

退火温度对 Al 掺杂 ZnO 薄膜结构和性能的影响

李雪勇, 崔丽玲, 严钦云

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用直流磁控溅射技术, 在玻璃衬底上制备了 ZnO:Al (ZAO) 薄膜样品。其他参数不变, 在不同的温度下对样品进行了退火处理, 研究了薄膜的结构性质、电学和光学性质随退火温度的变化关系。实验结果表明: 在退火温度为 200 °C 时, ZAO 薄膜具有较优的光电性能, 其电阻率为 $9.62 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光区平均透射率为 89.2%。

关键词: ZAO 薄膜; 退火温度; 电学性能; 光学性能

中图分类号: O484.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)05-0022-04

Effects of Annealing Temperature on the Structure and Properties of Al Doped ZnO Thin Films

Li Xueyong, Cui Liling, Yan Qinyun

(School of Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The ZnO:Al (ZAO) films were deposited on glass substrates by using a DC reactive magnetron sputtering system. With the other parameters unchanged, the structural, electrical and optical properties of ZAO films were studied at the different annealing temperatures. The experimental results show that at the annealing temperature of 200 °C the ZAO thin film has better optical properties, the resistivity is $9.62 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ and the transmissivity in visible region is 89.2%.

Keywords: ZAO films; annealing temperature; electrical properties; optical properties

0 引言

近年来, 随着半导体、计算机和太阳能等产业迅速发展, 与其相关的功能材料——透明导电氧化物 (transparent conducting oxide, TCO) 薄膜也随之产生和发展起来。当前市场上使用的 TCO 薄膜主要是 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜, 其技术较成熟。由于 In, Sn 等材料自然储量少, 且 ITO 薄膜制备工艺复杂、成本高、有毒、稳定性差, 从而限制了它在实践中的广泛使用。Al 掺杂的 ZnO 透明导电薄膜 (ZnO:Al,

ZAO) 在可见光区域内具有较高的透射率和较低的电阻率, 与 ITO 薄膜相比, ZAO 薄膜中的 ZnO 价格便宜, 来源丰富, 无毒, 在氢等离子体中的稳定性优于 ITO 薄膜, 而且具有可同 ITO 薄膜相比拟的光电特性, 因而其已逐渐成为 ITO 薄膜的最佳替代者, 是近年来科研工作者深入研究的新一代透明导电薄膜材料^[1]。

ZAO 薄膜常用的制备方法有直流 (射频) 磁控溅射法^[2-3]、真空反应蒸发法^[4]、溶胶-凝胶法^[5-6]、脉冲激光沉积法^[7-8]等, 其中研究和应用较广泛的是

收稿日期: 2011-06-12

基金项目: 湖南省教育厅科研基金资助项目 (09C321)

作者简介: 李雪勇 (1973-), 男, 湖南嘉禾人, 湖南工业大学讲师, 中南大学博士生, 主要从事光电功能薄膜材料的研究, E-mail: lixueyong@163.com

溅射技术。直流磁控溅射制备的 ZAO 薄膜一般要进行退火处理, 退火后薄膜的电阻率会大大降低, 且退火对薄膜的光学性能也有较大影响, 因此, 研究退火工艺对薄膜性能的影响具有重要意义。本实验采用直流磁控溅射的方法, 在玻璃衬底上制备了 ZAO 透明导电薄膜, 分析了薄膜结构, 测量了薄膜的厚度、电阻率及可见光透射率等参数, 重点研究了退火温度对 ZAO 薄膜晶体结构及光电性能的影响。

1 实验方法

本实验的 ZAO 薄膜是在 CSU-5001 型多功能磁控溅射仪上用直流磁控溅射的方法制备的, 靶材是用质量分数为 3% 的 Al_2O_3 (纯度为 99.99%) 掺杂的 ZnO (纯度为 99.99%) 陶瓷靶, 衬底使用超声波清洗后的透明玻璃, 靶材到衬底的距离为 70 mm。分别使用纯度为 99.9% 的 Ar 和 O_2 作为溅射和反应气体, 各自的流量和总压强由质量流量计和压强控制仪控制。实验时, 本底真空为 2×10^{-4} Pa, 沉积工作压强为 0.5 Pa, 溅射功率控制在 150 W, 衬底温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 氧氩分压比为 1%, 沉积时间为 15 min。制备的薄膜厚度约为 500 nm, 将 ZAO 薄膜在真空环境中退火 1 h, 退火温度分别为 150, 200, 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

薄膜厚度由 Alpha-step IQ profilers 台阶仪测定; 采用 Rigaku D/Max 2500 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜的物相结构进行分析, 衍射角为 $0 \sim 70^{\circ}$; 使用 Solver P47 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌; 薄膜样品的电阻率采用 SZT-90 型数字式四探针测试仪测量; 紫外、可见光透射性能采用 TU-1800PC 紫外-可见分光光度计测量, 光谱测量范围为 330 ~ 800 nm。

2 实验结果与讨论

2.1 退火温度对薄膜结构和表面形貌的影响

直流磁控溅射制备的 ZAO 薄膜一般要进行退火处理, 退火后薄膜的电阻率会大大降低。退火分真空退火和大气中退火, 本实验是在真空环境中进行退火处理, 这样可避免薄膜样品在大气中氧化等不利因素引起薄膜性能不稳定及性能退化。图 1 和表 1 说明, 随着退火温度逐步增加到 200 $^{\circ}\text{C}$, (002) 衍射峰强度显著增强, 半高宽则不断减小, 样品的晶粒尺寸随退火温度的升高单调上升。上述情况说明: 在温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着退火温度的升高, 薄膜晶体的取向性和结晶度都明显变好, 文献[9]认为这与薄膜中氧空位和锌填隙原子缺陷减少相关。当退火温度超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 后, (002) 衍射峰强度明显下降, 半高

宽则增大, 样品的晶粒尺寸减小。笔者分析认为: 可能是由于退火温度过高导致薄膜发生重结晶, 从而使表面粗糙度变大, 因此, 衍射峰强度明显下降。

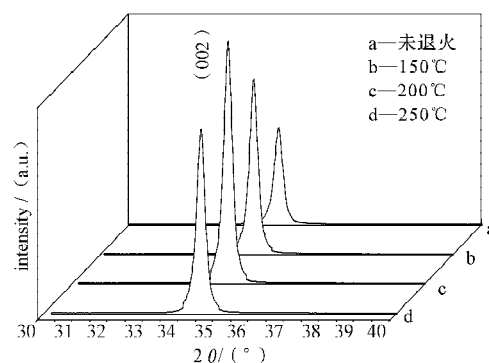


图 1 不同温度退火后 ZAO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD patterns for ZAO thin films annealed at different temperatures

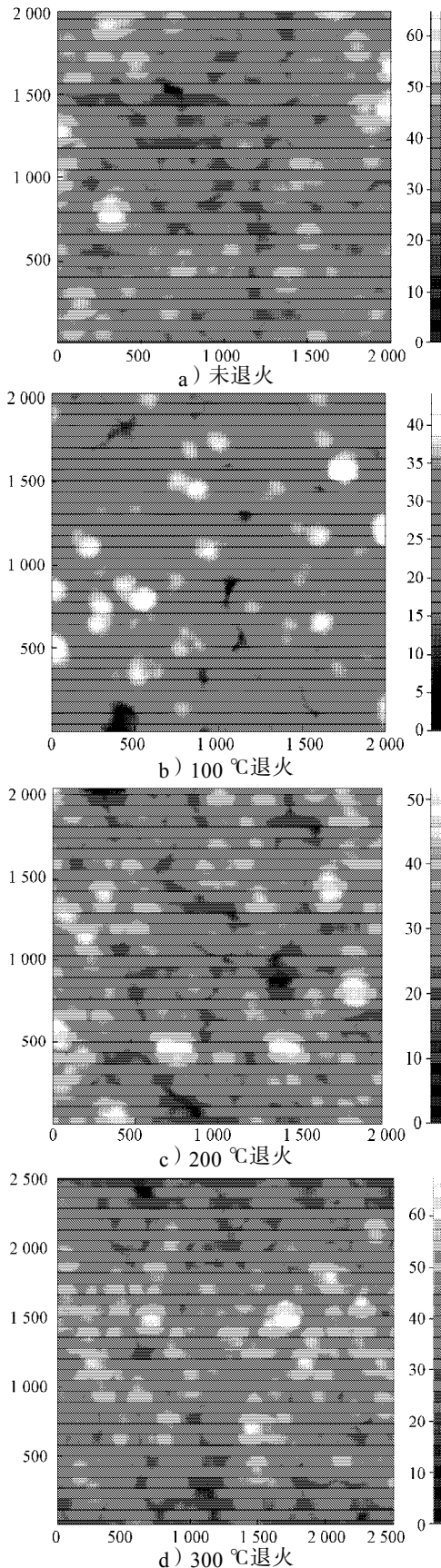
表 1 不同退火温度 ZAO 薄膜的晶格常数和晶粒尺寸

Table 1 The lattice constants and grain sizes for ZAO films annealed at different temperatures

退火温度 / $^{\circ}\text{C}$	衍射角 $2\theta / (^{\circ})$	衍射峰半高宽 $\lambda / (^{\circ})$	晶格常数 c / nm	晶粒尺寸 / nm
未退火	34.26	0.28	0.523 19	29.70
150	34.36	0.24	0.521 71	34.66
200	34.44	0.20	0.520 54	41.60
250	34.48	0.23	0.519 95	36.17

由衍射峰位置随退火温度变化的关系, 可以研究样品的应力变化。当温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品 (002) 峰的衍射角 2θ 小于无应力粉末样品的 (002) 峰衍射角 ($2\theta=34.43^{\circ}$), 由 Bragg 方程可知: 薄膜的晶格常数 c 大于标准 ZnO 的晶格常数 c_0 , 薄膜表现出平行于 C 轴的拉应力。随退火温度的升高, 样品 (002) 峰的衍射角逐步增大且向粉末样品的 (002) 峰衍射角靠近, 这说明随退火温度的升高, 应力将逐步释放。但当温度超过 (含) 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜 (002) 峰的衍射角大于粉末样品的值, 说明样品中拉应力转变成了压应力。在退火过程中, 晶粒不断长大使晶格失配产生拉应力, 而退火时薄膜中的晶界融合、晶粒内的氧空位移向表面消失及锌填隙原子移向表面与氧结合等因素则使薄膜收缩产生压应力, 2 种应力竞争产生了不同的应力类型。200 $^{\circ}\text{C}$ 左右的退火能最大程度地减小应力, 可以获得几乎无应力的 C 轴取向的 ZAO 薄膜。

从图 2 给出的原子力显微图像也可以看出, 小于 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火时, 晶粒尺寸不断增大, 表面粗糙度持续减小。退火温度超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 晶粒尺寸明显减小, 表面粗糙度变大, 且有微观裂纹出现。



注：图中三维坐标值单位为 nm。

图2 不同退火温度下薄膜的 AFM 表面形貌

Fig. 2 AFM surface morphology of films annealed at different temperatures

2.2 退火处理对薄膜电学性能的影响

图3给出了在不同退火温度下退火1 h后薄膜电阻率的变化情况,在一定的退火时间和退火温度内,退火可以明显降低ZAO薄膜的电阻率。笔者认为:一方面,退火能使薄膜中的应力减小,有利于晶粒沿垂直于衬底方向长大,而大的晶粒可以减小晶界散射,提高薄膜的载流子迁移率;另一方面,退火有利于减小甚至消除反应过程中产生的吸附态氧,增加了薄膜中的载流子浓度^[10-11]。2种因素共同作用,导致薄膜的电阻率减小。由于晶粒的长大不是无限的,只有在一定退火温度下处理ZAO薄膜,才能使载流子浓度和迁移率均有所改善,从而降低电阻率,提高薄膜的导电性能。当退火温度太高时,部分施主杂质被钝化,载流子浓度逐渐降低^[12];同时由于玻璃中的碱性离子在高温下扩散至AZO薄膜中,增加了电离杂质浓度,从而增加了电离杂质散射,使得载流子迁移率减小^[13]。总的效应使薄膜电阻率略有增加,但变化较缓慢,在退火温度为200 °C,退火1 h后,薄膜电阻率最低为 $9.62 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

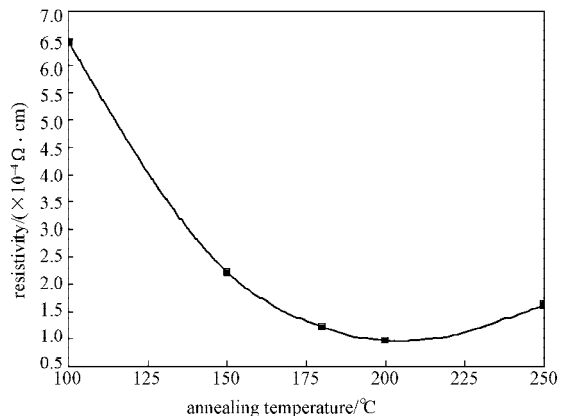


图3 退火温度对薄膜电阻率的影响

Fig. 3 Effects of annealing temperatures resistivity of ZAO films

2.3 退火温度对薄膜光学性能的影响

图4和图5分别给出了ZAO薄膜在不同退火温度下退火1 h后,薄膜透射率及光学吸收边和光学禁带宽度的变化情况。

由图4发现,在一定退火温度内,退火可以有效改善ZAO薄膜的透射率,在退火温度为200 °C时,薄膜最高平均透射率为89.2%。这是因为:一方面退火能使薄膜中的应力减小,有利于晶粒沿垂直于衬底方向长大,而大的晶粒可以减小晶界散射,提高薄膜的载流子迁移率;另一方面,退火有利于减小甚至消除反应过程中产生的吸附氧和其它反应残留物,减少对可见光的吸收^[10-11]。但退火温度太大时,晶

粒生长太快, 颗粒太大, 薄膜表面粗糙度增加; 同时由于玻璃中的碱性离子在高温下扩散至 AZO 薄膜中, 增加了电离杂质浓度, 从而增加了电离杂质散射, 使得载流子迁移率减小^[13]。总的效应使薄膜透射率略有降低, 但变化较小。

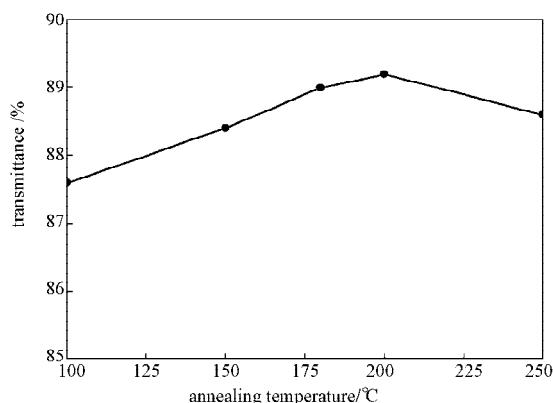


图4 退火温度对 ZAO 薄膜透射率的影响

Fig. 4 Effects of annealing temperature on transmittance of ZAO films

图5显示了退火温度对薄膜光学吸收边和禁带宽度 E_{opt} 的影响, 随退火温度的提高, 薄膜的光学吸收边先向短波方向移动, 发生“蓝移”, 然后又向长波方向移动, 即“红移”, 这种现象可由 Burstein-Moss 效应解释, 载流子浓度的增加或减少使光学吸收边随之变化^[14]。

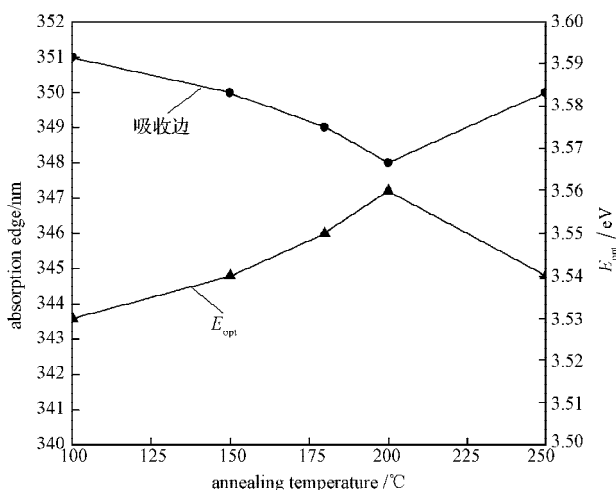


图5 退火温度对薄膜光学吸收边和禁带宽度的影响

Fig. 5 Effects of annealing temperatures on optical absorption edge and band gap of the films

3 结论

退火处理可以有效地改善 ZAO 薄膜的导电性能, 并能使薄膜的性能更加稳定。一定温度范围的退火能使薄膜的取向性和结晶度都明显变好, 200 °C

左右的退火能最大程度地减小应力, 可以获得几乎无应力的 C 轴取向的 ZAO 薄膜。在一定退火温度内, 退火可以显著降低 ZAO 薄膜的电阻率, 在退火温度为 200 °C 时薄膜有最低的电阻率 $9.62 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在一定退火温度内, 退火可以有效改善 ZAO 薄膜的透射率, 退火温度在 200 °C 时薄膜有最高的平均透射率为 89.2%, 但退火温度太大时, 薄膜透射率略有降低。随退火温度的提高, 薄膜的光学吸收边先向短波方向移动, 发生“蓝移”, 然后又向长波方向移动, 即“红移”。合适的退火温度可以使薄膜获得较佳的光学和电学性能。

参考文献:

- [1] 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(2/3): 212-217.
- [2] 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.
- [3] 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(1): 21-26.
- [4] Ma Jin, Ji Feng, Ma Honglei, et al. Electrical and Properties of ZnO:Al Films Prepared by an Evaporation Method[J]. Thin Solid Film, 1996, 279(1/2): 213-215.
- [5] 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.
- [6] Jiménez González 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(3/4): 345-353.
- [7] 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(6): 1869-1872.
- [8] 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(2): 263-267.
- [9] 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.

Fang Zebo, Gong Hengxiang, Liu Xueqin, et al. Effects of Annealing on the Structure and Photoluminescence of ZnO Films[J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(7): 1748-1751.

(下转第 28 页)