

射频溅射功率对室温沉积 AZO 薄膜性能的影响

仲召进^{1,2}, 曹 欣^{1,2}, 高 强¹, 韩 娜¹, 崔介东¹, 石丽芬¹, 姚婷婷¹, 马立云¹, 彭 寿¹

(1. 中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司, 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233000;

2. 大连交通大学, 辽宁 大连 116028)

摘 要: 本文采用直流射频耦合磁控溅射技术, 在玻璃基底上室温沉积 AZO 薄膜, 将射频电源功率从 0W 增加到 200W。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外分光光度计、霍尔效应测试系统重点研究了 AZO 薄膜的晶体结构、表面形貌、光学性能和电学性能。研究表明, 直流射频耦合磁控溅射可以在室温下制备性能优异的 AZO 薄膜, 且射频溅射功率对 AZO 薄膜光电性能有显著的影响, 随着射频功率的提高, AZO 薄膜致密性增加, 粒子逐渐变大, 薄膜表面形貌和生长形态发生一定变化。在射频功率为 200W 时, 室温制备的 AZO 薄膜电阻率达到最低 $5.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 薄膜平均可见光透过率达到 82.6%。

关 键 词: AZO 薄膜; 直流射频耦合; 表面形貌; 电学性能; 光学性能

中图分类号: TB34; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2019)01-0045-04

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2019.01.09

Effect of RF sputtering power on properties of AZO thin films deposited at room temperature

ZHONG Zhao-jin^{1,2}, CAO Xin^{1,2}, GAO Qiang¹, HAN Na¹, CUI Jie-dong¹, SHI Li-fen¹, YAO Ting-ting¹,
MA Li-yun¹, PENG Shou¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass Technology, (CNBM) Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry Co., Ltd, Bengbu 233000, China; 2. Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: The Al-doped ZnO (AZO) thin films were deposited by DC-RF coupled magnetron sputtering system on glass substrates at room temperature. The RF sputtering power increased from 0 to 200W. The structure, surface morphology, optical and electrical properties of the AZO films were investigated by using X-ray diffractometer, scanning electronic microscope, ultraviolet-visible spectrophotometer and hall effect test system as a function of different RF sputtering power, respectively. The results indicate that AZO thin films with excellent performance can be prepared by DC-RF coupled magnetron sputtering at room temperature. Meanwhile, the RF sputtering power has a significant impact on the optical and electrical properties of the AZO thin films. With the increase of RF sputtering power, the compactness of AZO films and the grains size were increased, the surface morphology and growth form of the AZO films change greatly. Under RF sputtering power of 200W, the lowest resistivity of the AZO film is $5.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The average optical transmittance of the AZO film prepared at room temperature is approximately 82.6% in the visible wavelength.

Key words: AZO film; DC-RF coupled; surface morphology; optical property; electrical property

AZO (ZnO : Al) 薄膜是一种透明导电膜, 其在可见光范围具有较高的透射率, 在高温条件下, 其成分不易与氢发生互扩散, 因此它在活性氢和氢等离子体环境中化学稳定性高^[1], 不易使太阳能电池材料活性降低^[2]; 并且其材料价格便宜, 来源丰富^[3,4]。AZO 薄膜的制备方法和制备工

艺已成为当前透明导电薄膜领域的研究热点, 传统磁控溅射制备 AZO 薄膜需要通过溅射过程中衬底加热或室温制备后退火热处理的方式, 来提高沉积粒子在衬底表面活性、增强粒子迁移动能, 提高薄膜形核、生长、蒸发等形成过程的能量, 提高薄膜光电性能。但因在实际生产中, 加热

收稿日期: 2018-03-06

作者简介: 仲召进 (1984-), 男, 江苏省兴化市人, 本科, 工程师。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0303700), 安徽省重点研究与开发计划项目 (1704a0902010)

或后期退火热处理会延长沉积时间,并且增加生产成本。因此,本文主要通过在高功率密度及适宜的沉积速率条件下,在室温采用直流射频耦合磁控溅射沉积 AZO 薄膜,研究不同射频功率对 AZO 薄膜性能的影响。

1 实验

1.1 AZO 薄膜的制备

实验采用 K11-070 磁控溅射系统,基片为 0.7mm 的洛玻玻璃,使用前采用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗,溅射采用直流射频耦合磁控溅射方式,溅射前本底真空为 5×10^{-4} Pa,溅射气体为高纯 Ar 气,纯度 5N;靶基距 7cm,基片接地;靶材为 AZO 陶瓷靶(合纵,北京),纯度 4N,直径 60mm,厚 5mm,其中 Al_2O_3 含量 2wt%;通过前期实验,优选溅射功率总和为 250W,功率密度为 $8.8\text{W}/\text{cm}^2$ (普通溅射功率密度 $3\text{W}/\text{cm}^2$ – $5\text{W}/\text{cm}^2$),制备过程中室温溅射;预溅射 1h,之后在工作压强 0.2Pa,不同直流功率及不同射频功率下沉积一系列厚度为 $800 \pm 30\text{nm}$ 左右的 AZO 薄膜,详细工艺参数如表 1。

表 1 AZO 薄膜工艺参数

Table 1 Process parameters of the AZO thin films

样品编号	射频功率 /W	直流功率 /W	工作压强 /Pa	靶电压 /V
1	0	250	0.2Pa	469
2	50	200	0.2Pa	350
3	100	150	0.2Pa	198
4	150	100	0.2Pa	160
5	200	50	0.2Pa	121

1.2 样品的表征

利用美国 FEI 公司 Nova NanoSEM-450 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察所制备样品的表面形貌特征及沉积薄膜的横截断面特征;采用紫外-可见分光光度计(UV-4100, Shimadzu)测试 AZO 薄膜的光透射谱;采用表面轮廓仪(Zeta-20)测量薄膜厚度;采用 Hall 效应测试系统(Nanometric HL5500PC)测试 AZO 薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率;利用 Bruker 公司 Advanced-80 型 X 射线衍射仪(XRD, CuK α 辐射 $\lambda=0.15406\text{nm}$)对样品的晶体结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是不同射频功率条件下,采用直流射频耦合磁控溅射室温制备的 AZO 薄膜的表面形貌。从表面看,随着射频功率的提高,可明显看出

薄膜表面形貌变化较大,射频功率 0W、50W 时所制备的 AZO 薄膜表面为蜂窝状形貌,射频功率上升至 100W 时,小颗粒之间开始发生融合变大,呈现岛状团簇,团簇的表面变得相对平整粗糙度减小,射频功率增加至 150W、200W 时,融合增强,表面颗粒加剧团簇,AZO 薄膜表面转变为山丘辐射状形貌;同时发现,随着射频功率的提高,可明显看出薄膜表面颗粒逐渐变大,且薄膜变的愈加致密。

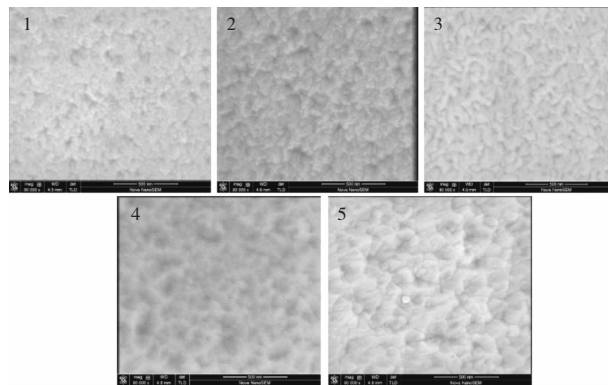


图 1 不同射频功率下制备的 AZO 薄膜的表面形貌

Fig.1 SEM of the AZO films surface under different RF power

为进一步探讨薄膜生长情况,对 AZO 薄膜断面形貌进行了表征,如图 2 为不同射频功率条件下,采用直流射频耦合磁控溅射室温制备的 AZO 薄膜的断面形貌。从断面看,所制备的 AZO 薄膜均为柱状晶结构,直流磁控溅射的 AZO 薄膜柱状晶相对细小,随着射频功率的提高,可明显看出薄膜柱状晶增大,结合更紧密,致密性逐渐变好。

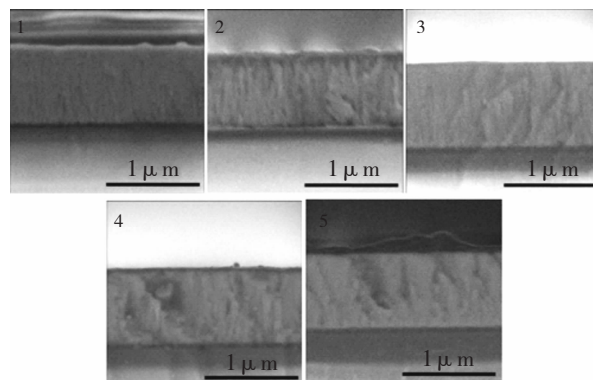


图 2 不同射频功率下制备的 AZO 薄膜的断面形貌

Fig.2 SEM of the AZO films cross-section under different RF power

2.2 XRD 分析

为进一步探讨薄膜结晶性能情况,对 AZO 薄膜样品进行了 XRD 表征,如图 3 为不同射频功率下生长 AZO 薄膜的 X 射线衍射图谱。XRD 图谱表明,在不同射频功率下沉积的 AZO 薄膜均属于 ZnO 六方纤锌矿结构,具有明显的 c 轴择优

取向(002)面衍射峰,同时伴有微弱的(004)面衍射峰。在射频功率为 0W 时,AZO 薄膜出现了微弱的(002)特征峰;随着射频功率逐渐增加,AZO 薄膜的衍射峰强度逐渐增强,射频功率为 200W 时,AZO 薄膜(002)面衍射峰最强,并出现微弱的(004)衍射峰。通过 AZO 薄膜样品的(002)衍射峰半高峰宽,根据 Scherrer 公式可以同时得到随着射频功率逐渐增加,AZO 薄膜晶粒逐渐增大,与 SEM 表面形貌表征结果相符^[5]。这是由于射频功率逐渐增加时,更多的等离子体中的电子容易在射频场中吸收能量并在电场内振荡,因此,电子与工作气体分子碰撞并使之电离产生离子的概率变大,放电电压及工作气压显著降低,腔室中溅射气体粒子运动剧烈平均自由程逐渐增大,被溅射出来的靶材粒子在到达衬底之前与 Ar 粒子碰撞率降低,导致溅射粒子能量损失逐渐减少,粒子到达衬底时迁移能量增加,溅射粒子具有充足的迁移能可迁移至适宜成核的晶格位置,因此薄膜晶粒尺寸较大,这与所得半峰宽逐渐减少结果相符。

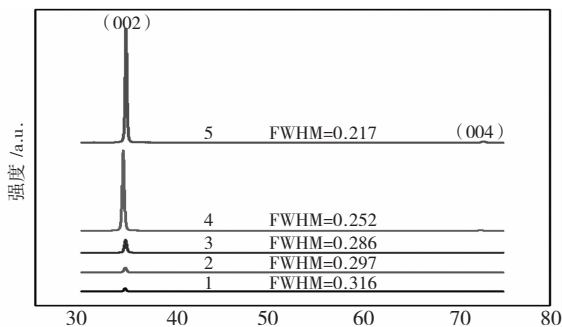


图 3 不同射频功率下制备的 AZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the AZO films under different RF power

2.3 电学性能

图 4 为不同射频功率下制备的 AZO 薄膜的 Hall 效应电学性能测试结果。可以看出随着射频功率逐渐增加,薄膜中的载流子迁移率逐渐增加且增幅明显,载流子浓度同时也有明显增加,电阻率逐渐降低;在射频功率 200W 时,电阻率相对最低,达 $5.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是由于当射频功率逐渐增加时,薄膜的晶粒尺寸逐渐增大,晶界变少,使的载流子散射减弱,因此,载流子迁移率增加;相对普通磁控溅射的沉积粒子以低能中性原子为主^[6,7],随着射频功率的增加,真空腔室内等离子体密度增加,提高了沉积粒子离化率,粒子沉积到基片表面时具有较高的活性和表面扩散能,提高 Al 粒子的掺杂浓度,载流子浓度提高,根据电阻率 $\rho = 1/ne\mu$ (其中 n 为载流子浓度,

e 为电子电量, μ 为载流子的迁移率)^[8],电阻率逐渐下降。

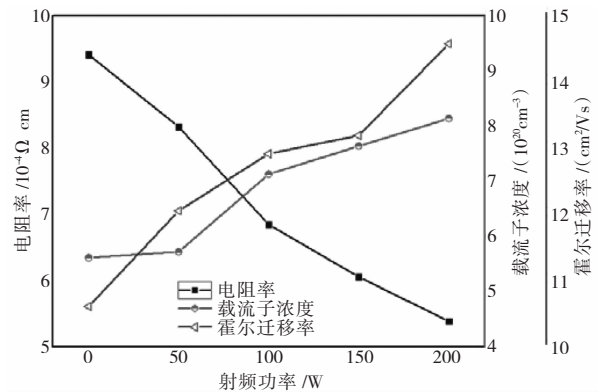


图 4 不同射频功率下制备的 AZO 薄膜的电学性能

Fig.4 Electrical properties of the AZO films under different RF power

2.4 光学性能

图 5 为 AZO 薄膜在不同射频功率下制备时的透射光谱(350nm~1500nm)。薄膜在可见光波段平均透过率依次为 82.2%、81.9%、83.8%、82.7%、82.6%;并且所有 AZO 薄膜在紫外区域均有一陡峭吸收边,随着射频功率的增加,吸收边有微小移动,说明随着射频功率的变化,AZO 薄膜禁带宽度有细微变化,根据 Bernstein-Moss (B-M) 效应^[9],说明载流子浓度存在微弱变化,这一结果与电学性能的实验结果相符。随着射频功率的增加,溅射粒子迁移能量增加,掺杂的 Al 替代 Zn 与 O 充分反应^[10],形成 Al_2O_3 ,AZO 薄膜结晶性能较好,薄膜透过率增加。

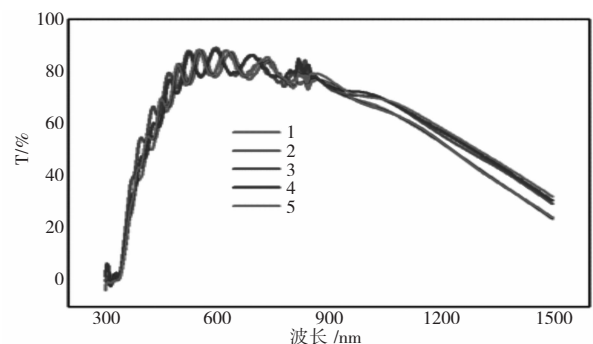


图 5 不同射频功率下制备的 AZO 薄膜的透过率曲线

Fig.5 Transmittance of the AZO films under different RF Power

3 结论

在室温下采用直流射频耦合磁控溅射制备 AZO 薄膜,可以沉积得到光电性能优异的 AZO 薄膜;相对较高的射频溅射功率有助于提高沉积粒子的迁移能量,并使其在薄膜中形成较大晶粒,减少薄膜内部缺陷,促进 AZO 薄膜结晶度和致密性相应变好,减少载流子散射进而载流子迁

移率增加,提高等离子体离化率促进提高掺杂浓度,载流子浓度有效提高,电学光学性均得到能改善。因此,射频溅射功率是直流射频耦合磁控溅射室温制备 AZO 薄膜重要参数之一。

参考文献

- [1] Lau W S, Fonash S J. Highly transparent and conducting zinc oxide films deposited by activated reactive evaporation[J]. J. Elec. Mat., 1987, 16(3):141-149.
- [2] Löffler J, Groenen R, Linden J L, et al. Amorphous silicon solar cells on natively textured ZnO grown by PECVD[J]. Thin Solid Films., 2001, 392:315-319.
- [3] 季伶俐, 贺蕴秋, 孙芳芳. Zn-Sn-O 系统透明导电薄膜的制备及其性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(1): 63~70.
- [4] U. Ozgur, D. Hofstetter, and H. Morkoc, ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects[J]. Proc. IEEE, 2010(98): 1255-1268.
- [5] 丛秋滋.多晶二维 X 射线衍射[M]. 北京:科学出版社, 1997.89-91.
- [6] Lin J, Wang B, Ou Y, et al. Structure and properties of CrSiN nanocomposite coatings deposited by hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering[J]. Surf Coat Technol, 2013, 216(3):251-258.
- [7] Konstantinidis S, Ricard A, Ganciu M, et al. Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy [J]. J J Appl Phys, 2004, 95(5):2900-2905.
- [8] Klaus Ellmer, Rainald Mientus. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative Study of zinc oxide and indium oxide [J]. Thin Solid Films. 2008, 516 (14):4620-4625.
- [9] E. Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. Phys. Rev., 1954(93): 632-636.
- [10] 陆峰, 徐成海, 曹洪涛, 等. 透明导电 ZnO:Al(ZAO) 纳米薄膜的性能分析 [J]. 真空科学与技术, 2003, (1): 9-15.

国家真空设备质量监督检验中心简介

国家真空设备质量监督检验中心成立于 1987 年,1992 年 10 月经国家技术监督局认可并授权,成立国家真空设备质量监督检验中心,1998 年通过国家实验室认可委员会审查认可,成为国家认可的第三方检验机构,(即是经国家质量检验检疫总局授权的第三方质检机构),二十多年来中心多次完成国家监督抽查任务和社会各界的委托检验任务,为真空行业的技术进步和产品质量水平的提高做出了重要贡献。

本中心业务范围:

- 1、承担国家和行业统一安排的真空设备产品质量监督抽查;
- 2、承担产品质量认证、委托检验、新产品鉴定检验等,为企业的质量管理和质量控制提供服务;
- 3、受有关方面委托从事第三方仲裁检验 / 校准;
- 4、在国际贸易领域提供产品质量检验 / 校准证明;
- 5、参与国家标准、行业标准的制修订、检验方法的试验验证工作;
- 6、研究开发高新检验 / 校准技术,为企业培训检验人员及对专检设备进行认可;
- 7、承担市场需要的各类真空设备、真空计检验 / 校准工作,面向社会服务。

竭诚欢迎真空行业广大同仁来中心检测您的产品性能!

地址:沈阳市沈河区万柳塘路 2 号

电话:024-24807944,24819625

传真:024-24807944 24819625

邮政编码:110042

电子邮箱:zhenkong520@sohu.com

(国家真空设备质量监督检验中心 供稿)