

铝掺杂氧化锌薄膜在玻璃衬底上的 RF 反应 共溅射低温织构生长*

邵乐喜^{1,2} 张昆辉² 黄惠良²

(1 湛江师范学院信息科技学院, 湛江 524048)

(2 国立清华大学电子工程研究所, 新竹 300)

摘要: 以金属锌(Zn)和铝(Al)为靶材采用射频(RF)反应共溅射技术在低温(200°C)玻璃衬底上沉积了铝掺杂氧化锌(ZnO:Al)薄膜. 运用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散X射线谱(EDX)、表面轮廓仪(α -Step)、X射线衍射(XRD)和双光束紫外-可见光谱仪(UV-VIS)等分别对沉积样品的表面和断面的形貌结构、组成成分和光学特性进行了分析表征. 研究了反应气体氧与氩流量比(O_2/Ar)和RF溅射功率对沉积样品的生长速率、结构特征和光电学性质的影响. 结果表明,薄膜的成长速率强烈依赖于RF溅射功率,而薄膜的结构形貌和成分的化学配比则主要由反应气体流量比 O_2/Ar 决定. 通过对沉积参数的优化但未经退火处理,得到了六角纤锌矿结构单一(0002)结晶方向的ZnO:Al薄膜,其可见光透过率达85%,电阻率在 $10^{-1} \sim 10^3 \Omega \cdot cm$ 之间. 实验发展的低温RF共溅射技术不仅具有造价低廉、工艺简单可靠和材料来源广泛等特点,而且还能有效防止器件底层材料间的互扩散,沉积薄膜的性能基本符合光电器件涂层特别是薄膜太阳能电池窗口层应用的要求,易于工业化地生产和推广.

关键词: 铝掺杂氧化锌(ZnO:Al)薄膜; 射频(RF)反应共溅射; 织构; 低温沉积; 未退火

PACC: 6855; 8115C; 7865P

中图分类号: TN304.2¹

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)06-0606-06

1 引言

与当前被广泛使用的ITO透明导电薄膜相比,氧化锌(ZnO)薄膜具有更高的化学与力学稳定性、更广的材料来源、更低的造价和更环保等特性,因而在太阳能电池、液晶显示器和其它光电元件等众多领域显示了广阔的应用前景. 目前已经有许多沉积技术,如离子束辅助沉积、化学气相沉积(CVD)、喷涂热解和磁控溅射^[1-4]等以改进沉积薄膜的性能,其中射频(RF)磁控溅射由于具有高可靠性和较高沉积效率而成为适于工业化生产的技术,同时该技术的主要工艺参数如沉积气压、RF功率、气体流量和靶材衬底间距等易于控制,容易实现所需性能薄膜的大面积均匀化沉积. 文献报道的溅射沉积铝掺杂

氧化锌(ZnO:Al)薄膜,多数都以掺有一定量 Al_2O_3 的热压ZnO陶瓷作为靶材,并对沉积薄膜加长时间的高温热退火处理来提高薄膜的结晶质量^[5,6]. 虽然这些技术制备的ZnO薄膜具有较低的电阻率,但作为光电元件的涂层材料应用时,沉积或退火时的高温都会引起元件的底层材料间的相互扩散而严重影响器件性能,同时由于靶材成本高和工艺参数的变化范围小,限制了对成膜特性的有效控制.

本文针对ZnO薄膜作为化合物半导体Cu-III-VI₂薄膜太阳能电池窗口层的应用要求,以金属锌和铝为靶材,利用反应性RF共溅射技术探索铝掺杂ZnO薄膜的低温生长工艺,通过改变反应气体流量和溅射功率等工艺参数达到对沉积薄膜的结构性能的控制,希望在不进行热退火处理的条件下获得符合应用要求的铝掺杂ZnO薄膜.

* 广东省教育厅自然科学基金(No. 200048)、台湾国科会专题研究计划(No. 90-2215-E-007-016)资助项目

邵乐喜 男,1958年出生,教授,从事半导体薄膜材料和器件的研究.

黄惠良 男,1946年出生,教授,IEEE和MRS高级会员,从事半导体和器件的研究.

2002-07-27收到,2002-11-13定稿

2 实验

研究样品在 RF (13.56MHz) 磁控溅射系统中沉积获得, 以直径 50.8mm、厚 3mm 的纯锌圆盘 (Zn: 99.999%), 其上放置若干粒直径约 2mm 的纯铝锭 (Al: 99.999%) 为靶材, 衬底为钠钙玻璃, 衬底与靶间距为 150mm. 衬底在装入反应室前, 依次用丙酮、甲醇和去离子水进行超声清洗, 然后用氮气吹干. 反应气体为氧气 (O_2 : 99.999%) 和氩气 (Ar : 99.999%) 的混合物. 沉积系统的真空通过前级机械泵和次级涡轮分子泵无油系统获得, 基础真空为 1×10^{-4} Pa. 样品沉积前, 用 Ar 等离子体溅射靶材表面 5min 去除污染物. 实验中为找到适用于太阳能电池窗口层的生长工艺, 特意通过控温器将衬底温度保持在 $200^\circ C$, (沉积过程中的温度起伏在 $2^\circ C$ 范围内) 同时为有效获得沉积薄膜的成分和结构特性与工艺参数间的关系, 只选取反应气体流量比 O_2/Ar 、RF 溅射功率 P 和靶材铝锭的数量为可变参数, 而固定总气压和沉积时间分别为 8Pa 和 1h 不变. 沉

积样品分别用扫描电镜 (SEM) (JEOL JSM-6330F)、表面轮廓仪 (Stylus Profiler, α -Step 500)、X 射线衍射仪 (XRD) (MAC Science, MXP18) 和双光束紫外-可见光谱仪 (UV-VIS) (Shimadzu UV 1601) 等表征手段进行了表面与断面形貌、厚度、微结构和光学透过率等特性的测量和分析. 为了准确测量化学成分, 还进行了相应条件下样品在硅衬底上的生长, 其成分由附在 JEOL JSM-6330F 上的 EDX 分析测量. 硅衬底的自然氧化层用氢氟酸腐蚀去除, 所有样品均未进行退火处理.

3 结果与讨论

不同条件下沉积样品的表面形貌 SEM 像如图 1、图 2 和图 3 所示, 对应的 RF 溅射功率 P 和靶上的铝锭数分别为, 图 1: $P=100W$ 、3 粒; 图 2: $P=150W$ 、3 粒; 图 3: $P=150W$ 、1 粒. 可见各种条件下沉积的样品都显示有均匀、平整和致密的结构. 低功率下沉积的样品 (图 1), 表面形貌随反应气体流量比 O_2/Ar 的变化甚小, 颗粒线度约在 $40\sim 30nm$ 之

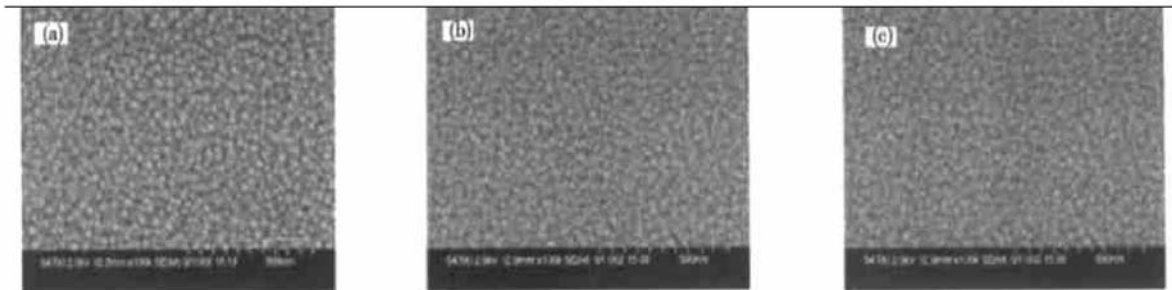


图 1 对应 100W 溅射功率、反应气体流量比 O_2/Ar 分别为 (a) 1/4、(b) 1/8 和 (c) 1/12 样品表面形貌的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of surface morphology of the samples sputtered with O_2/Ar ratio of (a) 1/4, (b) 1/8 and (c) 1/12 and the power of 100W

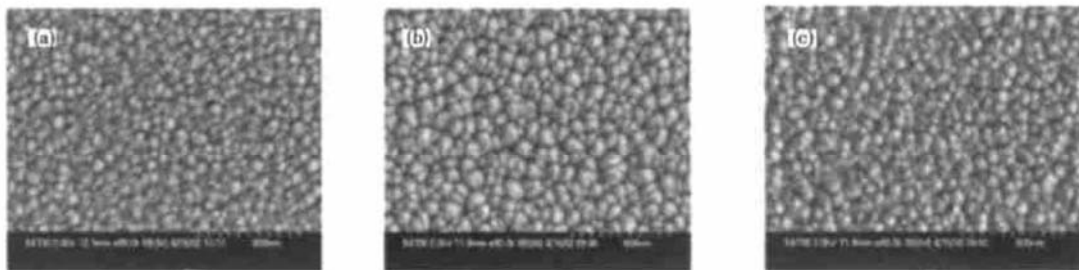


图 2 对应 150W 溅射功率、反应气体流量比 O_2/Ar 分别为 (a) 1/4、(b) 1/8 和 (c) 1/12 样品表面形貌的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of surface morphology of the samples sputtered with the O_2/Ar ratio of (a) 1/4, (b) 1/8 and (c) 1/12 and the power of 150W

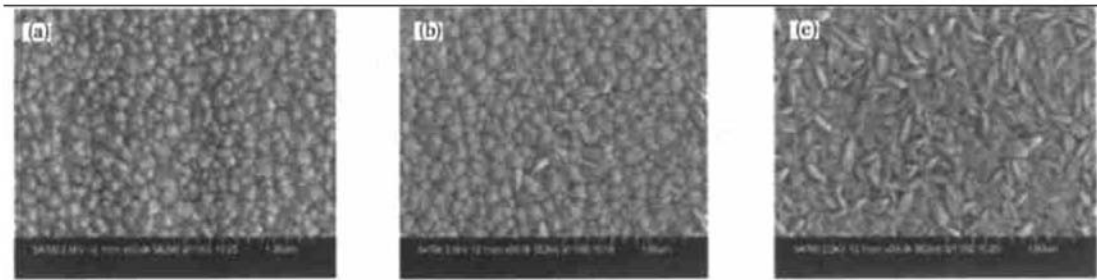


图 3 对应 150W 溅射功率、反应气体流量比 O_2/Ar 分别为(a) 1/5、(b) 1/20 和(c) 1/25 样品表面形貌的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of surface morphology of the samples sputtered with the O_2/Ar ratio of (a) 1/5, (b) 1/20 and (c) 1/25 and the power of 150W

间, 电阻率测量表明这些样品都为高阻 ($> 10^4 \Omega \cdot cm$). 与此相比, 高 RF 功率 P 下沉积的样品(图 2), 表面虽有几乎一致的形貌, 但其颗粒线度不仅大得多(约 100~150nm), 而且还对气体流量比 O_2/Ar 有选择性. 随气体流量比 O_2/Ar 进一步从 1/15 减小到 1/25(图 3), 对应的表面形貌从颗粒状逐渐变为针状, 此形貌与直流反应溅射沉积的样品极为一致^[7], 而且此针状颗粒线度也较前述的大(约 200nm). 样品断面形貌的典型 SEM 像如图 4 所示, 柱状结构清楚可见, 柱形颗粒的线度与表面的晶粒尺寸有一致的对应关系, 而其厚度对沉积参数有明

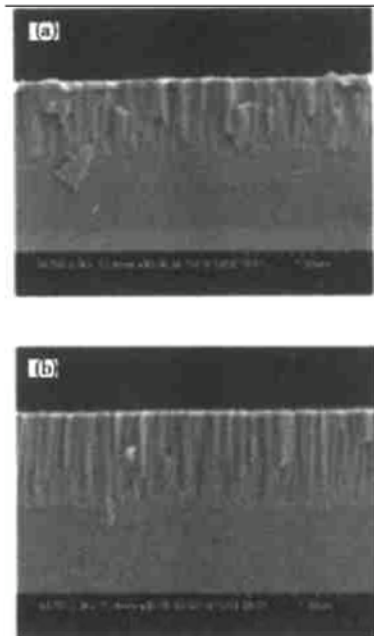


图 4 样品断面形貌的典型 SEM 像 对应的沉积条件分别为: (a) $P=150W, O_2/Ar=1/8$; (b) $P=150W, O_2/Ar=1/15$
Fig. 4 SEM images of cross section morphology of the samples sputtered with (a) $P=150W, O_2/Ar=1/8$ and (b) $P=150W, O_2/Ar=1/15$

显的依赖性, 并随 O_2/Ar 比的增大而减小, 表明相同功率条件下氧流量的减小有助于生长速率的提高.

造成此结果的原因, 可由沉积过程中靶材表面的氧化得到解释. 实验中观察到, 随着 O_2/Ar 比的增大, 靶与衬底之间的 RF 偏压线性减小, 这是靶材表面氧化程度不断提高的表现. 因为被氧化的靶材表面比氧化前的金属靶表面有更大的二次电子发射率, 此二次电子发射对沉积气氛中的等离子体造成影响从而使溅射偏压减小, 因而相同溅射功率条件下的溅射率和沉积速率也减小. 实验中还对沉积样品的厚度用 α -Step 进行了测量, 其结果与断面的 SEM 测量一致, 不同条件下的沉积速率对 O_2/Ar 的依赖关系如图 5 所示, 表明增大 RF 溅射功率是提高生长速率的有效途径.

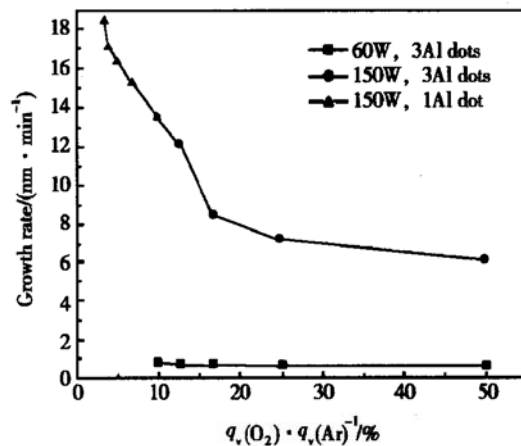


图 5 不同溅射功率条件下沉积样品的生长速率与反应气体流量比的依赖关系
Fig. 5 Dependence of growth rate of the film deposited with the different sputtering power on the O_2/Ar ratio

图 6 所示为不同生长条件下沉积样品的 XRD 的典型测量结果. $P=150\text{W}$ 下沉积薄膜普遍只在 $2\theta=34.44^\circ$ 处有衍射峰, 该峰对应于六角纤锌矿结构的(0002)晶面衍射, 并无其它的峰出现. 但该峰的强度和半高宽(FWHM)对反应气体流量比 O_2/Ar 有明显的选择性依赖关系, 即随 O_2/Ar 比从 1/30 向 1/25 的增大, (002) 衍射峰的强度由 3000 增大到 6300, FWHM 由 $2\theta=0.35^\circ$ 减小到 0.33° , 而当 O_2/Ar 进一步从 1/22 向 1/15 增大时, 强度却又从 5200 减小到 2300, 对应的 FWHM 则由 0.68° 减小到 0.34° , 表明样品的结晶质量和晶粒线度对氧氩流量

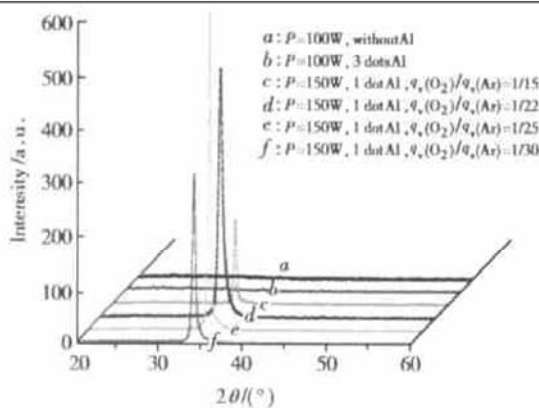


图 6 不同生长条件下沉积样品的 X 射线衍射谱对反应气体流量比的依赖关系

Fig. 6 XRD spectra of samples deposited under the different growth conditions

比 O_2/Ar 有强烈的选择性, 本实验中对应于 $P=150\text{W}$, $\text{O}_2/\text{Ar}=1/25$ 的工艺参数条件下所制备样品的结晶质量为最好. 根据谢乐公式, 由上述 XRD 测量得到的峰位与 FWHM 值求得的薄膜晶粒线度在 12.8~26nm 之间. 与高功率沉积的织构样品相比, 低功率下溅射的样品, 无论有无铝掺杂均未显示明显的衍射峰, 只能视作非晶结构. 可见通过合理选择溅射功率和反应气体流量比 O_2/Ar 等工艺参数完全可以使样品的微结构得到优化, 从而使沉积的掺杂 ZnO 薄膜满足器件应用的要求. 应当指出, 本实验高功率条件下沉积的样品均显示只有单一衍射强峰, 这一有趣现象与其它同样用 RF 反应溅射沉积样品的结果有所不同, 如文献[8]中有两个以上不同晶面的衍射峰出现. 其原因是本实验所选择的沉积条件适当, 使溅射原子不仅具有足够的动能和迁移率在生长表面迁移时还有足够的时间调整到达能量最低的生长点, 从而能在近平衡位置附近使生长

始终沿单一晶向织构进行.

样品电阻率的测量表明, 低功率沉积时无论靶材上铝锭数目如何均难实现有效掺杂, 样品的导电性普遍较差, 电阻率超过普通四探针的测量范围. 实验发现, 只有在高功率条件下的 RF 共溅射沉积才会使样品的电阻率得到降低, 并且靶材铝锭的数目对电阻率有较大影响. 与图 2 对应的一组样品的导电性较差, 约在 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的数量级, 这是因为铝过多造成 Al_2O_3 相的出现而抑制了导电性. 实验发现当靶材铝锭数量减少时(对应图 3 中样品, 1 粒铝锭), 导电性有明显改善, 但导电性随反应气体流量比 O_2/Ar 的变化不明显, 均约在相同的数量级 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内.

关于 ZnO 薄膜成分的报道较为少见, 可供参考的资料较少, 本实验运用 EDX 对沉积样品的表面化学成分进行了测量, 图 7 所示为对应 $P=150\text{W}$ 、1 粒铝锭样品的测量结果. 可见随流量比 O_2/Ar 的增大, 膜中结合的锌氧原子比 $[\text{Zn}]/[\text{O}]$ 减少, 但铝含量却对流量比 O_2/Ar 有选择性, 本实验获得的最大铝掺入量达 4.5%, 显然所有样品均为偏离化学配比较远的缺氧型, 如此过高的 $[\text{Zn}]/[\text{O}]$ 值预期可通过进一步增大 RF 功率得到改善.

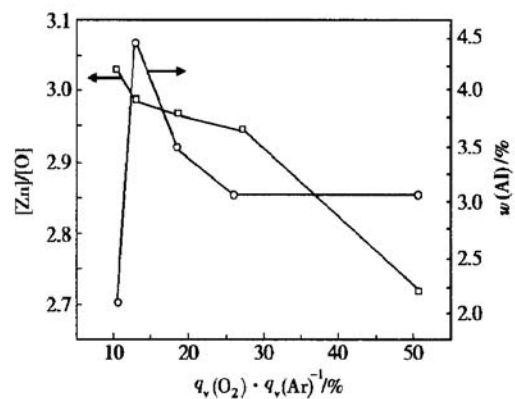


图 7 $P=150\text{W}$ 、1 粒铝锭生长条件下沉积样品的化学成分与反应气体流量比的关系

Fig. 7 Dependence of the film composition on the ratio of O_2/Ar under the growth condition of $P=150\text{W}$ and 1 piece of Al

实验中用双光束 UV-VIS 光谱仪在室温下测量了沉积样品在 330~850nm 波长范围的光学吸收特性, 对应 $P=150\text{W}$ 、1 粒铝锭条件下沉积样品的吸收谱如图 8 所示. 由图可见, 这些厚达 800nm 的 ZnO:Al 薄膜在大于 450nm 的波长范围内均有

85% 以上的透过率和明显的干涉现象, 并显示有陡峭的截止吸收限, 同时, 所有谱线在 375.7nm(对应 3.3eV 的光子能量) 处有明显的吸收峰, 该峰可归结

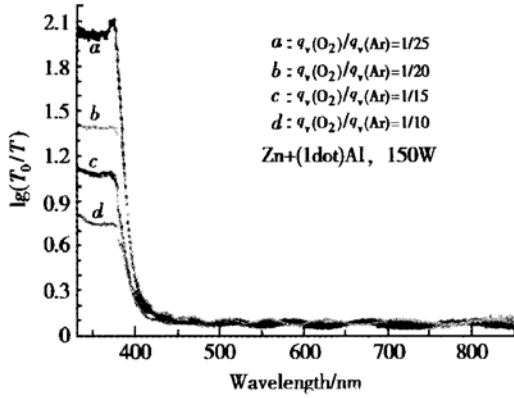


图 8 $P = 150W$ 、1 粒铝锭生长条件下沉积样品的 UV-VIS 吸收谱
Fig. 8 UV-VIS absorption spectra of the films sputtered with $P = 150W$ and 1 piece of Al but different O_2/Ar ratio

为室温下的激子吸收, 表明所有样品均具有良好的结晶特性. 与 3.4eV 附近的带间吸收相比, 3.3eV 处的激子吸收峰表明样品的激子结合能在 60~70meV 范围, 这与文献[9]中报道的结果一致. 同时由图可见, 不同样品所对应的激子吸收强度也有所不同, 其强度对反应气体流量比 O_2/Ar 的变化有明显的依赖性. 图 9 为对应不同 O_2/Ar 样品的吸收系数平方 (α^2) 对光子能量 ($h\nu$) 的关系曲线, 将各曲线

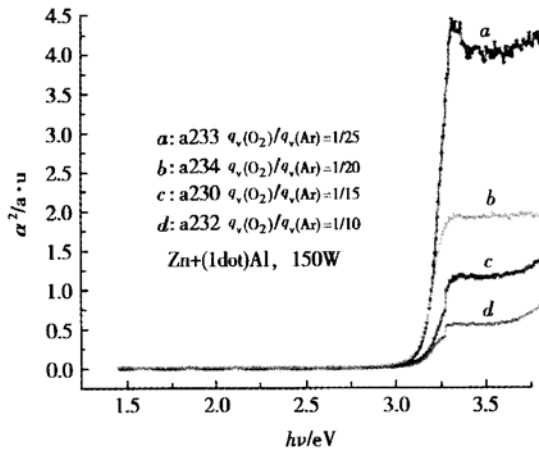


图 9 $P = 150W$ 、1 粒铝锭生长条件下沉积样品的吸收系数平方 (α^2) 对光子能量 ($h\nu$) 的关系曲线
Fig. 9 Dependence of absorption coefficient square (α^2) on photon energy ($h\nu$) for the films sputtered with $P = 150W$ and 1 piece of Al but different O_2/Ar ratio

吸收边附近的直线部分外推至 $h\nu$ 轴的交点即得样品的光学带隙 E_g , 可见随着反应气体流量比 O_2/Ar 的增大, E_g 单调减小, 与样品的紫外激子吸收对 O_2/Ar 的变化有一致的对应关系.

4 结论

(1) 运用 RF 反应共溅射技术能够实现单一纤锌矿结构相, 且 c 轴垂直于衬底的 (0002) 单一晶粒取向的缺氧氧化锌薄膜的低温织构生长, 其生长条件能够满足薄膜太阳能电池窗口层的沉积所需要的工艺要求.

(2) 增大 RF 溅射功率是提高生长速率的有效途径, 而结晶质量的优化可通过对反应气体流量比 O_2/Ar 的有效控制而获得.

(3) 厚度为 800nm 的样品在波长大于 450nm 的可见和近红外范围内有高达 85% 以上的光学透过率, 3.3eV 处的激子吸收峰对应的激子结合能在 60~70meV 范围.

(4) 实验所得样品具有缺氧型 ($[Zn]/[O] > 2.7$) 的化学配比和较高的电阻率 ($> 10^{-1} \Omega \cdot cm$).

(5) 本实验发展的 RF 反应共溅射技术适合于低成本高质量大面积均匀氧化锌薄膜的低温沉积.

参考文献

[1] Chen Meng, Bai Xuedong, Huang Rongfang, et al. Structure and conductive mechanism of ITO and ZAO films. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 394 (in Chinese) [陈猛, 白雪冬, 黄容芳, 等. $In_2O_3 : Sn$ 和 $ZnO : Al$ 透明导电薄膜的结构及其导电机制研究. 半导体学报, 2000, 21: 394]
[2] Liu Shuman, Liu Fengqi, Guo Haiqing, et al. Investigation on structure and luminescence of $ZnO : Tb$ nanocrystals. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 418 (in Chinese) [刘舒曼, 刘峰奇, 郭海清, 等. $ZnO : Tb$ 纳米晶的制备、结构及其发光性质. 半导体学报, 2001, 22: 418]
[3] Song Dengyuan, Wang Yongqing, Sun Rongxia, et al. The influences of Ar pressure on the properties of $ZnO : Al$ thin films by RF magnetron sputtering. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 1078 (in Chinese) [宋登元, 王永青, 孙容霞, 等. Ar 气压对射频磁控溅射铝掺杂 ZnO 薄膜特性的影响. 半导体学报, 2002, 23: 1078]
[4] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC magnetron sputtering. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 1015 (in Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜

- 的结构和室温 PL 谱. 半导体学报, 2001, 22: 1015]
- [5] Goh E G, Gong H. Crystal growth of Al-doped ZnO films under different sputtering conditions. Intern J Mod Phys B, 2002, 16: 287
- [6] Jager S, Szyszka B, Szczyrbowski J, et al. Optical and electrical properties of doped Zinc oxide films prepared DC reactive magnetron sputtering. J Non-Cryst Solids, 1997, 218: 74
- [7] Shao Lexi, Huang Chunming, Liu Xiaoping, et al. Transparent zinc oxide thin films prepared by DC diode reactive sputtering. Vacuum Electronics, 2002, 2: 13(in Chinese)[邵乐喜, 黄春明, 刘小平, 等. 直流二极反应溅射沉积透明 ZnO 薄膜. 真空电子技术, 2002, 2: 13]
- [8] Haug F, Geller Zs, Zogg H, et al. Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO : Al films grown by rf magnetron sputtering. J Vac Sci Technol A, 2001, 19: 171
- [9] Zhang W L, Wang H, Wong K S, et al. Third-order optical nonlinearity in microcrystallite ZnO thin films. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3321

Preparation and Characterization of Al Doped ZnO Thin Films Textured on Glass at Low Temperature by RF Reactive Co-Sputtering^{*}

Shao Lexi^{1,2}, Chang Kuenhuei² and Hwang Heuyliang²

(1 School of Information Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China)

(2 Institute of Electronic Engineering, National Tsing Hua University, Tsingchu 300, China)

Abstract: Al doped zinc-rich ZnO thin films are prepared at low temperature (200°C) using RF reactive co-sputtering technique with metal zinc and aluminum as target and soda lime glass as substrates. The morphology and microstructure, compositions and optical properties of the deposited films are characterized by employing SEM, EDX, α -step, XRD, and UV-VIS methods. The influences of O₂/Ar ratio in the reactive gases and RF power on growth rate, structure, and optical properties are investigated. The results show that growth rate of the deposited films is mainly determined by RF power while stoichiometry of the composition and the structures have strong dependence on O₂/Ar ratio in the reactive gases. By optimizing the processing parameters, strong textured single crystalline ZnO films with the orientation of (0002), a transmittance of over 85% and a resistivity of 10⁻¹ ~ 10³ Ω • cm are obtained without post treatment of annealing. These properties can well meet the requirements for the applications of ZnO film, especially as the window layers of Cu-III-IV₂ thin film solar cells.

Key words: Al-doped zinc oxide (ZnO : Al) film; RF reactive co-sputtering; textured growth; low substrate temperature; non-annealing

PACC: 6855; 8115; 7865P

Article ID: 0253-4177(2003)06-0606-06

* Project supported by the Funds for Natural Science Research of Guangdong Province Education Department (No. 200048) and Special Fund of National Science Committee of Taiwan(No. 90-2215-E-007-016)

Shao Lexi male, was born in 1958, professor. He is engaged in the research on the semiconductor films and devices.

Hwang Heuyliang male, was born in 1946, professor, IEEE and MRS fellow. He is engaged in the research on the semiconductor and devices.

Received 27 July 2002, revised manuscript received 13 November 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics