

Ar 气压对射频磁控溅射铝掺杂 ZnO 薄膜特性的影响

宋登元 王永青 孙荣霞 宗晓萍 郭宝增

(河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

摘要: 在 Corning 1737 玻璃衬底上射频磁控溅射沉积了铝掺杂 ZnO 薄膜(ZnO: Al). 薄膜沉积在衬底温度 250℃、溅射功率 100W 和纯氩气氛中进行. 通过在 0.2~3.2Pa 范围改变溅射氩气压力 p_{Ar} , 研究了不同 p_{Ar} 对样品的晶体结构、电学特性、光学特性和表面形貌的影响. 利用 X 射线衍射(XRD)、透射和反射谱测量、扫描电子显微镜(SEM), 发现不同 p_{Ar} 下 ZnO: Al 薄膜都具有垂直于衬底 C 轴择优取向. 在可见光谱范围, p_{Ar} 对透过率的影响非常小, 薄膜的平均透过率大于 83%, 但红外透过率与薄膜的电阻率成正比. 在较低的溅射气压下($p_{Ar}=0.2\text{Pa}$) 获得的薄膜电阻率最小, 对应有大的光学带隙(3.61eV). 随着 p_{Ar} 的降低, 晶粒尺寸增大. p_{Ar} 对 ZnO: Al 薄膜的表面形貌有显著的影响.

关键词: ZnO 薄膜; 铝掺杂; 射频磁控溅射; 溅射气压; SEM 形貌

PACC: 6855; 7865K; 8115C

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)10-1078-05

1 引言

ZnO 薄膜是一种带隙宽度约为 3.0eV 的 II-VI 族 n 型半导体, 在可见光谱范围有良好的透光性. 当进行适当铝掺杂后, ZnO: Al 薄膜成为简并半导体, 其导电性大幅度提高. 这种新型的透明导电氧化物(TCO), 在太阳能电池^[1]、平板显示器^[2]和光探测器^[3]等领域有着极为广阔的应用前景. 与传统的锡掺杂三氧化二铟(ITO)相比, ZnO: Al 是一种无毒、价格低廉且原料广泛的材料, 特别是 ZnO: Al 薄膜在氢等离子体中能保持稳定, 这种特性对防止制备过程中薄膜太阳能电池性能的退化具有重要意义. 各种沉积技术包括喷涂、化学气相沉积、脉冲激光沉积和溅射已经被用于 ZnO 薄膜的制备. 射频磁控溅射沉积 ZnO: Al 薄膜具有较高的沉积速率、低的衬底温度和良好的衬底粘附性^[4]. 目前的文献主要集中在溅射功率、衬底温度和靶与衬底间的距离对薄膜特性的影响,

而关于溅射 Ar 气氛压力 p_{Ar} 对 ZnO: Al 薄膜特性影响的研究很少. 本文主要研究了溅射 Ar 气氛压力对掺铝 ZnO 薄膜的晶体结构、电学特性、光学特性和表面形貌的影响.

2 实验

溅射靶是美国 Pure Tech 公司生产的 ZnO(纯度 99.99%) 掺有 2wt% Al_2O_3 (纯度 99.99%) 的圆盘, 直径和厚度分别为 100mm 和 3mm. 衬底是面积 50mm × 50mm 的 Corning 1737 玻璃, 经标准 RCA 湿法清洗工艺清洗后, 氮枪吹干, 然后被立即放入溅射室. 衬底与靶之间的距离 8cm, 系统的基压 $1.2 \times 10^{-4}\text{Pa}$. 溅射在纯氩气体中进行, Ar 气氛压力 $p_{Ar}=0.2, 1.0$ 和 3.2Pa , 衬底温度 250℃, 溅射功率 100W, 射频电源频率 13.56MHz, 薄膜厚度约 1 μm . 在打开挡板前先进行 10min 的预溅射, 使靶面清洁和系统稳定.

宋登元 男, 1957 年出生, 教授, 从事光电子薄膜材料生长和器件的研究.

王永青 男, 1962 年出生, 副教授, 从事光电子材料和器件的研究.

2001-12-29 收到, 2002-05-23 定稿

利用 Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.1540562\text{nm}$) X 射线衍射 (Siemens D5000) 分析薄膜的晶体结构, 四探针测量薄膜的电阻率, Dektak II A 型台阶仪测量薄膜的厚度, 双束分光光度计 (Varian Gary 5G) 测量薄膜的光学特性, 场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S4500) 观察薄膜的表观形貌及横截面。

3 结果分析和讨论

图 1 给出了在溅射功率 100W 和衬底温度 250 °C 下, 使用三种 p_{Ar} (0.2, 1.0 和 3.2Pa) 获得 ZnO: Al 薄膜的 XRD 谱图. 所有样品在 $2\theta = 34.4^\circ$ 有一个强的 ZnO(002) 衍射峰, 而在 $2\theta = 72.5^\circ$ 处的弱峰对

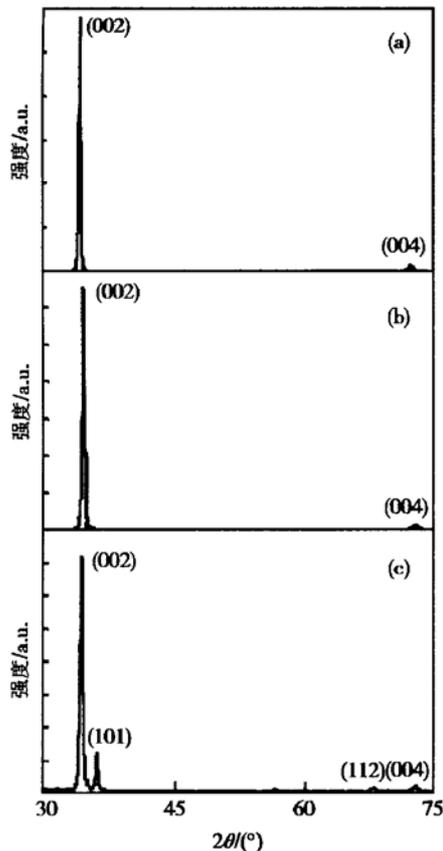


图 1 ZnO: Al/玻璃的 XRD 谱图 衬底温度为 250 °C, 溅射功率为 100W, Ar 气压压力为: (a) 0.2Pa; (b) 1.0Pa; (c) 3.2Pa

Fig. 1 XRD spectra of ZnO: Al films deposited on glass at 250 °C, RF power of 100W, Ar pressure of 0.2Pa (a), 1.0Pa (b), and 3.2Pa (c)

应的晶面是 ZnO(004). 表明所有薄膜具有垂直于衬

底的 C 轴择优取向. 但随着 p_{Ar} 提高到 3.2Pa, XRD 图谱上又出现了两个弱的衍射峰 ZnO(101) 和(112) (图 1(c)). 说明这种情况下, 薄膜中垂直于衬底 C 轴取向晶粒的比例相对较低 p_{Ar} 下的薄膜有所下降, 其它取向晶粒成分增加, 使薄膜择优取向性变差. 由图 1 得到在 p_{Ar} 为 0.2, 1.0 和 3.2Pa 下, ZnO(002) 衍射峰半宽 (FWHM) 分别为 0.23° , 0.28° 和 0.35° . 由 Scherrer 公式^[5] 得晶粒的尺寸 g 为:

$$g = \frac{0.94\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

式中 λ 为 X 射线波长; θ 为峰所在位置的 Bragg 衍射角; $\Delta(2\theta)$ 是 FWHM . 计算得到 ZnO: Al 薄膜的晶粒尺寸分别为 38nm (0.2Pa), 31nm (1.0Pa) 和 25nm (3.2Pa). 表明随着 p_{Ar} 的增加, 晶粒的尺寸将减小.

图 2 是波长在 300~ 2000nm 范围内, ZnO: Al 薄膜的光学透射(T) 和反射(R) 谱, 图中也同时给出了无薄膜覆盖玻璃衬底的光透射谱作为参考. 峰-谷状的谱线来源于光在空气-ZnO 和 ZnO-玻璃界面的反射引起的干涉现象, 这也说明薄膜具有平滑均匀的

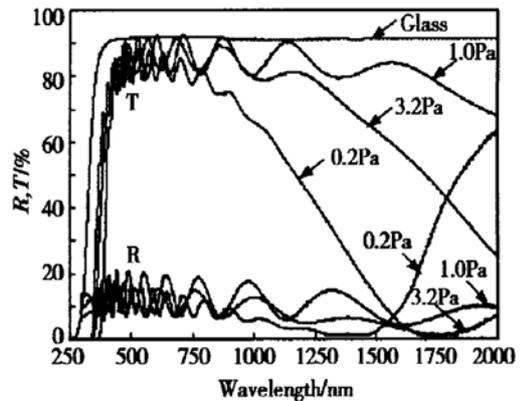


图 2 ZnO: Al 薄膜光透射谱和反射谱 薄膜生长条件是衬底温度 250 °C, 溅射功率为 100W, p_{Ar} 分别为 0.2Pa, 1.0Pa 和 3.2Pa

Fig. 2 Optical transmission and reflection spectra of ZnO: Al film The films are grown at substrate temperature of 250 °C, RF power of 100W and $p_{\text{Ar}} = 0.2\text{Pa}$, 1.0Pa and 3.2Pa respectively

表面. 可以看出, 在可见光谱范围 (400~ 800nm), p_{Ar} 的变化对薄膜光透过率的影响非常小, 平均透过率大于 83%. 而在红外区, 发现 p_{Ar} 对光学特性有较大的影响. 0.2Pa 溅射薄膜的红外透过率在波长大于 1700nm 以后几乎降为零. 对于 1.0Pa 和 3.2Pa 下溅射薄膜的红外透过率, 在波长 2000nm 处分别降低到 70% 和 30%. 同时发现样品的等离子共振吸收波长

λ_p 在 $p_{Ar} = 0.2\text{Pa}$ 时最短 ($\sim 1600\text{nm}$). 考虑到在 $p_{Ar} = 0.2, 1.0$ 和 3.2Pa 下, 薄膜电阻率分别为 $2.7 \times 10^{-4}, 2.8 \times 10^{-3}$ 和 $1.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 显然, 在 $p_{Ar} = 0.2\text{Pa}$ 下溅射薄膜的电阻率最低, 表明 λ_p 与薄膜的电阻率成正比. 由于薄膜的电阻率与载流子浓度成反比, 实验结果与 Drude^[6] 理论预期的结果一致:

$$\lambda_p = 2\pi c_0 (N_e e^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m^* - \gamma^2)^{-1/2} \quad (2)$$

式中 N_e 为电子浓度; $\epsilon_\infty, \epsilon_0$ 分别为高频和真空介电常数; m^* 为电子有效质量; c_0 为光速; λ 是载流子散射频率. 显然, λ_p 随载流子浓度的增加蓝移. 式 (2) 也表明了红外透过率与薄膜的载流子浓度成反比, 这与我们的实验结果相一致. 由于铝掺杂 ZnO 薄膜是 n 型半导体, 显然, 薄膜中导带电子的光吸收是造成图 2 中红外透过率下降的主要原因.

值得注意的是在可见光谱范围, 图 2 给出了几乎与 Ar 气压无关的薄膜光透过率, 表明这种薄膜作为太阳能电池的窗口材料具有重要的应用价值. 因为理想的太阳能电池窗口材料应同时具备可见光谱内有高的光透过率及低的电阻率^[7]. 前者能降低入射光损失而提高光电流, 后者则能降低电池的串联电阻而增加填充因子. 图 2 说明在较低的 Ar 气压 (0.2Pa) 下获得的薄膜能很好地满足窗口材料的要求.

在短波长端, 约 360nm 处的光透过率基本降为零, 这是由于电子-空穴对本征吸收引起的. 根据电子直接跃迁吸收边的关系式^[8]: $\alpha = A (h\nu - E_{g, \text{dir}})^{1/2}$, 式中 α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; $E_{g, \text{dir}}$ 为直接带隙; A 是一个常数, 由薄膜的吸收和反射谱, 通过作 $\alpha^2 - h\nu$ 关系图, 能得到 ZnO: Al 薄膜的光学带隙. 图 3 给出了 $\alpha^2 - h\nu$ 的关系图. ZnO: Al 薄膜的光学带隙由图中直线部分的外推线在 x 轴上的截距确定. 由图可见, 三个样品的带隙宽度分别为 3.35eV (1.0Pa), 3.48eV (3.2Pa) 和 3.61eV (0.2Pa). 文献中未掺杂 ZnO 薄膜的带隙宽度为 $3.28 \sim 3.30\text{eV}$ ^[9, 10]. 在 Al 掺杂情况下, 带隙增加可能的原因是来源于 Burstein-Moss 效应^[11]. 该效应指出在简并半导体中, 导带中费米能级的增加将导致带隙的展宽. 对于 n 型半导体, Burstein-Moss 效应引起的带隙的增加为:

$$\Delta E_{EM} = \frac{\hbar^2}{2m_{ve}^*} (3\pi^2 N_e)^{2/3} \quad (3)$$

式中 m_{ve}^* 是折合质量; e 是电子电荷. 带隙的增加与 N_e 成正比, 这个结果与测量的薄膜电阻率相一致, 因为在实验中最低电阻率的薄膜 ($p_{Ar} = 0.2\text{Pa}$) 相对

有高的电子浓度, 从图 3 中得到的带隙也最宽.

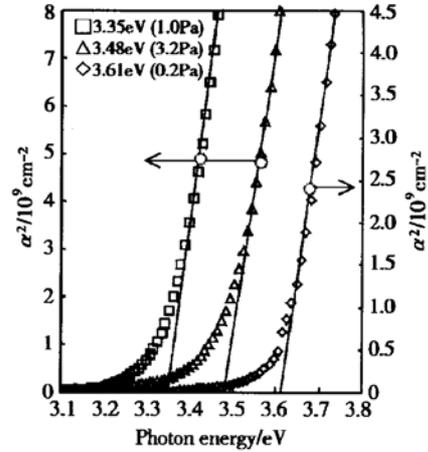


图 3 ZnO: Al 薄膜吸收系数的平方与入射光子能量的关系

Fig. 3 Square of the measured absorption coefficient versus incident photon energy for ZnO: Al films

图 4 的 SEM 照片揭示了不同 p_{Ar} 下 ZnO: Al 薄膜的表观形貌, 同时图 5 也给出了 3.2Pa 薄膜的 SEM 横截面像. 0.2Pa 和 1.0Pa 沉积的薄膜表面平滑、致密、均匀, 晶粒间无明显的间界, 几乎连接成一个整体 (图 4(a), (b)). 当溅射压力增加到 3.2Pa , 晶粒间显示出了清晰的间界 (图 4(c)), 从横截面上看出柱状的晶粒间出现了小的空隙 (图 5). 这与 XRD 观测到同一样品晶粒择优取向变差相一致. 对于 Ar 气压影响 ZnO 薄膜表观形貌的原因, 可以给出如下定性解释. 由于来自靶的溅射离子在淀积过程中与 Ar 离子碰撞的能量损失, 使 ZnO 离子到达衬底表面的能量随着 Ar 气压的增加而降低. 在低 p_{Ar} 时, 到达衬底表面的 ZnO 离子具有较高的能量, 因而有助于它们的表面扩散, 形成晶粒堆垛致密的薄膜. 在较高的 Ar 气压下, 不仅到达衬底表面的 ZnO 离子的能量降低, 而且衬底表面吸附的 Ar 原子也将阻碍溅射离子的横向扩散. 这些都导致初始 ZnO: Al 薄膜的平坦性变差, 这种表面几何形状将会遮蔽后来的溅射离子沉积到凹的地方, 而有助与凸的地方生长, 最终发展形成具有明显晶粒间界的表面结构, 并且晶粒呈柱状 (图 5). 这种现象称为几何遮蔽或自遮蔽效应 (self-shadowing effect)^[12].

图 4 给出的晶粒的尺寸约为 $100 \sim 200\text{nm}$. 需要注意的是, 由 SEM 看到的晶粒尺寸远大于由 XRD 计算出的晶粒尺寸 ($25 \sim 38\text{nm}$), 其原因是 SEM 图片显示的晶粒可能实际上是由多个致密堆垛小晶粒构成的.

Sieber 等人^[13]用透射电子显微镜(TEM)对溅射 ZnO 薄膜单个晶粒的研究证明了这种假设是合理的.

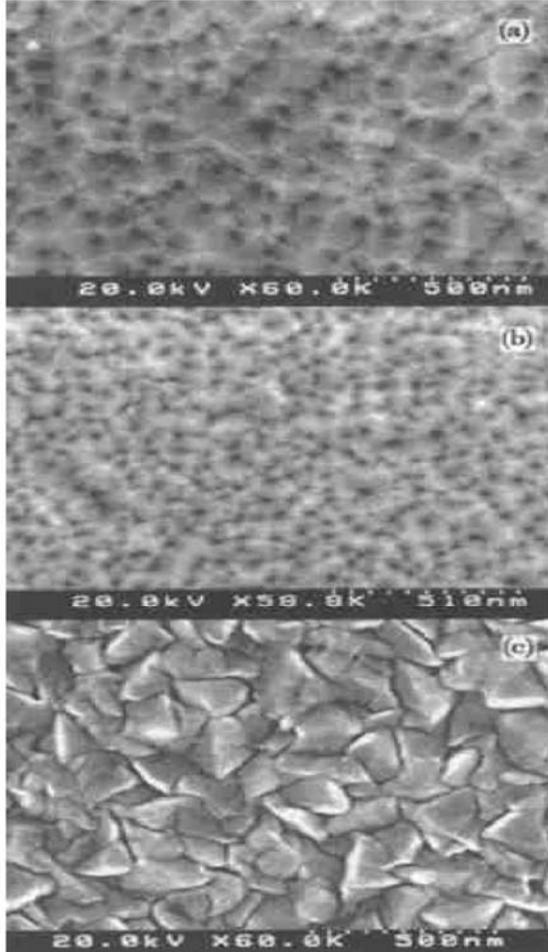


图4 ZnO:Al 薄膜扫描电子显微镜的表观形貌像 (a) $p_{Ar}=0.2\text{Pa}$; (b) $p_{Ar}=1.0\text{Pa}$; (c) $p_{Ar}=3.2\text{Pa}$

Fig.4 SEM surface micrographs of ZnO:Al films deposited on glass at 250 °C and Ar pressure of (a) $p_{Ar}=0.2\text{Pa}$; (b) $p_{Ar}=1.0\text{Pa}$ and (c) $p_{Ar}=3.2\text{Pa}$

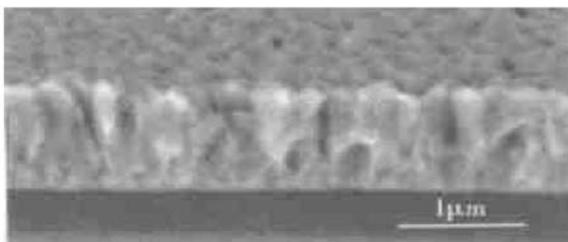


图5 Ar 气压 3.2Pa 薄膜扫描电子显微镜的横截面像

Fig.5 SEM cross-section micrographs of ZnO:Al films deposited on glass at 250 °C and Ar pressure of 3.2Pa

4 结论

射频磁控溅射沉积 ZnO:Al 薄膜的晶体结构、电学特性、光学特性和表观形貌与溅射 p_{Ar} 有关. 晶体结构具有垂直于衬底 C 轴择优取向, 但随着 p_{Ar} 提高到 3.2Pa, 弱衍射峰的出现表明了晶粒择优取向性变差. FWHM 随 p_{Ar} 的降低而变窄, 说明低的 p_{Ar} 有助于薄膜的晶粒尺寸增大. 在可见光谱范围(400~800nm), p_{Ar} 对薄膜透过率的影响很小, 平均透过率大于 83%. 在波长大于 1000nm 的红外区, 由于 $p_{Ar}=0.2\text{Pa}$ 下溅射的薄膜有最低的电阻率, 相应有很高的电子浓度, 导致等离子共振吸收波长 λ_p 变短. 三个样品的带隙宽度分别为 3.35eV (1.0Pa), 3.48eV (3.2Pa) 和 3.61eV (0.2Pa). ZnO:Al 薄膜的表观形貌与 p_{Ar} 有强烈的依赖关系. 当溅射压力增加到 3.2Pa, 由于沉积过程中的自遮蔽效应, 晶粒间显示出了清晰的边界.

参考文献

- [1] Rech B, Wieder S, Beneking C, et al. Al-doped ZnO films for thin-film solar cells with very low sheet resistance and controlled texture. Proc 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, 1997: 619
- [2] Lan J H, Kamicki J, Catalano A, et al. An alternative transparent conducting oxide to ITO for the α -Si:H TFT-LCD applications. Proc 2nd IEEE International Workshop on Active Matrix Liquid Crystal Displays, New York, 1995: 54
- [3] Kim H, Gilmore C M. Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices. Appl Phys Lett, 2000, 76: 259
- [4] Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. J Phys D: Appl Phys, 2000, 33: R17
- [5] Azaroff L V. Elements of X-ray crystallography. New York: McGraw-Hill, 1968
- [6] Wooten F. Optical properties of solids. New York: Academic, 1972
- [7] Hu Jianhua, Gordon R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. J Appl Phys, 1997, 71: 880
- [8] Pankove J I. Optical processes in semiconductors. Dover, New York, 1971
- [9] Kim K H, Park K C, Ma D Y. Structural, electrical and optical properties of a luminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. J Appl Phys, 1997, 81: 7764
- [10] Minami T, Nanto H, Takata S. Optical properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. Jpn J Appl Phys, 1985, 24: L605

- [11] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. Phys Rev, 1954, 93: 632
- [12] Bales G S, Zangwill A. Macroscopic model for columnar growth of amorphous films by sputter deposition. J Vac Sci Technol, 1991, A9: 145
- [13] Sieber I, Wanderka N, Urban I, et al. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels. Thin Solid Films, 1998, 330: 108

Effect of Ar Pressure on Properties of ZnO: Al Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Song Dengyuan, Wang Yongqing, Sun Rongxia, Zong Xiaoping and Guo Baozeng

(College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Aluminum-doped zinc oxide (ZnO: Al) films are deposited on Corning 1737 glass by RF magnetron sputtering under the substrate temperature of 250 °C, RF power of 100W and pure argon gas. The crystalline structure, electrical property, optical property and surface morphology of ZnO: Al films sputtered in the argon gas pressure p_{Ar} of 0.2~3.2Pa are studied by means of X-ray diffraction (XRD), measurement of transmission and reflection spectra and scanning electron microscopy (SEM). It is found that films have c -axis preferred orientation perpendicular to the substrate and an average transparency of over 83% at the visible wavelength (400~800nm), which are nearly independent of p_{Ar} . The film with the lowest resistivity of $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and highest optical band gap of 3.61eV is obtained at $p_{Ar} = 0.2\text{Pa}$. The grain size of films is increased with the decline of p_{Ar} . The strong dependence of surface morphology of films on p_{Ar} is observed.

Key words: ZnO film; aluminum-doped; RF magnetron sputtering; Ar pressure; SEM surface morphology

PACC: 6855; 7865K; 8115C

Article ID: 0253-4177(2002)10-1078-05

Song Dengyuan male, was born in 1957, professor. He is engaged in the research on film growth of photoelectric materials and device fabrication.

Wang Yongqing male, was born in 1962, professor. He is engaged in the research on photoelectric materials and device fabrication.

Received 29 December 2001, revised manuscript received 23 May 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics