

透明导电氧化物 ZnO : Al(ZAO) 薄膜的研究 *

裴志亮 谭明晖 陈猛 孙超 黄荣芳 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘要 用磁控反应溅射法制备了 ZnO : Al(简称 ZAO) 薄膜, 研究了薄膜方块电阻空间分布的均匀性及微观形貌, 并对 ZnO : Al 薄膜表面各元素的化学状态和深度分布进行了 XPS 和 AES 分析, 同时也讨论了薄膜的光学电学性能。

关键词 ZnO : Al 薄膜, 电阻空间分布, 光电性能

中图分类号 TG113, O484, TN304.21 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)01-0072-05

STUDY OF TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE
ZnO : Al(ZAO) FILMS

PEI Zhiliang, TAN Minghui, CHEN Meng, SUN Chao, HUANG Rongfang, WEN Lishi
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015
Correspondent: PEI Zhiliang, Tel: (024)23843531-55691, Fax: (024)23891320
Manuscript received 1999-07-06, in revised form 1999-10-13

ABSTRACT ZnO : Al(ZAO) films were successfully prepared by dc magnetron reactive sputtering Al/Zn(2.0%) alloy target. The dependences of the spatial distribution of resistivity and the microstructure of ZAO films on temperature were reported. The chemical state and depth profile of Zn, Al and O in ZAO films also were studied by XPS and AES. At the same time, the electrical and optical properties of the films were measured.

KEY WORDS ZnO : Al film, resistivity distribution, electrical and optical property

透明导电氧化物半导体薄膜由于其独特的光学、电学性质已在诸多领域得到了广泛的应用。透明导电氧化物薄膜的基本特点包括^[1]: 禁带宽度一般大于 3 eV, 因此具紫外截止特性; 可见光区的透射率一般大于 80%; 红外区的反射率一般大于 80%; 对微波具有强的衰减性。目前主要应用于包括太阳能电池和平板显示器的透明电极、电磁防护屏以及建筑玻璃的红外反射涂层等^[1]。尽管 In₂O₃ : Sn(ITO) 薄膜在目前的各种实际应用中居主要地位, 但是掺铝氧化锌 (ZnO : Al, 即 ZAO) 薄膜由于具有丰富的地球储量致使其成本低廉, 而且无毒, 并具有可同 ITO 比拟的光学、电学性质, 逐渐成为 ITO 薄膜最佳候选者, 是值得深入研究的新一代透明导电材料^[2]。

本文研究了直流磁控反应溅射沉积 ZAO 薄膜方块电阻的空间分布情况, 讨论了薄膜表面各元素的化学状态以及各元素在薄膜内的深度分布, 并对其光学以及电学性质进行了分析。

1 实验方法

样品在普通商用直流磁控溅射设备上制得。所用 Zn-Al 合金靶的质量比为 98 : 2, 本底真空度为 2×10^{-3} Pa, 基片为载玻片和聚酯薄膜, 退火温度在 25—350 °C 可连续调节, 靶基距保持在 3—4 cm 之间, 电学测试为四探针法。XRD 分析采用日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线双晶衍射仪; XPS/AES 分析采用法国 Riber 公司生产的 LAS-3000 表面分析系统, 结合能的定标采用 C1s 峰 (结合能为 284.6 eV); 表面分析是在日本电力公司的 JSM-6301F Scanning Microscope with Link-ISLS 300 EDS System 上完成的; 可见光特性测试所用的仪器为北京第二光学仪器厂的 WFZ900-D4UV-VIS 可见紫外分光光度计。

2 实验结果及讨论

2.1 电学性能分析

磁控溅射所获得的薄膜方块电阻的空间分布与衬底温度、气压、靶刻蚀区位置密切相关, 图 1 给出了方块电阻与靶刻蚀区位置、衬底温度的关系, $d=0$ 处代表对应靶的中央位置, 从图可以看出, 低温溅射所获得的薄膜方块电阻分布很不均匀, 靠近靶刻蚀区中央的方块电阻最小, 远离靶

* 沈阳市科技攻关项目资助

收到初稿日期: 1999-07-06, 收到修改稿日期: 1999-10-13

作者简介: 裴志亮, 男, 1969 年生, 硕士

1772-76

导电薄膜

case
TN304.21

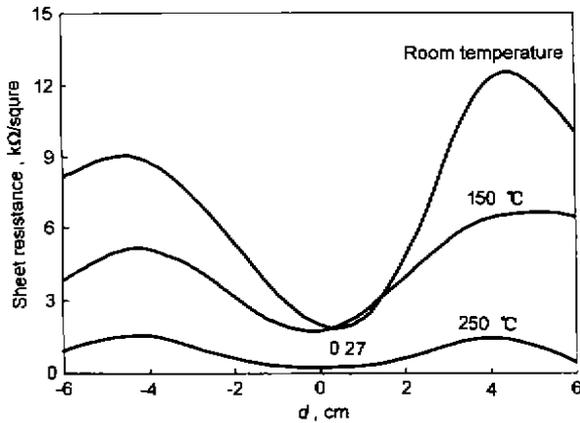


图 1 ZAO 薄膜方块电阻的空间分布

Fig.1 Spatial distribution of sheet resistance for ZAO films deposited at various temperatures

刻蚀区中央的方块电阻很大. 随着温度的升高, 在温度大于 200 °C 时, 方块电阻空间分布的均匀性得到了明显的改善. 在温度为 250 °C 时, 获得了最低方块电阻约为 270 Ω/□.

图 2 给出了对应靶中央和边缘位置在室温和 250 °C 下制备的 ZAO 薄膜的表面形貌图. 该图表明, 低温下边缘和中心处晶粒尺寸相差较大, 且颗粒大小不均匀. 低温下制备的薄膜在边缘处晶界模糊, 而中心处颗粒均匀且清晰; 随衬底温度的升高, 边缘和中心处的薄膜晶粒大小及晶界清晰度均有很大改善, 且差别明显减小. 图 2c, d 所示晶粒尺寸在 150 nm 左右, 而图 2a, b 所示晶粒尺寸在 50 nm 左右.

图 3 给出薄膜厚度与电阻率的关系. 从图可以看出, 当溅射时间少于 20 s (厚度约为 5 nm) 时, 电阻率急剧减小, 尺度效应明显. 以后随着厚度的增大, 变化趋于平缓, 可获得的最低电阻率为 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 这个结果较文献 [3] 所报道的结果要好得多.

2.2 光学性能分析

图 4 给出了在聚酯薄膜上所获得的 ZAO 薄膜在可见区的透射率. 其在 400—800 nm 间透射率的平均值约在 80% 以上. 实验亦表明, 在确定的溅射功率下, 薄膜在可见区的透射率基本上由氧流量决定. 当氧流量大于 $6 \text{ cm}^3/\text{s}(\text{sccm})$ 时, 可获得大于 80% 的平均透射率. 图 4 中也给出透射率与沉积温度的关系. 可以看出温度的升高并未影响薄膜的透射率, 并且随着温度的升高, 吸收边向短波方向移动, 这一点可基于 Burstein-Moss 效应所引起的能隙宽化效应加以解释.

图 5 给出了透射率 (550 nm 处) 与厚度的依赖关系. 该图表明, 透射率随厚度的增大而有所减小并非遵循指数关系即 $T = (1 - R)2\exp(-\alpha t)$. 其中 T 为薄膜透射率, R 为薄膜反射率, α 为薄膜吸收系数, t 为薄膜厚度. 这表明薄膜厚度的增大导致薄膜的吸收系数的改变, 从而说明不同

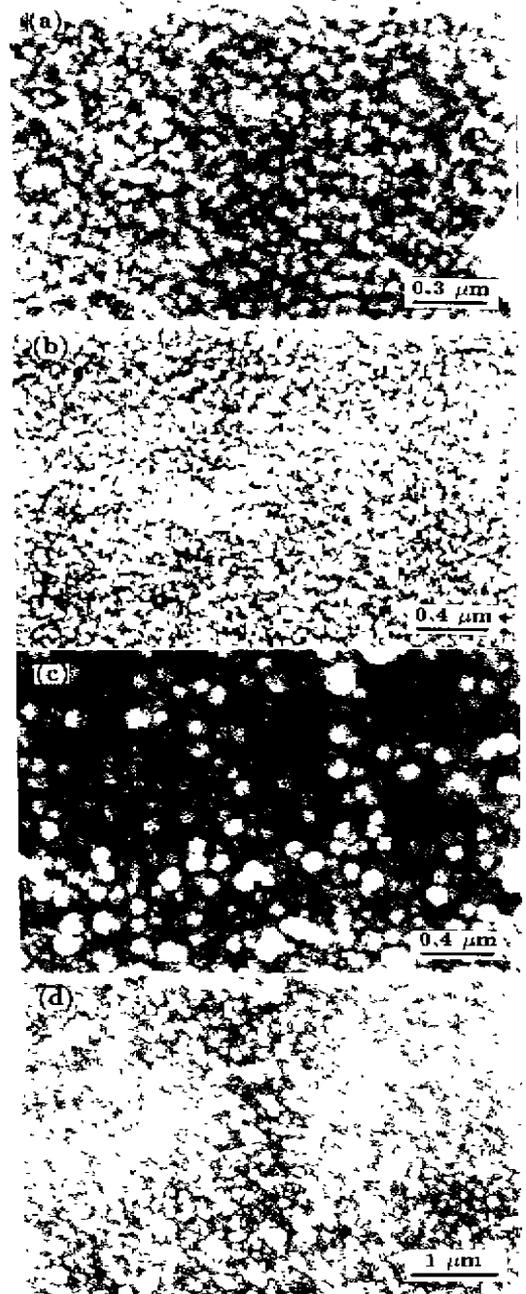


图 2 ZAO 薄膜在不同沉积温度和位置的 SEM 图

Fig.2 SEM pictures of ZAO films deposited at room temperature (a), (b) and 250 °C (c), (d) and at different locations

(a), (c) $d=0.0 \text{ cm}$ (b), (d) $d=45 \text{ cm}$

厚度的薄膜内部吸收函数发生了变化.

2.3 元素在薄膜表面的化学状态分布及深度分析

尽管已有许多实验对未掺杂 ZnO 薄膜中各元素的化学状态作了比较详细的分析 [4,5], 但对掺 Al 的 ZnO 薄膜化学状态的分析尚少见报道 [6]. 这一方面缘于通常作为透明导电氧化物薄膜的 ZnO : Al 中 Al 的掺杂量很小, 另一方

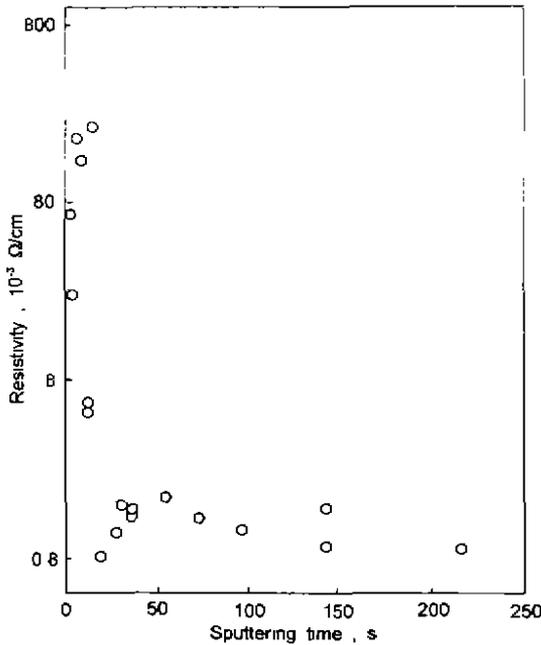


图3 电阻率与时间(即厚度)的关系
Fig.3 Resistivity as a function of sputtering time

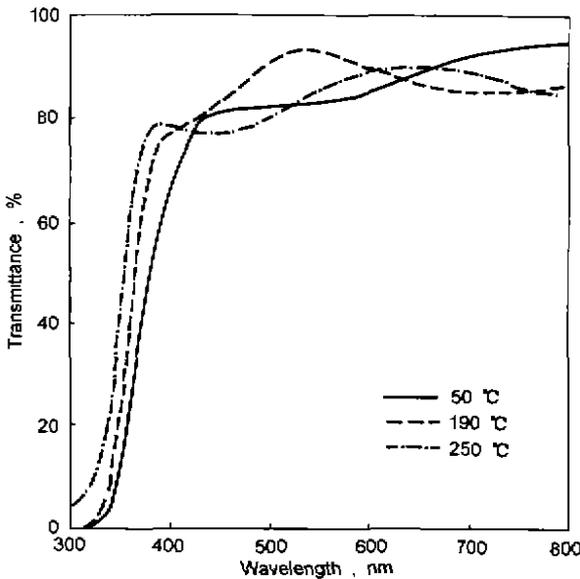


图4 薄膜透射率与温度的关系
Fig.4 Dependence of transmittance on substrate temperature

面在于 Al 离子的散射截面较小。本文作者在最近的研究中对 ZnO : Al 薄膜表面各元素的化学状态和薄膜中元素的深度分布分别作了光电子能谱 (XPS) 和 Auger 深度 (AES) 分析 (图 6a, b)。由图可知, Zn2p_{3/2} 和 Al2p 的结合能分别位于 1022.3 和 73.8 eV。由图还可以看到, Zn2p_{3/2} 峰的对称性很好, 而 Al2p 峰的宽的低能端可能来源于 XPS 测试过程中的荷电效应。另外, 本文作者基于 Gauss 和 Lorentz 组合对这两个峰的拟合未成功, 因此本文作者认为, 反应磁

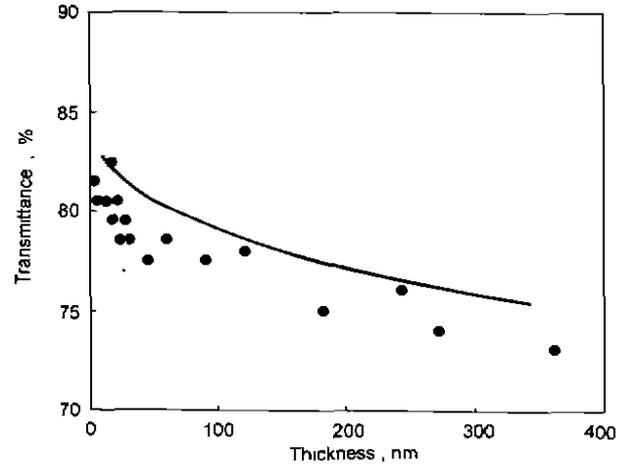


图5 透射率与厚度的关系
Fig.5 Dependence of transmittance on thickness

控溅射合金靶所得 ZAO 薄膜中 Zn 和 Al 分别是以 Zn²⁺ 和 Al⁺³ 的形式存在的, 而且无 Zn 和 Al 原子的存在, 这同时表明 Zn 和 Al 原子大量聚集在晶界处 [4] 的说法是不可靠的。

对 ZAO 薄膜表面 O1s 的拟合结果表明, 表面 O1s 可拟合为三个峰, 其结合能分别为 532.9, 530.7, 529.5 eV (图 6c)。图中三个峰分别对应吸附态氧、缺氧环境和富氧环境, 其中高结合能 (532.9 eV) 处的氧可归于吸附氧; 而位于 530.7 和 529.5 eV 结合能的氧为 ZnO 晶格中不同位置处氧的结合能, 即: 氧缺位环境和氧充足环境 [1,7]。

图 7a,b 分别给出了低温原位在聚酯衬底及 300 °C 在玻璃衬底上沉积 ZnO : Al 薄膜的 AES 深度分布, 从中可以看出, Zn, Al 和 O 在薄膜内部分布是均匀的。玻璃衬底上薄膜的界面过渡层很小, 约为 20 nm; 而聚酯衬底的界面扩散区相对较宽, 约为 100 nm。玻璃衬底上的 ZAO 薄膜较窄的膜基界面有可能使得 ZAO 薄膜在作为透明导电薄膜应用时对界面阻挡层的要求不象 ITO 薄膜的应用时那么严格 [8]。

3 讨论

薄膜方块电阻的空间分布和不同区间薄膜表面形貌的变化反应了空间各点沉积薄膜环境的变化。人们在溅射沉积 ITO 薄膜中也观察到方块电阻的类似空间分布情况, 并通过阴极靶磁场强度的提高从而降低溅射电压使方块电阻的空间分布得到了很好的改善。研究表明, 溅射沉积透明导电氧化物 (TCO) 薄膜中氧负离子对薄膜的轰击作用是导致薄膜方块电阻增高的主要原因 [9]。这种氧负离子的轰击通常造成了大量氧原子在晶界处的堆积和缺陷的引入, 并且抑制薄膜晶粒的长大。低温溅射时, 由于靶两侧等离子辉光区氧负离子对薄膜的轰击作用较之靶中心 (无辉光区) 强, 从而导致

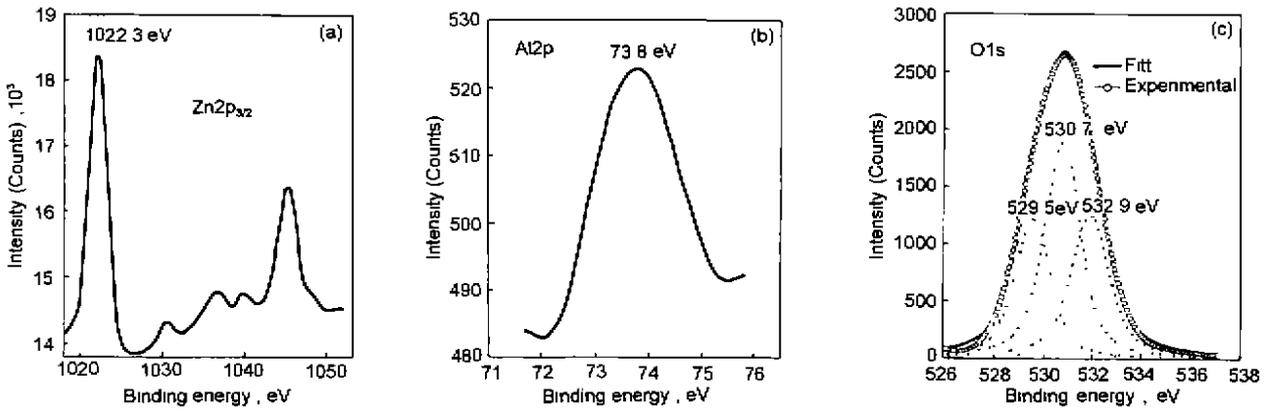


图 6 ZAO 薄膜表面的 Zn2p_{3/2}, Al2p 和 O1s 的 XPS 谱

Fig.6 ESCA peaks of Zn2p_{3/2} (a), Al2p (b) and O1s (c) on the surface of ZnO : Al films deposited on polyester

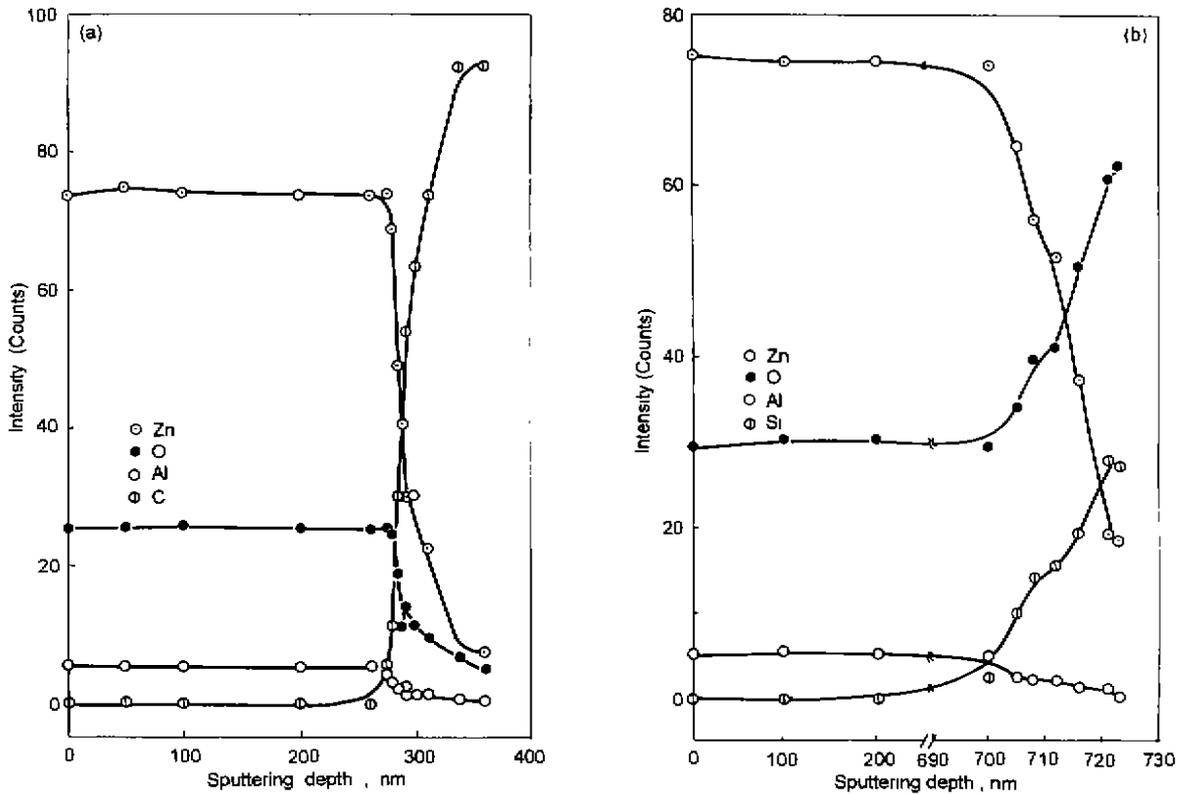


图 7 ZAO 薄膜中 Zn, Al 和 O 的深度分布图

Fig.7 Depth profile of Zn, Al and O in ZnO : Al films

(a) as-deposited on polyester (b) deposited on glass at 300 °C

对应辉光区的薄膜方块电阻升高而中心处方块电阻较低。衬底温度的提高，有利于薄膜晶粒尺寸的增大和吸附氧的脱附，从而使晶界处缺陷数目减少，这一方面导致载流子浓度的增大，另一方面也使载流子迁移率增大，从而间接地使氧负离子对薄膜的轰击作用减弱，因此衬底温度的升高有利于提高薄膜方块电阻空间分布的均匀性。

薄膜电阻率对厚度的依赖关系可以基于尺寸效应加以

解释。

4 结论

(1) 升高衬底温度可使薄膜方块电阻的空间分布均匀性得到改善，在衬底温度为 250 °C 获得的最低方块电阻为 270 Ω/□。

(2) 薄膜表面含有大量吸附态氧，体内各元素呈纵向均

匀分布.

(3) 玻璃衬底上 ZAO 薄膜的膜基界面比较薄, 而聚酯衬底上薄膜的膜基界面宽.

(4) 薄膜电阻率随着厚度的提高而降低且趋于平缓.

(5) 薄膜透射率受厚度的影响不大.

本工作的 XPS 和 AES 测试得到中国科学院金属研究所孙玉珍高级实验师的热情帮助. 谨致谢忱.

参考文献

- [1] Chen M. *PhD thesis*, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Sheuyang, 1999
(陈 猛. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 1999)
- [2] Hartnaged H L, Dawar A L, Jain A K, Jagadish C. *Semi-conducting Transparent Thin Films*. London, 1995
- [3] Yang T L, Zhang D H, Ma J, Ma H L, Chen Y. *Thin Solid Films*, 1998; 326: 60
- [4] Neumaun G. In: Kaldis E ed., *Current Topics in Material Science*, Vol. 7, Amsterdam: North Holland, 1981: 153
- [5] Heiland G, Mollwo E, Stochmann F, Frederick S C, Turnbull D. *Solid State Phys Advances in Research and Applications*, Vol.8, New York: Academic Press, 1959: 191
- [6] Islam M N, Ghosh T B, Chopra K L, Acharya H N. *Thin Solid Film*, 1996; 280: 20
- [7] Fan J C C, Goodenough J B. *J Appl Phys*. 1977; 48: 3524
- [8] Jiang X C, Hu Y. *Vacuum*, 1995; 6(1): 1
(姜燮昌, 胡 勇. 真空, 1995; 6(1): 1)
- [9] Sato H, Miuami T, Takata S, Mouri T, Ogawa N. *Thin Solid Films*, 1992; 230: 327