

直流脉冲磁控反应溅射技术制备掺铝氧化锌薄膜的研究*

陈超 冀勇 郜小勇[†] 赵孟珂 马姣民 张增院 卢景霄

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(2011年4月26日收到; 2011年6月1日收到修改稿)

采用直流脉冲磁控反应溅射技术, 在不同氧氩比 (GFR) 条件下玻璃衬底上制备了一系列掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜, 并利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和分光光度计从宏观应力和微观晶格畸变的角度研究了 GFR 对薄膜结构、表面形貌和光学特性的影响. 制备的多晶 AZO 薄膜呈现了明显的 ZnO-(103) 择优取向, 这归结于 3 h 薄膜沉积过程中伴随的退火引起的薄膜晶面能转变. 随着 GFR 的增大, AZO 薄膜内宏观拉应力先增大到最大值, 随后宏观压应力随着 GFR 的继续增大而增大. 薄膜中的宏观应力明显随着 GFR 从拉应力向压应力转变. 这与晶格微观畸变诱导的微观应力的研究结果趋势恰恰相反. 随着 GFR 的增加, 薄膜在可见光区的平均透射率先增加后减小, 薄膜晶粒尺寸诱导的晶界散射是影响薄膜透射率的主导机制.

关键词: 掺铝氧化锌薄膜, 直流脉冲磁控反应溅射, 光学性质, 氧氩比

PACS: 61.82.Fk, 81.15.Cd, 61.05.cp, 74.25.Gz

1 引言

氧化锌是一种直接宽带隙半导体, 其带隙在 2.8—4.2 eV 范围内可调^[1]. 由于具有较大的激子束缚能 (约 60 meV)、显著的压电效应、在氢等离子体环境下稳定^[2] 等优越的光电性能, 它在光电器件、压电器件、气敏元件、压敏器件等领域拥有巨大的应用潜力^[3-5]. 在过去的 30 年间, 已对氧化锌薄膜的制备和相关性质已进行了广泛的研究和报道. Kluth 等^[6] 采用不同的溅射技术 (直流, 射频和中频), 通过溅射 ZnO/Al₂O₃ 陶瓷靶和 Zn:Al 合金靶制备了掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜, 发现溅射气压和衬底温度对 AZO 薄膜的电学和结构影响很大. Zhang 等^[7] 采用射频磁控溅射 (RF sputtering) 制备多晶 ZnO 薄膜, 研究了多晶 ZnO 薄膜的光响应和结构变化. Kim 等^[8] 采用 RF sputtering 技术, 通过溅射 ZnO/Al₂O₃ 陶瓷靶, 制备了得到具有高度 *c* 轴择优取向、六角铅锌矿结构的 AZO 薄膜, 电阻率最低达到 $4.7 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$. Lin 等^[9] 和 Hong 等^[10]

分别报道了采用直流磁控溅射 (DC sputtering) 和直流脉冲磁控溅射 (DCP sputtering) 技术, 通过溅射 Zn:Al 合金靶, 制备了 *c* 轴择优取向的 AZO 薄膜. Deng 等^[11] 采用双靶 (ZnO 和 Al₂O₃) RF sputtering 共掺技术, 通过控制氧化铝陶瓷靶的溅射功率, 制备了电阻率最低为 $7.1 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ 的 AZO 薄膜. 此外, Gao 等^[12] 报道了 AZO 薄膜的 DCP sputtering, 衬底温度对 AZO 薄膜电学和光学性质的影响很大. 根据以往的研究结果, 在 AZO 薄膜制备技术中 (磁控溅射、蒸发、化学气相沉积、脉冲激光沉积及溶胶-凝胶法等), 磁控溅射具有沉积速率高, 成膜均匀且能够大面积成膜而易于实现在工业上的应用. 与 DC sputtering 和 DCP sputtering 相比, RF sputtering 既可以采用陶瓷靶也可以采用合金靶制备薄膜, 但是大功率的射频溅射系统成本高昂, 而且射频辐射对人体有害, 因而很难被工业界所接受. DC sputtering 和 DCP sputtering 只能采用合金靶制备薄膜, 但无射频辐射损伤的问题. 相对于 DC sputtering 而言, DCP sputtering 由于成膜速

* 国家自然科学基金 (批准号: 60807001)、河南省教育厅自然科学研究计划项目 (批准号: 2010A140017)、河南省高等学校青年骨干教师资助计划和郑州大学研究生创新基金项目 (批准号: 11L1902) 资助的课题.

[†] E-mail: xygao@zzu.edu.cn

率低,有利于成膜原子在衬底表面的迁移和成高质量薄膜的制备.

尽管衬底温度对 DCP sputtering 制备 AZO 薄膜的结构、电学和光学性质影响已有报道 [12],但从宏观应力和微观晶格畸变的角度研究氧氩比 (GFR) 对 DCP sputtering 制备的 AZO 薄膜的影响还未见报道. 本文从宏观应力和微观晶格畸变的角度重点研究了 GFR 对 DCP sputtering 制备的 AZO 薄膜的微结构和光学性质的影响.

2 实验

在 (Ar + O₂) 气氛中,采用 DCP sputtering 技术,通过改变 GFR (0.9/18—2.4/18) 在玻璃衬底上制备了一系列 AZO 薄膜. 其中直流脉冲的电压频率为 40 KHz,电压占空比为 80%. 靶材为 220 mm×80 mm×5 mm 的矩形 Zn:Al 合金靶 (铝含量为 3%),衬底温度为 250 °C,溅射功率为 125 W,极板间距为 35 mm,工作气压为 0.5 Pa,薄膜沉积时间为 3 h. 沉积前为避免玻璃衬底对薄膜质量造成不利影响,玻璃被依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中分别进行超声清洗,除去玻璃表面的油污和其他可溶的有机物. 玻璃衬底烘干后,置入沉积腔室中,利用分子泵使本底真空达到 1.5 × 10⁻³ Pa. 薄膜正式沉积前先进行 10 min 预溅射,除去靶材表面的氧化层和杂质,然后薄膜再正式沉积 3 h. 薄膜的微结构采用 X 射线衍射 (XRD, Philips PANalytical X'pert) 和冷场发射扫描电子显微镜 (JSM-6060) 进行表征. 薄膜可见光区的光学性质采用 UV-3150 型分光光度计测量,薄膜的厚度采用椭圆偏振光谱 (Woollam 公司的 M-2000 型椭偏仪) 拟合得到.

3 结果与讨论

3.1 薄膜微结构

图 1 为不同 GFR 条件下制备的 AZO 薄膜的 XRD 谱. 采用 DCP sputtering 制备的多晶 AZO 薄膜呈现了明显的 ZnO-(103) 择优取向,这与 DC sputtering 制备的 AZO 薄膜具有 ZnO-(002) *c* 轴择优取向的结果明显不同 [13]. 该结构的差异归结于 3 h 沉积过程中伴随的退火引起的薄膜晶面能转变. 随着 GFR 的增加,(002) 与 (103) 衍射峰的相对强度先增加后减小. 当 GFR = 1.8/18 时,该相对强度最大. 这揭示 GFR 增大过程中薄膜的宏观应力

发生了改变.

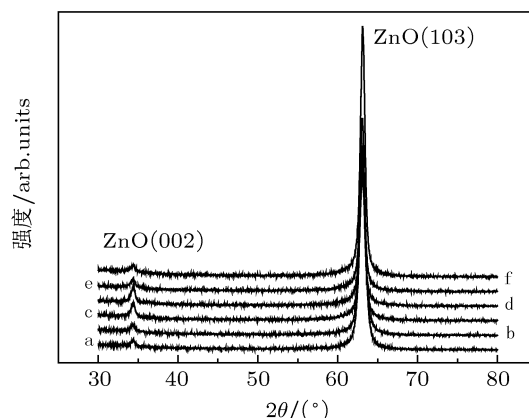


图 1 不同氧氩比条件下制备的 AZO 薄膜的 XRD 谱曲线 a, 0.9/18; 曲线 b, 1.2/18; 曲线 c, 1.5/18; 曲线 d, 1.8/19; 曲线 e, 2.1/18; 曲线 f, 2.4/18

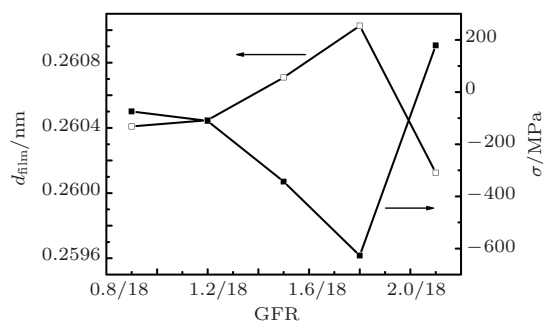


图 2 AZO 薄膜 (002) 晶面的面间距和采用双轴应力模型计算的 (002) 方向的宏观应力谱

对 ZnO-(002) 晶面而言,其面间距 $d_{(002)} = c/2$. 具有 (002) *c* 轴择优取向的 ZnO 晶格常数为: $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52065$ nm^[14]. 掺 Al 后,由于 Al 的离子半径 (0.053 nm) 比 Zn 的离子半径 (0.072 nm) 小,因而 Al 原子容易成为替代原子占据 Zn 的位置或成为间隙原子, Al³⁺ 对 Zn²⁺ 的部分替代会造成晶格常数 *c* 发生变化 [15]. 应用双轴应力模型 [16], AZO 薄膜 (002) 方向的宏观应力可表示为

$$\sigma = [2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})]\varepsilon / (2C_{33}), \quad (1)$$

$$\varepsilon = (d_{\text{film}} - d_{\text{ZnO}}) / d_{\text{ZnO}}, \quad (2)$$

其中 ε 是 AZO 薄膜 (002) 方向的应变, d_{film} 和 d_{ZnO} 分别是 AZO 薄膜和 ZnO 薄膜 (002) 晶面的面间距. C_{ij} 是 ZnO 薄膜的体弹性模量 [17], $C_{11} = 208.8$ GPa, $C_{12} = 119.7$ GPa, $C_{13} = 104.2$ GPa, $C_{33} = 213.8$ GPa. 图 2 为 AZO 薄膜 (002) 晶面

的 d_{film} 和采用双轴应力模型计算的 (002) 方向的宏观应力谱. 很明显, 当 GFR 从 0.9/18 升高到 1.8/18 时, AZO 薄膜的宏观拉应力相应增大到最大值, 随后薄膜的宏观压应力随着 GFR 的继续增大而增大, 薄膜中的应力从拉应力向压应力转变.

利用 XRD 测量薄膜样品时, 晶粒细化及晶格微观畸变会引发 XRD 峰宽化, 因此利用 XRD 对晶粒大小和晶格微观畸变进行表征时, 必须要对 XRD 衍射峰的峰宽进行修正. 其晶粒尺寸及晶格微观畸

变与峰宽之间的关系可表示为^[18]

$$\beta \cos \theta = \lambda / \text{Size} + 4 \cdot \text{Strain} \cdot \sin \theta, \quad (3)$$

$$\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2, \quad (4)$$

其中 β 为样品晶粒细化及晶格微观畸变引起的衍射峰半高宽, λ 为 X 射线波长, θ 为衍射峰峰位值, Size 为平均晶粒尺寸, Strain 为晶格微观畸变. β_M^2 , β_S^2 分别为通过试验获得的样品衍射峰半高宽和标样的衍射峰半高宽.

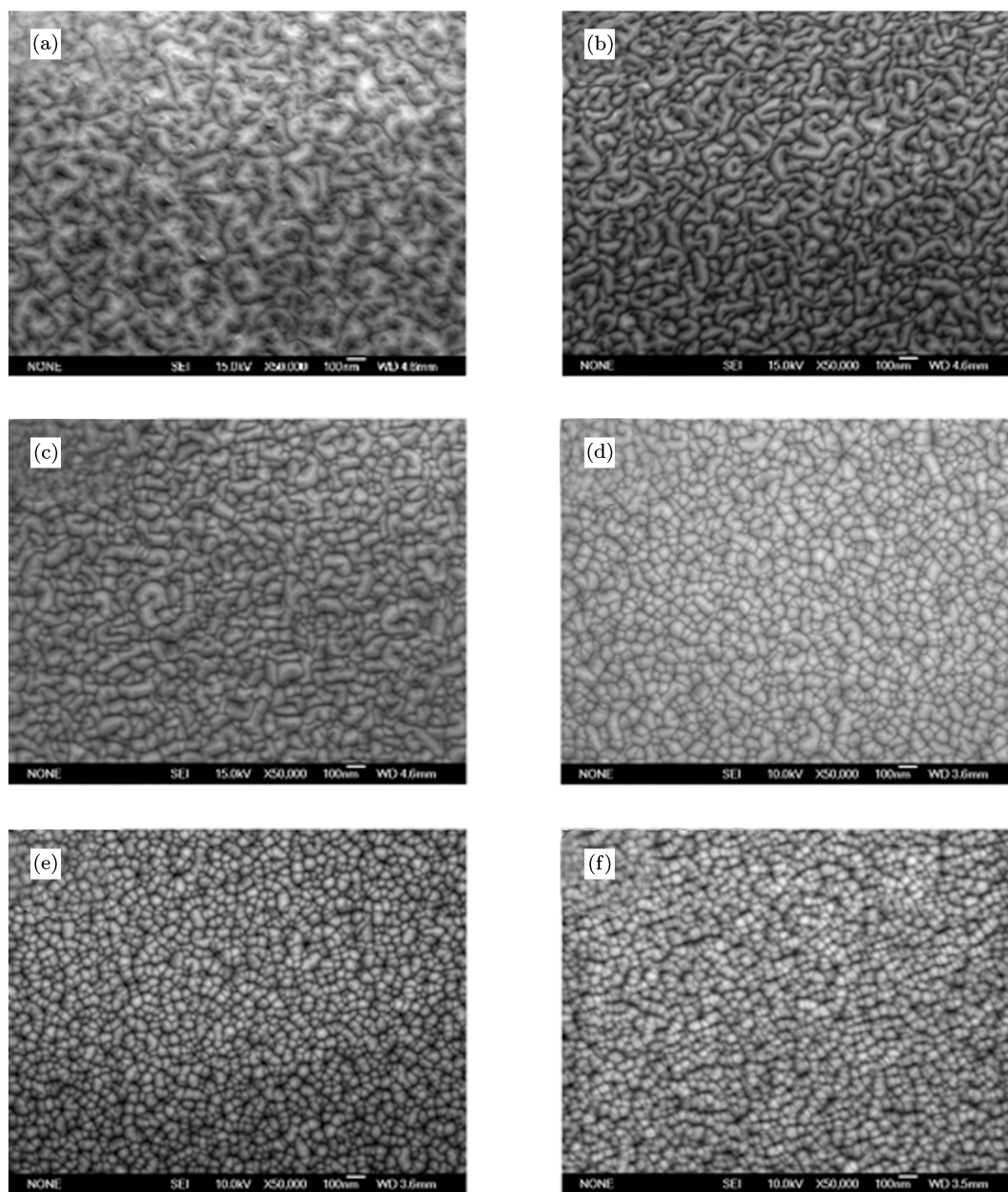


图3 不同氧氩比条件下制备的 AZO 薄膜的表面形貌图 (a) 0.9/18; (b) 1.2/18; (c) 1.5/18; (d) 1.8/19; (e) 2.1/18; (f) 2.4/18

表 1 计算的 AZO 薄膜 (002) 方向的平均晶粒尺寸和晶格微观畸变

GFR	$2\theta/^\circ$	晶向	半高宽 $^\circ$	平均晶粒尺寸/nm	晶格微观畸变
0.9/18	34.412	(002)	0.672	14.5	0.936
1.2/18	34.406	(002)	0.672	14.5	0.937
1.5/18	34.371	(002)	0.480	21.9	0.662
1.8/18	34.327	(002)	0.288	44.2	0.382
2.1/18	34.450	(002)	0.576	17.5	0.798
2.4/18	34.417	(002)	0.480	21.9	0.661

表 1 为计算的 AZO 薄膜 (002) 方向的平均晶粒尺寸和晶格微观畸变. 如表 1 所示, (002) 方向的平均晶粒尺寸随着 GFR 的增加总体上先增大后减小. GFR = 1.8/18 时, 平均晶粒尺寸增大到最大值 44.2 nm. 平均晶粒尺寸随 GFR 的增加而增大, 这可能归结于 GFR 增大而工作气压一定时氩离子对薄膜晶粒的刻蚀减弱, 导致小晶粒更容易聚集而长大. 而平均晶粒尺寸随后的减小, 可能归结于 (002) 和 (103) 方向的晶粒生长竞争. 此外, 从表 1 可知, 平均晶粒尺寸越小, 晶格微观畸变就越大, 这归结于晶粒尺寸较小导致的表面效应增强^[19]. 晶格微观畸变随 GFR 的变化暗示薄膜晶粒内的微观应力随 GFR 的增大先减小后增大. 这与根据双轴模型计算的薄膜宏观应力的结果相反.

图 3 为不同 GFR 条件下制备的 AZO 薄膜的表面形貌图. 随着 GFR 的增加, 薄膜的颗粒尺寸总体上变小, 薄膜表面先趋于致密, 然后趋于稀疏. GFR = 1.8/18 时, 薄膜表面最致密. 这可能归结于此 GFR 时薄膜的微观应力最小的缘故. 此外, 当 GFR 继续增大时, 薄膜表面出现了明显的空洞. 颗粒是由很多小晶粒团聚而成. 虽然平均晶粒尺寸增加, 但如果团聚的晶粒数目少, 薄膜颗粒尺寸也可能减小. 这也是造成随着氧氩比增加, (002) 方向的平均晶粒尺寸虽然总体上先增大后减小, 但薄膜的颗粒尺寸总体上变小的原因.

3.2 光学性质

图 4 和图 5 分别为不同 GFR 条件下制备的 AZO 薄膜可见光波段的透射谱和反射谱. 表 2 为计算的 AZO 薄膜可见光波段的平均透射率和平均反射率. 制备的 AZO 薄膜可见光波段的平均透射率均在 80% 以上, 其中 GFR 为 1.8/18 时, 样品可见光波段的平均透射率达到最大值 84.097%. 所以在一定范围内, GFR 的增加有助于提高薄膜的透过性, 这和 Keunbin Yim 等^[20]的研究结果是一致的. 由表 1 可知, 随着 GFR 的增大, 薄膜 (002) 方向的平

均晶粒尺寸先从 14.5 nm 增加到 44.2 nm 然后又减小到 21.9 nm. 晶粒平均尺寸与薄膜平均透射率的变化趋势基本一致. 薄膜晶粒的增大导致晶界散射减弱, 从而增大了薄膜的透射率. 此外薄膜厚度对薄膜透射率的影响也必须考虑. 图 6 为利用椭偏光谱拟合的薄膜的厚度曲线. 从图 6 可知, 随着 GFR 的增大, 薄膜的厚度逐渐减小. 薄膜厚度的减小应有利于薄膜透射率的提高. 综合图 4 和图 6 的结果, 可以认为 AZO 薄膜晶粒尺寸诱导的晶界散射是影响薄膜透射率的主导机制. 薄膜可见光波段的平均反射率与平均透射率的变化相反. GFR 为 1.8/18 时达到最小值 13.865%. 这可能归结于该氧氩比条件下薄膜的致密度最大, 而薄膜的微观应力最小.

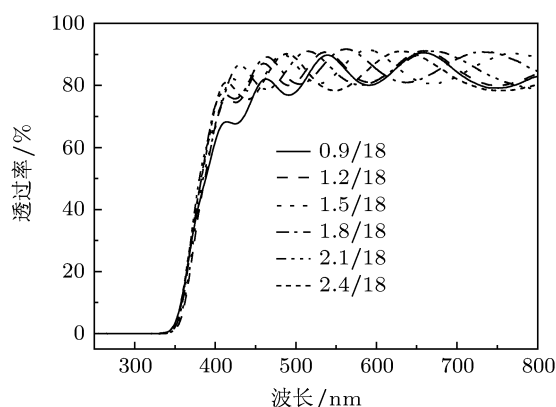


图 4 不同氧氩比条件下制备的 AZO 薄膜可见光波段的透射谱

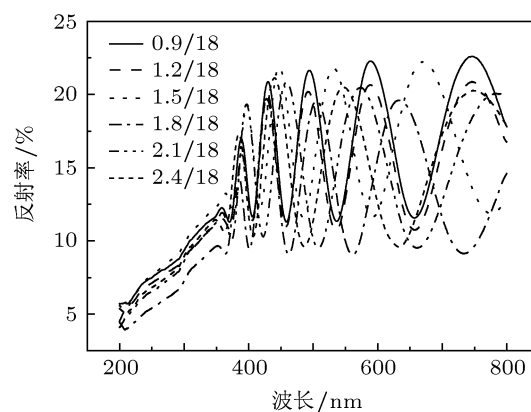


图 5 不同氧氩比条件下制备的 AZO 薄膜可见光波段的反射谱

表 2 计算的 AZO 薄膜可见光波段的平均透射率和平均反射率

GFR	0.9/18	1.2/18	1.5/18	1.8/18	2.1/18	2.4/18
平均透射率/%	80.084	82.242	83.238	84.097	83.389	81.863
平均反射率/%	17.2	16.067	15.828	13.865	15.206	15.648

从理论上说, 透射率和反射率是互补的. 氧氩比为 1.8/18 时, 薄膜的平均透射率最大则平均反射

率最小,这和本文的结果是一致的.直接影响薄膜平均反射率的因素是薄膜表面结构,而影响薄膜表面结构的因素是晶粒尺寸诱导的微观晶格应力.本质上直接影响薄膜透射率的因素是薄膜晶粒尺寸诱导的晶界散射和薄膜厚度而不是薄膜表面结构,

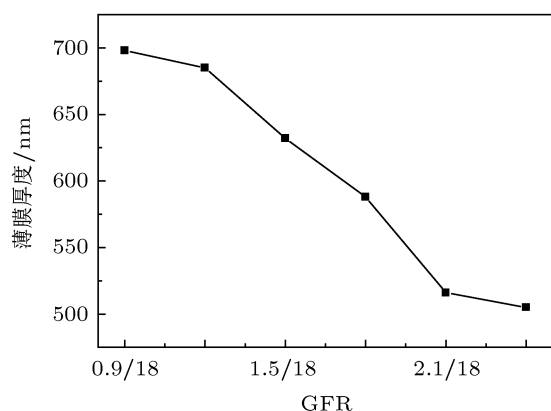


图6 利用椭圆光谱拟合的AZO薄膜的厚度曲线

其中晶界散射是影响薄膜透射率的主导机制.氧氟比为1.8/18时,薄膜的平均晶粒尺寸最大,光的晶界散射损失最小,从而透射率最大.

4 结论

采用DCP sputtering技术在不同GFR条件下制备的AZO薄膜均丧失了(002)择优取向而呈现了(103)择优取向,这归结于3h沉积过程中伴随的退火引起的薄膜晶面能转变.随着GFR的增大,呈现了薄膜宏观拉应力向宏观压应力的转变.薄膜宏观应力随GFR的变化趋势与晶格微观畸变诱导的微观应力的变化趋势相反.小的晶粒尺寸诱导大的晶格微观畸变,这归结于晶粒尺寸较小导致的表面效应增强.随着GFR的增加,AZO薄膜在可见光区域的平均透过率先增加后减小的趋势.薄膜的晶粒尺寸诱导的晶界散射增强是影响薄膜透射率的主导机制.

- [1] Robert F 1997 *Science* **276** 890
- [2] Song D, Aberle A G, Xia J 2002 *Appl. Surf. Sci.* **195** 291
- [3] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigh J A, Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [4] Chopra K L, Major S, Pandya D K 1983 *Thin Solid Films* **102** 1
- [5] Granqvist C G 1990 *Thin Solid Films* **730** 193
- [6] Kluth O, Schöpe G, Hüpkes J, Agashe C, Müller J, Rech B 2003 *Thin Solid Films* **442** 80
- [7] Zhang D H, Brod D E 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1321 (in Chinese) [张德恒, Brod D E 1995 物理学报 **44** 1321]
- [8] Kim K H, Park K C, Ma D Y 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 7764
- [9] Major C, Nemeth A, Radnoczi G, Czigany Z, Fried M, Labadi Z, Barsony I 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8907
- [10] Hong R J, Jiang X 2006 *Appl. Phys. A* **84** 161
- [11] Deng Z H, Huang C G, Huang J Q, Wang M L, He H, Wang H, Cao Y G 2010 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **21** 1030
- [12] Gao X Y, Lin Q G, Feng H L, Liu Y F, Lu J X 2009 *Thin Solid Films* **517** 4684
- [13] Sahu D R, Lin S Y, Huang J L 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4886
- [14] Chen M, Bai X D, Huang R F, Wen L S 2000 *Chin. J. Semicond.* **21** 394 (in Chinese) [陈猛, 白雪冬, 黄荣芳, 闻立时 2000 半导体学报 **21** 394]
- [15] Kim H, Piqueb A, Horwitz J S, Murata H, Kafafi Z H, Gilmore C M, Chrisey D B 2000 *Thin Solid Films* **377-378** 798
- [16] Segmuller A, Murakami M, Rosenberg R 1988 *Analytical Techniques for Thin Films* (Boston: Academic Press) p143
- [17] Cebulla R, Wendi R, Ellmer K 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1087
- [18] Mi X C, Chen Y Y, Wu Z J, Liu X H, Yang S Y, Zhang L C 2004 *PARTA: Physical Testing* **40** 181 (in Chinese) [宓小川, 陈英颖, 吴则嘉, 刘晓晗, 杨晟远, 张林春 2004 理化检验 - 物理分册 **40** 179]
- [19] Gao X Y, Liu X W, Feng H L, Lu J X 2010 *J. Zhengzhou Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **42** 51 (in Chinese) [郜小勇, 刘绪伟, 冯红亮, 卢景霄 2010 郑州大学学报(理学版) **42** 51]
- [20] Yim K, Kim H, Lee C 2006 *J. Electroceram.* **17** 875

Study on the deposition of aluminum-doped zinc oxide films using direct-current pulse magnetron reactive sputtering technique*

Chen Chao Ji Yong Gao Xiao-Yong[†] Zhao Meng-Ke Ma Jiao-Min
Zhang Zeng-Yuan Lu Jing-Xiao

(School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 26 April 2011; revised manuscript received 1 June 2011)

Abstract

Aluminum-doped zinc oxide (AZO) films have potential applications in photoconducting and piezo-electric devices, and gas and piezo sensors. Although the film structure and optical properties are intensively studied, the effect of gas flow ratio of O₂ to Ar (GFR) on the film structure and optical properties has not been reported in terms of macrostress and lattice strain. In this paper, a series of AZO films is deposited on glass substrates by direct-current pulse magnetron reactive sputtering under different GFRs. The influence of the GFR on the crystalline structure, the surface topography, and the optical properties of the film is systematically studied in terms of macrostress and lattice strain by using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and spectrophotometry, respectively. The as-deposited AZO films are polycrystalline and (103) oriented, which can be attributed to the change in crystalline face energy during the accompanied thermal annealing for 3 h. The film tensile stress first increases to a maximum value, and then decreases gradually with GFR values increasing. It is noted that the transition from tensile to compressive stress occurs with GFR increasing. This result is different from that of lattice strain. The film transmissivity in the visible region first decreases and then increases with GFR increasing, which is attributed mainly to the scattering of grain boundary induced by the grain size.

Keywords: AZO film, direct-current pulse magnetron reactive sputtering, optical properties, gas flow ratio of oxygen to argon

PACS: 61.82.Fk, 81.15.Cd, 61.05.cp, 74.25.Gz

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60807001), the Foundation of Henan Educational Committee, China (Grant No. 2010A140017), Henan Province College Young Teachers Program of China, and the Graduate Innovation Foundation of Zhengzhou University, China (Grant No. 11L10102).

[†] E-mail: xygao@zzu.edu.cn