

生长条件对脉冲激光沉积制备 ZnO:Al 薄膜 光电性能的影响*

韩军 张鹏 巩海波 杨晓朋 邱智文 自敏 曹丙强†

(济南大学材料科学与工程学院, 山东省高校无机功能材料重点实验室, 济南 250022)

(2013 年 6 月 3 日收到; 2013 年 7 月 23 日收到修改稿)

本文研究了脉冲激光沉积 (PLD) 生长过程中, 铝掺量、氧压及衬底温度等实验参数对 ZnO:Al(AZO) 薄膜生长的影响, 并利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射、霍尔效应、光透射光谱等实验手段对其透明导电性能进行了探讨. 变温霍尔效应和光透射测量表明, 当靶材中铝掺量大于 0.5 wt% 时, 所制备 AZO 薄膜中铝施主在 80 K 时已完全电离, 因 Bernstein-Moss (BM) 效应其带隙变大, 均为重掺杂简并半导体. 进一步系统研究了氧压和衬底温度对 AZO 薄膜透明导电性能的影响, 实验发现当氧压为 1 Pa, 衬底温度为 200 °C 时, AZO 导电性能最好, 其霍尔迁移率为 $28.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 薄膜电阻率最小可达 $2.7 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 且在可见光范围内光透过率超过了 85%. 氧压和温度的增加, 都会导致薄膜电阻率变大.

关键词: 脉冲激光沉积法, ZnO:Al 薄膜, 透光性, 导电性

PACS: 61.82.FK, 81.15.Fg, 74.25.Gz, 74.25.Fc

DOI: 10.7498/aps.62.216102

1 引言

因同时具有导电性及可见光范围内的透光性, 透明导电氧化物 (TCO) 薄膜已被广泛的应用于各类光电器件、低辐射玻璃、低发射涂层和新一代光伏器件, 如各类新型显示器件和硅基薄膜太阳能电池等^[1-3], 因而是一种极为重要的半导体材料. 多种金属氧化物材料已用于制作透明导电氧化物薄膜, 如氧化铟, 氧化锡, 氧化锌, 氧化钛等^[4]. 该类材料的禁带宽度大概在 3.2—3.8 eV, 大于可见光范围内的光电子能量 (1.8—3.0 eV), 因而在可见光范围内是透明的. 该类材料的本征导电性大多是由于其成分偏离化学计量比而引入缺陷能级导致的, 并且还可以通过掺杂, 引入杂质原子而产生大量自由载流子^[5-7], 实现其导电性能的调控.

氧化锌作为一种直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下激子束缚能高达 60 meV, 由于具有良好的物

理性能, 且廉价无毒, 抗辐照, 被认为是最有可能取代 ITO 的 TCO 材料^[8,9]. 对于 ZnO 基 TCO 薄膜的设计与优化来说, 掺杂元素的选择是一个重要的问题, 特别是 III 族元素如 B, Al, Ga 等. 铝掺杂 ZnO 可以同时获得高导电率和光透过性, 主要是由于 Al-O 共价键长度 (0.192 nm) 和 Zn-O 键 (0.197 nm) 比较接近^[10], 而且其具有高温稳定性. Agura 等^[11] 利用 PLD 法制备出领先水平的高性能透明导电氧化物 ZnO:Al 薄膜, 迁移率高达 $47.6 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 而电阻率仅为 $0.85 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. Agashe 等^[12] 也制备出了迁移率高达 $44.2 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的透明导电氧化物 ZnO:Al 薄膜, 但电阻率为 $3.8 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. Mridha 等^[13] 制备了掺量为 1%—2% 的 ZnO:Al 薄膜, 载流子浓度虽高达 $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 但最小电阻率仅为 $2 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. Chen 等^[14] 利用直流磁控反应溅射技术制备出结晶性能良好的 AZO 薄膜, 透过率达到 85%. Li 等^[15] 利用脉冲磁控溅射研究了气氛对 AZO 薄膜的影响, 制备出高性能的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174112, 51002065)、山东省泰山学者基金 (批准号: TSHW20091007)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-11-1027) 和山东省杰出青年基金资助 (批准号: JQ201214) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn

AZO 薄膜, 电阻率仅为 $4.435 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Chen 等^[16] 利用 PLD 法研究了氧压和退火对 AZO 薄膜的影响, 制备出光电性能良好的 AZO 薄膜, 电阻率仅为 $4.612 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 并将其应用于 GaN 基 LED. Wang 等^[17] 利用磁控溅射制备了不同的种类的 AZO/金属复合薄膜结构的背反射层, 并将其应用在非晶硅锗薄膜太阳能电池中, 起到了很好的效果, 电池最初转换效率达到 8.05%.

此外, 人们已经采用了不同方法来生长透明导电氧化物薄膜, 如 PLD 法^[11], 磁控溅射法^[18], 化学气相沉积法^[19], 溶胶-凝胶法^[13] 等. 脉冲激光沉积法中特有的激光辐照产生等离子体羽与非平衡生长机理, 使得该种技术制备的薄膜具有与靶材相近的化学成分, 已在生长高质量薄膜组份和形貌控制比方面显示出独特优势. 如在特定的气体环境中沉积薄膜时, 材料结构性能可以通过调节气压来调整^[20]. PLD 已在制备 TCO 薄膜、高温超导体薄膜、铁电体薄膜材料等复杂薄膜领域获得了广泛应用. Singh 等^[20] 利用 PLD 法制备了 Al 掺杂量为 2 wt% 的 AZO 薄膜, 最小电阻率达到了 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Sang 等^[21] 同样利用 PLD 技术制备了高性能的 AZO 薄膜, 迁移率达到 $37.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Gondoni 等^[22] 利用 PLD 技术在室温下制备了最低电阻率为 $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 AZO 薄膜. 为进一步系统揭示 PLD 生长参数对 AZO 薄膜性能的影响, 并探讨 AZO 薄膜导电性能与光透过性能之间的内在联系, 本文利用脉冲激光沉积系统, 研究了氧分压、衬底生长温度及铝元素掺杂浓度对 AZO 薄膜生长的影响, 并通过 X 射线衍射谱、光透射谱、Hall 效应测试等手段, 探索了上述生长参数对 AZO 薄膜载流子浓度、迁移率和光透过率的影响, 通过电学性能和光学性能对比分析, 系统揭示了铝施主和氧空位缺陷对 AZO 薄膜光电性能的影响机理.

2 实验

本文所采用 PLD 实验系统是课题组自行设计, 由大连齐维科技有限公司外协加工的. 衬底加热采用 SiC 单晶片, 温区为室温—1000 °C, 两路生长气路 (O_2 和 Ar, 流量范围 1—100 SCCM), 极限真空度为 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 生长真空度由 MSK925 微型皮拉尼真空计测量, 四靶材控制系统可实现靶材旋转及原位更换. 激光器为美国相干公司的 KrF 准分子激光

器 (CompexPro205), 以 45° 角入射到靶材上, 激光能量密度 1 J/cm^2 . 实验所采用的 ZnO:Al 陶瓷靶材, 是按照一定比例混合氧化锌和氧化铝粉末 (纯度大于 99.999%, Alfa 公司), 在 6 MPa 压强下压片, 干燥 8 h 后, 经 1250 °C 下煅烧 5 h 制成, 铝元素含量为 0.5–3wt%. 采用的衬底为普通透明玻璃载玻片.

利用美国 FEI 公司 FEG250 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察所制备样品的形貌特征; 利用 Bruker 公司 D8-Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu}_{K\alpha}$ 辐射 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 对样品的晶型结构进行分析; 利用 SEM 附带的 X 射线能量色散谱仪 (EDX, Inca, Oxford) 测试 AZO 薄膜的元素含量; 采用美国 Veeco 公司 Nano-Cope IV 型原子力显微镜观察薄膜表面平整度; 采用 Hall 效应测试系统 (ET-9000 型, 东方晨景) 测试 AZO 薄膜的电学性能, 采用紫外-可见-红外光双束光谱仪 (UV-3600, 岛津) 测试 AZO 薄膜的光透射谱.

3 实验结果及讨论

3.1 铝掺杂量对 AZO 薄膜生长的影响

图 1(a) 为采用不同铝含量 ZnO:Al 靶材所制备的 AZO 薄膜的 XRD 图, 从图中看可以看出, AZO 薄膜具有纤锌矿结构 (JCPDS: 36-1451), 表现出明显的 (002) 择优取向, 且没有发现氧化铝或其他杂相的 XRD 峰. 此外, 当所采用靶材铝掺杂浓度小于 2% 时, AZO 薄膜 (002) 衍射峰相对于纯 ZnO 薄膜向大角度移动 (ZnO: 34.18° ; AZO: 34.76° — 35.022°), 相应 AZO 的 c 值 5.159—5.121 Å, 比 ZnO 的 c 值 (5.208 Å) 小, 是由于铝离子半径 (0.39 Å) 比锌离子半径 (0.60 Å) 小, 铝离子取代锌离子后晶格常数变小引起的. 但是, 当靶材铝掺杂浓度达到 3% 时, AZO 薄膜 (002) 衍射峰开始变弱, 且向小角度偏移, 说明此时 c 值开始变大. 可能的原因是薄膜中的铝含量已超过热力学平衡态下铝在氧化锌中的固溶度 (2%—3%)^[23], 过量的铝会进入间隙位, 由于库仑力的影响, 使晶格常数变大^[24]. 如果继续提高铝掺杂量, 可能将会产生相分离^[25,26].

此外, AZO(002) 峰的半高宽 (FWHM) 分别 0.369° , 0.300° , 0.304° , 0.293° , 对应的 AZO 晶粒大小约为 22.3—28.1 nm, 与 Gu 等^[27] 采用 PLD 方法制备的 AZO 薄膜类似. 利用 EDS 测试所得 AZO 薄膜中铝元素含量值高于对应靶材中铝含量的 8%—15% 左右, 这主要是由锌的饱和蒸气压高于铝的饱

和蒸气压导致的,这与 Chen 等^[28]在利用磁控溅射法制备 AZO 薄膜的结果相符合.图 1(b) 是不同铝掺量的 AZO 薄膜的透过光谱图及光学带隙图.从图中可以看出,在可见光范围内,所有的薄膜的平均透过率都达到了 90%,而且在 300—400 nm 范围内的本征吸收边,会随着铝含量的增加而向短波方向移动.此外,随着铝掺量的增大,AZO 薄膜在红外波段的吸收明显增强,这主要是由于导带内的自由载流子吸收引起的.与本征吸收不同,自由载流子的吸收发生在能量比较低的红外波段,电子的跃迁是在同一能带内发生的,吸收强度随波长的增长而增加^[29].

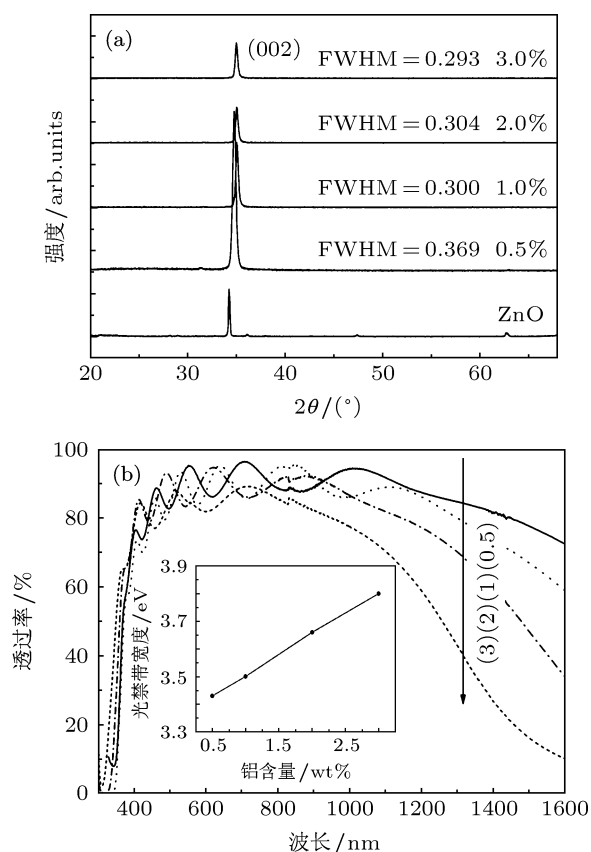


图 1 采用不同铝含量 ZnO:Al 靶材所制备的 AZO 薄膜的 (a) XRD 图; (b) 光透过谱 (衬底温度为: 200 °C, 氧压为 1 Pa)

图 2(a) 为不同铝掺量的 AZO 薄膜的 Hall 效应电学测试结果.从图中可以看出,铝含量在 0.5—2.0 wt% 的范围内,随着掺入的铝施主原子数目的增大,载流子浓度一直升高,增幅高达 3 倍.随着载流子浓度的升高,载流子受到电离杂质散射的影响越来越明显,其霍尔迁移率开始变小,且越来越明显.所以,AZO 薄膜电阻率随铝掺量的先减小后增加,但当铝含量超过 2 wt% 时,电阻率值略有上升,可能是因为过多的掺杂铝原子在晶界处开始聚集,

成为自由电子在晶界处迁移的障碍,晶界散射变强,导致迁移率进一步降低引起的.

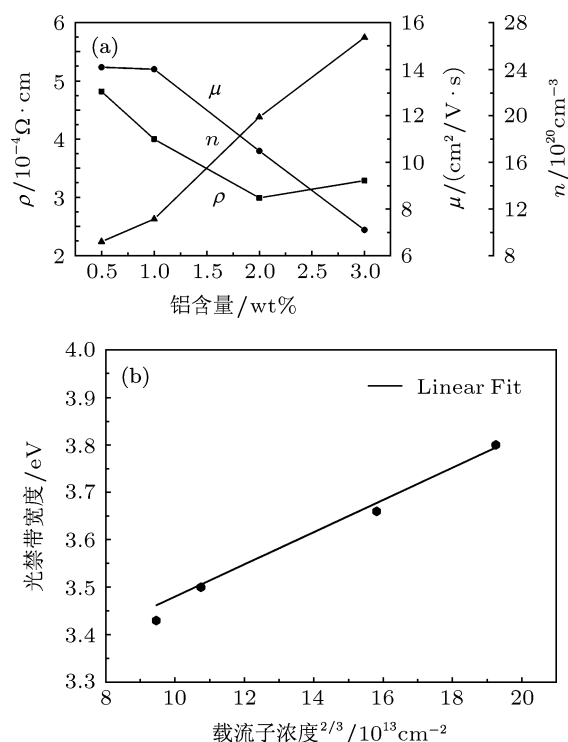


图 2 (a) 不同铝掺量的 AZO 薄膜的 Hall 效应测量结果, n 为载流子浓度, μ 为迁移率, ρ 为电阻率; (b) AZO 薄膜的光学带隙随载流子浓度的变化图

利用光透射谱吸收边,可算出不同掺量的 AZO 薄膜的光学禁带宽度^[21],如图 1(b) 所示.实验发现,随着铝含量从 0.5% 增加到 3%,其带隙从 3.43 eV 增加 3.80 eV,而且都比未掺杂的 ZnO 的带隙 (3.37 eV) 大,这主要是由于载流子浓度增加导致费米能级升高到导带内,从而引起 Bernstein-Moss(BM) 效应的原因,重掺杂半导体的光学带隙可由以下公式近似分析得出^[29]

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{\text{BM}}$$

$$= E_{g0} + \frac{h^2}{8} \left(\frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \right) \left(\frac{3Ne}{\pi} \right)^{2/3},$$

其中, E_{g0} 是未掺杂半导体的禁带宽度, ΔE_g^{BM} 是 BM 效应引起的带隙增大值, h 为普朗克常数, m_v^* 为价带的有效质量, m_c^* 为导带的有效质量, Ne 为自由载流子浓度.图 2(b) 为 AZO 薄膜的光学带隙随载流子浓度的变化图.实验发现, AZO 的光带隙正比于 $N^{2/3}$,表明半导体处于重掺杂简并状态, BM 效应起主要作用,能带重整化效应尚不明显, Cao^[3] 和 Guillen^[30] 等人分别在 FZO 薄膜和 AZO 薄膜中也观察到了这一趋势.为进一步研究简并状态下的

AZO 的电学性能, 以在掺杂量 0.5 wt%, 温度 200 °C, 氧分压 1 Pa 条件下生长 AZO 薄膜为例, 进行了变温 Hall 效应电学测量, 如图 3 所示. 从图中可以看出, 随着样品温度从 80 K 增加到 300 K, 薄膜的载流子浓度基本不变保持一条直线, 不随温度的变化而变化, 表明掺入的铝施主即使在 80 K 低温下也已完全电离. 此外, 霍尔迁移率也是基本不变, 与温度无关, 仅随载流子浓度的变化而变化, 主要是因为电离杂质散射的影响. 以上两点进一步证明 AZO 薄膜处于重掺杂简并状态.

3.2 氧压对 AZO 薄膜生长及透明导电性能的影响

氧分压是 PLD 生长过程中的关键参数之一, 不仅会影响所制备薄膜的表面平整度, 也会对薄膜的光学、电学性质产生影响. 图 4(a)—(f) 为采用 ZnO:Al (2 wt%) 靶材, 温度为 200 °C 时, 不同氧分压下 AZO 薄膜的表面和侧面 SEM 和 AFM 图片. 从表面形貌图中可以看出, 制备的薄膜整体是比较平坦致密的, 随着氧分压的升高, 薄膜变得更加的平坦致密; 从断面图可以看出, AZO 薄膜是呈现柱状生长的, 没有明显的空洞, 表面比较平整致密, 说明薄膜具有较好的结晶质量. 从 AFM 图可以看出薄膜表面粗糙度较小, 1 Pa 时对应的薄膜表面的均方根粗糙度偏差仅为 1.68 nm. 但在高氧分压条件下 (如 6 Pa 时), 薄膜表面有大小分布不均颗粒出

现, 粗糙度明显增大, 这主要是由于高氧分压条件下等离子体羽辉与氧气分子之间的碰撞加剧, 使其到达衬底附近的能量降低, 从而导致薄膜的结晶性能降低. 由此可见, 氧分压的变化会影响 AZO 薄膜的生长.

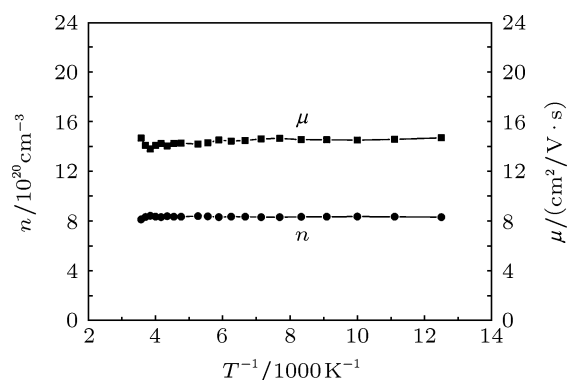


图 3 铝掺杂量为 0.5 wt%, 温度为 200 °C, 氧分压为 1 Pa 时生长的 AZO 薄膜的载流子浓度和 Hall 迁移率随温度 (T) 的变化曲线

图 5(a) 为不同氧分压下制备的 AZO 薄膜的 Hall 效应电学性能测试结果. AZO 薄膜的导电机理主要是本征氧空位和掺杂铝施主的共同作用, 所以氧分压的变化对 AZO 薄膜的电学性能影响很大. 从图中可以看出, 随着氧压的增大, 载流子浓度持续下降, 这主要是因为随着氧压的升高, AZO 薄膜中起施主作用的氧空位减小, 使载流子浓度下降. 而由于电离杂质散射和自由载流子散射的影响, 霍尔迁移率会随载流子浓度的降低而升高, 因此, 在氧分压小于 1 Pa 时, 电阻率基本不变. 继续升高氧

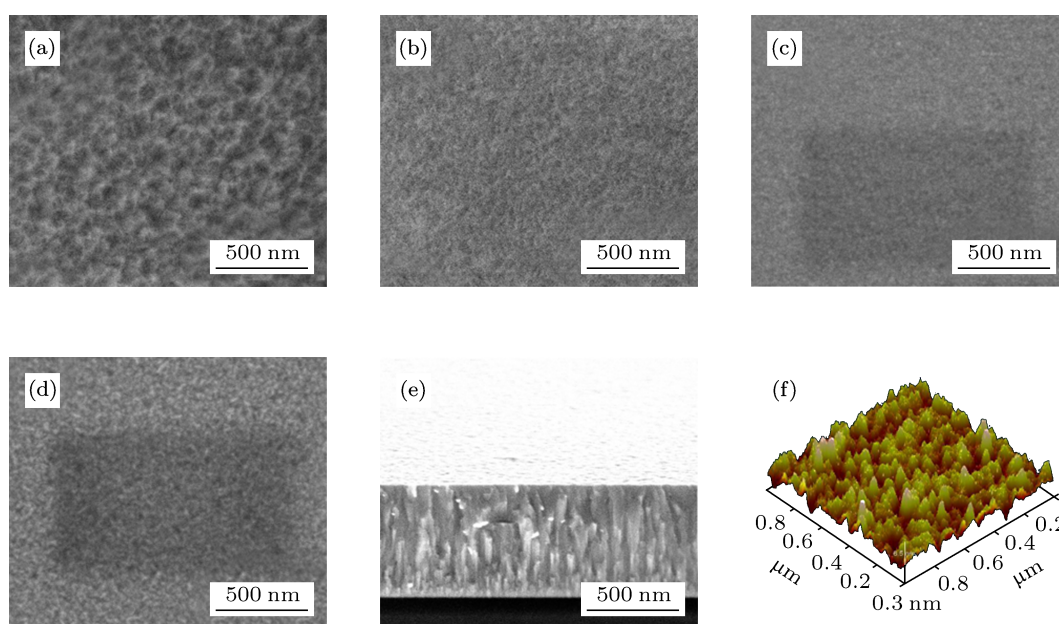


图 4 (a)—(d) 不同氧分压下所生长的 AZO 薄膜 SEM 表面图, (a) 0.02 Pa; (b) 0.08 Pa; (c) 1 Pa; (d) 6 Pa; (e) 1 Pa 时 AZO 薄膜的断面 SEM 图和 (f) 表面 AFM 图

压 ($> 1 \text{ Pa}$), 样品中容易产生一部分吸附氧, 占据晶界位置, 作为电子陷阱俘获电子, 俘获电子之后带负电吸附氧, 会增加势垒高度, 散射电子能力增强, 使霍尔迁移率降低, 故载流子浓度和迁移率同时下降, 导致 AZO 薄膜电阻率明显增大。

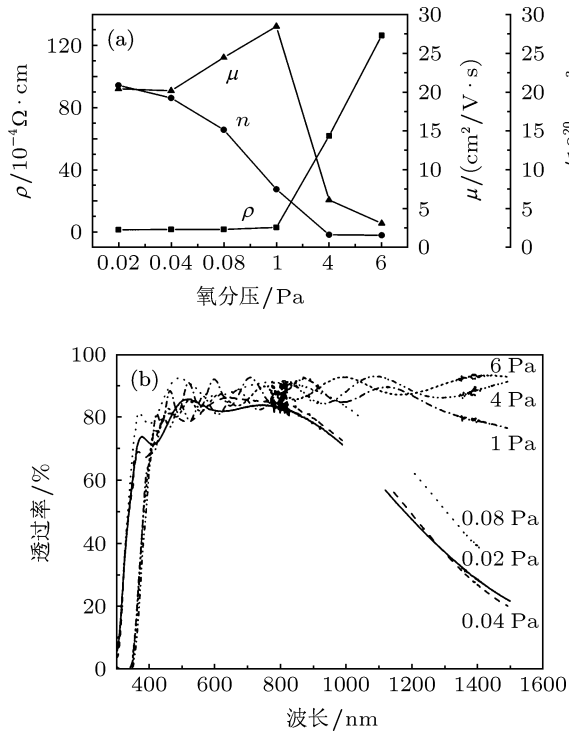


图 5 不同氧分压下制备的 AZO 薄膜的 (a) Hall 测量结果; (b) 光透射图

图 5(b) 为不同氧分压下制备的 AZO 薄膜的光透射谱。从图中可以看出, AZO 薄膜在可见光范围内的光学透过率均较高, 尤其是 0.08 Pa 和 1 Pa 时高达 90% 以上。实验中发现, 在近红外范围内, 由于导带内自由载流子吸收的影响, 透过率会有所下降, 而且随着载流子浓度的下降 (如 1 Pa, 4 Pa, 6 Pa), 这种吸收会有所减弱, 这与图 5(a) 中的电学性能测试相符合。当氧压为 1 Pa 以上时, 近红外的透过率超过 80%, 这将在高效太阳能电池窗口层领域有潜在的应用。实验中也发现由于 BM 效应影响, 在 300—400 nm 范围内的本征吸收边, 会随着由于氧压变小引起载流子浓度的增加而向短波方向移动, 这也与图 5(a) 中的 Hall 测量结果相符合。

3.3 温度对 AZO 薄膜生长及透明导电性能的影响

图 6(a) 为采用 $\text{ZnO}:\text{Al}(2 \text{ wt}\%)$ 靶材, 氧分压为 1 Pa 时, 不同温度下制备的 AZO 薄膜的 XRD 图,

从图中看可以看出, AZO 薄膜表现为 (002) 择优取向的纤锌矿结构, 没有发现氧化铝或其他杂相的峰。随着衬底温度从 100°C 升高到 200°C , (002) 峰的半高宽显著减小, 而温度从 200°C 至 400°C 时半高宽反而略有变大, 200°C 制备的 AZO 薄膜晶粒尺寸最大。图 6(b) 为衬底温度 200°C 时制备的 AZO 薄膜的 SEM 图, 从图中可以看出, AZO 薄膜是呈柱状生长的, 而且比较致密, 表面非常平整。

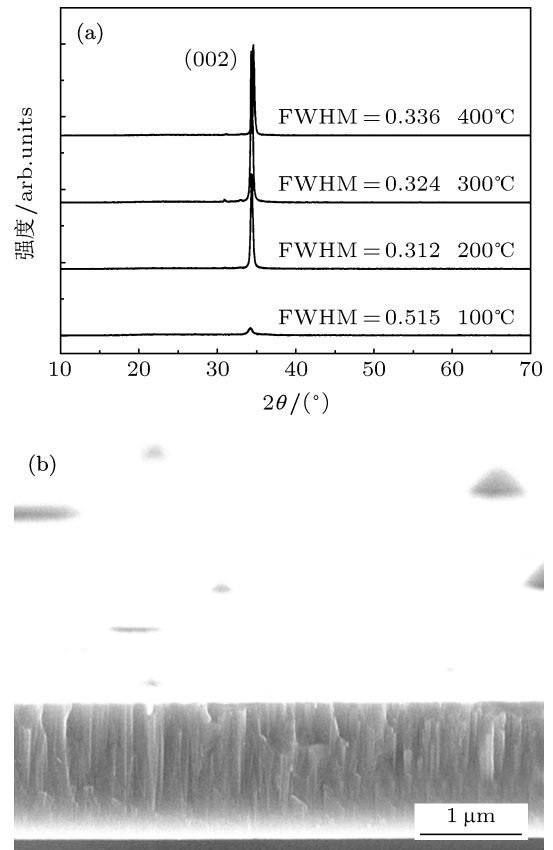


图 6 (a) 不同温度下制备的 AZO 薄膜的 XRD 图; (b) 200°C 制备的 AZO 薄膜的 SEM 图

图 7(a) 为不同温度下制备的 AZO 薄膜的 Hall 电学性能测试结果。实验发现, 衬底温度对 AZO 薄膜电学性质的影响不像氧分压大。随衬底温度从 100°C 升高到 200°C , 电阻率从 $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 主要原因是衬底温度升高改善了 AZO 薄膜的晶体结晶质量, 载流子浓度和霍尔迁移率均变大引起的, 这与图 6(a) XRD 结果相符合。随着温度继续升高到 400°C , 电阻率明显升高, 原因可能有两个: 一是温度的升高, 导致薄膜中铝含量变大^[31], 过多的铝会形成少量氧化铝在晶界处集聚, 导致载流子浓度和霍尔迁移率的下降, 电阻变大; 还有一种原因可能是由于温度的升高, 使

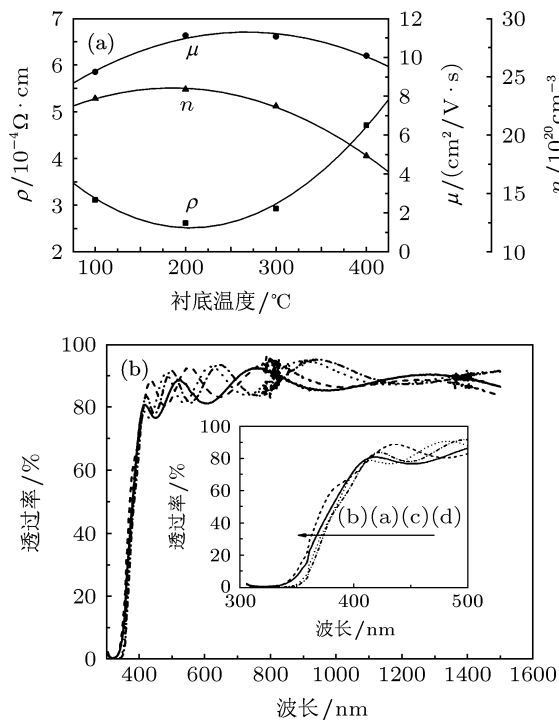


图7 氧压为1 Pa时,不同衬底温度下制备的AZO薄膜的
(a) Hall测量结果; (b) 光透过谱

玻璃衬底中的碱金属扩散到AZO薄膜中,污染薄膜,导致电性能变差. 200 °C时制备的AZO薄膜样品电学性能最好,电阻率为 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,霍尔

迁移率为 $28.8 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. 图7(b)为所对应AZO薄膜的光透过谱. AZO薄膜在可见光范围内的光学透过率均较高,达到85%以上,且一直延续到近红外范围. 由于该组AZO样品的载流子浓度较低且变化不大,故红外区没有出现自由载流子吸收,且本征吸收边的变化很小.

4 结论

本文系统研究铝掺量、氧压和衬底温度等参数对PLD法生长的AZO薄膜的透明导电性能的影响. 实验发现, AZO薄膜在PLD生长过程中大都采用呈柱状生长模式,且具有高度c轴择优取向. 靶材中铝掺量大于0.5 wt%时,所制备AZO薄膜均处于重掺杂简并状态,由于BM效应,禁带宽度和载流子浓度 $N^{3/2}$ 成正比. 氧压和衬底温度对AZO薄膜透明导电性能均有重要影响,当氧压为1 Pa,衬底温度为200 °C时, AZO导电性能最好,霍尔迁移率为 $28.8 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$,薄膜电阻率最小为 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,且在可见光范围内光透过率超过了85%. 氧压和温度的增加,都会导致电阻率变大. 该研究为进一步探索高性能AZO薄膜在各类光电器件领域的应用奠定了基础.

- [1] Granqvist G C 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 1529
- [2] Fortunato E, Ginley D, Hosono H, Paine C D 2007 *MRS Bull.* **32** 242
- [3] Lewis B G, Paine D C 2000 *MRS Bull.* **25** 22
- [4] Minami T 2008 *Thin Solid Films* **516** 5822
- [5] Cao L, Zhun L P, Jiang J, Zhao R, Ye Z Z, Zhao B H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **5** 894
- [6] Gondoni P, Ghidell M, Fonzo F D, Russo V, Bruno P, Martí-Rujas J, Bottani E C, Bassi L A, Casari S C 2012 *Thin Solid Films* **520** 4707
- [7] Chen Z Q, Liu M H, Liu Y P, Chen W, Luo Z Q, Hu X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4260 (in Chinese) [陈兆权, 刘明海, 刘玉萍, 陈伟, 罗志清, 胡希伟 2009 物理学报 **58** 4260]
- [8] Ellmer K 2001 *J. Phys. D* **34** 3097
- [9] Bao S Y, Dong W J, Xu X, Luan T B, Li J, Zhang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036804 (in Chinese) [鲍善永, 董武军, 徐兴, 栾田宝, 李杰, 张庆瑜 2011 物理学报 **60** 036804]
- [10] Yano M, Ogata K, Yan F P, Koki K, Sasa S, Inoue M 2003 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **744** M3.1.1
- [11] Agura H, Suzuki A, Matsushita T, Aoki T, Masahiro, Okuda M 2003 *Thin Solid Films* **445** 263
- [12] Agashe C, Kluth O, Hupkes J, Zastrow U, Rech B, Wuttig M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1911
- [13] Mridha S, Basakk D 2007 *J. Phys. D Appl. Phys.* **40** 6902
- [14] Chen C, Ji Y, Gao X Y, Zhao M K, Ma J M, Zhang Z Y, Lu J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036104 (in Chinese) [陈超, 冀勇, 郜小勇, 赵孟珂, 马姣民, 张增院, 卢景霄 2012 物理学报 **61** 036104]
- [15] Li L N, Chen X L, Wang F, Sun J, Zhang D K, Geng X H, Zhao Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067304 (in Chinese) [李林娜, 陈新亮, 王斐, 孙建, 张德坤, 耿新华, 赵颖 2012 物理学报 **60** 067304]
- [16] Chen D, Lü J G, Huang J Y, Jin Y Z, Zhang H X, Ye Z Z 2013 *J. Inorg. Mater.* **28** 649 (in Chinese) [陈丹, 吕建国, 黄靖云, 金豫浙, 张昊翔, 叶志镇 2013 无机材料学报 **28** 649]
- [17] Wang G H, Zhao L, Yan B J, Chen J W, Wang G, Diao H W, Wang W J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 068102
- [18] Zhang C, Chen X L, Wang F, Yan C B, Huang Q, Zhao Y, Zhang X D, Geng X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 238101 (in Chinese) [张翅, 陈新亮, 王斐, 闫聪博, 黄茜, 赵颖, 张晓丹, 耿新华 2012 物理学报 **61** 238101]
- [19] Li Y, Tompa G S, Liang S, Gorla C, Lu Y, Doyle J 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1063
- [20] Singh V A, Mehra M R, Buthrath N, Wakahara A, Yoshida A 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5661
- [21] Park S M, Kegami T I, Ebihara K 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 8027
- [22] Gondoni P, Ghidelli M, Russo V, Bruno P, Martí-Rujas J, Bottani C E, Bassi A L, Casari S C 2012 *Thin Solid Films* **520** 4707
- [23] Yoon M H, Lee S H, Park H L, Kim H K, Jang M S 2002 *J. Mater. Sci. Lett.* **21** 1703
- [24] Ayadi Z B, Mir L E, Djessas K, Alaya S 2008 *Mater. Sci. Eng. C* **28** 613
- [25] Lu J G, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhu L P, Wang L, Yuan J, Zhao B H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 073714

- [26] Yoshioka S, Oba F, Huang R, Tanaka I, Mizoguchi T, Yamamoto T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 014309
 [27] Gu X Q, Zhu L P, Cao L, Ye Z Z, He H P, Chu P K 2011 *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **14** 48
 [28] Chen M, Pei Z L, Wang X, Sun C, Wen L S 2001 *J. Vac. Sci. Technol.* A **19** 963
 [29] Pankove I J 1971 *Optical Processes in Semiconductors*(New Jersey: Prentice-Hall) pp34–76
 [30] Guillen C, Herrero J 2010 *Vacuum* **84** 924
 [31] Chang J F, Hon M H 2001 *Thin Solid Films* **386** 79

Influence of the growth conditions on the transparent conductive properties of ZnO:Al thin films grown by pulsed laser deposition*

Han Jun Zhang Peng Gong Hai-Bo Yang Xiao-Peng
 Qiu Zhi-Wen Zi Min Cao Bing-Qiang[†]

(Key Lab of Inorganic Functional Material in Universities of Shandong, School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(Received 3 June 2013; revised manuscript received 23 July 2013)

Abstract

The influences of aluminum doping, oxygen pressure, and substrate temperature on the transparent conductive properties of ZnO:Al (AZO) films grown by pulsed laser deposition (PLD) were investigated using scanning electron microscope, atomic force microscope, X-ray diffraction, Hall effect measurements, and optical transmission spectrum. When the aluminum doping concentration is over 0.5 wt%, all the PLD grown AZO films are degenerated and the aluminum donors are thermal ionized even at a low temperature of 80 K. As a result, the bandgap of AZO film shows blue shifts due to the Bernstein-Moss effect as further confirmed by optical transmission spectrum. The influences of the oxygen pressure and substrate temperature on the transparent conductive property of AZO films were further studied. When the oxygen pressure is 1 Pa and the substrate temperature is 200 °C, the best conductivity property of AZO thin film is obtained with Hall mobility of 28.8 cm²/V·s and film resistivity of $2.7 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. Moreover, the light transmittance in the visible range exceeds 85%. However, as the oxygen pressure and temperature continue to increase, the film resistivity will increase.

Keywords: pulsed laser deposition, ZnO:Al thin film, transparency, conductivity

PACS: 61.82.FK, 81.15.Fg, 74.25.Gz, 74.25.Fc

DOI: 10.7498/aps.62.216102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174112, 51002065), the Taishan Scholar Professorship tenured at University of Jinan, China (Grant No. TSHW20091007), The Program for New Century Excellent Talents in University of China (Grant No. NCET-11-1027), and the Shandong Provincial Science Foundation for Disguised Youth Scholars, China (Grant No. JQ201214).

[†] Corresponding author. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn