Effects of Sputtering Power on Properties of AZO Photoelectric Thin Films

Shuai Luo, Zhiting Geng*, Meiying Wang, Wei Jiang, Jie Tu

School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing Email: *qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Jan. 7th. 2016: accepted: Jan. 22nd. 2016: published: Jan. 27th. 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

Abstract

Al-doped ZnO (AZO) thin film not only has high electrical conductivity, but also high optical transparence in the visible region. AZO has become a kind of important optical-electronic materials. Comparing with ITO thin films, AZO films have abundant resources, low price and low pollution to the environment, so it is hopeful for AZO films to replace the ITO films in the future. In this article, AZO thin films were deposited by using R.F magnetron sputtering method and the AZO target was sintered in our laboratory. The films were characterized by four-point probes, ultraviolet-visible light spectrophotometer, XRD, SEM. The influence of sputtering power on the morphology, electrical and optical properties of AZO films was studied. The results showed that as the sputtering power increases, the crystalline dimension increases, the crystal properties improve, and the electrical conductivity as well as the light transmittance decrease.

Keywords

AZO Photoelectric Thin Films, Magnetron Sputter, Sputtering Power, Photoelectric Properties

溅射功率对AZO透明导电薄膜的性能影响

帅, 耿志挺*, 王美英, 姜 玮, 屠

清华大学材料学院,北京

Email: *qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期: 2016年1月7日: 录用日期: 2016年1月22日: 发布日期: 2016年1月27日

摘 要

AI掺杂的ZnO薄膜(AZO)具有高电导率,可见光范围内的高透过率,已经成为一种逐渐兴起的光电薄膜材料,相比于传统的ITO薄膜,AZO薄膜具有原料储量丰富,价格低廉,无毒无害等优点,成为了替代ITO薄膜的首选材料。本文采用自制的AZO靶材,通过射频磁控溅射的方法制备的AZO薄膜,并利用四探针电阻测试仪、紫外-可见光分光光度计、XRD、SEM对薄膜的性能进行表征,研究了不同的溅射功率对薄膜形貌,结构以及光电性能的影响。结果表明:随着溅射功率从150 W至300 W逐步升高,薄膜的晶粒尺寸逐渐增大,结晶性能上升,电阻率下降,而可见光透过率则呈现先增大后减小趋势。

关键词

AZO透明导电薄膜,磁控溅射,溅射功率,光电性能

1. 引言

透明导电薄膜在光电池和液晶显示等多个方面具有十分广泛的应用。而其中的透明导电氧化物(TCO) 薄膜具有禁带宽度大、导电性好、可见光区域透过率高,红外光区反射率高等光电特性,被广泛应用于平板液晶显示技术、太阳能电池、压电转换器件及其他的光电器件领域。ZnO 基 TCO 材料由于其低廉的价格,低污染无毒性,现在已经引起了广泛的关注,成为替代 ITO 薄膜的理想材料[1]。

实验表明,通过向 ZnO 中掺杂 Al 可以显著提高薄膜的性能,而 AZO 薄膜仍然具有纤锌矿结构,电阻率最低可达到 10^{-4} Ω ·cm 的数量级,在可见光区的平均透过率不低于 85%。许多实验研究都发现铝掺杂在 AZO 靶材中 Al_2O_3 的含量为 $2\%\sim3\%$ 时,对电导率的提升效果最好[2]。

AZO 薄膜的制备方法有很多,有激光脉冲沉积法、溶胶凝胶法、磁控溅射法等多种制备方法[3],其中 AZO 薄膜的磁控溅射制备方法是研究最多,也是最成熟和应用最为广泛的方法,此方法具有沉积速率高、适用于大面积薄膜制备等优点。本实验中采用的是射频磁控溅射法,在普通载玻片(钠钙玻璃)基底上制备 AZO 薄膜。

2. 实验方法

2.1. 样品制备

制备原料使用 Al_2O_3 粉末(纯度 99.5%),ZnO 粉末(纯度 99%),采用球磨混合的方法,称取不同配比的粉末进行混合,配比为 $ZnO:Al_2O_3=98:2.0$ 。球磨混合的时间为 15 小时,将球磨后得到的浆料烘干研磨,便得到了均匀混合后的粉末。

将得到的粉末进行热压烧结,烧结温度为 1250℃,升温速率 20℃/min,保温时间 2 h。在烧结完成后将得到的靶材进行打磨处理,使得靶材表面光滑平整,更有利于磁控溅射。

利用 JGP280 磁控溅射仪进行射频溅射,控制基底温度为 200℃, 氩气流量为 20, 真空度 5 Pa 溅射时长为 15 min,基底材料使用玻璃片,玻璃片经过清洗烘干后备用,磁控溅射功率分别控制在 150 W, 200 W, 250 W, 300 W, 350 W,得到五组不同功率下的 AZO 薄膜样品。

2.2. 性能表征

实验采用 SX1944 型四探针测试仪来测量薄膜样品的电阻率, 日立 U-3900H 型紫外 - 可见光分光光

度计对薄膜进行波长为200 nm~900 nm 的光谱扫描,得到薄膜的光透过率曲线。使用日本电子的JSM-7001型扫描探针显微镜观察薄膜表面形貌,采用日本 Rigaku D/max 2500V型多晶结构 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析仪分析试样的物相。

3. 结果与分析

3.1. 不同溅射功率下表面形貌分析

图 1 所示为不同溅射功率下的 AZO 薄膜 SEM 照片,在 150 W 的溅射功率下薄膜表面晶粒呈米粒状堆积分布,结构较为致密,晶粒尺寸约为 55 nm;当溅射功率提升至 200 W 时,晶粒尺寸明显增大,并出现多边形块状晶粒,晶粒尺寸达到 160 nm,随着溅射功率的进一步提升,晶粒尺寸也呈现逐渐增大趋势,这是因为随着溅射功率的增加,粒子能力增加,在基底上的扩散能力增强,更容易迁移到低表面能的位置形核结晶。

3.2. 不同溅射功率下的薄膜结构分析

不同溅射功率下 AZO 薄膜的 XRD 分析图谱如图 2 所示,可以看出: 所有样品只有(002)晶面的衍射峰,这说明 AZO 薄膜生长都具有明显的 C 轴(002)择优取向。根据晶粒生长理论,这表明铝的掺杂并没有改变 ZnO 晶体的结构,而是取代了晶体结构中锌的位置。在 350 W 的溅射功率下,存在一个强度很大的尖锐的(002)衍射峰,这说明大功率溅射的结晶度很高。而小功率下的(002)衍射峰相对较弱,这说明结晶性能较差。除此之外,在 200 W 与 250 W 的 XRD 图谱中还能观察到微弱的(101)、(110)等衍射峰,它们都随着功率升高后消失,这也说明提升溅射功率使得薄膜的结晶性能变好。

3.3. 不同溅射功率下的薄膜电阻率分析

AZO 薄膜的导电率提升原理是由于 ZnO 中掺杂的 Al 原子替代了 Zn 原子的位置,Al 的三个价电子钟有两个参与同 O 原子的结合,多余的一个电子将从杂质原子上分离开去从而形成正电荷中心与多余的价电子,从而使得导电率有明显的提升。

图 3 所示,在不同的溅射功率条件下,薄膜的电阻率都随着溅射功率的升高而下降,其中从 150 W 到 200 W 的电阻率下降尤其明显,这是因为提高溅射功率可以提高建设原子的初始动能,使得溅射离子获得足够的能量在基底表面生长迁移,提高薄膜的结晶质量,使 Al 原子由足够的能量取代 Zn 原子,提高薄膜中的载流子浓度。另外薄膜的晶粒尺寸随着功率的增大而上升,使得晶粒边界减少,减小晶界扩散,提高了迁移率。试验中当溅射功率为 350 W 时,薄膜达到最低的电阻率,约为 4×10^{-3} Ω ·cm。

3.4. 不同溅射功率下的薄膜透光率分析

由图 4 可以看出,开始时随着功率的增加,薄膜的透过率逐渐增大,这是由于薄膜的结构优化而导致的。而后,当溅射功率过大时,一方面导致溅射速率增大,薄膜的厚度增加,另一方面导致溅射粒子能量越来越大,当这些粒子轰击到基底上时,会对已成膜造成一定破坏,使得薄膜中产生更多缺陷,从而导致透过率下降。试验表明在 150 W~250 W 的溅射功率下 AZO 薄膜在可见光区的平均透过率高于 85%,而大于 300 W 功率之后,平均透过率则低于 85%。

4. 结论

研究了 RF 磁控溅射不同功率对沉积 AZO 薄膜的结构及光电性能的影响,得出了如下结论:

1) AZO 薄膜均具有明显的(002)择优取向,表明 Al 原子的掺杂并未改变 ZnO 的晶体结构,而是取代了 Zn 原子的位置。

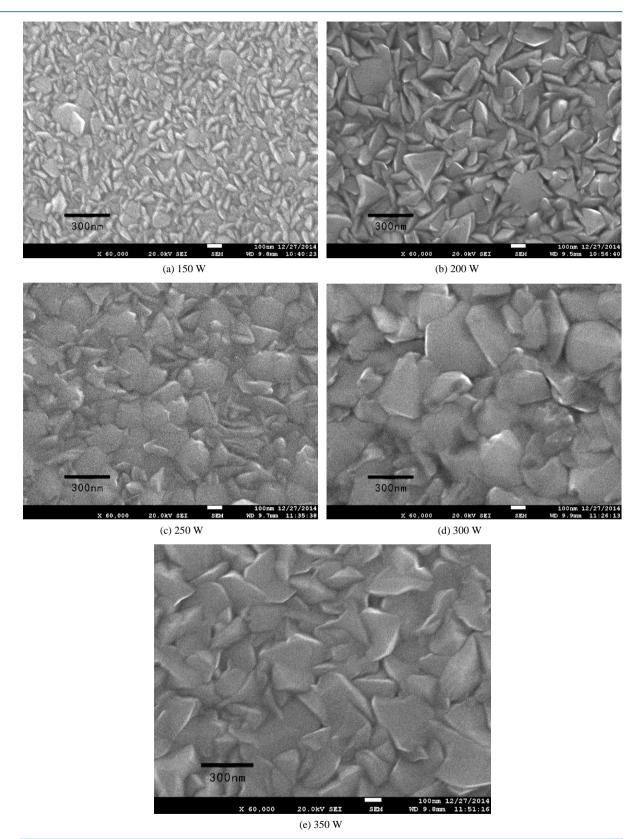


Figure 1. SEM photos of AZO thin films deposited at various sputtering power 图 1. 不同溅射功率下的 AZO 薄膜 SEM 照片

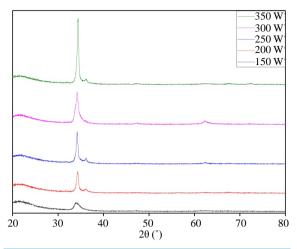


Figure 2. XRD patterns of AZO thin films deposited at various sputtering power

图 2. 不同溅射功率下的 AZO 薄膜的 XRD 谱

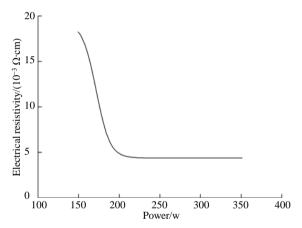


Figure 3. Relation of AZO resistivity with sputtering power
图 3. AZO 薄膜电阻率与溅射功率的关系

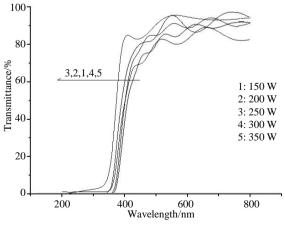


Figure 4. Transmittance spectra for AZO thin films at various sputtering power 图 4. 不同功率下的 AZO 薄膜透过率曲线

- 2) 随着溅射功率的不断增大,AZO 薄膜的结晶性能不断上升,晶体尺寸也呈现上升趋势。
- 3) AZO 薄膜的电阻率随着溅射功率的增加而减小,但随着功率的不断增加电阻率下降的趋势变缓。
- 4) AZO 薄膜的可见光区透过率随着溅射功率的增大而增大,但过大的溅射功率会导致光透过率下降。

基金项目

北京市共建项目专项资助(20150101)。

参考文献 (References)

- [1] 李剑光, 叶志镇, 赵炳辉. 氧化锌薄膜研究进展[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(2): 65.
- [2] Tominaga, K., et al. (1999) Propertied of Films of Multilayered ZnO: Al and ZnO Deposited by an Alternating Sputtering Method. Thin Solid Films, 343-344, 160-163. http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01653-8
- [3] 王敏,蒙继龙.透明导电氧化物薄膜的研究进展[J].表面技术,2003,32(1):1-3.