

# 衬底温度和氧分压对 ZAO 薄膜结构 及光学性能的影响

杨红<sup>1</sup>, 李雪勇<sup>2</sup>, 戎茂华<sup>2</sup>

(1. 湖南信息职业技术学院 基础部, 湖南 长沙 410200; 2. 湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412008)

**摘要:** 采用直流磁控溅射技术, 以氧化锌铝陶瓷靶为靶材, 在玻璃衬底上制备了 ZnO:Al (ZAO) 薄膜, 研究了不同工艺参数对薄膜晶体结构及光学性质的影响。实验结果表明: ZAO 薄膜具有六角纤锌矿结构且呈 *c* 轴择优取向, 晶粒垂直于衬底方向柱状生长, 衬底温度和氧分压对薄膜的结构和光学性能有重大影响。在衬底温度为 200 °C、氧氩分压比为 1 % 时, 薄膜结晶性能最好, 平均透射率可达 86.5 %。

**关键词:** ZAO 薄膜; 衬底温度; 氧分压; 透射率

**中图分类号:** O484.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2008)04-0075-04

## Effect of Substrate Temperature and Oxygen Partial Pressure to ZAO Thin Films Structure and Optical Properties

Yang Hong<sup>1</sup>, Li Xueyong<sup>2</sup>, Rong Maohua<sup>2</sup>

(1. Basis Department, Hunan College of Information, Changsha 410200, China;  
2. School of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

**Abstract:** Using ZnO mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3wt%) as target, ZAO thin films were deposited on glass substrate by DC magnetron sputtering, the influences of the deposition parameters on the crystallization behavior as well as optical properties of ZAO films have been investigated. The X-ray diffraction measurements revealed that ZAO film was polycrystalline with the hexagonal crystal structure and has a strongly preferred orientation of *c* axis perpendicular to the substrate surface. The structure and optical transmittance of ZAO films were obviously influenced by the substrate temperature and oxygen partial pressure. The obtained film exhibits optimal structure and optical transmittance of 86.5% with the substrate at 200 °C and the oxygen and argon ratio was 1%.

**Key words:** ZAO films; substrate temperature; oxygen partial pressure; optical transmittance

## 0 引言

透明导电氧化物 (Transparent and Conductive Oxide, 简称 TCO) 具有在可见光区透明和电阻率低等优异的光电性能, 所以被广泛地应用于各种光电器件中, 如平面显示器 (LCD/LED 等)、太阳能电池、节能窗口、汽车/飞机等的挡风玻璃等。自从 1907 年 Badeker 制备出 CdO 透明导电薄膜后, 人们先后研制出了以 SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 等为基体的透明导电薄膜。目前研究和应用得最多的是掺锡 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, 简称 ITO) 透明导电薄膜, 但近年来掺铝 ZnO (ZnO:Al, 简称 ZAO)

透明导电薄膜被认为是最有发展潜力的薄膜材料<sup>[1]</sup>。

ZAO 薄膜不仅透明、导电性能好, 且稳定性高, 是 700 K 以下温度范围内在氢等离子体气氛中唯一稳定的透明导电薄膜。因此适用于太阳电池透明电极, 有可能取代 ITO 和 SnO<sub>2</sub> 电极, 推动廉价太阳能电池的发展<sup>[2]</sup>。与 ITO 相比, 新型透明导电 ZAO 薄膜中的 ZnO 价格便宜、来源丰富、无毒, 并且在氢等离子体中的稳定性要优于 ITO, 同时具有可同 ITO 相比拟的光电特性, 逐渐成为 ITO 薄膜的最佳替代者, 是值得深入研究的新一代透明导电薄膜材料<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2008-05-27

作者简介: 杨红 (1974-), 女, 湖南宁乡人, 湖南信息职业技术学院讲师, 硕士, 主要研究方向为薄膜物理性能。

常用的 ZAO 薄膜制备工艺有直流（射频）磁控溅射<sup>[4,5]</sup>、真空反应蒸发<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7,8]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[9,10]</sup>等，其中研究和应用最广泛的是溅射技术。由于 ZAO 薄膜的性能受生长和后处理工艺参数的影响很大，因此，研究工艺参数的变化对 ZAO 薄膜性质的影响有着重要意义。本实验采用直流磁控溅射的方法，在普通玻璃衬底上制备了 ZAO 透明导电膜，通过对薄膜的结构、厚度、可见光透射率的测量，重点研究了衬底温度、氧分压对 ZAO 薄膜组织结构及光学性能的影响。

## 1 实验方法

ZAO 薄膜是在 CSU-5001 型多功能磁控溅射仪上，采用直流磁控溅射的方法制备的，背底真空为  $2 \times 10^{-4}$  Pa，沉积工作压强为 0.5 Pa，镀膜时间 15 min，溅射功率控制在 150 W。纯度为 99.9% 的氩气和氧气分别作为溅射和反应气体，各自的流量和总压强分别由质量流量计和压强控制仪来控制。采用质量分数为 3% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ （纯度为 99.99%）掺杂的 ZnO（纯度为 99.99%）陶瓷靶，靶材到衬底的距离为 70 mm，衬底是用超声波清洗后的透明玻璃。在沉积薄膜前先用氩气预溅射靶材几分钟以去除靶面的污染物及杂质，提高薄膜的纯度，直至靶材稳定辉光放电才移开挡板开始镀膜。

薄膜的物相结构用 Rigaku D/Max 2500 转靶 X 射线衍射仪（XRD）进行分析，衍射角从  $0 \sim 70^\circ$  变化；用 Solver P47 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌；用（Alpha-step IQ profilers）台阶仪测定薄膜厚度；采用 TU-1800PC 紫外-可见分光光度计测量样品的紫外、可见光透射性能，光谱范围为 330 ~ 800 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 衬底温度和氧分压对薄膜结构特性的影响

图 1 为在氧分压比  $p_{\text{O}_2}/p_{\text{Ar}} = 0$ ，衬底温度  $t_s = 200^\circ\text{C}$  的制备条件下，用原子力显微镜观测到的表面形貌图，各径向单位为 nm。

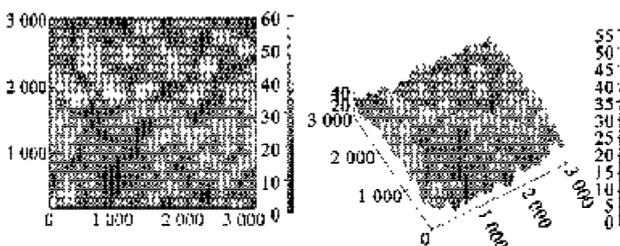


图 1 ZAO 薄膜的 AFM 表面形貌图

Fig. 1 AFM surface morphology of ZAO thin film

从图 1 中可以看到，薄膜表面致密平整，颗粒均匀。粗糙度为 7.266 nm，最大峰高是 57.855 nm，平均峰

高为 32.034 nm，颗粒尺寸约 200~300 nm（用台阶仪测得膜厚为 854.8 nm）。

图 2 给出了沉积在玻璃衬底上 ZAO 薄膜典型的 X 射线衍射图。XRD 谱表明，ZAO 薄膜属于六方纤锌矿结构，在衍射角变化范围内，只有（002）面的衍射峰具有明显的  $c$  轴择优取向。用 Scherrer 公式<sup>[11]</sup>计算得晶粒大小为 28.67 nm，这和 AFM 得到的颗粒尺寸相差很大，薄膜中的小颗粒可能由很多的晶粒组成<sup>[12]</sup>。在图中并未发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的存在，表明了  $\text{Al}^{3+}$  对  $\text{Zn}^{2+}$  的有效替位。从图中还可以观察到其（002）衍射峰位置相对于标准的 ZnO 峰位向低角度方向移动，由 Bragg 公式计算得，所有的薄膜  $c$  轴长度都大于标准 ZnO 的  $c$  轴长（0.519 48 nm），即  $c$  轴拉长，晶体内应力表现为拉应力。由于  $\text{Al}^{3+}$  离子的半径比  $\text{Zn}^{2+}$  离子的半径小， $\text{Al}^{3+}$  对  $\text{Zn}^{2+}$  的掺杂替代必然造成晶格畸变，在结晶过程中会产生残余应力使（002）晶面间距变大而导致单胞拉长。文献<sup>[13]</sup>也认为，由于 ZAO 薄膜内处于缺氧状态，氧缺位和间隙原子  $\text{Al}^{3+}$  的存在使  $c$  轴变长。对薄膜进行退火后，可使应力得到释放，薄膜中氧空位和锌填隙原子缺陷减少，使 ZAO 薄膜的结构更接近标准 ZnO 的结构<sup>[14,15]</sup>。

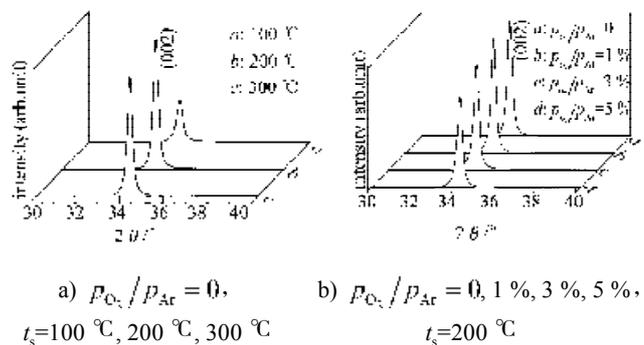


图 2 不同沉积条件下 ZAO 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD diffraction patterns of ZAO thin films deposited at various parameters

从图 2 中的 a) 可看到，随着衬底温度的升高，衍射峰的强度首先增加，半高宽减小，在  $200^\circ\text{C}$  时衍射峰的强度达到最大，半高宽最小；当衬底温度继续升高时，衍射峰的强度反而降低，半高宽增加。说明薄膜的晶化程度随着衬底温度的升高而增强，晶粒增大；但衬底温度太高时，结晶质量又重新变坏。

图 2 中的 b) 表明，随着氧分压的提高，（002）衍射峰的强度逐渐降低，衍射角先增大后减小，半高宽则逐渐变大，在  $p_{\text{O}_2}/p_{\text{Ar}} = 1\%$  时有最好的结构。这是因为：氧分压太小时，轰击靶材的氩离子增多，使得游离态的 Zn 原子增多，氧气相对不足，从而破坏了薄膜结构，影响了薄膜的生长；氧分压太大时，过多的氧停留在晶界上，使晶粒尺寸减小，结晶质量下降，影

响了薄膜的结构, 这与文献[11]的研究结果一致。

### 2.2 衬底温度和氧分压对薄膜光学性能的影响

对于用溅射法制备的薄膜, 较高的衬底温度有利于溅射粒子在衬底表面的横向扩散, 这将有助于薄膜的成核和生长, 有利于薄膜的结晶和择优取向。随着衬底温度的升高, 薄膜的结晶质量提高, 薄膜中缺陷的数量减少, 从而导致薄膜的透射率提高。但另一方面, 衬底温度的升高使薄膜的沉积速率增大, 在相同沉积时间内薄膜厚度增加, 薄膜透射率下降。以上两种因素共同作用, 使得透射率随衬底温度的变化并不显著[16]。另外, 载流子浓度和载流子迁移率对薄膜透射率所起的作用不同[17], 必须考虑它们的综合影响。

在其它条件不变的情况下, 不同衬底温度制备的ZAO薄膜在可见光区平均透射率变化如图3所示。

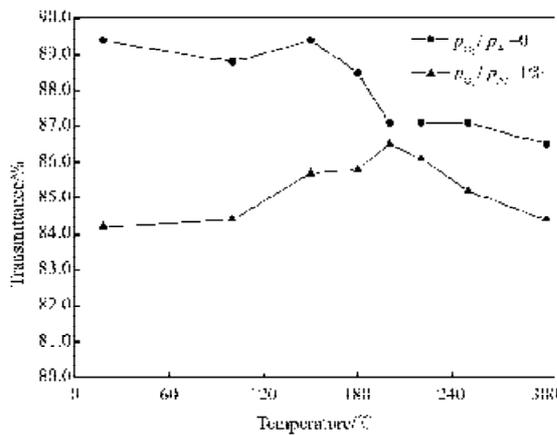


图3 衬底温度对薄膜透射率的影响

Fig. 3 Influences of substrate temperature on transmittance of the rhin films

当衬底温度上升时,  $p_{O_2}/p_{Ar} = 0$  条件下制备的薄膜透射率缓慢下降, 从 89.4% 下降到 86.5%。这可以解释为: 随衬底温度的增加, 虽然载流子迁移率增大使透射率有上升的趋势, 但载流子浓度和氧空位产生的吸收[18]及薄膜厚度的增加使透射率总体下降; 特别是衬底温度超过 200 °C 以后, 薄膜结晶质量变差, 载流子迁移率下降, 薄膜对可见光的散射和吸收都增加, 透射率更加降低。在  $p_{O_2}/p_{Ar} = 1\%$  条件下制备的薄膜透射率略小于  $p_{O_2}/p_{Ar} = 0$  时制备的薄膜透射率, 透射率在 84.2%~86.5% 之间变化, 在 200 °C 时有最大的透射率 86.5%。这可能是氧吸附在晶界表面对可见光产生了一些散射损失[11], 而且氧的存在使沉积速率增大, 薄膜的厚度增加导致透射率下降[19], 但在 200 °C 时由于晶体结构的改善使透射率有所提高。

为了进一步研究衬底温度对 ZAO 薄膜透射率的影响, 我们利用透射谱得到了薄膜的光学禁带宽度  $E_{opt}$  和光学吸收边随衬底温度的变化规律。由图 4 可见: 在  $p_{O_2}/p_{Ar} = 0$  和  $p_{O_2}/p_{Ar} = 1\%$  两种制备条件下, 薄

膜光学吸收边都随衬底温度的升高而向可见光短波方向移动, 产生“蓝移”现象; 而  $p_{O_2}/p_{Ar} = 1\%$  时制备的薄膜光学吸收边大于  $p_{O_2}/p_{Ar} = 0$  时制备的薄膜。这一现象可解释为: 由半导体中载流子浓度的公式  $n \propto -(E - Ed)$ , 得到  $n$  和导带底与施主能级差成反比; 随着温度上升, 载流子浓度增加, 增加的载流子填充于导带中较低的能级, 并使价带电子跃迁到导带中较高的能级, 使吸收边缘向短波方向移动, 也就是 Burstein-Moss 效应[20,21]; 当载流子浓度趋于饱和时, 吸收边的移动也趋于一个极值; 而  $p_{O_2}/p_{Ar} = 1\%$  时制备的薄膜主要是依靠改善薄膜结构使载流子迁移率提高, 载流子浓度却比  $p_{O_2}/p_{Ar} = 0$  时略有减少, 所以光学吸收边大于  $p_{O_2}/p_{Ar} = 0$  时制备的薄膜。

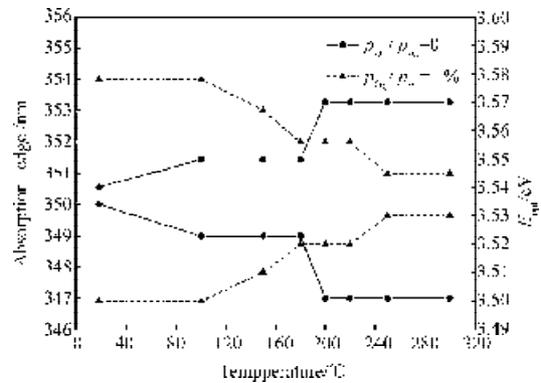


图4 衬底温度对薄膜光学吸收边及光学禁带宽度的影响

Fig. 4 Influences of substrate temperature on absorption edge and  $E_{opt}$  of the films

在衬底温度为 200 °C 时, 通过改变氧氩分压比 (1%~5% 变化), 得到薄膜透射率和光学吸收边随氧分压变化的情况, 如图 5 所示。

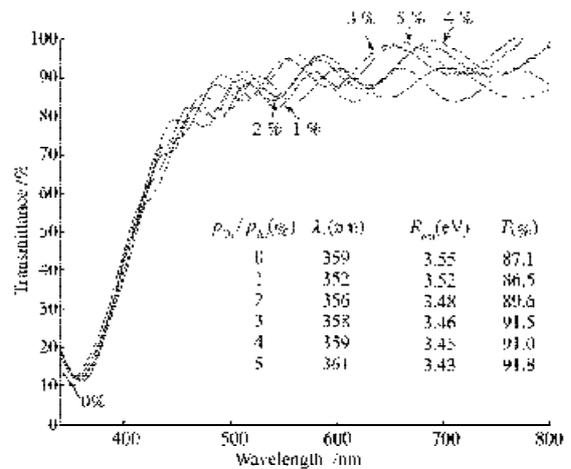


图5 氧氩分压比对薄膜透射率及光学吸收边的影响

Fig. 5 Influences of oxygen and argon pressure ratio on transmittance and absorption edge of the films

图 5 表明, 当  $p_{O_2}/p_{Ar}$  从 1% 继续上升时, 薄膜透射率持续增加, 由 86.5% 增加到 91.8%; 而光学吸收

边则向长波方向移动,发生“红移”。这是因为:过多的氧与从靶材逸出的 $\text{Al}^{3+}$ 充分反应,而没有取代 $\text{ZnO}$ 中的 $\text{Zn}^{2+}$ ,薄膜中载流子浓度 $n$ 必然减小,表现为光学吸收边向长波方向移动;同时,薄膜晶粒生长趋于完整,化学计量比偏离小,晶格中缺陷中心的减少使折射率、消光系数及可见光散射损失都减小,因而透射率提高<sup>[11,13]</sup>。

### 3 结论

1) 采用直流磁控溅射技术,通过优化工艺条件,制备了透明导电性能良好的ZAO薄膜。在未经退火的情况下,在衬底温度为200℃、氧氩分压比为1%时,薄膜结晶性能最好,平均透射率可达86.5%。

2) 实验结果表明:多晶ZAO薄膜有明显的 $c$ 轴择优取向且呈柱状生长,衬底温度和氧分压对ZAO薄膜的结构和光学性能有很大影响;衬底温度上升,ZAO薄膜在可见光区平均透射率缓慢下降,薄膜光学吸收边随衬底温度的升高而向可见光短波方向移动,产生“蓝移”现象,而禁带宽度变大;氧氩分压比为1%时薄膜透射率较低,但都大于84%,且在衬底温度为200℃时,因晶体结构改善,薄膜的透射率有所上升;当氧氩分压比从1%继续上升,薄膜透射率持续增加,由86.5%增加到91.8%;而光学吸收边则向长波方向移动,发生“红移”。这可从衬底温度和氧分压对薄膜的结构、载流子浓度和迁移率的影响等方面进行解释。

#### 参考文献:

- [1] Martin E J J, Yan M, Lane M, et al. Properties of multilayer transparent conducting oxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 461: 309-315.
- [2] Park K C, Ma D Y, Kim H K. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 305: 201-209.
- [3] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 85: 212-217.
- [4] Minami T, Suzuki S, Miyata T. Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398-399: 53-58.
- [5] Ellmer K, Wendt R. D.c. and r.f.(reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al films from metallic and ceramic targets: a comparative study[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 93: 21-26.
- [6] Ma J, Ji F, Ma H L, et al. Electrical and properties of ZnO:Al films prepared by an evaporation method[J]. *Thin Solid Film*, 1996, 279: 213-215.
- [7] Musat V, Teixeira B, Fortunato E, et al. Al-doped ZnO thin films by sol-gel method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180-181: 659-662.
- [8] Jimenez Gonzalez A E, Soto Urueta J A. Optical transmittance and photoconductivity studies on ZnO:Al thin films prepared by the sol-gel technique[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 52: 345-353.
- [9] Shan F K, Yu Y S. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 1869-1872.
- [10] Agura H, Suzuki A, Matsushita T, et al. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 445: 263-267.
- [11] Bachari E M, Baud G, Ben Amor S, et al. Structural and optical properties of sputtered ZnO films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 348: 165-172.
- [12] Song D, Aberle A G, Xia J. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 195: 291-296.
- [13] Kim H, Piqueb A, Horwitzb J S, et al. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377-378: 798-802.
- [14] 方泽波, 龚恒翔, 刘雪芹, 等. 退火对多晶ZnO薄膜结构与发光特性的影响[J]. *物理学报*, 2003, 52(7): 1748-1751.
- [15] Chang J F, Wang H L, Hon M H. Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 211: 93-97.
- [16] 王卿璞. ZnO薄膜的制备及发光特性的研究[D]. 济南: 山东大学, 2003.
- [17] 孟扬, 杨锡良, 陈华仙, 等. 高价态差掺杂氧化物透明导电薄膜的研究[J]. *光电子技术*, 2001, 21(1): 17-23.
- [18] 曹琦, 李相银. 温度对纳米ZnO膜电学光学性质影响的研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(5): 1572-1576.
- [19] 余俊, 赵青南, 赵修建. 氧气分压对磁控溅射法制备ZAO膜的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2005, 27(1): 14-15.
- [20] 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.
- [21] Chang J F, Hon M H. The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 386: 79-86.

(责任编辑: 廖友媛)