

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.01.003

中频交流磁控溅射制备氧化锌铝 (ZAO) 薄膜的研究*

刘 江, 庄大明, 张 弓, 李春雷, 段宇波

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 利用两种中频交流磁控溅射电源, 溅射 Al_2O_3 含量为 2 % 的两块氧化锌铝陶瓷靶材, 在不同衬底温度的条件下制备得到了 ZAO 薄膜。研究了不同衬底温度条件下不同靶材和溅射电源对 ZAO 薄膜结构、电学和光学性能的影响。结果表明, 制备得到的 ZAO 薄膜均具有 c 轴择优取向生长的晶体结构, 在衬底温度为 240 °C 时, 得到的 ZAO 薄膜的电阻率低至 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光平均透过率在 82 % 以上。

关键词: ZAO 薄膜; 磁控溅射; 电阻率; 透过率

中图分类号: O484; TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)01-0015-04

Al-doped ZnO (ZAO) Films Prepared by Middle-frequency Alternative Magnetron Sputtering

LIU Jiang, ZHUANG Da-ming, ZHANG Gong, LI Chun-lei, DUAN Yu-bo

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Al-doped ZnO (ZAO) films have been prepared by two middle-frequency alternative magnetron sputtering power apparatus at various substrate temperatures with sputtering two ZAO ceramic targets in this paper. The influences of substrate temperature under different sputtering power apparatus and targets on microstructure, optical and electrical performances of ZAO films were investigated. The results show that substrate temperature is a dominant factor for microstructure and electrical performances of ZAO thin films. ZAO films have a hexagonal wurtzite structure with its preferred orientation along the c-axis perpendicular to the substrate surface. The film prepared at the substrate temperature of 240 °C exhibited a lowest resistivity of $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and average transmittance of over 82 % in visible range.

Key words: ZAO thin films; magnetron sputtering; resistivity; transmittance

0 引 言

透明导电薄膜 (TCO) 由于具有优良的光电特性, 已被广泛应用于平面显示、太阳能电池、光电及压电器件中^[1-3]。目前常用氧化物透明导电材料有: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$ (ZAO), $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)等。其中 ZAO 薄膜由于具有优异的性能价格比, 得到了广泛的研究并逐渐成为 ITO 薄膜的替换材料^[4, 5]。

透明导电薄膜的质量主要体现在其电阻率和可见光区的透射率。透明导电薄膜的电学和光学性能强烈依赖于薄膜的显微结构、杂质的种类和浓度。因此, 薄膜的制备方法与技术对透明导电薄膜的性能有着极为重要的影响^[6]。目前常用的 ZAO 薄

膜的制备方法主要有磁控溅射^[7]、化学气相沉积^[8]、喷涂热分解^[9]、和溶胶-凝胶法^[10]等。而磁控溅射技术由于溅射效率和溶胶-凝胶法^[10]等。而磁控溅射技术由于溅射效率高、薄膜与基底的附着力好、可实现大面积镀膜而成为制备透明导电薄膜的最常用方法。因此, 采用中频交流磁控溅射方法在玻璃衬底上沉积 ZAO 薄膜, 主要考察了不同靶材、不同溅射电源和衬底温度对其薄膜性能的影响。

1 试 验

采用中频交流磁控溅射法制备 ZAO 薄膜, 溅射电源为北京泰科诺公司和韩国 EN 公司提供的两种中频交流磁控溅射电源。溅射靶材为河北鹏达公司和江苏高展公司分别提供的两块 ZAO 陶瓷烧结靶, 靶材规格均为 360 mm × 80 mm, 靶和基片的

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-01-10

基金项目: *国家 863 项目资助(2007AA05Z461)

作者简介: 刘江(1986—), 男(汉), 湖南衡阳人, 博士研究生。

正对距离为 60 mm。选用普通的钠钙玻璃作为衬底,用洗涤剂、氢氧化钠、硝酸、去离子水超声清洗,然后用 N_2 吹干再放入腔体。正式溅射镀膜前,用机械泵和分子泵抽真空至 3×10^{-3} Pa 并加热衬底至选定温度,然后通入工作气体高纯 Ar $30 \text{ cm}^3/\text{min}$,用电离规测量溅射气压约为 0.5 Pa,随后进行预溅射 5 min 以清洗靶表面,溅射电流为 2 A。在薄膜的沉积过程中,基片沿着靶材短边平行方向来回移动,以保证得到均匀的薄膜样品。

用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析薄膜晶体结构,用 LEO 公司的场发射扫描电镜对样品表面进行形貌观察,采用紫外可见分光光度计测定样品在光谱范围 190~800 nm 内的透射率,用四探针测试仪测量薄膜方块电阻,薄膜的厚度由台阶仪进行测量。

2 结果与讨论

2.1 组织结构分析

氧化锌(ZnO)薄膜一般具有c轴择优取向生长的晶体结构,每个晶粒都是六角形纤锌矿结构^[11],掺铝的氧化锌仍以氧化锌结构为基。图1是鹏达ZAO薄膜在不同衬底温度下的XRD图谱,从图中可以看出,所有XRD图谱中均只有一个X射线衍射峰,对应于ZnO的(002)晶面,说明在不同衬底温度(100~300 °C)下沉积的ZAO薄膜均具有c轴择优取向生长的晶体结构,晶粒垂直于衬底方向柱状生长。薄膜的平均晶粒大小可以由谢乐公式计算估计,估算出的晶粒大小为15~30 nm。为了更加清楚地了解不同衬底温度下沉积的ZAO薄膜的晶体结构和质量,利用扫描电镜对其表面进行了观察。

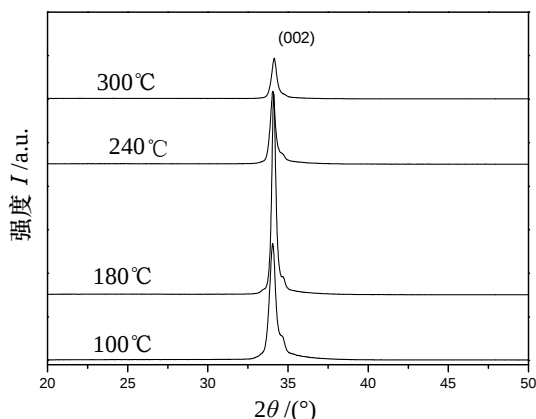


图1 不同衬底温度下沉积的ZAO薄膜的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of ZAO film deposited at different substrate temperatures

图2为不同衬底温度下沉积的ZAO薄膜表面SEM像,从图中看出,ZAO薄膜晶粒排列紧密,晶粒大小均匀,图中可见的晶粒尺寸约为50 nm,要比计算的尺寸略大。起初随着衬底温度的升高,薄膜晶粒尺寸逐渐变大,但并不明显,当衬底温度达到

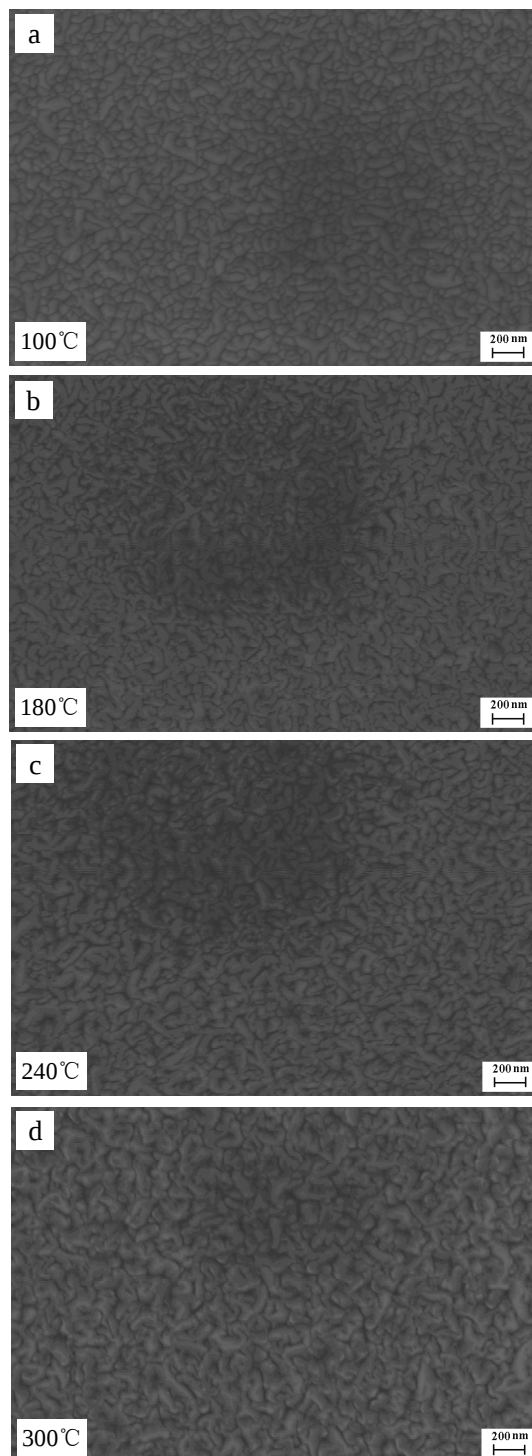


图2 不同衬底温度下沉积的ZAO薄膜SEM像
Fig.2 SEM images of ZAO film deposited at different substrate temperatures

300 °C时, ZAO膜的晶粒似乎有异常变大的倾向, 薄膜粗糙度也明显增大。

2.2 不同溅射电源对ZAO膜性能的影响

ZAO薄膜可作为CIGS太阳能电池的透明电极, 基本要求是高光透过率和低电阻率, 通常采用磁控溅射方法制备。此外, 还要求材料的制备工艺对CIGS薄膜吸收层的损害程度小, 譬如溅射时的异常放电以及起弧时的瞬间高压脉冲都会对CIGS吸收层和CdS缓冲层产生较大的离子轰击。实验室原先使用的北京泰科诺公司生产的中频交流磁控电源由于在每个周期的波形输出中均会产生一个高压尖端, 且采用占空比反馈调节的方式调节输出电流, 输出电流不稳定。因此试用了韩国EN公司提供的EnerPulse电源, 该电源有恒压、恒流、恒功率3种工作模式, 通过内部电路随时调节输出, 实现恒定的电压、电流或功率输出。该电源在正常溅射镀膜时, 输出的波形图平稳, 对靶材异常打火也有很好的控制, 有利于减少对衬底的损伤。

图3为不同溅射电源制备ZAO薄膜的电阻率随衬底温度的变化曲线。可以看出, 在100 °C衬底温度的条件下, 制备的薄膜电阻率均较高, 分别为 $3.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $3.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。随着基体温度的提高, 薄膜电阻率显著下降, 在衬底温度为180 °C以上时, 所制备的薄膜均具有比较低的电阻率。EnerPulse电源制备的ZAO薄膜在200 °C取得最低电阻率 $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当温度大于200 °C时, 随着温度的上升薄膜电阻率有所增大。在150 °C到300 °C之间的基底温度条件下, 制备得到的薄膜电阻率较低, 在 $1.9 \sim 2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内。而泰科诺电源制备的ZAO薄膜在180~220 °C较宽的范围内均得到最低的电阻率, 为 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。随着温度的上升, 薄膜电阻率略有增大。从整体上看, 两种电源制备的ZAO薄膜的电阻率无明显差别, EnerPulse电源制备的ZAO薄膜在性能上并没有很大的降低, 但由于其输出更加平缓的波形图, 对在以后的制备电池过程中可减少吸收层和缓冲层的离子轰击。

ZAO薄膜的载流子浓度主要来源于氧空位和替位Zn原子, 在理想状态下, 每个氧空位可贡献两个自由电子, 每个替位Al离子可释放一个自由电子进入导带, 间隙Zn的存在也被认为是一种施主态, 它往往造成局部晶格畸变而使能带扭曲, 使得杂质能级进入导带底。对衬底温度引起的电阻率的变化

可从以下方面考虑: 在衬底温度较低时, 薄膜的结晶性较差, 晶粒尺寸小, 导致晶界增多, 因此薄膜电阻率较高; 当衬底温度增加时, 晶粒尺寸增大, 导致晶界势垒降低, 晶界的减少也必然会释放部分被捕获的载流子, 从而迁移率提高和载流子浓度增加; 当基底温度过高时, 薄膜晶粒生长完整, 化学计量比偏离小, 氧缺位减少, 也会减少薄膜的载流子浓度, 从而导致电阻率上升。

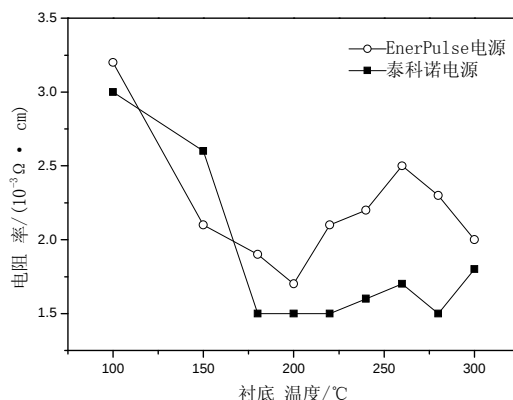


图3 EnerPulse和泰科诺电源沉积高展ZAO薄膜的电阻率随衬底温度的变化曲线

Fig.3 Electrical resistivity as a function of substrate temperature for the Gaozhan ZAO films deposited by EnerPulse and Technol power supply

2.3 不同溅射靶材的ZAO膜的光电性能对比

ZAO薄膜由于具有优异的性能价格比, 其相应的陶瓷烧结靶材也得到了广泛研究。国内ZAO靶材制造厂商也逐渐增多, 但各自靶材质量存在参差不齐。基于此, 实验室对河北鹏达公司和江苏高展公司分别提供的2块ZAO陶瓷烧结靶进行了相关的性能比较。图4为泰科诺电源溅射鹏达靶材沉积ZAO膜的电阻率随衬底温度的变化曲线。与图3进行比较发现, 两种ZAO薄膜的电阻率随衬底温度的变化曲线基本一致, 制备的鹏达ZAO膜在衬底温度为240 °C时电阻率最低, 为 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 随着衬底温度的再度升高, 薄膜电阻率有所增大。

图5和图6为不同衬底温度条件下制备的两种ZAO薄膜的可见光透过光谱。从图中可得, 在可见光区, 由于波长变化与厚度发生干涉效应导致透射率出现波动。在衬底温度为100 °C以上时, 衬底温度的变化对ZAO薄膜透过率影响不大, 平均透过率均在82 %以上, 扣除玻璃吸收, 平均绝对透过率大于92 %。比较两种ZAO薄膜的透射谱, 无明显差别。

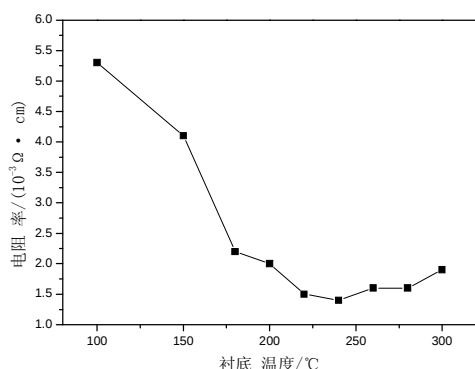


图4 泰科诺电源沉积鹏达ZAO薄膜的电阻率随衬底温度的变化曲线

Fig.4 Electrical resistivity as a function of substrate temperature for the pengda ZAO films deposited by technol power supply

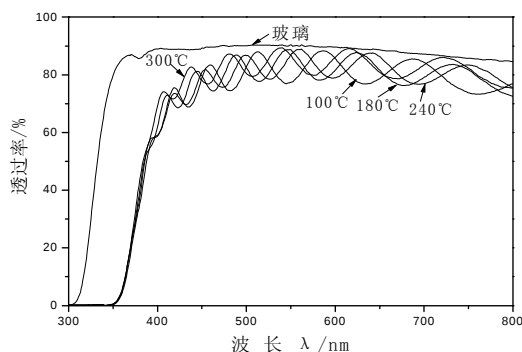


图5 不同温度下制备的高展ZAO薄膜的可见光透过光谱
Fig.5 The optical trasmittance as a function of substrate temperature for the Gaozhan ZAO films

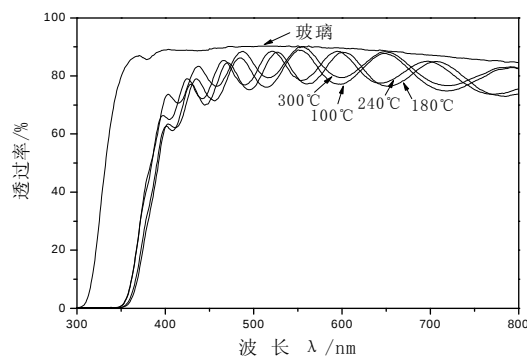


图6 不同温度下制备的鹏达ZAO薄膜的可见光透过光谱
Fig.6 The optical trasmittance as a function of substrate temperature for the Pengda ZAO films.

3 结 论

(1) 采用中频交流磁控溅射法制备出了光电性能较好且薄厚均匀的ZAO膜, 采用泰科诺公司生产的中频溅射电源溅射鹏达靶材沉积ZAO膜, 在衬底

温度为240°C时, 获得最低电阻率为 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在衬底温度为180°C以上时, 其余所制备的薄膜均具有比较低的电阻率。

(2) 采用输出波形更加平缓的EnerPulse电源制备ZAO薄膜, 得到的ZAO膜性能与原泰科诺电源制备的ZAO的性能无明显差别, 但EnerPulse电源可能在以后的制备电池过程中减少对吸收层和缓冲层的离子轰击。

(3) 对河北鹏达公司和江苏高展公司提供的两种ZAO靶材进行了光电性能比较, 发现无明显差别, 由两种靶材制备得到的ZAO膜的最低电阻率分别为 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光平均透过率均在82%以上, 在衬底温度为100°C到300°C之间时, 衬底温度对ZAO薄膜的电学性能影响很大, 对其光学性能影响均较小。

参考文献:

- [1] Dhre N G, et al. Development of CIGS2 thin film solar cells [J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 116(3): 303-309.
- [2] Fu E G, et al. Substrate temperature dependence of the properties of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2003, 217(1-4): 88-94.
- [3] Couzinie Devy F, Barreau N, Kessler J. Dependence of ZnO: Al properties on the substrate to target position in RF sputtering [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(20): 7094-7097.
- [4] 黄佳木, 董建华, 张新元. 透明导电ZnO:Al(ZAO)薄膜的结构及光电特性研究 [J]. 太阳能学报, 2003(6).
- [5] 杨伟方, 付恩刚, 庄大明, 等. ZAO薄膜的光电特性与应用前景 [J]. 真空, 2007(5).
- [6] 姜辛, 孙超, 洪瑞江, 等. 透明导电氧化物薄膜 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 173.
- [7] Addonizio M L, et al. Transport mechanisms of RF sputtered Al-doped ZnO films by H-2 process gas dilution [J]. Thin Solid Films, 1999, 349(1-2): 93-99.
- [8] Hu J, Gordon R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition [J]. J. Appl. Phys., 1992, 71: 880-890.
- [9] Aktaruzzarnan A F, Sharna G L, Malbotra L K. Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO: (下转第23页)