

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2017.04.033

# 磁控溅射法制备铝掺杂氧化锌薄膜 研究进展

刘亚强<sup>1,2\*</sup>, 陈青清<sup>1</sup>, 李朋<sup>1</sup>

(1. 商丘师范学院 物理与电气信息学院, 河南 商丘 476000;  
2. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 铝掺杂氧化锌(AZO)薄膜是一种 n 型半导体光学透明薄膜, 具有优异的光电转换特性. 综述了磁控溅射法制备 AZO 薄膜的研究现状. 介绍了衬底温度、溅射功率、氧分压、溅射角度、衬底类型和退火温度等工艺参数对 AZO 薄膜的微结构、表面形貌和光电性能的影响. 展望了其今后的研究方向和应用前景.

**关键词:** AZO 薄膜; 磁控溅射法; 光电性能

**中图分类号:** TN304.05 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2017)04-0667-05

## Research Progress of Al-Doped Zinc Oxide Thin Films by Magnetron Sputtering Method

LIU Yaqiang<sup>1,2\*</sup>, CHEN Qingqing<sup>1</sup>, LI Peng<sup>1</sup>

(1. School of Physics and Electrical Information, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China;  
2. School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Al-doped zinc oxide (AZO) film with excellent photoelectric performance is an n-type transparent conductive oxide film. The current research progress of AZO films prepared by magnetron sputtering method were reviewed with 26 references. The effects of sputtering parameters on the microstructure, surface morphology and photoelectric properties of AZO films were analyzed. The future prospects for the AZO films development were also discussed.

**Key words:** AZO films; magnetron sputtering method; photoelectric properties

## 0 引言

透明导电氧化物(TCO)薄膜拥有高导电性、可见光范围内高透过率等优点, 被大规模用于各类光电器件中, 如太阳能电池、液晶显示器(LCD)、光波导、声表面波器件(SAW)、紫外可见二极管(LED)、激光二极管、发光二极管、气体传感器等<sup>[1, 2]</sup>. 目前, TCO 材料中应用最多的是掺锡氧化铟(ITO)薄膜. 但是由于铟金属非常昂贵, 导致 ITO 薄膜价格很高, 这限制了 ITO 薄膜的应用, 有必要寻找更好的替代材料. ZnO 室温下能带禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能达到 60 meV, 这使 ZnO 具有与传统的 ITO 薄膜相比拟的光电性质, 但其

光电特性在高温下很不稳定. 掺杂能够有效改进半导体光电特性. Al 掺杂 ZnO(AZO)薄膜与本征 ZnO 薄膜相似, 都具有六角纤锌矿结构, 其禁带宽度约为 3.30 eV, 在可见及近红外光区具有很好的透过率, 并具有良好的热稳定性<sup>[3, 4]</sup>. 因此, AZO 薄膜是最具有取代 ITO 薄膜的透明导电薄膜材料.

目前, 制备 AZO 薄膜的方法有许多种, 主要有磁控溅射法<sup>[5-7]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[8]</sup>、化学气相沉积法<sup>[9]</sup>、分子束外延法<sup>[10]</sup>、喷雾热分解法<sup>[11]</sup>及溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>等. 其中, 磁控溅射法制备 AZO 薄膜有较高的沉积速率, 良好的衬底黏附性和致密性强等特点; 但是国内至今比较系统地研究磁控溅射工艺参数对制备 AZO 薄膜性能影响的报道较少. 本

收稿日期: 2016-09-23; 修订日期: 2017-04-21; \* .通信联系人, E-mail: liuyq2004@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1404115); 河南省高等学校重点科研项目计划(16A430024)

作者简介: 刘亚强(1980—), 男, 河南尉氏人, 讲师, 博士, 从事半导体纳米材料研究.

文通过对前人研究的磁控溅射法制备 AZO 薄膜过程的工艺参数,如工作气压、溅射功率、衬底温度和溅射角度等对沉积薄膜的结构和光电性质进行分析讨论,为提高 AZO 薄膜性能提高参考。

## 1 磁控溅射工艺参数对 AZO 薄膜的影响

### 1.1 衬底温度的影响

GHORANNEVIS 等<sup>[13]</sup>通过直流磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了铝掺杂氧化锌薄膜,研究了衬底温度(150 °C、250 °C 和 350 °C)对 AZO 薄膜的微结构、微观形貌和光学性能的影响.X 射线衍射谱图(XRD)结果显示随着衬底温度的升高,AZO(002)衍射峰半高宽变窄,晶粒增大,AZO 薄膜 c 轴择优取向越强,薄膜的结晶度越高.图 1 显示了不同衬底温度 AZO 薄膜的扫描电镜(SEM)图.随着衬底温度的升高,表面原子的迁移率增强,形成了一些尺寸较大的粒子,粒子的不均匀性和表面的粗糙度也同时增大.这是因为表面原子动能对表面形貌有着显著的影响.另外,AZO 薄膜的厚度也随着衬底温度的升高而增厚.当衬底温度由 150 °C 升高到 350 °C,AZO 薄膜的光学带隙从 3.33 eV 增大到 3.38 eV,这是由薄膜厚度的增加导致的。

同样是利用磁控溅射技术,JIN 等<sup>[14]</sup>和 AVRIL 等<sup>[15]</sup>研究发现,随着衬底温度的升高,AZO 薄膜的电阻率先减小后增大,光学带隙先增宽后变窄.当衬底温度为 400 °C 时,AZO 薄膜的电阻率最小,光学带隙最宽.他们认为载流子浓度和迁移率是影响 AZO 薄膜光学带隙的主要原因。

### 1.2 溅射功率的影响

SHI 等<sup>[16]</sup>采用中频磁控溅射技术在室温条件下制备了 AZO 薄膜,研究了溅射功率(120~1800 W)对 AZO 薄膜的微结构和光电学性能的影响.从表 1 可以看出,所有溅射功率的薄膜都具有较好的 c 轴择优取向性,沿(002)晶面生长,随着溅射功率升高,晶粒尺寸由 27 nm 逐渐增大,在 1600 W 时达到最大 33 nm,然后又降低.随着溅射功率升高,AZO 薄膜厚度由 243 nm 逐渐增厚,在 1600 W 时达到最后 378 nm,然后又降低.随着溅射功率升高,电阻率由  $1.15 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  减小到  $8.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  并在 1600 W 时达到最小,禁带宽度由 3.7 eV 增大到 3.91 eV 并在 1600 W 时达到最大.AZO 薄膜的带隙宽度高于纯 ZnO 薄膜(3.37 eV),这是由于  $\text{Al}^{3+}$  的引入增加了自由电荷的浓度,导致产生 Burstein-Moss 效应。

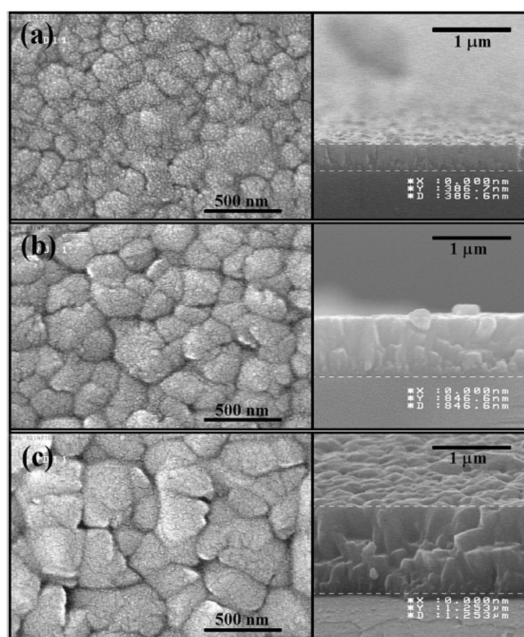


图 1 不同衬底温度时 AZO 薄膜表面和断面 SEM<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Top and cross-sectional views of Al/ZnO thin films prepared at different substrate temperatures<sup>[13]</sup>

注:(a)150 °C、(b)250 °C、(c)350 °C

表 1 不同溅射功率制备的 AZO 薄膜的晶体结构参数<sup>[16]</sup>

Tab. 1 Crystal structure parameters of AZO film deposited at various sputtering power<sup>[16]</sup>

Power/W	hkl	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	FWHM	Grain size/nm
120	002	34.128	0.262 4	0.314	27.1
800	002	34.212	0.261 7	0.303	30.4
1200	002	34.225	0.261 6	0.290	31.6
1600	002	34.241	0.261 5	0.283	32.9
1800	002	34.149	0.262 2	0.313	29.3

KUMAR 等<sup>[17]</sup>也通过磁控溅射法制备了 AZO 薄膜.同样发现,随着溅射功率升高(85~125 W),AZO 薄膜禁带宽度逐渐增大.他们认为 Burstein-Moss 效应导致 AZO 薄膜吸收端随着溅射功率升高发生蓝移,简并半导体吸收端随着载流子浓度升高而向短波运动。

### 1.3 氧分压的影响

汪洪等<sup>[18]</sup>采用脉冲直流反应磁控溅射技术在室温下制备了 AZO 薄膜,研究了氧分压( $3.11 \times$

$10^{-2} \sim 3.49 \times 10^{-2}$  Pa)对 AZO 薄膜光学性能的影响.不同氧分压条件下制备的 AZO 薄膜均为六方纤锌矿结构,具有良好的 c 轴择优取向.随着氧分压增大,(002)衍射峰强度增加,结晶度提高.随着氧分压的增大,电阻率先减小后增大.这是因为当氧分压较低时,AZO 薄膜的结晶度较低,晶界散射较多,电阻率较大;随着氧分压的升高,结晶度提高,晶界散射减少,电阻率减小;当氧分压继续增大时,氧空位数量减少,载流子浓度降低,电阻率升高.随着氧分压的升高,AZO 薄膜可见光区的透射率增大,禁带宽度由 3.72 eV 降低到 3.49 eV.当氧分压为  $3.36 \times 10^{-2}$  Pa 时,AZO 薄膜的性能指数最佳,在可见光区域的透射率为 79.1%.

ZUBKINS 等<sup>[19]</sup>用磁控溅射技术在室温下制备了 AZO 薄膜,发现随着氧气流量(2.0~4.5 sccm)的增大,AZO 薄膜的载流子浓度逐渐降低,电阻率逐渐升高,光学禁带宽度逐渐变窄,如图 2.

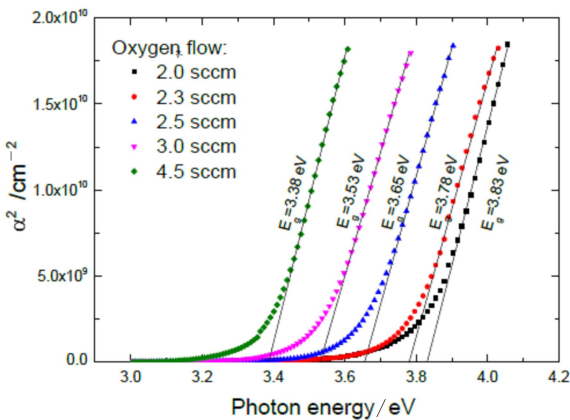


图 2 不同氧气流量下制备的 AZO 薄膜的  $\alpha^2$  与光子能量关系曲线<sup>[19]</sup>

Fig. 2 The  $\alpha^2$  as a function of photon energy for the AZO films deposited at different oxygen flow<sup>[19]</sup>

#### 1.4 溅射角度的影响

PARK 等<sup>[20]</sup>使用中频磁控溅射技术制备了 AZO 薄膜,研究了溅射角度(32.5°、47.5°、65°和 72.5°)对 AZO 薄膜的微结构和光电学性能的影响.研究发现,随着溅射角度增大,AZO 薄膜的(002)和(004)衍射峰强度增强,这表明薄膜的结晶度和择优取向性提高.但是当溅射角度超过 70°,AZO 薄膜的(002)和(004)衍射峰强度急剧降低.较低溅射角度制备的 AZO 薄膜,表面致密光滑.随着溅射角度增大,表面粗糙度增大,表面由粒状结构变成块状结构,最后表面形成许多“弹坑”状,如

图 3.这种“弹坑”状类金字塔结构的表面对提高硅基太阳能薄膜电池光吸收性能起着非常重要的作用.其他研究者也发现提高溅射角度可以制备具有多孔表面结构的 ZnO 薄膜<sup>[21, 22]</sup>.随着溅射角度增大,AZO 薄膜的电阻率升高,载流子浓度和迁移率降低,光学禁带由 3.57 eV 降低到 3.29 eV.

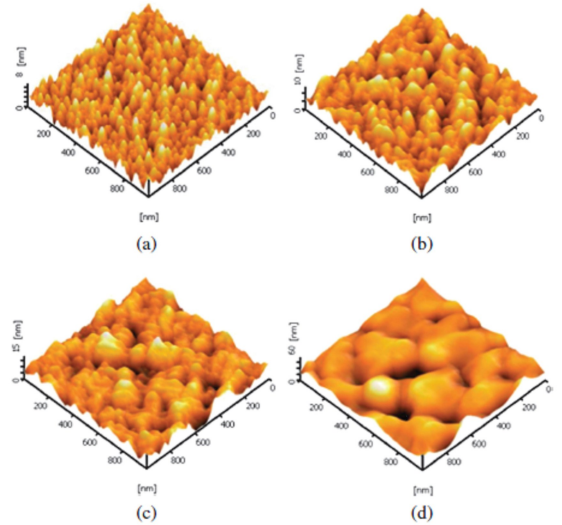


图 3 不同溅射角度下制备的 AZO 薄膜的原子力显微镜图 (AFM)<sup>[20]</sup>

Fig. 3 AFM images of AZO films deposited at different target angles<sup>[20]</sup>

(a)32.5°、(b)47.5°、(c)65°、(d)72.5°

#### 1.5 衬底的影响

ELMAS 等<sup>[23]</sup>对利用磁控溅射技术沉积在玻璃、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和硅(Si)的 AZO 薄膜(AZO/glass、AZO/PET 和 AZO/Si)进行了比较.在同一衬底温度下,三种衬底上制备的 AZO 薄膜均为非晶结构. AZO/glass、AZO/PET 和 AZO/Si 的表面粗糙度分别为 10.3 nm、11.5 nm 和 5.42 nm. AZO/glass 和 AZO/PET 的电阻率均为  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ,而 AZO/Si 的电阻率则为  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .AZO/glass 和 AZO/PET 薄膜可见光的透射率和光学禁带宽度分别为,83%、3.86 eV 和 90%、3.88 eV.他们认为 AZO 薄膜在可见光区透射率与中与自由电子相关的氧空位有关,还与薄膜厚度、结晶度和均匀性有关.

YE 等<sup>[24]</sup>采用磁控溅射法在(100) Si、(110) Si 和(111)Si 衬底上制备了 AZO 薄膜.研究发现,薄膜晶粒尺寸依次增大,电阻率依次减小.这是由于 AZO 与(100) Si、(110) Si 和(111)Si 之间的界面失配度依次逐渐减小.

### 1.6 退火温度的影响

LIU 等<sup>[25]</sup>通过直流反应磁控溅射技术在室温条件下制备了 AZO 薄膜,研究了退火温度(150~360 °C)对 AZO 薄膜性能的影响.结果表明,随着退火温度的升高,AZO 薄膜(002)衍射峰逐渐增强,(002)衍射角逐渐增大,晶粒尺寸逐渐增大.当退火温度升高到 360 °C 时,(002)衍射峰和衍射角分别减弱和减小,晶粒尺寸也减小.这是由于在高退火温度下,粒子的色散度增大.表面形貌测试结果也证明了这一点.退火处理的 AZO 薄膜在可见光区都有着超过 80% 的透射率.随着退火温度的升高,AZO 薄膜电阻率减小,光学禁带宽度升高,吸收边发生蓝移,产生了 Burstein-Moss 效应.当退火温度升高到 360 °C 时,AZO 薄膜电阻率急剧增大,光学禁带宽度降低.CHEN 等<sup>[26]</sup>对利用磁控溅射技术制备的 AZO 薄膜进行退火处理发现,升高退

火温度可以使 AZO 薄膜的电阻率降低至  $5.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,透射率提高至 92%.

## 2 展望

目前,磁控溅射法是一种工艺简单、经济实用的纳米薄膜制备方法,是制备 AZO 薄膜非常有效的方法之一.对目前研究较多的磁控溅射制备 AZO 薄膜进行了较为详细的综述,发现分别当衬底温度为 400 °C 左右、溅射功率为 1600 W、氧分压为  $3.36 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  和溅射角度为 65° 等条件下,AZO 薄膜的电阻率最小,光学带隙最宽.因此,可以通过选择最优的衬底温度、溅射功率、氧分压、溅射角度、衬底种类和退火温度等工艺参数,从而获得高质量的 AZO 薄膜,改善 AZO 的形貌、光学和光电特性.

### 参考文献:

- [1] MICKAN M, HELMERSSON U, RINNERT H, et al. Room temperature deposition of homogeneous, highly transparent and conductive Al-doped ZnO films by reactive high power impulse magnetron sputtering [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157(12): 742-749.
- [2] KENNEDY J, MURMU P, LEVENEUR J, et al. Controlling preferred orientation and electrical conductivity of zinc oxide thin films by post growth annealing treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367(6):52-58.
- [3] MALLICK A, BASAK D. Comparative investigation on cation-cation (Al-Sn) and cation-anion (Al-F) co-doping in RF sputtered ZnO thin films: Mechanistic insight [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410(13): 540-546.
- [4] ZNAIDI L, CHAUVEAU A, TALLAIRE F, et al. Textured ZnO thin films by sol-gel process: Synthesis and characterizations [J]. *Thin Solid Film*, 2016, 617(10): 156-160.
- [5] IAN Y Y, HU T H. P-type ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering using codoping process [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(3): 2852-2858.
- [6] CHIN H S, CHAO L S, WU C C. Crystal, optical, and electrical characteristics of transparent conducting gallium-doped zinc oxide films deposited on flexible polyethylene naphthalate substrates using radio frequency magnetron sputtering [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 79(7): 90-96.
- [7] ARINDAM M, DURGA B. Comparative investigation on cation-cation (Al-Sn) and cation-anion (Al-F) co-doping in RF sputtered ZnO thin films: Mechanistic insight [J]. *Applied Surface Scienc*. 2017, 410(15):540-546.
- [8] LIU Y D, LIAN J S. Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(7):3727-3730.
- [9] ZHANG B P, BINH N T, SEGAWA Y, et al. Optical properties of ZnO rods formed by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(8): 1635-1637.
- [10] RESHCHIKOV M A, AVRUTIN V, IZYUMSKAYA N, et al. Anomalous shifts of blue and yellow luminescence bands in MBE-grown ZnO film [J]. *Physica B*, 2007, 401/402: 374-377.
- [11] ROZATI S M, AKESTEH S H. Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique [J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(4): 319-322.
- [12] FELCY J S, SANDEEP K M, DHARMAPRAKASH S M. Annealing-induced modifications in sol-gel spin-coated Ga:ZnO thin films [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2016, 78(2):438-445.
- [13] GHORANNEVIS Z, HOSSEINNEJAD M T, HABIBI M, et al. Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films [J]. *J Theor Appl Phys*, 2015, 9 (1):33-38.

- [14] JIN H G, LU L, ZHOU L, et al. Optical, electrical and structural properties of aluminum-doped nano-zinc oxide thin films deposited by magnetron sputtering [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015, 26 (2):734-741.
- [15] AVRIL L, GUAINO P, MASERI F, et al. Correlation between the electrical and structural properties of aluminium-doped ZnO thin films obtained by direct current magnetron sputtering [C]//*Journal of Physics: Conference Series*. Bristol: IOP Publishing Ltd, 2013.
- [16] SHI Q, ZHOU K S, DAI M J, et al. Room temperature preparation of high performance AZO films by MF sputtering [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 1135-1141.
- [17] KUMAR B R, RAO T. S. Influence of sputtering power on physical properties of nanostructured zinc aluminum oxide thin films for photovoltaic application [J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2012, 7(3): 1051-1061.
- [18] 闫宁宁,汪洪,刘静,等. 氧分压对室温制备掺铝氧化锌薄膜性能的影响[J].*硅酸盐学报*,2013, 41(9): 1251-1257.  
YAN Ningning, WANG Hong, LIU Jing, et al. Influence of oxygen partial pressure on properties of ZnO:Al thin films fabricated at room temperature [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(9):1251-1257.
- [19] ZUBKINS M, KALENDAREV R, VILNIS K, et al. Structural, electrical and optical characteristics of Al-doped zinc oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering [C]//*IOP Conf Series: Materials Science and Engineering*.Bristol: IOP Publishing Ltd, 2013.
- [20] PARK H, IFTTIQUAR S M, THUY T T, et al. Effects of target angle on the properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by DC magnetron sputtering for thin film solar cell applications [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(10): 7710-7717.
- [21] CHEN L C, CHEN C C, SUNG Y T, et al. Oblique-angle sputtering effects on characteristics of nanocolumnar structure anisotropic indium thin oxide films [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009,156(6): 471-474.
- [22] HARRIS K D, POPTA A C, SIT J C, et al. A birefringent and transparent electrical conductor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(15): 2147-2153.
- [23] ELMAS S, KORKMAZ S. Deposition of Al doped ZnO thin films on the different substrates with radio frequency magnetron sputtering [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 359(1): 69-72.
- [24] YE F, XU A Y, CAO S P, et al. Effect of Si substrate orientation on morphology and electrical properties of ZnO: Al films [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(4): S4-652.
- [25] LIU C Y, XU Z W, ZHANG Y F, et al. Effect of annealing temperature on properties of ZnO : Al thin films prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering [J]. *Materials Letters*, 2015, 139(1):279-283.
- [26] CHEN T H, CHENG T C, HU Z R. The electrical and optical properties of AZO thin film under different post-annealing temperatures [J]. *Microsyst Technol*, 2013, 19(11):1787-1790.

责任编辑:任长江