多使透过率迅速衰减.

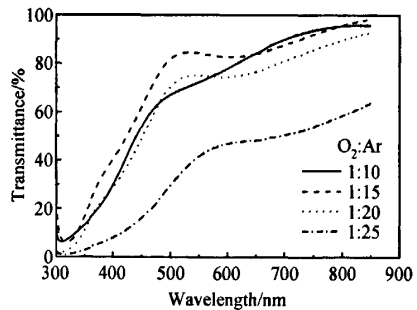


图 3 300℃ 2.0Pa 时氧氩流量比对薄膜透过率的影响

Fig.3 Influence of ratio (O<sub>2</sub> : Ar) on transmittance at 2.0Pa and 300℃

### 3.2 温度对薄膜透过率的影响

图 5 是温度对薄膜透光率的影响曲线. 从图中可以看出, 在 2.0Pa 氧氩流量比 1 : 25 (O : Ar 原子比为 2 : 25) 时, 随着温度的升高薄膜的透光率明显降低, 电阻率降低. 这是由于氧原子数目一定的情况下, 温度越高参与反应的金属原子越多, 薄膜呈现氧

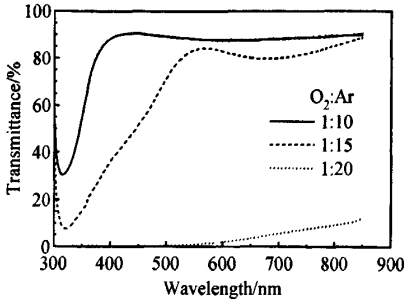


图 4 室温 2.0Pa 时氧氩流量比对薄膜透过率的影响

Fig.4 Influence of ratio (O<sub>2</sub> : Ar) on transmittance at room temperature and 2.0Pa

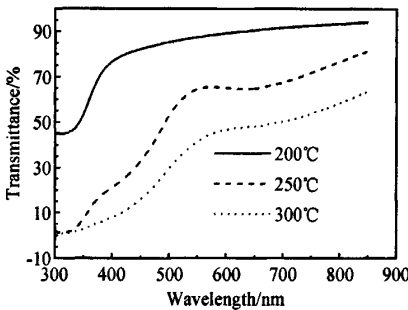


图 5 2.0Pa、氧氩流量比 1 : 25 时不同温度对薄膜透过率的影响

Fig.5 Influence of temperature on transmittance at 2.0Pa and with a O<sub>2</sub> : Ar ratio of 1 : 25

不足状态,导致薄膜的透过率下降,而导电性能相应提高.200°C下制备的薄膜具有更好的透光率.而当氧气比例增加到 1 : 20 时,薄膜的透过率随温度升高而下降,如图6所示.这是由于温度升高,锌铝的

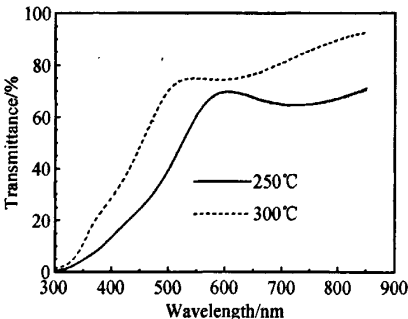


图 6 2.0Pa、氧氩流量比 1 : 20 时不同温度对薄膜透过率的影响

Fig.6 Influence of temperature on transmittance at 2.0Pa and with a O<sub>2</sub> : Ar ratio of 1 : 20

溅射率增加,相应参与反应的氧原子数目要增多.从实验可以看出,温度对薄膜性能的影响不是单调的,跟氧原子参与反应的比例密切相关.

### 4 结论

通过实验和理论分析,我们得到以下结论:

(1) 200°C下氧氩流量比为 1 : 35 时,有最佳的透光率;250°C下氧氩流量比为 1 : 30 时有最佳的透光率;300°C下氧氩流量比为 1 : 15 时有最佳的透光率.

(2) 温度与薄膜的透过率不是单调的关系.同一氧氩流量比 1 : 25 时,200°C下制备的 ZAO 薄膜有最佳的透光性.温度更高或者更低都导致薄膜的透光性能变差.

致谢 感谢本课题组的李俊、杨春秀、李科伟对本工作的大力支持.

### 参考文献

- [ 1 ] Wallendorf T, Marke S, May C, et al. Optical investigations in a PEM controlled reactive magnetron sputter process for aluminum doped zinc oxide layers using metallic alloy targets. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174: 222
- [ 2 ] Huang Chengchia, Tang Jenchen, Tao Weihai. Optical properties of tungsten and titanium oxide thin films prepared by plasma sputter deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 83: 15
- [ 3 ] Jin Z C, Hamberg I, Granqvist C G. Optical properties of sputtering-deposited ZnO:Al thin films. *J Appl Phys*, 1988, 64: 5117
- [ 4 ] Song D, Widenborg P, Chin W, et al. Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 2002, 73: 1
- [ 5 ] Minami T, Oohashi K, Takata S. Origin of electrical property distribution on the surface of ZnO: Al films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1988, 164: 275
- [ 6 ] Pei Z L, Sun C, Tan M H, et al. Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO: Al films. *Appl Phys*, 2001, 90: 3432
- [ 7 ] Chang J F, Shen C C, Hon M H. Growth characteristics and residual stress of RF magnetron sputtered ZnO: Al films. *Ceramics Int*, 2003, 29: 245
- [ 8 ] Pei Zhiliang, Zhang Xiaobo, Wang Tiegang, et al. The preparation and characteristics of ZnO: Al (ZAO) films. *Journal of Metallic*, 2005, 41: 84 (in Chinese) [裴志亮, 张小波, 王铁钢, 等. ZnO: Al(ZAO)薄膜的制备与特性研究. *金属学报*, 2005, 41: 84]

## Influence of O<sub>2</sub>/Ar Ratio on Optical Properties of ZAO Films\*

Yu Fen<sup>†</sup>, Yan Jinliang, and Ma Qiuming

(School of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

**Abstract:** Al-doped ZnO films were prepared from Zn and Al alloy target by RF magnetron sputtering to study the effects of the oxygen on the properties of ZAO films. The relation between the transmittance and the O<sub>2</sub>/Ar ratio and the rule of optical properties under the same O<sub>2</sub>/Ar ratio were investigated. The results show that the best transmittance is obtained with a O<sub>2</sub>/Ar ratio of 1 : 35 at 200°C, while at 250°C the ratio of 1 : 30 is the best to get good quality films, at 300°C the ratio is 1 : 15. Under the same ratio of 1 : 25 the best transmittance is obtained at 200°C.

**Key words:** Al-doped ZnO films; O<sub>2</sub>/Ar ratio; RF magnetron sputtering; transmittance

**PACC:** 6855; 7865; 8115C

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0153-04

---

\* Project supported by the Creation Fund of Ludong University (No. 20050411)

† Corresponding author. Email, yufenytt@sina.com

Received 12 December 2006, revised manuscript received 13 December 2006