

双靶反应磁控共溅射制备 Al 掺杂 ZnO 薄膜及其光电性能

刘丹, 李合琴, 武大伟, 刘涛

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要:采用双靶反应磁控共溅射法在 Si(100) 和载玻片衬底上制备了 Al 掺杂 ZnO(ZAO) 薄膜, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、荧光分光光度计、紫外可见分光光度计、四探针测试仪等手段对薄膜进行表征, 研究了 Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光电性能的影响。结果显示, Al 掺杂未改变 ZnO 的晶体结构, ZAO 薄膜沿(002) 晶面生长, 具有单一的紫光发射峰, 在可见光区透过率大于 80%, 当 Zn 靶和 Al 靶溅射功率分别为 100 W 和 20 W 时, ZAO 薄膜的电阻率为 $8.85 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}$, 表明利用双靶反应磁控共溅射法制备的 ZAO 薄膜具有较好的光电性能。

关键词: ZAO 薄膜; 反应共溅射; 光电性质

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2011)04-0230-05

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2012.01.009

PREPARATION AND PHOTOELECTRIC PROPERTY OF Al DOPED ZnO THIN FILMS BY DUAL TARGET REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

LIU Dan, LI He-qin, WU Da-wei, LIU Tao

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

Abstract: Al-doped ZAO thin films were deposited on Si(100) and glass substrates by dual target reactive magnetron sputtering. The characters and the effect of Al doping on crystal structure and photoelectric properties of ZnO thin films were investigated by X-ray diffraction(XRD), atomic force microscope (AFM), fluorescence photometer, ultraviolet spectrophotometer and four-point probe sheet resistance measurement. The results show that the structure of Al-doped ZAO thin film is similar to that of ZnO thin film and ZAO thin film grow along (002) crystal plane. ZAO thin film shows a single violet emitting peak on the photoluminescence spectra. The average optical transmittance of all films is higher than 80% in the visible range. The electrical resistivity of ZAO thin film is $8.85 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}$ when the sputtering powers are 100 W and 20W for Zn and Al targets respectively. It indicates the ZAO thin films prepared by dual target reactive magnetron sputtering have excellent photoelectric properties.

Key words: ZAO thin film; reactive magnetron co-sputtering; photoelectric property

1 引言

ZnO 是一种自激活宽禁带半导体材料, 在自然界中储量多, 价格低, 无毒, 且具有较高的化学、机械稳定性及优异的光电学特性。在紫外探测器、发光二极管、透明导电电极、太阳能电池、液晶显示器等领域有广泛的应用前景。但纯的 ZnO 薄膜几乎不导电, 通常通过掺杂提高 ZnO 薄膜导电性, 以满足制备不同器件的要求。目前, 对 ZnO 进行掺杂的元素有 Al、Sn、Ga、In 等, 其中 Al 掺杂能得到与 ZnO 薄膜结构相同的 ZAO 薄膜, 其电阻率大幅下降, 且 Al 原料易得, 价格低, 无污染, 发展潜力较大。

制备 ZnO 薄膜的方法主要有: 脉冲激光沉积、磁控溅射、金属有机化学气相沉积、超声喷雾热解和溶胶-

收稿日期: 2011-10-31.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2008CB717802); 安徽省自然科学基金(090414182, 11040606M63) 和安徽省高校自然科学基金(KJ2009A091)。

作者简介: 刘丹(1983-), 女, 河南省南阳市人, 硕士生, 从事功能薄膜研究。

凝胶法等^[1-3]。在诸多的制备方法中,磁控溅射法具有能大面积成膜、沉积率高、基底温度较低且薄膜的附着性好等优点,被研究者广泛采用^[4,5]。目前,采用磁控溅射法制备 ZAO 薄膜,多用 Al₂O₃ 掺杂的 ZnO 陶瓷或用掺 Al 的 Zn 金属为靶材,若改变 Al 的掺杂量,必须更换靶材,造成材料的浪费。采用双靶反应磁控共溅射法制备 ZAO 薄膜,通过调节溅射功率、气压等工艺参数就可以调整 Al 的掺杂量。

2 实验

采用双靶反应磁控共溅射法在 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备上制备 ZAO 薄膜。实验靶材为直径 60 mm、厚度 5 mm 的高纯 Zn、Al 靶(99.99%),其中 Zn 靶和 Al 靶分别用直流和射频电源溅射。基片为单晶 Si(100) 和载玻片,用丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声波清洗 15 min,吹干后放入真空室。工作气体为 Ar 气,反应气体为 O₂ 气,气体纯度 99.99%。真空室本底真空 1.0×10^{-4} Pa,样品制备工艺如表 1 所列。1、2、3、4 号样品的基片为 Si(100),5、6、7、8 号样品基片为载玻片,与 1、2、3、4 号样品放在同一样品托中在同一工艺条件下制备,用于测量 ZAO 薄膜在可见光区的透过率。

表 1 单晶 Si 基片上 ZAO 薄膜的制备工艺参数

样品编号	氧氩比 /sccm	工作气压 /Pa	靶材	溅射功率 /W	沉积时间 /h
1	12:20	1.0	Al	0	1.0
			Zn	100	
2	12:20	1.0	Al	10	1.0
			Zn	100	
3	12:20	1.0	Al	20	1.0
			Zn	100	
4	12:20	1.0	Al	30	1.0
			Zn	100	

注: $1 \text{ sccm} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

采用 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪(Cu-K α 射线源)分析薄膜结构;CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)观测薄膜表面形貌;FL-4500 型荧光分光光度计的激发源为氙(Xe)灯,激发波长为 300 nm,测试薄膜荧光光谱;UV-2550 紫外可见光分光光度计测试薄膜光透过率;D41-11D/ZM 型微控四探针测试仪测量薄膜方块电阻。

3 结果与讨论

3.1 ZAO 薄膜的相结构、生长取向和表面形貌

图 1 为 Si 基片上制备的未掺杂 ZnO 薄膜以及 Al 掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,样品编号为 1、2、3、4。由图 1 知,所有样品在 $2\theta = 34^\circ$ 附近出现很强的(002)衍射峰,当 Al 靶溅射功率为 0 W、10 W、20 W 时样品在 $2\theta = 72^\circ$ 附近出现很弱的(004)衍射峰,其中(004)峰为 ZnO(002)峰的二级衍射峰,当 Al 靶溅射功率增至 30 W 时,(004)峰消失。表明 Al 掺杂对 ZnO 的晶体结构影响很小,且制备的 ZnO 薄膜具有高度的 C 轴择优取向。

表 2 列出了 ZnO 和 ZAO 薄膜(002)衍射峰的 XRD 参数。由表 2 可知,对照标准纯 ZnO 粉末(002)峰衍射角($2\theta = 34.421^\circ$) ZnO 薄膜的(002)峰衍射角均左移变小,并且 Al 掺杂的溅射功率越大,ZAO 薄膜(002)峰的衍射角越小。根据布喇格公式,衍射角减小,晶面间距增大(如表 2 所列)。同时,与未掺杂 ZnO 薄膜样品相比,ZAO 薄膜的衍射峰的半峰宽随 Al 靶溅射功率的增加略有增大,衍射峰强度也有所下降。这是由于 Al³⁺ 的原子半径比 Zn²⁺ 的原子半径小,Al³⁺ 替代了 Zn²⁺ 位置,引起晶格畸变造成的^[6,7]。当 Al 靶溅射功率为

20 W 时, ZAO 薄膜(002) 衍射峰强度最强, 说明适量的 Al 掺杂能改善 ZAO 薄膜的结晶质量^[8]。

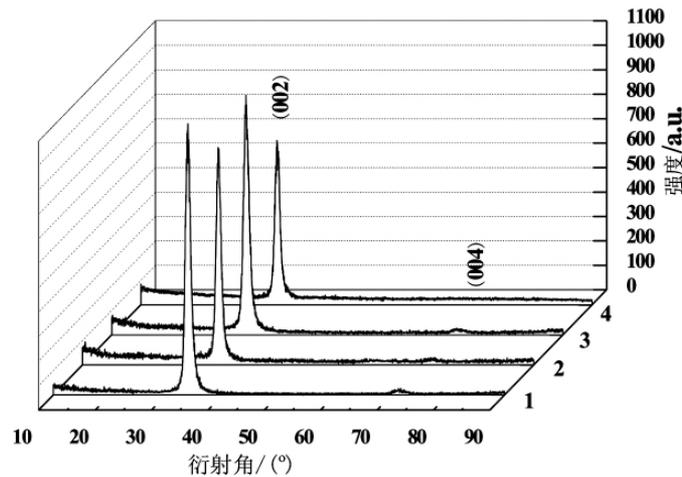


图 1 ZnO 和 ZAO 薄膜 XRD 图

表 2 ZnO and ZAO 薄膜的 XRD 参数

样品编号	衍射角/(°)	晶面间距/nm	半峰宽/(°)	强度/a. u.
1	34.288	0.2606	0.988	1085
2	33.836	0.2635	1.024	890
3	33.724	0.2641	1.068	982
4	33.368	0.2655	1.105	674

图 2 为 1、2、3、4 号样品的原子力显微镜 (AFM) 形貌图, 扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。从图中看出, 制备的薄膜均为柱状生长。纯 ZnO 薄膜晶粒致密均匀, Al 靶溅射功率为 10 W 时 ZAO 薄膜晶粒生长不完全, 晶粒间比较疏松, 表面光滑度差, Al 靶溅射功率为 20 W 时 ZAO 薄膜晶粒致密均匀, 表面平整光滑, 当 Al 靶溅射功率增至 30 W 时, 晶粒的柱状生长显得有些杂乱, 并有坑状出现。AFM 分析显示 4 种薄膜样品的均方根粗糙度 δ_{RMS} 分别为 5.92 nm、10.89 nm、7.35 nm、8.21 nm。结合 XRD 分析, 当 Al 靶溅射功率为 20 W 时, 制备的 ZAO 薄膜结晶质量最好。

3.2 ZAO 薄膜的电学性能

图 3 为 Al 靶溅射功率与薄膜电阻率关系图。当 Al 溅射功率为 0 W, 制备的 ZnO 薄膜的电阻率较大, 超出了仪器的测量范围, 在这里不做描述。由图 3 可知, ZAO 薄膜的电阻率随 Al 靶溅射功率的增加先降后增。当 Al 靶溅射功率为 10 W 时, 薄膜的电阻率为 $3.64 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; 当溅射功率为 20 W 时, 薄膜电阻率降低到最小值为 $8.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; 溅射功率为 30 W 时, 薄膜电阻率又有所升高, 为 $4.36 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这说明 Al 成功掺入 ZnO 薄膜内。薄膜的电阻率与载流子浓度及迁移率有关, 载流子主要来源于 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 置换产生的导电电子和氧空位, 载流子的迁移率依赖于各种散射机制(离化杂质散射, 晶粒晶界散射, 晶格振动散射)和材料温度^[9]。一方面, Al 靶溅射功率为 10 W 时, 溅射出来的 Al 离子动能较小, 没有足够的能量扩散, 使得 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 置换率较低, 载流子的浓度较少, 当 Al 靶溅射功率为 20 W 时, 溅射出来的 Al^{3+} 离子动能增大, Al^{3+} 对 Zn^{2+} 置换率增大, 载流子的浓度增大。但随着 Al^{3+} 含量的进一步增加, Al^{3+} 在薄膜结晶过程中形成的杂质散射中心也增加, 离化杂质散射作用增强。另外, 由 3.1 中薄膜表面形貌分析知, 溅射功率增大到 30 W 时 ZAO 薄膜的表面粗糙度增大, 而表面粗糙度的增加导致薄膜表面积的增加, 使薄膜吸附氧的位置增加, 薄膜表面的晶粒中吸附的氧能有效的捕获电子, 降低了载流子浓度; 另外, 表面粗糙度的增加也使得载流子移动的有效厚度减小, 也增加了表面电阻, 导致了 ZAO 薄膜的电阻率随 Al 靶溅射功率的增加先降低后增加。

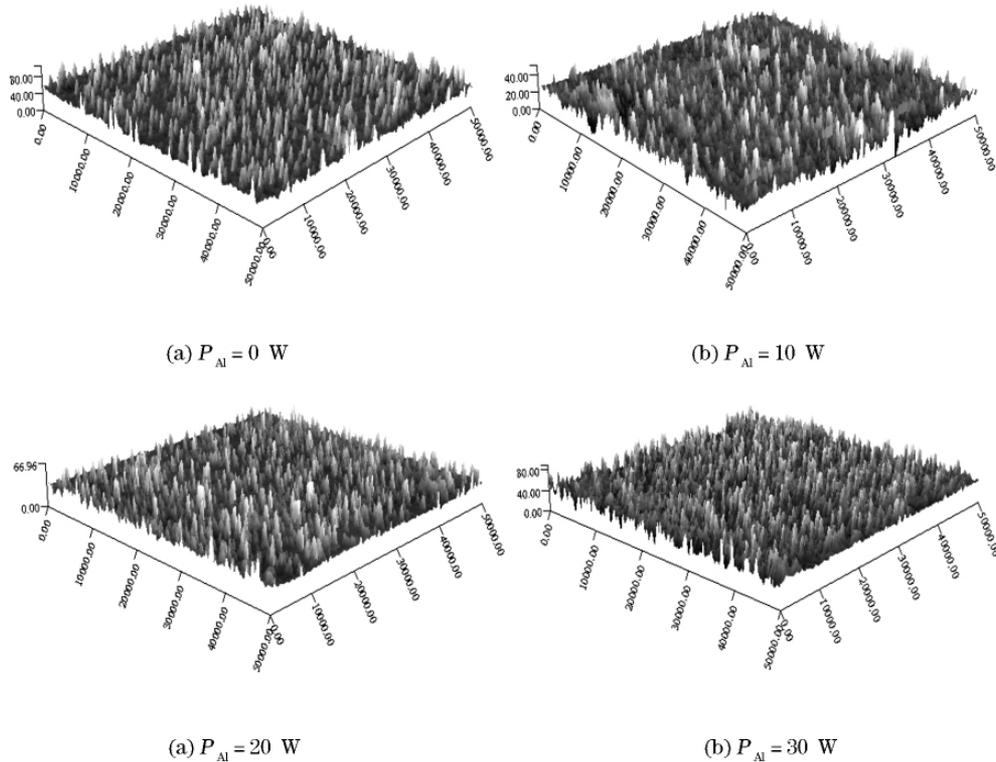


图2 Al靶不同溅射功率下 ZnO 和 ZAO 薄膜的 AFM 形貌图

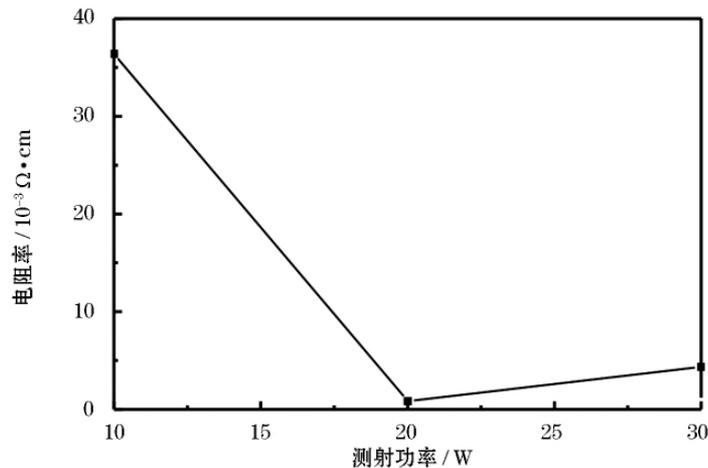


图3 Al靶不同溅射功率下 ZAO 薄膜电阻率

3.3 ZAO 薄膜的光学性能

图4为1、2、3、4号样品在室温下光致发光(PL)谱。从图中看出,样品发光峰均为单一的紫光发射峰,其峰值分别为404 nm、403 nm、398 nm、396 nm,并且随着Al的掺杂,ZnO薄膜的发光峰位略有蓝移,强度降低。对于ZnO的紫光发射,大多研究者认为由于自由激子的跃迁造成的^[10~12]。室温下ZnO的激子束缚能为60 meV,远大于它在室温下的热离化能(26 meV),从理论上讲在室温下可以观察到激子发光。发光峰的强度与晶粒尺度和缺陷状态有关,晶粒尺度减小,激子密度降低,使得紫光发射强度降低。ZAO薄膜发光峰发生蓝移,是由于Al掺杂使薄膜的晶格常数发生了变化,产生的量子效应改变了能带间隙^[13]。

图5为5、6、7、8号样品在300~800 nm的透射谱。由图中得知,所有掺杂ZAO样品在可见光部分(400~800 nm)的透过率大于80%。由于ZAO的禁带宽度大于可见光子能量,在可见光照射下不能引起本征激

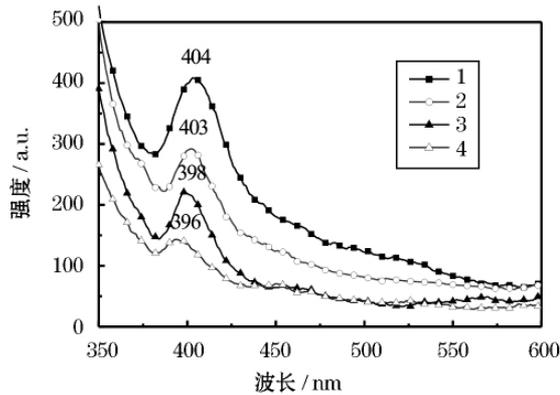


图 4 ZnO 和 ZAO 薄膜的 PL 谱

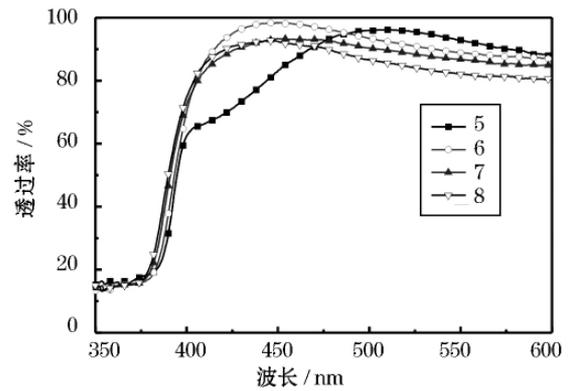


图 5 ZnO 和 ZAO 薄膜紫外-可见光透射谱

发,所以对可见光是透明的,具有较高的透过率。薄膜的透过率与载流子浓度、薄膜内部缺陷等因素有关,增大载流子浓度则会增加光学吸收,且薄膜电阻率降低,ZAO 吸收边向可见光短波方向移动,文中的透射曲线也与该结论较为吻合。但透射率和吸收边的偏移并不十分明显,说明一定程度的 Al 掺杂对薄膜的透过率影响不大。

4 结 论

(1) 利用双靶反应磁控共溅射法制备的 Al 掺杂 ZAO 薄膜,并未引起晶体结构的明显变化且具有高 C 轴择优取向。

(2) 室温 PL 谱、可见光透射谱及电阻率测量结果显示双靶反应磁控共溅射法制备的 ZAO 薄膜具有良好的光电性能,在 Al 溅射功率为 20 W 时制备的 ZAO 薄膜结晶质量最好,光电性能最佳。

参考文献:

- [1] 张贺攀. PLD 方法沉积 ZnO 薄膜及其光电性能研究[D]. 大连: 大连理工大学硕士论文, 2009.
- [2] 吕承瑞, 王小平, 王丽, 等. ZnO 半导体薄膜的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22 卷专辑: 216-218.
- [3] 刘明, 魏玮, 曲盛薇, 等. 氧分压对磁控溅射 ZnO 薄膜生长行为和光学特性的影响[J]. 无机材料学报, 2008, 6(23): 1096-1100.
- [3] 封宾, 何大伟, 富鸣, 等. Al 掺杂 ZnO 薄膜的制备及红外光学性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 2(38): 762-766.
- [4] KAR J P, KIM S, SHIN B *et al.* Influence of sputtering pressure on morphological, mechanical and electrical properties of Al-doped ZnO films[J]. Solid-State Electronics, 2010, 54(2010): 1447-1450.
- [5] BEN S M, JACQUET, FIOUX P, *et al.* A ZnO/PET assembly study: Optimization and investigation of the interface region[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 119(2010): 158-168.
- [6] 陈杰, 王军. 铝掺杂氧化锌薄膜的光学性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 693-696.
- [7] 赵印中, 李林, 何延春, 等. ZnO 薄膜的结构、性能及应用[J]. 真空与低温, 2009, 15(1): 48-51.
- [8] 马晓翠, 叶家聪, 曹培江, 等. 射频溅射功率对 AZO 薄膜结构及光电特性和热稳定性的影响[J]. 发光学报, 2010, 31(4): 235-237.
- [9] 韦新颖, 祁康成, 袁红梅, 等. 直流磁控溅射 ZnO: Al 薄膜过程中氧气浓度的研究[J]. 电子器件, 2010, 33(1): 1-4.
- [10] 李伙全, 宁兆远, 程珊华, 等. 射频磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移[J]. 物理学报, 2004, 31(5): 867-870.
- [11] 孙成伟, 刘志文, 张庆瑜. 退火温度对 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响[J]. 物理学报, 2006, 33(5): 430-436.
- [12] 薛华, 张国恒, 张浩. 氧分压对纳米 ZnO 薄膜光致发光特性的影响[J]. 半导体技术, 2009, 34(1): 123-126.
- [13] 史永胜, 陈阳阳, 宁青菊, 等. 溅射功率对 AZO 透明导电薄膜的影响[J]. 材料导报, 2011, 25(1): 42-44.