

非化学计量比靶材溅射制备 Cu-Al-O 薄膜的光学电学性质研究*

潘佳奇¹⁾ 朱承泉¹⁾ 李育仁¹⁾ 兰伟^{1)2)†} 苏庆¹⁾²⁾ 刘雪芹¹⁾²⁾ 谢二庆¹⁾²⁾

1) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2011年1月7日收到; 2011年1月26日收到修改稿)

考虑到铜铝溅射速率的差别, 使用铜铝比例为 0.9:1 的多晶 CuAlO_2 靶材, 用射频磁控溅射法制备 Cu-Al-O 薄膜. 研究不同衬底温度对薄膜光学电学性能的影响. 在衬底温度 500 °C 附近, 薄膜在可见光范围内具有很好的透光性, 达到 70%, 计算拟合得到直接带隙为 3.52 eV, 与 CuAlO_2 相的理论值符合较好. 在室温附近, 薄膜导电符合半导体热激活机理, 在衬底温度为 500 °C 附近薄膜电导率达到 $2.48 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

关键词: Cu-Al-O, 衬底温度, 透过率, 电导率

PACS: 73.40.Sx

1. 引言

透明导电氧化物 (transparent conductive oxide, TCO) 薄膜不仅在可见光范围内具有高的透明度 (宽带隙), 同时也具有高的电导率. n 型 TCO 薄膜已被广泛应用于太阳能电池, 平面显示和特殊功能窗口涂层等领域, 并且有较为成熟的理论及制备方法^[1-3]. 相比之下, p 型 TCO 薄膜的研究一直比较滞后. 1997 年, Kawazoe 等^[4] 报道了 p 型 CuAlO_2 薄膜, 并且提出了价带化学修饰理论 (CMVB), 从而为 p 型 TCO 开创了一条新的研究途径, 也为将来实现电子器件的透明化^[5] 奠定了理论和实验基础. 经过十多年的发展, 到目前为止, p 型 CuAlO_2 薄膜^[6,7] 的透过率和电导率依然较低, 特别是电导率, 与发展比较成熟的 n 型 TCO 相比小 3—4 个数量级, 这在很大程度上限制了 TCO 的整体发展, 因此 p 型 TCO 的研究还需要进一步探索^[8-11].

CuAlO_2 薄膜的制备方法很多^[12,13], 其中溅射法是比较常用的方法之一, 因为它有利于工业化大规模生产高质量薄膜, 因此本文以磁控溅射为手段研究 CuAlO_2 薄膜的制备与性能. 溅射法有其特有的优

势, 但是在溅射过程中, 非单质的各元素溅射速率并不相同. 因此, 即使以化学计量比配制的靶材, 在溅射过程中, 也会由于各元素本身性质的差异, 导致获得的薄膜元素比例失衡, 影响其最终性质. 我们知道铜铝原子在不同能量下的溅射速率的确不同, 当能量为 200, 300 eV 时, 铜/铝溅射速率分别为 1.10/0.35, 1.59/0.65. 而且, 根据我们反复的实验探索总结, 我们认为将铝源过量, 保持为铜铝化学计量比为 0.9:1, 能使最终获得的溅射薄膜中元素比例接近于 CuAlO_2 的计量比^[14].

众所周知, 很多因素都能影响到溅射薄膜的具体性质^[15], 在我们的研究中发现, 衬底温度对薄膜的光学电学性能影响尤其大. 因此, 本文以非计量比靶材和衬底温度为着眼点, 以射频磁控溅射法为手段, 详细研究所得薄膜的光学和电学性质, 并对其物理机理进行分析讨论. 考虑到 600 °C 到 900 °C 之间二价铜属于稳定态^[16], 这将影响 CuAlO_2 相的生成, 所以我们选用 600 °C 以下的衬底温度进行实验.

2. 实验

我们使用高温烧结技术制备非化学计量比多晶 CuAlO_2 靶. 将分析纯 Cu_2O 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末按铜

* 国家自然科学基金 (批准号: 50802037) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lanw@lzu.edu.cn

铝摩尔比 0.9:1 混合球磨干燥,然后置于 Al_2O_3 陶瓷罐中煅烧,再 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 让 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 充分分解,之后升至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h. 生成的粉末使用标准陶瓷靶材工艺制成溅射靶.

溅射过程中,具体工作参数如下:背底真空 $6 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,功率 100 W,溅射气压 1.0 Pa, 20% 氧分压,时间 180 min,靶基距 40 mm,衬底材料为石英玻璃和硅片,为保持沉积条件相同,将两种衬底同时放入真空室,衬底温度分别为 $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$.

使用 BRUKER-AXSD8 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154056\text{ nm}$) 分析 CuAlO_2 陶瓷靶和薄膜的结构. 利用能量损失谱(EDS)和卢瑟福背散射(RBS)对样品成分进行分析. 使用表面粗糙度分析仪 Surfcom 480A 测量薄膜厚度. 采用 SHIMADZU 公司的 UV-3101PC 仪器测量紫外可见光透过和反射谱,用 AgilentE5273 和 Lakeshore 340 组装的电脑自动控制变温电压电流测试系统测量变温电导率.

3. 结果与讨论

3.1. 结构分析

图 1 显示了溅射靶材与典型的薄膜 XRD 谱. 可以看到,靶材的各个衍射峰非常尖锐,与铜铁矿 CuAlO_2 (PDF 35-1401) 相吻合的很好. 然而溅射制备的薄膜样品未发现明显的衍射峰,仅仅在 (003) 衍射峰对应的位置附近出现了一个衍射波包,这在一定程度上暗示了薄膜样品中可能存在 CuAlO_2 所对应的结构. 20° 附近的衍射波包源于衬底 SiO_2 . 为了进一步分析,我们使用 EDS 测试了 Cu-Al-O 薄膜的成分(如图 2 所示). 为了排除石英衬底中氧的干扰,我们选用以硅为衬底的薄膜样品为测试对象. 在允许的实验误差范围内,铜与铝的比例近似等于 1,而且从氧原子比例来看,大致可以判断出我们的薄膜处于富氧状态.

为了使我们的数据更严谨,我们又进行了 RBS 测试. 仍然以硅为衬底的薄膜样品为测试对象. 实验结果(如图 3)显示,薄膜的厚度为 345.0 nm,其中铜原子数占 21.2%,氧原子占 55.3%,铝原子占 23.5%,值得注意的是 Al 的含量稍微偏高,这将在下面有所讨论,但是铜铝原子比基本接近化学计量比,氧原子含量明显大于 50%,再次说明薄膜处于

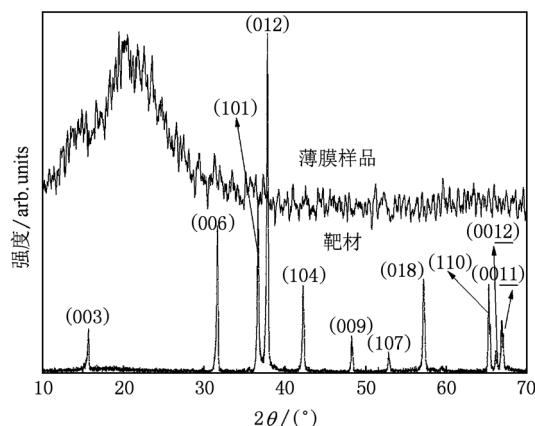


图 1 溅射靶材与典型的 Cu-Al-O 薄膜 XRD 谱

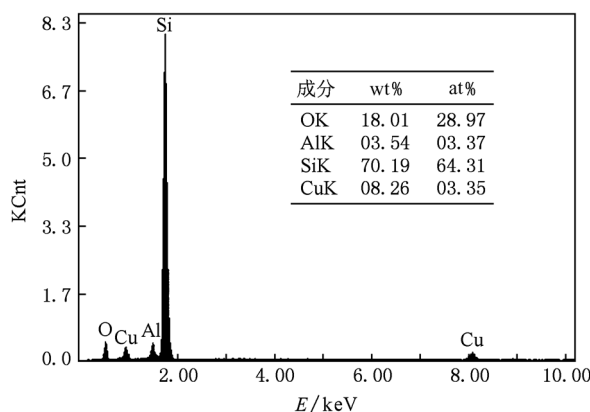


图 2 Cu-Al-O 薄膜典型的 EDS 谱

富氧状态,这有利于 p 型导电. 通过 RBS 我们还可以很清晰地观察到,铜铝具有较为陡峭的前沿这说明了我们的薄膜表面非常均匀,平整性非常好,而陡峭的铜铝后沿,则说明了衬底与薄膜接触面非常均匀,相互渗透不是很明显,具有比较理想的界面,陡峭的硅前沿也可以再次印证这个判断. 同时我们还可以看到铜的平台略微倾斜,这说明样品表面的铜含量略低于薄膜内部的,这是因为在溅射过程中,高温下薄膜表面的铜原子由于分子热运动而容易从表面脱离,从而形成铜空位导致铜含量略低,这有利于提高薄膜的电导率,这也是铝含量比铜略高的原因. 铝的平台比较平整,而氧平台略微倾斜,考虑到铝氧结构比较稳定,因此可以判断出我们制备的薄膜内部氧含量较表面高,根据已有理论可以认为是存在间隙氧^[17],这也将有利于薄膜的导电性质. 从以上分析可知,我们制备出了结构较为完整而且表面比较平滑的富氧 Cu-Al-O 薄膜.

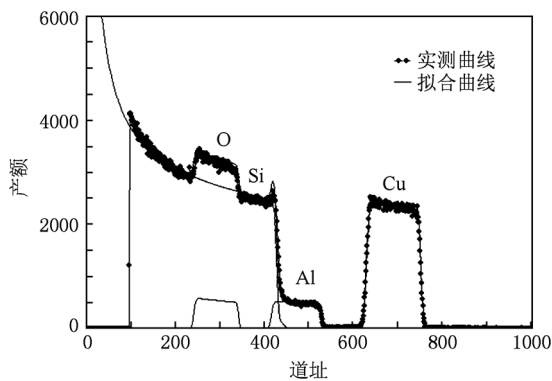


图3 Cu-Al-O 薄膜典型的RBS谱

3.2. 光学性能

图4为Cu-Al-O的紫外可见透射和反射谱.从图中可以看出,Cu-Al-O薄膜具有较高的透过率和较低的反射率.数据显示,Cu-Al-O薄膜的透过率随着衬底温度的升高而有所增加,且在波长550 nm以上,基本都能达到70%的透过率,我们认为是随着衬底温度升高,薄膜的结构优化使得其质量有所改善,从而使薄膜具有较高的透过率.而薄膜的反射率的规律基本与透过率一致.由于Cu原子外层d-d轨道电子跃迁,导致部分可见光被吸收.由透过率 T 和反射率 R ,根据下面的公式^[18]可以得到Cu-Al-O薄膜的吸收系数(该公式忽略干涉和膜内多次光反射等影响) $\alpha = \ln[(1-R)/T]/d$ (d 为膜的厚度),再根据 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 可得到Cu-Al-O薄膜的直接带隙能,使用线性拟合读取 $h\nu$ 轴上的截距便是相应的带隙能.具体的带隙值拟合过程见图5.我们将拟合的直接带隙列入表1,可以清楚地看出,随着衬底温度的升高Cu-Al-O薄膜的直接带隙逐渐减

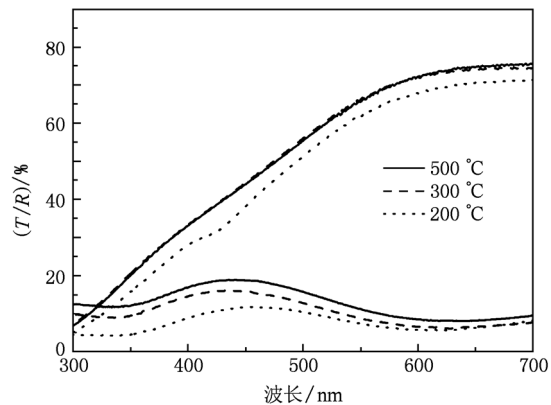


图4 不同衬底温度沉积的Cu-Al-O薄膜的透射和反射谱

小,在500 °C时约为3.52 eV,与CuAlO₂相的理论计算结果3.5 eV^[19]十分接近.根据我们已有的数据,我们认为Cu-Al-O薄膜结构中主要存在CuAlO₂相,间或有其他杂相.

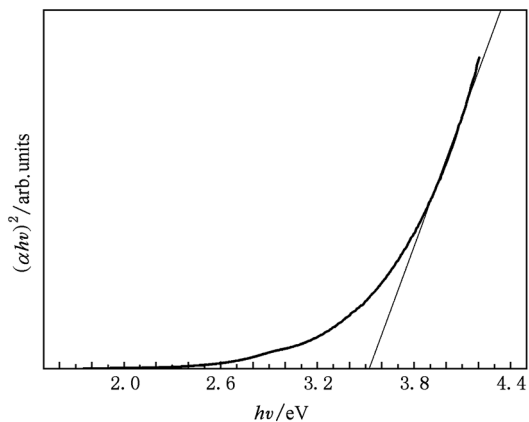


图5 Cu-Al-O薄膜直接带隙值拟合方法及过程

表1 不同衬底温度生长的Cu-Al-O薄膜的直接带隙值

温度/°C	200	300	500
直接带隙/eV	3.55	3.52	3.52

3.3. 电学性能

为了研究衬底温度对Cu-Al-O薄膜电导率的影响,我们对不同衬底温度条件下生长的Cu-Al-O薄膜在310—240 K温度区间进行变温电导率测量,结果如图6所示.通过该图可见,从300 K开始,薄膜电导率的对数基本和温度倒数成线性关系.在热激活机制下,电流运输机制主要是载流子的热电子发射,所以,电流的计算就归结为超越势垒的载流子的数目.由Richardson-Dushman公式: j

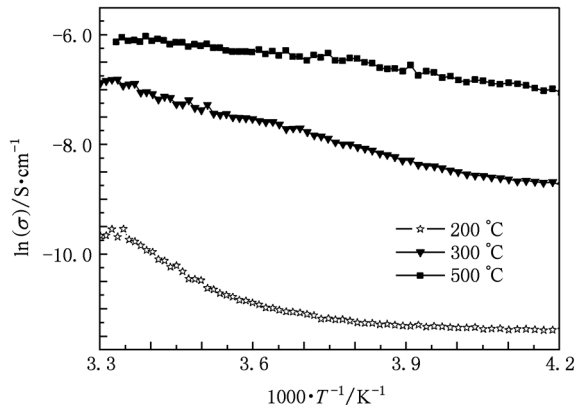


图6 不同衬底温度生长的Cu-Al-O薄膜的变温电导率

$= AT^2 e^{(-W/k_B T)}$ (其中 A 为常数, W 为逸出功), 通过处理可以转换成电导率公式 $\sigma = \sigma_0 e^{(-E/k_B T)}$, 对两边取对数, 即 $\ln\sigma = B \times \frac{1}{T}$, $B = \frac{-E}{k} \ln\sigma_0$. 当电导率对数与温度倒数接近于线性时, 表明其导电机理符合半导体热激活. 由此分析可以得出我们制备的这些薄膜在近室温区导电规律基本符合半导体热激活导电机理.

对于宽带隙氧化物半导体而言, 本征缺陷在导电性方面扮演了主要的角色, Katayama-Yoshida 等人^[20]使用全势能线性级加平面波方法 (FLAPW) 计算 CuAlO_2 的缺陷能级, 结果表明 Cu 空位在 CuAlO_2 中属于浅能级受主缺陷, 而 Al 空位是深能级缺陷, 因此 Cu 空位被认为是 CuAlO_2 薄膜导电的主要原因之一. 本实验中随着衬底温度升高, 在成膜过程中铜空位会有所增加, 电导率逐渐升高. 在衬底温度为 500°C 附近, 电导率达到最高, 室温 300 K 下电导率达到了 $2.48 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 由 RBS (见图 3) 结果

可以知道薄膜中存在大量铜空位, 虽然理论上应该具有较高的电导率, 但实际只达到了 $2.48 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这可能与 Cu-Al-O 薄膜结构中存在的杂相有关.

4. 结 论

利用非化学计量比 CuAlO_2 靶材, 使用射频磁控溅射法在不同衬底温度条件下沉积了 Cu-Al-O 薄膜. 所得薄膜对可见光具有较好的透过性, 在波长 550 nm 以上, 薄膜透过率在 70% 左右, 其直接带隙能约为 3.52 eV . Cu-Al-O 薄膜在近室温区导电规律符合半导体热激活导电机理. 随着衬底温度的升高, Cu-Al-O 薄膜电导率逐渐增大, 500°C 时表现出了较好的导电性, 这可能源于薄膜中与 CuAlO_2 相关的键合形成情况的改善以及铜空位缺陷随温度升高而增加有关.

- [1] Feng F F, Liu J L, Qiu C, Wang G X, Jiang F Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5706 (in Chinese) [封飞飞、刘军林、邱冲、王光绪、江风益 2010 物理学报 **59** 5706]
- [2] Xing H Y, Fan G H, Zhou T M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3324 (in Chinese) [邢海英、范广涵、周天明 2009 物理学报 **58** 3324]
- [3] Li W H, Zhuang Y Q, Du L, Bao J L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7183 (in Chinese) [李伟华、庄奕琪、杜磊、包军林 2009 物理学报 **58** 7183]
- [4] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H 1997 *Nature* **389** 939
- [5] Tonooka K, Bando H, Aiura Y 2003 *Thin Solid Films* **445** 327
- [6] Ding J A, Sui Y M, Fu W Y, Yang H B, Liu S K, Zeng Y, Zhao W Y, Guo J, Chen H, Li M H 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6441
- [7] Liu Q J, Liu Z T, Feng L P 2010 *Physica. B; Condens. Matter* **405** 2028
- [8] Laskowski R, Christensen N E, Blaha P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165209
- [9] Chen D G, Wang Y J, Lin Z 2010 *Cryst. Growth Des.* **10** 2057
- [10] Cao Y R, Ma X H, Hao Y, Hu S G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047307
- [11] Ma X H, Cao Y R, Hao Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117308
- [12] Ghosh C K, Popuri S R, Mahesh T U 2009 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **52** 75
- [13] Lockman Z, Lin L P, Yew C K 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1383
- [14] Chen G H, Deng J X 2002 *Innovative Electronic Thin Films* (Beijing: Chemical Industry Press) pp. 428 (in Chinese) [陈光华、邓金祥 2002 新型电子薄膜材料, 北京: 化学工业出版社, 第 428 页]
- [15] Lan W 2007 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University) (in Chinese) [兰伟 2007 博士学位论文 (兰州: 兰州大学)]
- [16] Misra S K, Chaklader A C D 1975 *J. Am. Ceram. Soc.* **58** 192
- [17] Ngammit W, Thitinai G 2009 *Physics Procedia* **2** 101
- [18] Chopra K L 1969 *Thin Film Phenomenon* (New York: Mc Graw-Hill)
- [19] Robertson J, Xiong K, Clark S J 2006 *Thin Solid Films* **496** 1
- [20] Katayama-Yoshida H, Koyanagi T, Funashima H 2003 *Solid State Commun.* **126** 135

Electrical and optical properties of Cu-Al-O thin films sputtered using non-stoichiometric target *

Pan Jia-Qi¹⁾ Zhu Chen-Quan¹⁾ Li Yu-Ren¹⁾ Lan Wei^{1)2)†} Su Qing¹⁾²⁾ Liu Xue-Qin¹⁾²⁾ Xie Er-Qing¹⁾²⁾

1) (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 7 January 2011; revised manuscript received 26 January 2011)

Abstract

Taking account difference in sputtering rate between Cu and Al, we use a polycrystalline CuAlO₂ target with a ratio between Cu and Al being 0.9:1 to prepare the Cu-Al-O film by RF magnetron sputtering. The electrical and the optical properties of the thin film are influenced by the temperature of the substrate. When the substrate temperature is around 500 °C, the film has a good transmission of 70% in the range of the visible light. Calculated by the fitted formula, the direct band gap is 3.52 eV, and it is in good agreement with the theoretical value. Near room temperature, the thin film conforms to the semiconductor thermal activation mechanism, when the substrate temperature is about 500 °C, the film conductivity reaches $2.48 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords: Cu-Al-O thin films, substrate temperature, conductivity, transmittance

PACS: 73.40.Sx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50802037).

† Corresponding author. E-mail: lanw@lzu.edu.cn