

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2013.12.007

Al、Sn 共掺杂 ZnO 薄膜(ZATO)的制备及性能研究

胡仁杰, 李合琴, 李 辉, 张元元, 谢炳超

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要:文章采用射频磁控溅射技术,室温下在玻璃衬底上制备了 Al、Sn 共掺杂 ZnO 导电薄膜(ZATO),利用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见分光光度计、四探针测试仪表征了薄膜的结构与光电性能。实验结果表明,ZATO 薄膜具有(002)择优取向,当溅射功率为 120 W 时,ZATO 薄膜在可见光范围的平均透过率大于 88%,电阻率为 $7.46 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词:铝锡共掺杂氧化锌;磁控溅射;溅射功率;光电性能

中图分类号:TB 43 文献标志码:A 文章编号:1003-5060(2013)12-1439-04

Preparation and property of Al-Sn co-doped ZnO(ZATO) thin film by magnetron sputtering

HU Ren-jie, LI He-qin, LI Hui, ZHANG Yuan-yuan, XIE Bing-chao

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Al-Sn co-doped ZnO(ZATO) conductive thin films were deposited on glass substrates in room temperature by RF magnetron sputtering. The structure and photoelectric property of ZATO films were characterized by X-ray diffraction(XRD), atomic force microscope(AFM), ultraviolet spectrophotometer and four-point probe meter. The results show that ZATO films grow along (002) crystal plane. By sputtering at 120 W, the average optical transmittance of ZATO film is higher than 88% and its resistivity is $7.46 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: Al-Sn co-doped zinc oxide; magnetron sputtering; sputtering power; photoelectric property

0 引 言

ZnO 掺杂体系薄膜具有廉价、无毒、优异的电学和光学性能,并且易于制备,是替代 ITO 薄膜最具竞争力的透明导电薄膜材料。低电阻率的 ZnO 薄膜在可见光谱区具有高透射率,可以在光电显示领域用作透明电极。单元素掺杂 In、Ga、B、Al、Sn、Er 或 F 等能改善 ZnO 薄膜光学和电学性能^[1]。近年来,研究人员开展了 ZnO 双元素共掺杂的研究,如 Al-In^[2]、Al-V^[3]、Al-F^[4]、Al-Sc^[5]、Al-W^[6]、Al-Ti^[7] 等共掺杂体系,以提高

ZnO 薄膜的光学、电学或化学性能。但是 Al-Sn 共掺杂 ZnO 体系(ZATO)的研究不多,文献[8]通过溶胶凝胶法制备出了 ZATO 薄膜,而关于用磁控溅射法制备 ZATO 薄膜的研究较少。本文采用磁控溅射法制备 ZnO 和 ZATO 薄膜,对比研究了其结构、形貌和电学、光学性能。

1 实 验

实验采用 FJL560B1 型真空磁控与离子束溅射设备沉积 Al、Sn 共掺杂 ZnO 薄膜。陶瓷靶由 ZnO(99.9%)、Al₂O₃(99.9%)、SnO₂(99.9%)三

收稿日期:2013-03-13;修回日期:2013-05-27

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(090414182);安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2009A091;KJ2012A228)

作者简介:胡仁杰(1985-),男,江苏无锡人,合肥工业大学硕士生;

李合琴(1956-),女,山东陵县人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

者粉末以质量比为 96 : 1 : 3 混合研磨,粉末烘干后在磨具中以 40 MPa 压制,在空气气氛中以 1 100 °C 绕结 3 h 制得。烧结后靶材直径 62 mm,厚 3.5 mm。溅射采用 99.995% 纯度的氧气,流量 0.2 mL/min; 99.999% 纯度的氩气,流量 20 mL/min。本底真空度 1.0×10^{-4} Pa,工作气压 1.0 Pa,溅射时间 30 min。制备的所有薄膜样品均在 450 °C 氩气中退火 1 h。实验所用衬底为载玻片,经过丙酮超声清洗 15 min,无水乙醇超声清洗 15 min 2 次,去离子水超声清洗 15 min 后吹干。磁控溅射功率从 80 W 提高到 140 W。

采用 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪 (Cu-K α 射线源) 进行物相分析; CSPM4000 型原子力显微镜检测表面形貌; D41-11D/ZM 型微控四探针测试仪测量薄膜电阻率; SGC-10 型薄膜测厚仪测试薄膜厚度; UV-2550 型紫外可见分光光度计测量薄膜的透射光谱。

2 结果与讨论

2.1 溅射功率对薄膜结构的影响

不同功率下制备的 ZATO 薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示。

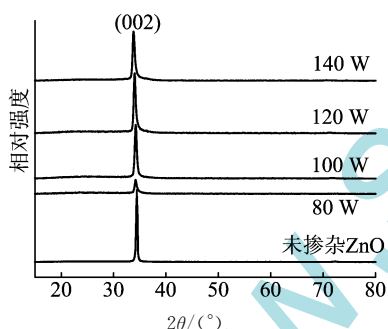


图 1 不同功率下制备的 ZATO 薄膜的 XRD 图谱

图 1 中,未掺杂 ZnO 薄膜是由相同 ZnO 粉末制得的陶瓷靶以相同真空条件、120 W 溅射功率制得。掺杂 ZnO 薄膜通过改变溅射功率分别为 80、100、120、140 W 制得。

由图 1 可知,掺杂 ZATO 薄膜样品均只检测到 (002) 晶面单一的衍射峰,表明薄膜生长有显著的 (002) 晶面择优取向,由于没有出现 Al、Sn 的氧化物,说明掺杂的 Al³⁺、Sn⁴⁺ 替代 Zn²⁺ 在 ZnO 晶格中的位置,没有改变 ZnO 的六角纤锌矿结构。相对未掺杂 ZnO 薄膜 (002) 峰的位置 ($2\theta = 34.4^\circ$, PDF# 为 36-1451), ZATO 薄膜衍射峰稍左移。

布拉格公式为: $2d \sin \theta = n\lambda$, 其中, d 为晶面间距; θ 为衍射半角; n 为衍射级数; λ 为入射 X 射线波长。由布拉格公式可知, θ 减小则 d 增大,这是由于 Al、Sn 离子对 Zn 离子的替位导致 ZnO 晶格畸变。(002) 衍射峰的强度随着溅射功率的提高先增大后减小,结晶质量随溅射功率变化先提高后减弱。薄膜的晶粒尺寸的计算公式为:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

其中, D 为晶粒尺寸; $\lambda = 0.154056$ nm, 为 X 射线波长; β 为衍射峰半峰宽; θ 为对应的衍射角。计算结果见表 1 所列。制备的 ZATO 薄膜晶粒尺寸为 15.2~21.7 nm, 同样随着溅射功率的增加先增大后减小, 因为溅射功率增加, 被溅射粒子的动能增大, 粒子在薄膜表面的迁移率增加, 同时能更好地调整成键方向和键长来相互结合, 有助于薄膜形核生长, 提高结晶度, 使晶粒尺寸增大, (002) 衍射峰强度逐渐提高。与此同时, 溅射功率继续增加, 被溅射粒子对薄膜的轰击作用增强, 对薄膜的损伤增大, 当这种损伤逐渐处于主导地位时, 薄膜的结晶度降低, 晶粒尺寸减小, (002) 衍射峰强度减弱。对比相同条件下制备的纯 ZnO 薄膜, ZATO 薄膜的平均晶粒尺寸小于纯 ZnO 薄膜 (31.9 nm)。

表 1 ZATO 薄膜 XRD 测试与计算结果

溅射功率/W	$2\theta/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	D/nm
80	34.3	0.540	15.2
100	34.3	0.421	19.5
120	34.1	0.379	21.7
140	34.1	0.415	19.8

2.2 表面形貌

不同溅射功率制备的 ZnO 和 ZATO 薄膜 AFM 形貌如图 2 所示, 扫描范围为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。由 CSPM4000 型原子力显微镜的图像处理软件 Imager 分析获得平均粗糙度见表 2 所列。纯 ZnO 薄膜表面粗糙度为 3.7 nm。由图 2 和表 2 可以看出, 随着溅射功率由 80 W 提高到 120 W, ZATO 薄膜表面的孔洞减小, 晶粒尺寸增大, 形貌从孔洞围绕晶粒分布的结构逐渐转变为晶粒紧密堆砌的致密结构, 表面粗糙度由 3.91 nm 降低到 3.57 nm。当溅射功率达到 140 W 时, 由于溅射粒子对薄膜表面轰击造成的损伤作用增大, ZATO 薄膜表面的孔洞增多增大, 部分区域甚至形成微小的沟壑形貌, 结晶质量变差, 表面粗糙度增大。

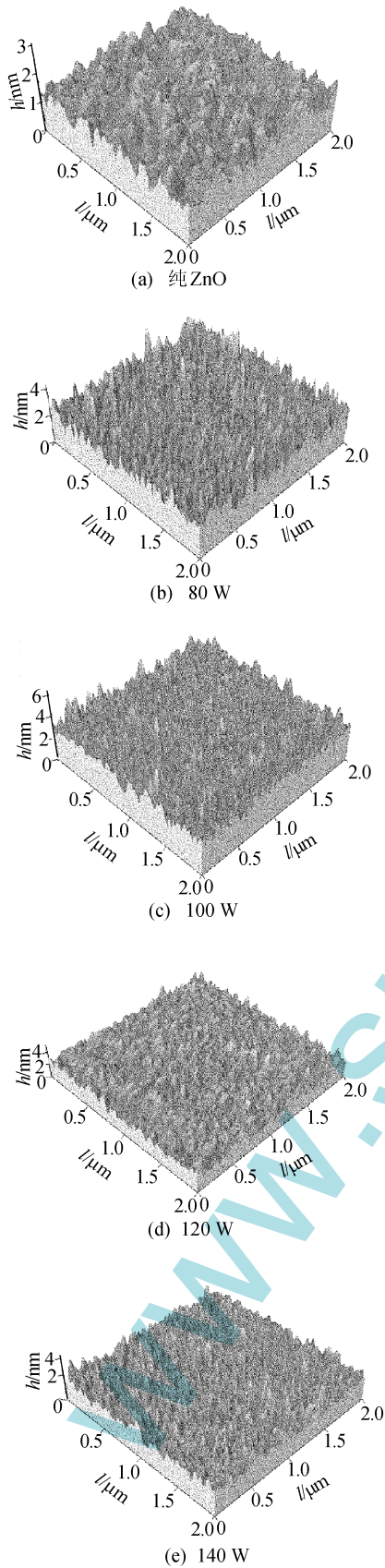


图 2 溅射功率对 ZATO 薄膜形貌的影响

2.3 电学特性

本文制备的纯 ZnO 薄膜电阻率为 $8.32 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,由表 2 可知,掺杂和提高溅射功率

降低了 ZATO 薄膜的电阻率。溅射功率为 120 W 时,电阻率最低,为 $7.46 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,随着溅射功率的继续提高,电阻率略微升高。Al、Sn 原子替换 Zn 原子在晶格中的位置并以 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 的形式存在,替位后的 Al^{3+} 提供 1 个自由电子, Sn^{4+} 提供 2 个自由电子^[9],这是薄膜中载流子的主要来源之一。

表 2 不同溅射功率制备的 ZATO 薄膜电阻率和表面粗糙度

溅射功率/W	电阻率/ $(10^{-3} \Omega \cdot \text{cm})$	粗糙度/nm
80	18.24	3.91
100	14.17	3.69
120	7.46	3.57
140	8.79	3.84

在相同温度条件下,载流子的迁移率受到各种散射机制的影响,如离子杂质散射、晶粒晶界散射及晶格振动散射。溅射功率的增加使溅射出的 Al、Sn 原子的迁移率提高,增大了其替换 Zn 原子的几率,从而提高载流子的浓度。同时,功率由 80 W 增加到 120 W 时,晶粒尺寸的增大降低了境界对载流子的散射作用,表面粗糙度的降低减少了薄膜表面对氧的吸附,减少了表面吸附的氧对电子的捕获作用,这些效应的共同作用降低了薄膜电阻。

溅射功率继续增大至 140 W,Al 和 Sn 原子的掺杂增大,在薄膜形成更多的杂质散射中心,晶粒尺寸减小,溅射粒子对薄膜的轰击使薄膜中生成更多的缺陷,降低了载流子迁移率。薄膜表面粗糙度的增加使表面吸附的氧捕获更多的氧,一定程度上降低了薄膜中的载流子浓度。这些效应的综合作用使 140 W 功率溅射得到的薄膜电阻率升高。

2.4 光学性能

溅射功率对薄膜透过率的影响如图 3 所示。

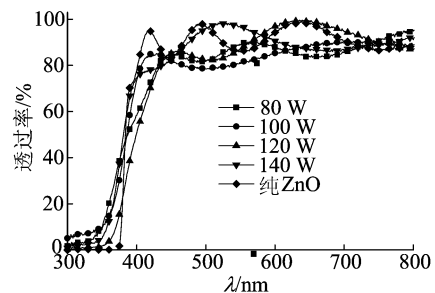


图 3 溅射功率对薄膜透过率的影响

由图 3 可知,在可见光波段(400~760 nm),由于 ZATO 及 ZnO 光学禁带宽度大于光子能量,不能引起本征激发,具有较高的透过率。在该

波段透射曲线呈波浪状,是由于光干涉所致,薄膜表面光滑且均质。ZATO 薄膜在紫外光区均有陡峭的吸收边,当溅射功率由 80 W 增大到 120 W 时,溅射功率的增加提高了载流子的浓度^[10-11],吸收边随溅射功率的增大而“红移”,这是由于导带底部附近量子态基本上已被电子占据,价带中的电子欲直接跃迁到导带中,必须吸收更多的能量才能跃迁到导带中较高的空能级上,就如同是禁带变宽,即所谓的 Burstein-Moss 效应^[12]所致。对于 140 W 功率制备的薄膜,由于其表面粗糙度的增加和缺陷的增多使薄膜内部载流子浓度下降,其吸收边未随功率增大继续“红移”。制备的纯 ZnO 薄膜在可见光区平均透过率为 91.3%,溅射功率为 80、100、120、140 W 的 ZATO 薄膜在可见光区计算平均透过率依次为 84.5%、84.6%、88.6%、88.9%,比纯 ZnO 薄膜略有降低。对于直接禁带半导体材料,其吸收系数和光子能量的关系为:

$$\alpha = B(h\lambda - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

其中, B 为常数; E_g 为光学带隙; λ 为波长; h 为普朗克常数。

由(2)式作 $\alpha^2 \sim h\lambda$ 曲线如图 4 所示,其线性部分外推得到 $\alpha^2 = 0$ 时 $h\lambda$ 的值即为 E_g 。吸收系数可由 $\alpha = (1/d)\ln(1/T)$ 求得,其中, T 为薄膜紫外-可见光波段的透过率; d 为薄膜厚度,纯 ZnO 膜厚 114 nm,溅射功率 120 W 制备的 ZATO 薄膜膜厚 325 nm,由 SGC-10 型薄膜测厚仪测得。120 W 溅射功率下制得的 ZATO 薄膜光学带隙约为 3.45 eV, ZnO 薄膜光学带隙约为 3.40 eV。

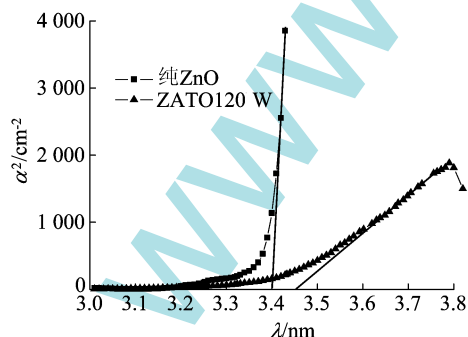


图 4 吸收系数的平方随光子能量变化曲线

3 结 论

本文采用射频磁控溅射法制备出了 ZnO 和 Al、Sn 共掺杂的 ZnO 透明导电薄膜,薄膜具有明显的(002) c 轴择优取向。

当溅射功率为 120 W 时,ZATO 薄膜在可见

光区平均透过率最高达 88% 以上,比纯 ZnO 薄膜略有降低,最低电阻率为 $7.46 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,比纯 ZnO 薄膜低 1 个数量级。溅射功率对 ZATO 薄膜的结构、表面形貌和电学性能有一定影响,对薄膜光学透光率的影响不大,但在一定范围内,溅射功率的增大能改善薄膜可见光区透光性能。

[参 考 文 献]

- [1] 王志勇,彭超群,王日初,等. 氧化锌铝的典型性能与研究进展[J]. 中国有色金属学报,2012,22(2):416-426.
- [2] Kirby S D, Dover R B. Improved conductivity of ZnO through co-doping with In and Al [J]. Thin Solid Films, 2009,517:1958-1960.
- [3] Suzuki S, Miyata T, Minami T, et al. Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films,2003,434:14-19.
- [4] Ma Ruixin, Wang Mukong, Kang Bo, et al. Study on the structural, electrical and optical properties of Al-F co-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Optoelectronics Letters,2011,7(1):45-48.
- [5] Chen Jianlin, Chen Ding, He Jianjun, et al. The microstructure, optical and electrical properties of sol-gel-derived Se-doped and Al-Se co-doped ZnO thin films [J]. Applied Surface Science,2009,255(23):9413-9417.
- [6] He H Y, He Z, Shen Q, et al. Optical transmittance enhancement and bandgap widening of ZnO:Al powders by W codoping [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 316-321.
- [7] Jiang Minhong, Liu Xinyu. Structural, electrical and optical properties of Al-Ti codoped ZnO(ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science,2008,255:3175-3178.
- [8] Pan Zhanchang, Tian Xinlong, Wu Shuokun, et al. Investigation of structural, optical and electronic properties in Al-Sn co-doped ZnO thin films [J]. Applied Surface Science, 2012,265:870-877.
- [9] Tsay C Y, Cheng Huachi, Tung Y T, et al. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2008,517:1032-1036.
- [10] Ellmer K, Cebulla R, Wendt R. Transparent and conducting ZnO(:Al) films deposited by simultaneous RF-and DC-excitation of a magnetron [J]. Thin Solid Films,1998, 317:413-416.
- [11] 裴志亮,张小波,王铁钢,等. ZnO:Al(ZAO)薄膜的制备与特性研究[J]. 金属学报,2005,41(1):84-88.
- [12] 孟 扬,杨锡良,陈华仙,等. 高价态掺杂氧化物透明导电薄膜的研究[J]. 光电子技术,2001,21(1):17-24.

(责任编辑 闫杏丽)