

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.007

热退火对溅射法 Al-Sn 共掺 ZnO 薄膜光电性能的影响

姚函妤 沈鸿烈 李金泽 任 政

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:利用射频磁控溅射方法,采用 AZO 靶和 Sn 靶共溅射的方法在钠钙玻璃衬底上制备了 Al 与 Sn 共掺杂的 ZnO (ATZO) 薄膜样品,再对样品进行 300,350,370,400,500 °C 5 种不同温度和 1,2,4 h 3 种不同时间的退火处理。采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)对其相结构及形貌进行了表征和分析。结果表明,所制备的 ATZO 薄膜都是六角纤锌矿结构,在(002)方向上表现出择优生长且表面都较为均匀。采用 UV-vis 分光光度计测试薄膜样品的透过率,结果显示 370 °C 退火 2 h 的样品在 400~760 nm 处有 87.09% 的最高平均透过率,对应的光学带隙为 3.40 eV;同时,此样品具有最低的电阻率为 $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 和最高的载流子浓度和迁移率,分别为 $6.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.30 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

关键词:ZnO 薄膜;共掺杂;光学性能;电学性能

中图分类号:O484; TN304.2

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0672-06

Effects of Thermal Annealing on Optical and Electrical Properties of Al-Sn Co-doped ZnO Films by Sputtering

Yao Hanyu, Shen Honglie, Li Jinze, Ren Zheng

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: The co-sputtering AZO target with Sn target is used to prepare Al-Sn co-doped ZnO (ATZO) thin film samples by radio frequency (RF) magnetron sputtering. The ATZO films are annealed at different temperatures: 300, 350, 370, 400, and 500 °C and with different processing time: 1, 2, 4 h. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) are used to analyze their morphology and composition. The results show that the ATZO thin films are hexagonal wurtzite structure with (002) preferred orientation and the surfaces of the samples are evenly smooth. The optical property of samples measured by the UV-vis spectrophotometer shows that the sample annealed at 370 °C for 2 h has the highest average transmittance of 87.09% at the wavelength of 400—760 nm, and the corresponding optical band gap is 3.40 eV. Meanwhile, this sample has the lowest resistivity value of $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, the highest carrier concentration of $6.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and mobility of $4.30 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, respectively.

Key words: ZnO film; co-doped; optical properties; electrical properties

材料的透明性和导电性相互制约、互相矛盾,若想获得较好的透明性,则禁带宽度增大(一般大于 3 eV),但是自由电子数会减少;反之,想获得较

好的导电性则会导致光的透过率较差,牺牲材料的透明性。对于光电领域中应用的材料必须很好地平衡这两种属性才能得到实际的应用。近年来,无

基金项目:国家自然科学基金(61176062)资助项目;江苏省前瞻性联合研究项目(BY2013003-08)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-05;**修订日期:**2015-08-10

通信作者:沈鸿烈,男,教授,博士生导师,E-mail:hlshen@nuaa.edu.cn。

毒 n 型半导体氧化锌(ZnO)引起了人们广泛的关注^[1-5]。ZnO 在室温下有较宽的禁带宽度(3.37 eV),激活能为 60 meV,使其激子在室温甚至更高温度下都能保持稳定^[6-7],ZnO 在氢气气氛中也能保持很好的稳定性^[8]。另外,与传统的 In₂O₃ 基和 SnO₂ 基透明导电薄膜材料相比,ZnO 在地壳中的平均含量是 SnO₂ 平均含量的 3 倍多,是 In₂O₃ 平均含量的 1 000 多倍^[9]。在掺杂的 ZnO 中,特别是 Al 掺杂的 ZnO(AZO),在可见光部分表现出优异的透过率,而且较高的电子迁移率也使其具有良好的电学性能。由于单元素掺杂的 ZnO 薄膜(如 AZO 薄膜)存在一定的缺陷,很多研究者都尝试在单元素掺杂的薄膜中再加入一种掺杂元素以获得性能更为优异的薄膜。常用的掺入 AZO 薄膜的元素还有 Cr、Sc 和 Sn 等^[10-12]。已有的研究表明,Al 和 Sn 的掺杂不会改变 ZnO 的纤锌矿结构,它们均是替位掺杂,也不会产生第二相,只是改变 c 轴的晶格常数。本课题组前期研究了 Sn 靶溅射功率对 ATZO 薄膜性能的影响,结果表明,当 Sn 靶溅射功率为 5 W 时,薄膜的电阻率比 AZO 薄膜下降了 22%,在可见光范围的平均透过率大于 88%,光电性能达到最优^[13]。

本文利用射频磁控共溅射法,将 Sn 靶和 AZO 靶同时溅射制备 Al 和 Sn 共掺杂的 ZnO 薄膜,并用不同条件对样品进行退火。所制得的 ATZO 薄膜均为六角纤锌矿结构,而且表面致密均匀。ATZO 薄膜最小电阻率为 $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,所有的样品在 400~760 nm 波长范围的平均透过率大于 80%。

1 实验方法

沉积薄膜之前,对钠钙玻璃衬底进行 5 min 的洗涤剂超声清洗,随后超纯水超声清洗 10 min,最后用氮气吹干。利用 MSIB-6000 型超高真空磁控溅射/离子束溅射一体机制备 Al、Sn 共掺杂的 ZnO(ATZO)薄膜。薄膜的沉积参数如表 1 所示。为提高沉积薄膜的均匀性,在溅射之前先对靶材进行预溅射和清洗 10 min 并使辉光稳定,在溅射过程中,衬底保持旋转(转速为 20 r/min)。

磁控溅射技术由于具有较高的溅射率,生长的薄膜总是偏离了理想化学配比。因此,利用磁控溅射法制备的 ZnO 薄膜具有的缺陷较多,主要有氧空位(V_{O})、锌间隙(Zn_{i})两种缺陷。而缺陷能级会透过这些缺陷进入 ZnO 禁带,并在其中起施主或受主的作用,会在原位生长的 ZnO 薄膜中产生极

大的内应力,进而影响 ZnO 薄膜光电性能的稳定性。因此,必须设法改善 ZnO 薄膜晶体结构,释放内应力以降低薄膜中的缺陷数量,目前最有效的方法便是对用磁控溅射法生长的 ZnO 薄膜进行适当的退火处理。薄膜的结晶质量和光电学性能受到退火温度高低的控制,后者能够对前者产生极大的影响。因此,研究退火对 ZnO 薄膜性能的影响具有重要意义。

表 1 ATZO 薄膜沉积参数

Tab. 1 Deposition parameters of ATZO films

制备条件	参数
靶材	Sn 靶(纯度为 99.99%)
	AZO 陶瓷靶(纯度为 99.99%, Al ₂ O ₃ :2%(质量比))
溅射功率	Sn 靶 5 W/AZO 陶瓷靶 150 W
本底真空/Pa	6.0×10^{-4}
衬底温度/℃	160
工作压强/Pa	0.1
溅射时间/s	900
溅射气体	Ar/O ₂
气体流量/(ml·min ⁻¹)	20(Ar),2(O ₂)

本文对溅射沉积的 ATZO 薄膜在空气气氛中进行退火,退火过程在管式炉中进行。分别采取 300,350,370,400 和 500 ℃ 5 种不同的退火温度,时间为 2 h,随后在 370 ℃ 下分别进行 1,2,4 h 不同的退火过程,优化退火时间。

样品的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析采用日本 Rigaku 公司的 Ultima-IV 型 X 射线衍射仪,以 Cu-K α 作辐射源;采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)对薄膜表面形貌和厚度进行了分析;ATZO 薄膜的透射光谱利用上海复享 PG2000 便携式透反射测试仪;薄膜的电阻率、迁移率和载流子浓度的测试均在霍尔效应测试仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相结构和表面形貌

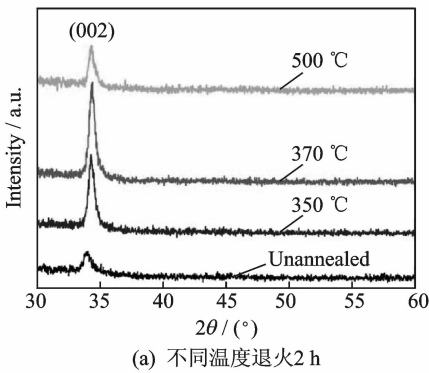
ATZO 薄膜的不同退火温度和退火时间的 XRD 图谱分别如图 1(a,b)所示。从图 1 中可以看出,所有样品在 34°左右出现了强烈的衍射峰,退火后的 ATZO 薄膜同样都是六角纤锌矿结构,且具有明显的 c 轴择优取向。

图 1(a)为未退火薄膜与退火温度分别是 350,370,500 ℃ 时 ATZO 薄膜的 XRD 图谱。图中显示,随着退火温度的升高,ATZO 薄膜的(002)衍射峰强度先增加后减小,半高宽分别为 0.483,0.431,0.501,0.544,根据 Scherrer 公式^[14]

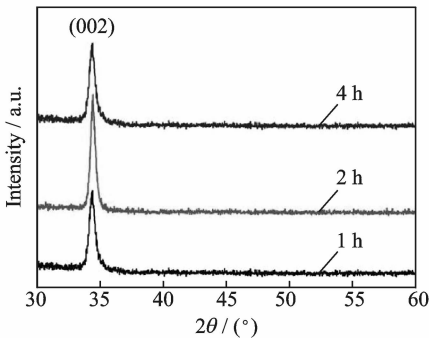
$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

计算得出其晶粒粒径分别为 17.0, 19.1, 16.4, 15.1 nm。在 370 °C 的退火温度下, 薄膜的 (002) 衍射峰有最高的强度和较低的半高宽, 且晶粒尺寸较大, 这些结果表明退火温度为 370 °C 时薄膜结晶度较好, 说明适当的退火温度改善了薄膜的结晶质量, 使得晶粒尺寸增加。这是因为在退火过程中薄膜的晶粒产生二次生长过程, 晶粒尺寸增大, 并且释放内应力以降低薄膜中的缺陷数量。但是随着退火温度升高到 500 °C, (002) 衍射峰强度下降, 晶粒尺寸减小, 这可能是因为较高的退火温度导致部分晶格融化, 造成结晶质量下降。

图 1(b) 是 370 °C 退火不同时间的 ATZO 薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 随着退火时间的延长, ATZO 薄膜的 (002) 衍射峰强度先增加后减小, 对应的半高宽分别为 0.492, 0.431, 0.517, 根据 Scherrer 公式计算得出其晶粒粒径分别为 17.0, 19.1, 15.7 nm。结晶度随着退火时间的增加先增大后减小, 因为 2 h 的退火时间比 1 h 能更长时间地释放内应力, 并且延长晶粒生长的时间, 但随着退火时间继续延长到 4 h, 晶粒生长停止,



(a) 不同温度退火 2 h



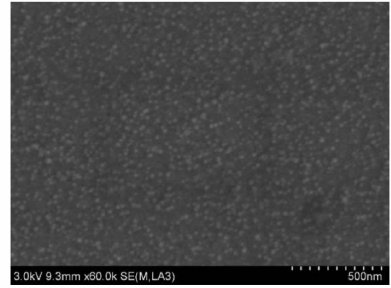
(b) 370 °C 退火不同时间

图 1 ATZO 薄膜 XRD 图谱

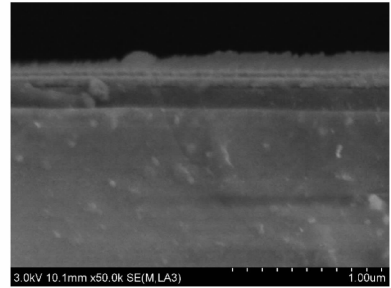
Fig. 1 XRD spectra of ATZO films at different annealing temperatures for 2 h and at annealing temperature of 370 °C for different processing time

高温对晶格产生影响, 导致晶格畸变或者融化, 结晶度随之下降。以上结果表明, ATZO 薄膜在 370 °C 退火 2 h 的热处理环境下, 结晶质量最好。

图 2(a, b) 分别是 370 °C 退火 2 h 的薄膜表面形貌和截面的 SEM 照片。其余条件制备的 ATZO 薄膜的表面形貌与厚度与此相似。可以看出, 薄膜表面致密度较好, 有清晰的圆状颗粒。从图 2(b) 中看出 ATZO 薄膜的厚度大约为 80 nm。



(a) 表面形貌



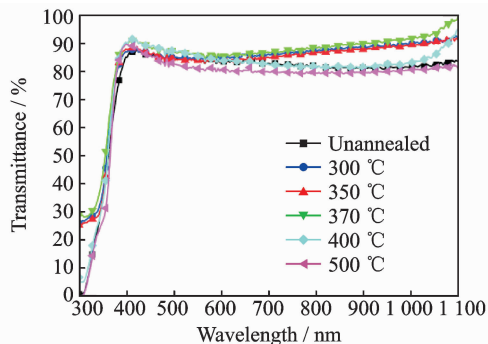
(b) 截面

图 2 370 °C 退火 2 h 的 ATZO 薄膜的 SEM 图

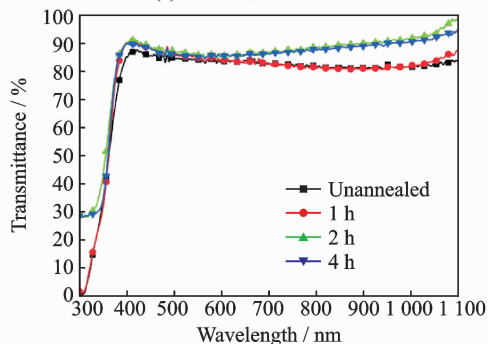
Fig. 2 SEM micrographs of ATZO films at annealing processing of 370 °C for 2 h

2.2 样品的光学性能

图 3 为在 300~1 100 nm 的波长范围内, ATZO 薄膜在不同退火条件下的透射光谱。图 3(a) 是不同温度下退火 2 h 的图谱, 图 3(b) 为 370 °C 退火不同时间的图谱。其在可见光范围 400~760 nm 处的平均透过率分别如表 2, 3 所示。可以看出, 所有退火后的样品平均透过率都超过了 80%, 且所有样品陡峭的吸收边也都出现在 350 nm 左右的范围内。退火可以改善 ATZO 薄膜的透过率, 在 300~370 °C 范围内, 透过率随着退火温度的提高而增大。当退火温度为 370 °C 时透过率最高。但当退火温度继续提高时, ATZO 薄膜的透过率开始降低, 在 500 °C 退火时透过率最差, 其透过率甚至低于未进行退火的试样。这可能是因为高温退火使得薄膜结晶度变差, 缺陷态增加, 进而增加了入射光子的散射, 造成透过率的下降。



(a) 不同退火温度退火2 h



(b) 370 °C退火不同时间

图 3 ATZO 薄膜在不同退火条件下的透射光谱

Fig. 3 Transmission curves of ATZO films at different annealing temperatures for 2 h and at annealing temperature of 370 °C for different processing time

表 2 不同温度下退火 2 h 后 ATZO 薄膜的平均透过率

Tab. 2 Average transmittances of ATZO films at different annealing temperatures for 2 h

退火温度/°C	可见光范围(400~760 nm)	
	平均透过率/%	
未退火	84.09	
300	85.64	
350	85.06	
370	87.09	
400	85.34	
500	81.95	

表 3 370 °C 时不同退火时间后 ATZO 薄膜的平均透过率

Tab. 3 Average transmittances of ATZO films at annealing temperature of 370 °C for different processing time

退火时间/h	可见光范围(400~760 nm)	
	平均透过率/%	
未退火	84.09	
1	84.97	
2	87.09	
4	86.49	

对于 370 °C 下不同时间退火的 ATZO 薄膜来

说,如图 3(b)和表 3 所示,平均透过率也基本在 80%以上,同样在 350 nm 左右出现了吸收边。退火时间延长后,薄膜的透率先增大后减小。当退火时间为 2 h 时,因为薄膜的结晶质量最好,晶格缺陷最少,造成的光子散射减小,所以薄膜的透过率最高为 87.09%。而退火时间为 4 h 时,过长的退火时间导致晶格畸变,薄膜结晶度下降,缺陷态增加,导致透过率降低。

ZnO 薄膜是直接带隙半导体,吸收系数 α 为^[15]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

式中: d 为薄膜的厚度; T 为透过率。

根据半导体的能带理论,对于直接带隙的半导体,其吸收系数 α 和光学带隙 E_g 之间的函数关系为

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: A 为依赖于电子或空穴迁移率的常数。

根据式(2,3),按照 Tauc 作图法,由透射谱可以作出 $(ah\nu)^2$ 与入射光能量 $h\nu$ 的关系曲线图,作曲线线性部分的延长线,在 $h\nu$ 轴上截得截距,该截距即为光学带隙 E_g 的大小。图 4 为 ATZO 薄膜不同退火条件下的光学带隙。

由图 4(a)可以看出,退火温度为 300,370,500 °C 时,薄膜的光学带隙分别为 3.38,3.40,3.35 eV,在 350,400 °C 退火的薄膜与未退火的薄膜的光学带隙几乎重合,为 3.37 eV。在 300~370 °C 范围内,随着退火温度的提高,ATZO 薄膜的光学带隙总体上逐渐增大,但是在 300~350 °C 的时候出现了轻微的减小。当进一步提高退火温度时,光学带隙反而开始降低,在 400 °C 退火的样品带隙与未退火的薄膜样品非常接近。当退火温度达到 500 °C 时,其光学带隙小于未退火的样品。370 °C 退火不同时间的 ATZO 薄膜光学带隙如图 4(b)所示,退火 2 h 时光学带隙为 3.40 eV,退火时间的缩短和延长均导致光学带隙轻微减小。这些带隙的变化有可能是载流子浓度的变化所引起。载流子浓度的增加将会导致光学带隙的增加,即通过 Burstein-Moss 效应引起带隙展宽。而薄膜的禁带宽度有一定的限度,存在一个临界点而不会无限增大。当到达界限时会使薄膜的带隙重整化。Burstein-Moss 效应和带隙重整化效应决定了薄膜带隙的移动:前者使带隙展宽,后者则使价带向上移动,使导带向下移动,因而导致带隙变窄^[13]。

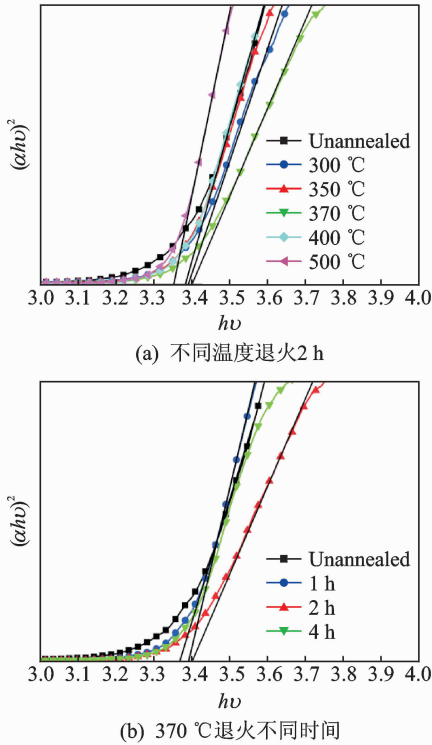


图4 ATZO薄膜不同退火条件下的光学带隙

Fig. 4 Optical band gap values of ATZO films at different annealing temperatures for 2 h and at annealing temperature of 370 °C for different processing time

2.3 样品的电学性能

通过霍尔效应测试,退火后的ATZO薄膜样品也都表现出明显的n型导电特性。图5为不同退火条件ATZO薄膜的电阻率 ρ 、迁移率 μ 及载流子浓度 n 变化曲线。从图5(a)中可以看出,ATZO薄膜的电阻率随着退火温度的变化而变化,即退火温度增加,电阻率先减小,当退火温度为370 °C时有最小电阻率为 $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$;随后电阻率随着退火温度的提高而增加。随着退火温度的升高,薄膜的载流子浓度呈现先上升后下降的趋势。而迁移率总体上呈现下降的趋势,但在退火温度为370 °C的时候有一定的回升。退火温度为370 °C的样品载流子浓度最大,迁移率与其他退火温度的样品相比数值也较高,其载流子浓度和迁移率分别为 $6.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.30 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。这是因为当退火温度为370 °C时,薄膜结晶质量较好,晶格和晶界间的缺陷数量降低,载流子在薄膜之间的传输受到的阻碍减少,所以载流子的迁移率上升。同样地,不同退火时间也对电阻率有着重要的影响。图5(b)是370 °C退火不同时间的ATZO薄膜

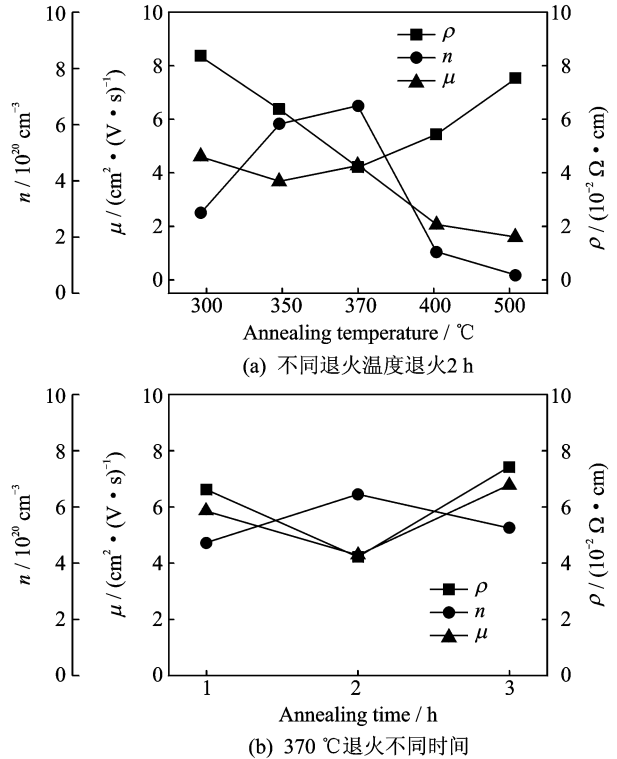


图5 ATZO薄膜电阻率,迁移率及载流子浓度曲线图

Fig. 5 Resistivity, mobility and carrier concentration of ATZO films at different annealing temperatures for 2 h and at annealing temperature of 370 °C for different processing time

电阻率曲线。从图中发现:随着退火时间的延长,电阻率先减小后增大,退火2 h的ATZO薄膜样品有最小的电阻率,为 $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。综上所述可知,370 °C退火2 h的ATZO薄膜样品的综合电学性能最好。

3 结论

(1) 采用射频磁控共溅射法沉积了Al与Sn共掺杂的ZnO薄膜,并改变退火条件。XRD测试结果显示,所有ATZO薄膜均具有六角纤锌矿结构和(002)的择优取向,表面致密均匀;当370 °C退火2 h时,ATZO薄膜的结晶质量最好。

(2) 所有的ATZO薄膜样品的平均透过率均超过80%,当退火温度为370 °C,时间2 h时,在可见光范围内的平均透过率最高为87.09%。

(3) 在300~370 °C的退火温度范围内,随着退火温度的提高,ATZO薄膜的光学带隙总体上逐渐增大,进一步提高退火温度,光学带隙反而开始降低。370 °C退火2 h样品的光学带隙为3.40 eV。

(4) 所有的 ATZO 薄膜样品均表现出明显的 n 型导电特性,随着退火温度增加和退火时间的延长,电阻率先减小后增大。溅射沉积的 ATZO 薄膜在 370 °C 退火 2 h 的样品有最低的电阻率,为 $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,同时有最大载流子浓度和迁移率,分别为 $6.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.30 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

参考文献:

- [1] Mereu R A, Donne A L, Trabattoni S, et al. Comparative study on structural, morphological and optical properties of Zn_2SnO_4 thin films prepared by R. F. sputtering using Zn and Sn metal targets and ZnO-SnO_2 ceramic target[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 626: 112-117.
- [2] Chen H, Ding J J, Guo W G. Effect of sputtering parameters on photoluminescence properties of Al doped ZnO films deposited on Si substrates[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3): 4847-4851.
- [3] Chen M, Zhou X Y, Shao J J, et al. Effects of secondary magnetic field on the properties of Al-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14347-14353.
- [4] Ravichandran K, Vasanthi M, Thirumurugan K, et al. Annealing induced reorientation of crystallites in Sn doped ZnO films[J]. *Optical Materials*, 2014, 37: 59-64.
- [5] 郭万林,王琴. 低维纳米功能材料力-电-磁-热-流耦合特性与器件原理[J]. *南京航空航天大学学报*, 2012, 44(5): 629-637.
- Guo Wanlin, Wang Qin. Mechanical-electric-magnetic-thermal-fluid coupling behavior and device principle of low-dimensional functional nanomaterials [J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2012, 44(5): 629-637.
- [6] Ozgur U, Alivov Y L, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(4): 1301-1303.
- [7] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. *Material Science and Engineering: B*, 2001, 80(1): 383-387.
- [8] Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: Current status and physical limit[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34(21): 3097-3108.
- [9] Yousefi R, Zak A K, Jamali S F. The effect of group-I elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 1371-1377.
- [10] Pan Z C, Tian X L, Hu G H, et al. Investigation of optical and electronic properties in Al-Sn co-doped ZnO thin films[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(3): 587-592.
- [11] Qu X R, Lü S C, Jia D C, et al. First-principles study of the electronic structure of Al and Sn co-doping ZnO system[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, 16(4): 1057-1062.
- [12] Tian X L, Pan Z C, Zhang H C, et al. Growth and characterization of the Al-doped and Al-Sn co-doped ZnO nanostructures [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(6): 6497-6502.
- [13] 刘斌,沈鸿烈,冯晓梅,等. Al-Sn 共掺杂 ZnO 薄膜的结构与光电性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(2): 115-119.
- Liu Bin, Shen Honglie, Feng Xiaomei, et al. Microstructures and electro-optical properties of ZnO films doped with Al and Sn[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(2): 115-199.
- [14] 杜希文. 材料分析方法[M]. 天津: 天津大学出版社, 2006.
- Du Xiwen. *Material analysis method*[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2006.
- [15] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, et al. Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(8): 83705-1-83705-7.