

## 溅射气压对 ZnO 透明导电薄膜光电性能的影响

周继承, 李 莉

(中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用射频磁控溅射方法, 在普通玻璃上制备了具有高度  $c$  轴取向的 ZnO 薄膜, 研究了溅射气压(0.2~1.5 Pa)对 ZnO 薄膜的微观结构和光电性能的影响。AFM、XRD、UV-Vis 分光光度计及四探针法研究表明: 随着溅射气压的增大, ZnO 薄膜沿  $c$  轴方向的结晶质量提高, 晶粒细化, 薄膜表面更加致密, 晶粒大小更加均匀; ZnO 薄膜在 400~900 nm 范围内的平均透过率均高于 85%, 其中在 0.5~1.5 Pa 范围内其透过率高于 90%; 样品在高纯氮气气氛中经 350 °C, 300 s 退火后, 电阻率最低达到  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  量级。

**关键词:** 射频磁控溅射; ZnO 薄膜; 溅射气压; 透明导电薄膜

中图分类号: O 484

文献标识码: A

## Effects of sputtering pressure on electrical and optical properties of transparent conducting ZnO thin film

ZHOU Ji-cheng, LI Li

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** ZnO thin films were deposited on glass substrate using the reactive radio-frequency (RF) magnetron sputtering method. The influences of pressure on the surface morphology, the electrical and optical properties were studied by AFM, XRD, UV-Vis spectrophotometer and four-probe method. The experimental results indicate that the crystalline quality of ZnO thin film is improved and the thin film shows higher  $c$ -axis orientation with increasing the pressure. The average transparency of ZnO thin films is higher than 85% in the range of 400~900 nm under different pressures, and the average transparency is higher than 90% at the pressure between 0.5~1.5 Pa. After annealing at 350 °C for 300 s under  $\text{N}_2$  ambient, the lowest resistivity is  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .

**Key words:** radio-frequency magnetron sputtering; ZnO thin film; sputtering pressure; transparent conducting thin film

煤炭、石油等不可再生资源的匮乏甚至枯竭, 以及生态环境的日趋恶化, 使能源问题日益成为制约国际社会经济发展的瓶颈, 同时, 也大大促进了太阳能光伏产业的迅猛发展。随着晶体硅材料价格的不断上涨, 具有原材料充裕、能耗小、成本相对低廉优势的薄膜太阳能电池迎来了前所未有的大发展时期。透明导电薄膜<sup>[1-2]</sup>作为薄膜太阳能电池中不可或缺的一部分, 也已引起了人们的广泛关注和研究。

透明导电薄膜在太阳能电池的窗口层材料和电极

材料中均有广泛应用<sup>[3]</sup>。在相当长一段时间内, 研究较多的是 ITO 薄膜<sup>[4]</sup>。20 世纪 70 年代末, 人们开始对 ZnO 基透明导电薄膜开展了研究。与 ITO 薄膜相比, ZnO 基透明导电薄膜具有原材料丰富、无毒、耐热温度高, 掺杂可以提高薄膜电导率和稳定性等优点<sup>[5]</sup>。因此, ZnO 基薄膜成为透明导电薄膜新的研究热点。

ZnO 是 II-VI 族具有纤锌矿结构的直接宽带隙化合物半导体材料, 晶格常数  $a=0.324\ 96\ \text{nm}$ ,  $c=0.520\ 65\ \text{nm}$ , 在室温下的禁带宽约为 3.36 eV。它不仅可以在

基金项目: 湖南省科技重大专项资助项目(08FJ1002); 长沙市科技计划重大专项资助项目(K080101-11)

收稿日期: 2008-10-13; 修订日期: 2009-01-20

通讯作者: 周继承, 教授, 博士; 电话: 13873193957; E-mail: jicheng@mail.csu.edu.cn

氢等离子体环境中具有较高的稳定性, 并且能够实现优良光电特性(低电阻率、绒面结构、高透过率)的低温生长, 从而成为薄膜太阳能电池中极具竞争力的透明导电膜<sup>[6]</sup>。

ZnO 薄膜的制备方法众多, 并处于不断优化当中<sup>[7-8]</sup>, 如脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)和射频/直流溅射(RF/DC Sputtering)等<sup>[9-11]</sup>。目前, 国际上主要采用磁控溅射和 MOCVD 技术。溅射薄膜在最佳沉积条件下可获得高度 *c* 轴取向、表面平整度高, 可见光透过率高及光电性能良好的薄膜<sup>[12]</sup>。KING 等<sup>[13]</sup>在研究中发现, ZnO 薄膜电阻率可以在  $10^{-4}$ ~ $10^{12}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  之间变化 17 个数量级。JEONG 和 PARK<sup>[14]</sup>制得的 ZnO 薄膜及掺杂 Al 的 ZnO 薄膜是很好的透明导电薄膜, 其可见光透过率最高可达 95%, 电阻率最小为  $1.4\times 10^{-4}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ 。目前, 许多研究者<sup>[15-16]</sup>通过掺杂来提高 ZnO 薄膜的导电能力, 掺杂元素主要有 Al 和 Ga 等。然而由于溅射过程所涉及的控制参数多, 使得薄膜质量和制备工艺的稳定性很难得到保证。为此, 许多人致力于研究各项溅射参数对薄膜性能的影响, 如陈新亮等<sup>[17]</sup>研究了衬底温度对 ZnO 透明导电薄膜特性的影响, LIU 等<sup>[18]</sup>和陈晓清等<sup>[19]</sup>研究了退火温度对 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响, 此类研究结果对于制备高质量的 ZnO 薄膜具有重要价值。也有不少文献研究氧流量, 氧氮比对薄膜性能的影响, 但关于射频溅射下溅射气压对 ZnO 薄膜影响的研究相对较少, 且本文作者发现溅射气压对 ZnO 薄膜的生长行为起着至关重要的作用, 并影响着 ZnO 薄膜的光电性能, 所以, 研究溅射气压对 ZnO 薄膜形貌结构和光电性能的影响很有必要。

本文作者采用射频磁控溅射法, 在室温下制备了具有高度 *c* 轴取向的 ZnO 薄膜。利用台阶仪、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射仪(XRD)等测试技术, 对不同溅射气压条件下制备的 ZnO 薄膜的微观结构和表面形貌进行了分析。利用紫外-可见光分光光度计和四探针测试薄膜样品的透过率和方块电阻, 分析溅

射气压对 ZnO 薄膜光电性能的影响。

## 1 实验

本实验采用射频磁控溅射法制备 ZnO 薄膜。采用 99.99%氧化锌陶瓷靶, 用普通玻璃作为基片, 本底真空度为  $1.0\times 10^{-3}$  Pa, 氩气(Ar)为溅射气体, 靶基距保持为 60 mm。溅射前衬底在 200 °C 下烘烤 10 min, 溅射时衬底未加热, 溅射时保持基片自转。对所有的样品, 溅射功率保持在 100 W, 溅射时间均为 30 min, 在 0.2~1.5 Pa 的范围内改变溅射气压。表 1 所列为薄膜制备的具体工艺参数。对制备的 ZnO 薄膜样品, 在 RTP-500 型快速热退火仪上进行了退火处理, 具体参数见实验结果与分析部分。

采用 Alpha-StepIQ 台阶仪测量了薄膜样品的厚度。用原子力显微镜(AFM)表征 ZnO 薄膜的表面形貌。用 Y-2000X 射线衍射仪(XRD)测试薄膜的晶体结构, X 射线源为 Cu  $K_{\alpha}$  射线源, 波长  $\lambda=0.154$  nm。用 TU-1800PC 型分光光度计测量了薄膜的光透过率。用四探针测量了薄膜的方块电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溅射气压对溅射速率的影响

从表 1 中可以发现, 随着溅射气压的升高, 溅射速率有所减小, 但变化并不是很大, 且在大于 0.5 Pa 条件下, 溅射速率变化得更加缓慢。溅射气压太高时, 溅射粒子与工作气体碰撞的几率增大使散射程度增加, 因而到达衬底的几率降低, 结果降低了薄膜的沉积速率。

### 2.2 溅射气压对薄膜表面形貌和晶体结构的影响

众所周知, 薄膜的性能不但受到化学成分的影响, 而且表面形貌和微观结构的作用也不可忽略。对于半导

表 1 ZnO 薄膜的制备工艺参数

Table 1 Preparation process parameters of ZnO film

Sample No.	Sputtering pressure/Pa	Deposition power/W	Deposition time/min	Thickness/nm	Deposition speed/( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ )
1	0.2	100	30	210	7
2	0.5	100	30	190	6.33
3	1.0	100	30	170	5.67
4	1.5	100	30	150	5

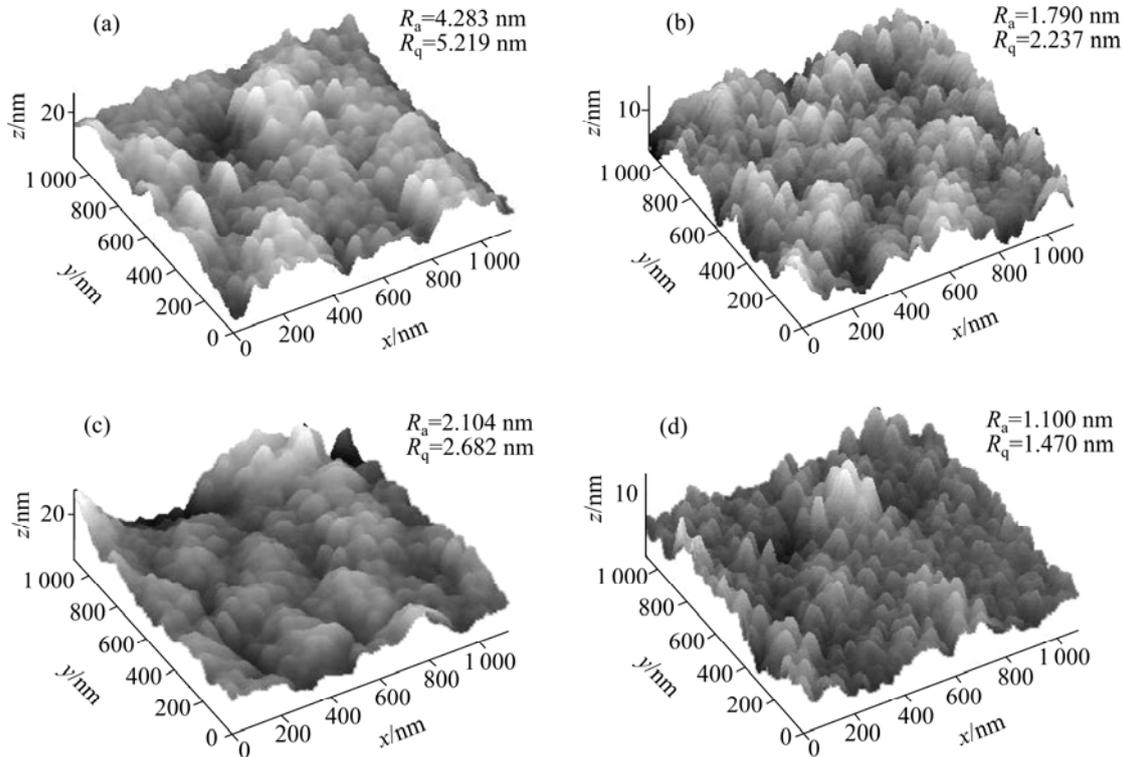


图1 不同溅射气压下的 ZnO 薄膜表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of ZnO thin films at different pressures: (a) 0.2 Pa; (b) 0.5 Pa; (c) 1.0 Pa; (d) 1.5 Pa

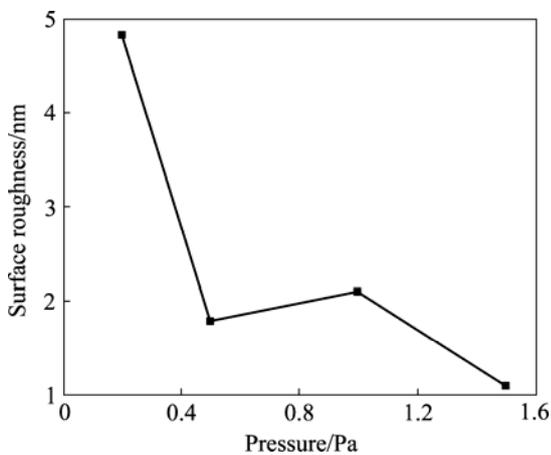


图2 表面粗糙度随溅射气压的变化

Fig.2 Change of surface roughness of ZnO thin film with pressure

体薄膜而言, 表面形貌直接影响着其光学和电学性能。

图1所示为不同溅射气压条件下 ZnO 薄膜的表面形貌。图2所示为 ZnO 薄膜的表面粗糙度随溅射气压的变化曲线。

结合图1与2可以看出, 在不同溅射气压下 ZnO 薄膜的表面粗糙度均小于 5 nm, 说明薄膜表面的起伏总体较小, 表面比较平滑。溅射气压小于 0.5 Pa 时,

粗糙度相对较大, 晶粒大小均匀度较差; 而当溅射气压为 0.5~1.5 Pa 时, 粗糙度减小, 晶粒细化, 表面更加致密。总体而言, 随着溅射气压的升高, 薄膜表面粗糙度呈现减小的趋势。

图3所示为4个样品的 XRD 谱。从图3中仅观察到 ZnO 的(002)衍射峰, 说明不同溅射气压下的 ZnO 薄膜均呈现高度的 *c* 轴择优取向, 而且所有样品的(002)衍射峰的衍射角都接近标准衍射角  $34.379^\circ$ , 可见本次样品中存在较小的应力。表2所列 ZnO 薄膜的 XRD 分析结果, 其晶粒尺寸采用 Scherrer 公式<sup>[20]</sup>计算所得。结合表2和图3可知, 随着溅射气压的升高, 薄膜的(002)衍射峰先减小后增大, 0.5 Pa 时晶粒尺寸较小, 衍射峰强度相对较弱; 1.5 Pa 时强度最大, 说明气压的增大有利于晶粒沿 *c* 轴方向的生长。随着溅射气压的增大, 晶粒尺寸有减小的趋势, 与 AFM 分析的粗糙度变化相符。

分析表明: 在本实验条件下, 随着溅射气压的增大, ZnO 薄膜沿 *c* 轴方向的结晶质量提高, 晶粒细化, 薄膜表面更加致密, 晶粒大小更加均匀。

### 2.3 ZnO 薄膜光电性能分析

ZnO 薄膜的光学性能取决于薄膜的结晶质量, 光

表 2 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的 XRD 分析结果

Table 2 XRD analysis results of ZnO thin film at different pressures

Sample No.	Pressure/Pa	2θ/(°)	Plane spacing/nm	FWHM/(°)	Grain size/nm	Lattice constant/nm
1	0.2	34.397	0.260 5	0.623	13.32	0.521 0
2	0.5	34.303	0.261 2	0.699	11.87	0.522 4
3	1.0	34.301	0.261 2	0.656	12.65	0.522 4
4	1.5	34.200	0.262 0	0.674	12.31	0.524 0

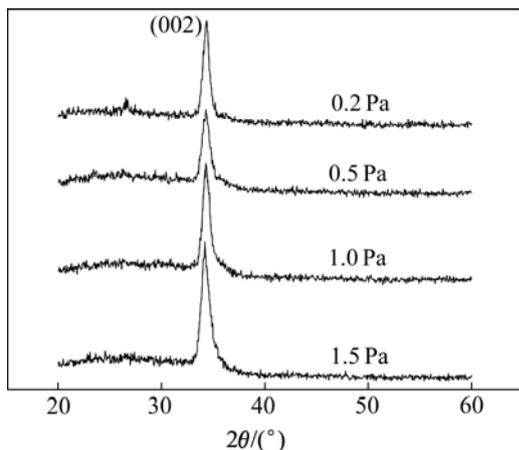


图 3 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of ZnO thin film at different pressures

学性能分析可以反映出薄膜更细微层次上的结晶特征。图 4 所示为不同溅射气压下 ZnO 薄膜的透射光谱。从图 4 可以看出, 在可见光及近红外光(400~900 nm)范围内, 光的散射作用较小, 干涉作用明显, 不同溅射气压下的 ZnO 薄膜均具有很高的透过率, 平均透过率都超过 85%, 说明薄膜内的缺陷和杂质吸收很小。其中在 0.5~1.5 Pa 溅射气压下沉积的 ZnO 薄膜在 400~900 nm 波长范围内的透过率超过了 90%, 可能由于在 0.5~1.5 Pa 溅射气压下得到的薄膜的表面粗糙度小于 2.1 nm, 减少了光的反射, 从而得到较高的透过率。

利用透射光谱可以同时测定 ZnO 薄膜的光学带隙宽度。根据半导体的能带理论, 直接带隙半导体材料的吸收系数与光学带隙满足以下公式<sup>[21]</sup>

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

式中:  $\alpha$  为吸收系数;  $h\nu$  为光子能量;  $A$  为常数;  $E_g$  为带隙宽度。表 3 中  $E_g$  就是根据切线法所得到的 ZnO 薄膜的光学带隙。不同溅射气压下沉积的 ZnO 薄膜的光学带隙宽度在 3.45 eV 左右, 高于 ZnO 体材料的室温光学带隙宽度, 光学吸收边有向短波方向移动的趋势, 说明溅射气压对 ZnO 的光学禁带宽度有一定

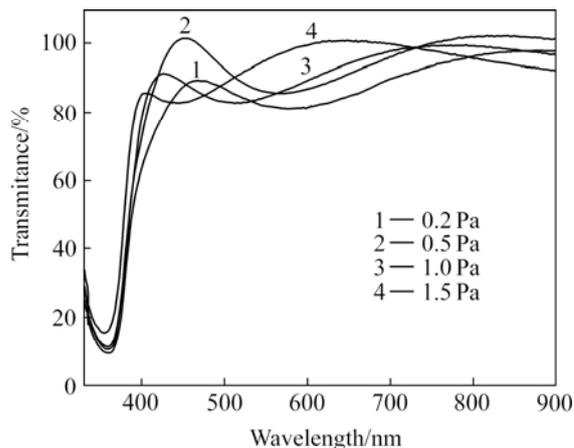


图 4 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的透射光谱

Fig.4 Transmitted spectra of ZnO thin film at different pressures

表 3 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的禁带宽度

Table 3 Band gap of ZnO thin film at different pressures

Sample No.	Pressure/Pa	Band gap/eV
1	0.2	3.45
2	0.5	3.47
3	1.0	3.45
4	1.5	3.51

的影响。由此可看出, 在 1.5 Pa 下沉积的 ZnO 薄膜的光学吸收边发生明显蓝移, 禁带宽度增大为 3.51 eV。

对于太阳能电池应用来说, ZnO 薄膜的电学特性是另一项重要指标。本次实验中得到的 4 个样品都具有较高的电阻率, 退火前无法用四探针测得。图 5 所示为经 350、450 和 550 °C 快速热退火 300 s 后 ZnO 薄膜电阻率随溅射气压的变化曲线。由图 5 可见, 快速热退火处理对薄膜的导电性能具有重要影响。从图 5 可以看出, 在 0.5~1.5 Pa 范围内沉积的 ZnO 薄膜经 350 °C 快速退火后, 其电阻率相对较小。在溅射气压较高时, 薄膜的导电性能较差, 因为溅射粒子在沉积

到基片过程中与氩原子多次碰撞而损失较多能量,以致能量降低而影响薄膜的致密度、附着力以及结晶度,从而使薄膜的导电性变差。随着溅射气压的降低,所沉积的薄膜的电阻率减小,导电性能提高。当溅射气压降至 0.5 Pa 时,所沉积的薄膜的电阻率达到最小值 ( $6.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ )。从上面的透过率分析可知,在 0.5~1.5 Pa 范围内所沉积的薄膜的可见光及近红外透过率高于 90%,所以在此条件下制得的 ZnO 透明导电薄膜的性能相对较好。目前,研究者们通过掺杂 Al、Ga 和 In 等杂质来提高薄膜的导电性,其中研究最广泛的是 ZnO:Al,这也是我们要进一步研究的方向。

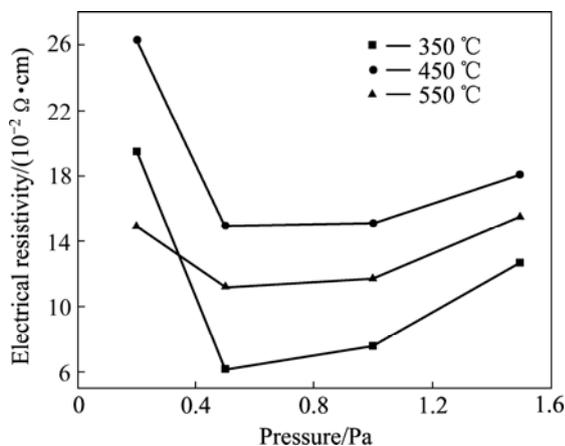


图5 退火后 ZnO 薄膜的电阻率随溅射气压的变化

Fig.5 Change of electrical resistivity of annealed ZnO thin film with pressure

### 3 结论

1) 采用射频磁控溅射法,成功制备了 ZnO 透明导电薄膜。且随着溅射气压的增大,溅射速率从 7 nm/min 减小至 5 nm/min。

2) 当溅射气压小于 0.5 Pa 时,表面粗糙度相对较大;而当溅射气压为 0.5~1.5 Pa 时,粗糙度随气压增大而减小,晶粒细化,表面更加致密。

3) ZnO 薄膜呈现高度 *c* 轴择优取向。随着溅射气压的升高,薄膜的(002)衍射峰先减小后增大。而当溅射气压为 0.5 Pa 时,晶粒尺寸较小,衍射峰强度相对较弱;而当溅射气压为 1.5 Pa 时,强度最大,说明气压的增大有利于晶粒沿 *c* 轴方向的生长。

4) 在 0.5~1.5 Pa 溅射气压下沉积的 ZnO 薄膜在 400~900 nm 光波范围内,其平均透过率高于 90%。

5) 在高纯氮气气氛中经 350 °C、300 s 退火后,

ZnO 薄膜电阻率最低达到  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  量级。

### REFERENCES

- [1] LEWIS B G, PAINE D C. Applications and processing of transparent conducting oxides[J]. MRS Bulletin, 2000, 25(8): 22-27.
- [2] 蔡 珣, 王振国. 透明导电薄膜材料的研究与发展趋势[J]. 功能材料, 2004, 35(S): 76-82.  
CAI Xun, WANG Zhen-guo. Progress and trend in study on the transparent conducting films[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(S): 76-82.
- [3] 谭天亚, 江 雪, 崔春阳. ZnO 基透明导电薄膜制备方法研究进展[J]. 辽宁大学学报, 2007, 34(4): 334-338.  
TAN Tian-hua, JIANG Xue, CUI Chun-yang. Progress of deposition techniques for ZnO-based transparent conductive thin films[J]. Journal of Liaoning University, 2007, 34(4): 334-338.
- [4] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 透明导电薄膜的研究现状及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2003, 40(7): 53-59.  
LI Shi-tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo. Recent research and application in transparent and conducting films[J]. Laser and Optronics Progress, 2003, 40(7): 53-59.
- [5] 肖 华, 王 华, 任鸣放, 陈国华. 磁控溅射 ZAO 透明导电薄膜靶材及薄膜制备技术[J]. 光学技术, 2005, 31(S): 336-339.  
XIAO Hua, WANG Hua, REN Ming-fang, CHEN Guo-hua. Research and development of aluminum doped ZnO transparent conductive oxide films and target by magnetron-sputtering[J]. Optical Technique, 2005, 31(S): 336-339.
- [6] BANERJEE A, GUHA S. Study of back reflectors for amorphous silicon alloy solar cell application[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(2): 1030-1035.
- [7] KIM S K, JEONG S Y, CHO C R. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by annealing[J]. Applied Physics Letter, 2003, 82(4): 562-564.
- [8] SIEBER I, WANDERKA N, URBAN I, DORFEL I, SCHIERHORN E, FENSKER F, FUHS W. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels[J]. Thin Solid Films, 1998, 330(2): 108-113.
- [9] LOOK D C, RENOLDS D C, LITTON C W, JONES R L, EASON D B, CANTWELL G. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letter, 2002, 81(10): 1830-1832.
- [10] SINGH A V, MEFRA R M, WAKAHARA A, YOSHIDA A. P-type conduction in codoped ZnO thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(1): 396-399.
- [11] Van HEERDEN J L, SWANEPOEL R. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 1997, 299(1/2): 72-77.

- [12] 黄佳木, 董建华. 磁控溅射沉积透明导电薄膜的结构及光电特性研究[J]. 上海金属, 2003, 25(5): 16-20.  
HUANG Jia-mu, DONG Jian-hua. The structural and photoelectric property of transparent conductive thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. Shanghai Metals, 2003, 25(5): 16-20.
- [13] KING S L, GARDENIERS J G E, BOYD I W. Pulsed laser deposited ZnO for devices application[J]. Applied Surface Science, 1996, 96/98: 811-818.
- [14] JEONG W J, PARK G C. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 65(1): 37-45.
- [15] JOEL N D, TIMOTHY A G, DAVID M W, TERESA M B, MATTHEW Y, BOBBY T, TIMOTHY J C. Transparent conducting zinc oxide thin films doped with aluminum and molybdenum[J]. Journal Vacuum Society Technology, 2007, A25(4): 955-960.
- [16] MINAMI T, OHTANI Y, MIYATA T, KUBOI T. Transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering with dc and rf powers applied in combination[J]. Journal Vacuum Society Technology, 2007, A25(4): 1172-1177.
- [17] 陈新亮, 薛俊明, 张德坤, 孙建, 任惠志, 赵颖, 耿新华. 衬底温度对 MOCVD 法沉积 ZnO 透明导电薄膜的影响[J]. 物理学报, 2007, 56(3): 1563-1567.  
CHEN Xin-liang, XUE Jun-ming, ZHANG De-kun, SUN Jian, REN Hui-zhi, ZHAO Ying, GENG Xin-hua. Effect of substrate temperature on the ZnO thin films as TCO in solar cells grown by MOCVD technique[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(3): 1563-1567.
- [18] LIU H F, CHUA S J, HU G X, GONG H, XIANG N. Annealing effects on electrical and optical properties of ZnO thin film samples deposited by radio frequency magnetron sputtering on GaAs(001) substrates[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(6): 063507-1-4.
- [19] 陈晓清, 谢自力, 张荣, 修向前, 顾书林, 韩平, 施毅. 退火温度对纳米 ZnO 薄膜结构与发光特性的影响[J]. 纳米材料与结构, 2004, 11(41): 24-27.  
CHEN Xiao-qing, XIE Zi-li, ZHANG Rong, XIU Xiang-qian, GU Shu-lin, HAN Ping, SHI Yi. Influences of annealing temperature on the structure and luminescence of nanometer ZnO films[J]. Nanomaterial and Structure, 2004, 11(41): 24-27.
- [20] BACHARI E M, BAUD G, BEN AMOR S, JACQUET M. Structural and optical properties of sputtered ZnO films[J]. Thin Solid Films, 1999, 348(1/2): 165-172.
- [21] LEE H W, LAU S P, WANG Y G. Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 268(3/4): 596-601.

(编辑 李艳红)