

退火时间对 AZO 薄膜结构及光学性质的影响

侯海虹 张涛 王斌 刘璐

常熟理工学院物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500

摘要 采用直流磁控溅射方法,以 K9 玻璃为衬底制备掺铝氧化锌(ZnO:Al, AZO)薄膜。在 300℃真空条件下对样品进行退火处理,研究不同退火时间对薄膜内部微观结构、表面形貌及光学特性的影响。结果表明,最佳退火时间为 2 h,此条件下的 AZO 薄膜具有较强的(002)衍射峰,晶粒尺寸为 17.2 nm,表面结构平整致密,紫外-可见波段的平均透射率为 93.47%,光学带隙为 3.41 eV。

关键词 薄膜;AZO 薄膜;磁控溅射;微观结构;表面形貌;紫外-可见透射

中图分类号 0436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s131001

Effects of Annealing Time on the Structure and Optical Properties of Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films

Hou Haihong Zhang Tao Wang Bin Liu Lu

College of Physics & Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, China

Abstract Aluminum-doped Zinc Oxide (ZnO:Al, AZO) thin films are deposited on K9 glasses by the DC magnetron sputtering. The deposited samples are annealed under the condition of vacuum and 300°C. Effects of annealing time on the microstructure, surface topography and optical properties of AZO thin films are researched, respectively. Results show that the optimal annealing time is 2 h. AZO thin films deposited under this condition has a stronger (002) diffracting peak with the grain size of 17.2 nm, and the surface microstructure is smooth and compact. The average transmittance of the sample in the UV-Vis band is 93.47%, and the corresponding optical energy gap is 3.41 eV.

Key words Thin films; AZO thin films; magnetron sputtering; microstructure; surface topography; UV-Vis transmittance

OCIS codes 310.6870; 310.1860; 310.6628

1 引 言

近年来,掺铝氧化锌(ZnO:Al, AZO)薄膜由于具有成本低廉、光学带隙较宽、光学透射率较高等优点而逐渐成为太阳能电池透明导电氧化物薄膜(ITO)的最佳替代材料之一^[1-4],并已经在薄膜太阳能电池领域得到了实际应用^[5-6]。

AZO 薄膜的制备方法很多,如磁控溅射法、化学气相沉积(CVD)法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]及脉冲激光沉积法^[9]等。其中磁控溅射法被认为是最适合大规模工业化生产 AZO 薄膜的方法,因其具有沉积温度低、沉积速率高、大面积镀膜均匀性好,制备成本低,制备工艺成熟等优点,所制备的薄膜表面平整,致密性好,纯度高且与基底附着力强,因此在众多薄膜制备工艺中受到人们的广泛关注^[10-12]。

室温下所沉积的 AZO 薄膜通常会存在较多缺陷,从而使薄膜的光电性能受到严重影响。通过适当的退火处理,可以有效改善薄膜性能。本工作利用直流磁控溅射法在玻璃基底上沉积 AZO 薄膜,研究 300℃退火温度条件下,不同退火时间对样品结构及光学性质的影响。

收稿日期: 2015-01-27; 收到修改稿日期: 2015-04-30

作者简介: 侯海虹(1976—),女,博士,副教授,主要从事光伏功能薄膜材料方面的研究。E-mail: haihonghou@cslg.cn

2 样品制备及测试

采用 MS500B 型超高真空磁控溅射系统,以 K9 玻璃为衬底,通过直流磁控溅射沉积 AZO 薄膜。实验前,分别利用丙酮、乙醇和去离子水在超声波清洗机中对衬底进行清洗,并用高纯氮气将其表面吹干。

室温条件下,将镀膜室的本底真空压强抽至 6.0×10^{-5} Pa 后,通入高纯溅射气体氩气(纯度为 99.99%),保持工作压强为 1.6 Pa。选用纯度为 99.99% 的高纯氧化锌铝靶材(质量比为 98:2)。正式沉积薄膜前,先对靶材进行 5 min 的预溅射,以清除其表面的杂质和污染物。在靶间距,溅射气体流量,溅射时间和溅射功率等参量(具体见表 1)不变的情况下,沉积一组 AZO 样品,编号分别为 A、B、C、D。然后在真空条件下对所沉积的样品进行热退火处理,退火温度均为 300°C ,样品 A、B、C、D 的退火时间分别为 0, 0.5, 2.0 和 3.0 h。采用 SA-HF3 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析 AZO 薄膜的内部微观结构。利用 Σ IGMA 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行表征。通过 UV-3600 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计测量样品的透射光谱,波长范围为 300~800 nm。

表 1 实验制备参量

Table 1 Experimental deposition parameters

Parameters	Value
Basic pressure/Pa	6.0×10^{-5}
Sputtering pressure/Pa	1.6
Target spacing/cm	9.5
Argon flow/sccm	10
Sputtering power/W	50
Deposition time/min	40

3 测试结果及分析

3.1 退火时间对 AZO 薄膜微观结构的影响

图 1 为不同退火时间条件下 AZO 薄膜的 XRD 谱图,从图中可以看出,所有样品均在 $2\theta=33.8^\circ$ 附近呈现明显的衍射峰,尤其是退火 2 h 及以上的薄膜,峰形更加尖锐明显。此衍射峰对应六角纤锌矿结构的(002)主峰。在 0~2 h 的时间段内,随着退火时间的逐渐增加,(002)衍射峰的强度逐渐增强。但若进一步增加退火时间,即超过 2 h 后,样品的 XRD 谱图表征为衍射峰下降,半峰全宽(FWHM)变宽。

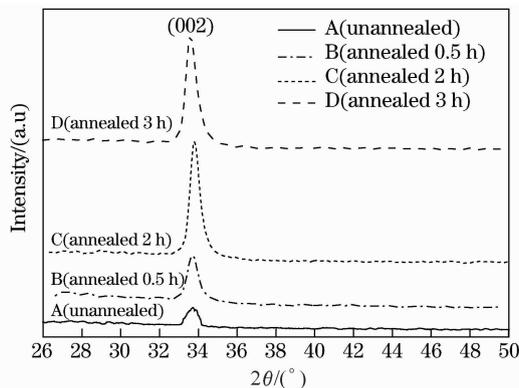


图 1 不同退火时间条件下 AZO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of AZO thin films with different anneal time

另外,由图 1 还可以发现,与标准 ZnO(PDF # 36-1451)的(002)晶面衍射角 $2\theta=34.421^\circ$ 相比,所制备 AZO 薄膜的衍射角均偏小,发生了左移。这是由于 Al^{3+} 的原子半径要比 Zn^{2+} 的原子半径小,当 Al^{3+} 进入晶格取代部分 Zn^{2+} ,实现掺杂替代后,导致 c 轴缩短,晶格结构产生一定的畸变,从而使薄膜内部产生残余应力所引起的^[13]。

根据 XRD 测试结果,利用 Scherrer 公式^[14],可计算得到对应样品的晶粒尺寸

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (1)$$

式中 λ 为 X 射线波长, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, β 为 (002) 峰的 FWHM, θ 为衍射峰半衍射角, $\theta = 16.9^\circ$ 。各样品的 FWHM 由表 2 给出。

表 2 AZO 样品的 FWHM
Table 2 FWHM of AZO samples

Sample	A(unannealed)	B(annealed 0.5 h)	C(annealed 2 h)	D(annealed 3 h)
FWHM/($^\circ$)	0.705	0.534	0.493	0.504

由表 2 可知,未退火样品的(002)衍射峰 FWHM 值为 0.705° ,说明薄膜晶向结晶程度不够好;退火 0.5~2 h 后,FWHM 值迅速降低至 0.493° ,AZO 薄膜的结晶质量得到明显改善;继续增加退火时间,FWHM 值略有增加。

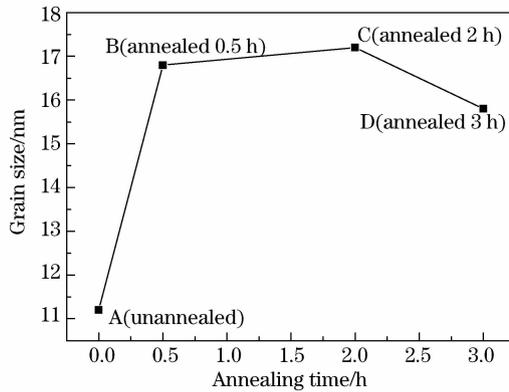


图 2 晶粒尺寸随退火时间的变化曲线

Fig. 2 Curve of grain size with different annealing time

图 2 为 AZO 薄膜样品的晶粒尺寸随退火时间的变化曲线图。由图可知,未退火时薄膜晶粒生长不完全,晶粒尺寸仅为 11.2 nm ,经退火处理后,晶粒尺寸明显增加,退火 1.5 h 时,晶粒尺寸为 16.8 nm ,退火 2 h 后,晶粒尺寸持续增加到 17.2 nm 。但是继续增加退火时间至 3 h 后,晶粒尺寸逐渐减小。

退火时间对 AZO 薄膜的 XRD 结果的影响规律可解释如下:当原位沉积 AZO 薄膜时,部分锌原子和氧原子还未达到能量最低位置就进入了晶格位置,而退火处理可以为这些原子提供能量,使之产生跃迁,在薄膜内部重新结晶,晶胞渐渐长大,晶粒在垂直于衬底方向上沿柱状生长,从而引起其 XRD 衍射峰逐渐增强,衍射峰半峰全宽逐渐变小,晶粒尺寸逐渐增加;同时退火处理还有利于 Al 原子在 ZnO 晶格中的替代掺杂,使薄膜的结晶质量得以改善。当退火时间较短,在 0~2 h 范围内时,本实验样品的 XRD 数据变化规律完全符合上述分析。但随着退火时间的进一步增加,过长的退火时间将使薄膜晶粒生长达到极限,进行二次再结晶,从而导致薄膜内部结构的完整性受到破坏,原子排列有序性降低,XRD 结果即表征为衍射峰逐渐减弱,衍射峰半峰全宽逐渐变大,晶粒尺寸逐渐减小。可见,在一定的真空退火温度条件下,适当的退火时间可以明显改善 AZO 薄膜的结构性能,XRD 数据表明,本实验条件下,2 h 为最佳退火时间。

3.2 退火时间对 AZO 薄膜表面形貌的影响

图 3 所示为不同退火时间条件下样品的 SEM 表面形貌图(放大倍数为 50000 倍)。从图中可以看出,经过退火处理后,薄膜表面形貌结构及晶粒尺寸产生了明显变化。未经退火的样品 A,薄膜晶粒生长不完全,晶粒间结构疏松,表面不平整;退火 0.5 h 后,薄膜样品 B 的晶粒尺寸有明显增大,结构较为均匀,表面逐渐趋于平整;退火 2 h 后,薄膜样品 C 的结晶达到最好的状态,晶粒尺寸均匀,薄膜表面均匀致密,光滑平整;继续增加退火时间到 3 h 时,样品 D 的晶粒尺寸几乎无变化,但其表面出现晶粒的堆积,表面结构变得粗糙不均匀。

SEM 结果表明,在适当的退火温度和退火时间条件下,薄膜中的原子可获得足够的能量和时间在薄膜内部进行迁移和重结晶,大晶粒不断吞并小晶粒,晶粒尺寸不断增大,薄膜结晶程度逐渐变好,结晶质量不断改善。但若退火时间过长,会使薄膜发生重结晶,从而导致晶粒有序性降低,薄膜表面缺陷增多,粗糙度变大。这与 XRD 的分析结果完全一致。

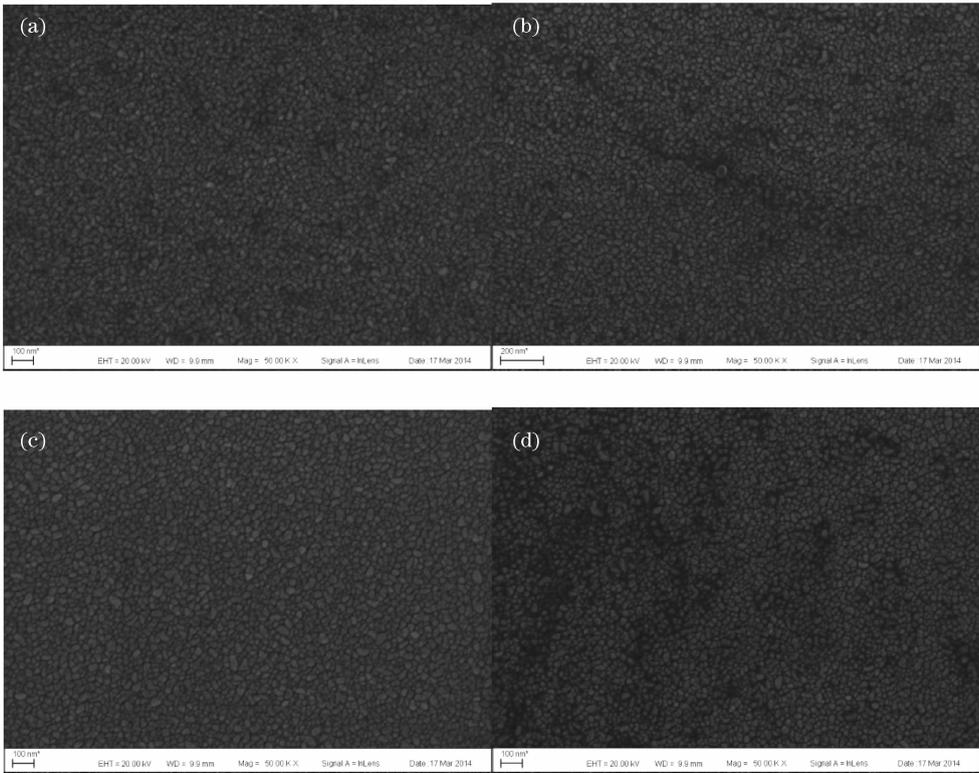


图 3 不同退火时间 AZO 样品的 SEM 图。(a)未退火;(b)退火 0.5 h;(c)退火 2 h;(d)退火 3 h

Fig. 3 SEM of the AZO samples with different annealing time.

(a)Unannealed; (b)annealed 0.5 h; (c)annealed 2 h;(d)annealed 3 h

3.3 退火时间对 AZO 薄膜光学特性的影响

图 4 为不同退火时间条件下 AZO 薄膜的紫外-可见透射光谱,所对应的可见光区平均透射率变化趋势如图 5 所示。从图 4 和图 5 中可以看出,未经退火处理的 AZO 薄膜的透射率相对较差,其平均透射率为 75.02%;退火 0.5 h 后,透射率有了明显的改善,可见光区的透射率超过了 80%,退火时间增加到 2 h 时,可见光区的透射率进一步提高,平均透射率达到 93.47%。继续增加退火时间,薄膜透射率迅速降低,可见光区的平均透射率仅为 71.11%。

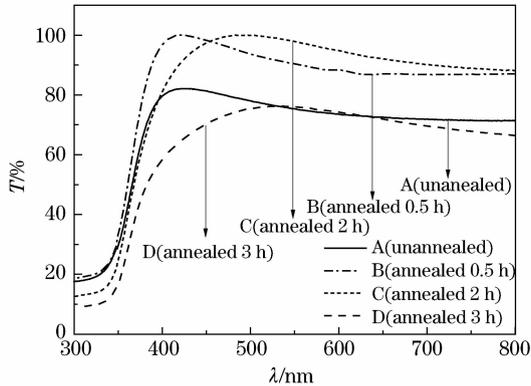


图 4 不同退火时间下 AZO 样品的紫外-可见透射谱

Fig. 4 UV-Vis transmission spectra of the AZO samples with the different annealing time

通过前面对 XRD 和 SEM 的结果分析可知,适当时间(0~2 h)的退火处理可使薄膜晶粒尺寸增大,薄膜内部缺陷减少,但过长的退火时间会使薄膜粗糙度变大,内部出现较多的空洞缺陷。薄膜的透射率与薄膜缺陷紧密相关。薄膜内部缺陷较少时,对入射光的散射和吸收也较少,光线穿过薄膜的透射率较高。而较多的内部缺陷会引起薄膜光散射和光吸收的增大,最终导致其透射率降低。此结果进一步表明,本工作中,300

℃退火温度条件下的最佳退火时间为 2 h。

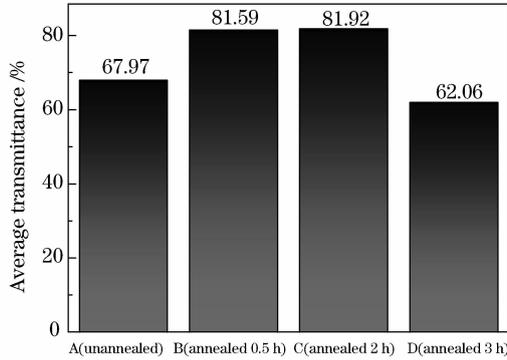


图 5 不同退火时间下 AZO 样品的平均透射率

Fig. 5 Average transmittance of the AZO samples with different annealing time

根据下式,可通过样品的透射谱数据拟合出其光学带隙^[15]

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

式中 α 为光学吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为样品的光学带隙。通过对 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 关系图进行拟合,延长线部分与坐标轴相交,交点横坐标即为光学带隙值,拟合结果如图 6 所示,其中 E_{gA} 、 E_{gB} 、 E_{gC} 、 E_{gD} 分别代表样品 A、B、C、D 的光学带隙。图 7 为光学带隙随退火时间的变化趋势图。

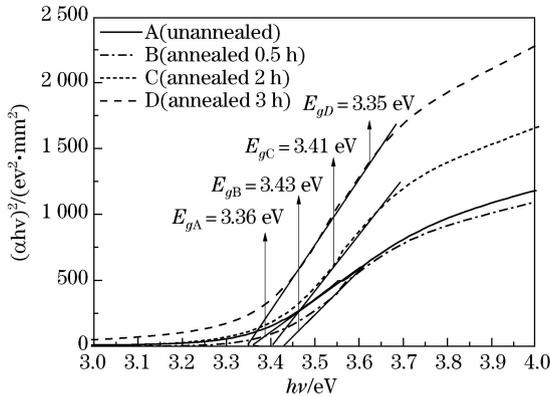


图 6 不同退火时间下 AZO 样品的光学带隙拟合

Fig. 6 Energy gap fitting of the AZO samples with different annealing time

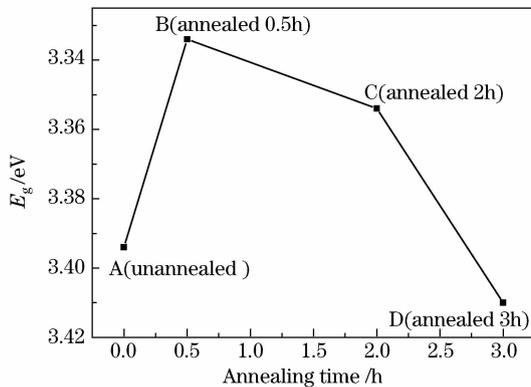


图 7 不同退火时间条件下 AZO 样品的光学带隙变化趋势图

Fig. 7 Change tendency of E_g of the AZO samples with different annealing time

可以发现,未退火样品的光学带隙为 3.36 eV,退火 0.5 h 后,薄膜的光学带隙有了明显的增加,变为 3.43 eV。主要原因是退火处理使薄膜应力得以释放,内部缺陷减少,载流子浓度增大,增加的载流子填充于导带中较低的能级,从而引起光学带隙的增加。当载流子浓度趋于饱和时,光学带隙值也会趋于一个极值。

另一方面,薄膜中的量子尺寸效应也会对其光学带隙产生影响。SEM 结果表明,退火 0.5 h 后,虽然薄膜表面结构已有很大改善,但晶粒之间仍存在明显的晶界,且晶粒结构均匀性差,还包含一些小尺寸的晶粒,这些小尺寸晶粒会产生量子尺寸效应,引起带隙的展宽。增加退火时间至 2 h,发现光学带隙有所减小。这是由于随着退火时间的增加,薄膜中小尺寸晶粒逐渐长大,薄膜表面变得致密均匀(与 SEM 结果一致),量子尺寸效应减弱,同时薄膜中的替位和填隙杂质以及其他氧缺陷进一步减少,载流子浓度有所减小,从而引起光学带隙略有减小,降至 3.41 eV。透射谱也表明,在此条件下的样品具有最高的平均透射率。

若退火时间过长,薄膜表面的粒子会产生聚集,形成团簇,同时晶粒尺寸有所变小(XRD 结果已表明),这就导致薄膜中的晶粒边界增大,晶界缺陷密度增大,电子迁移时的散射中心增多,载流子的迁移率降低,最终使薄膜的光学带隙降低。

4 结 论

通过研究不同退火时间条件下直流磁控溅射 AZO 薄膜结构和光学特性的变化规律及物理机制,确定了最佳退火时间。

1) XRD 结果表明,退火有利于薄膜结晶,随着退火时间的增加,薄膜晶粒尺寸逐渐增大,时间为 2 h 时,晶粒尺寸最大,继续增加退火时间,晶粒尺寸则趋于稳定,变化不明显;

2) SEM 结果表明,在 0~2 h 范围内,随着退火时间的增加,薄膜表面逐渐变得平整,晶粒逐渐变大且均匀,表面粗糙度逐渐减小,退火时间为 2 h 时,薄膜表面质量最好。继续增加退火时间,薄膜表面质量变差;

3) 紫外-可见透射谱结果表明,退火可以提高 AZO 薄膜的透射率。退火 2 h 的样品,平均透射率最高,达到 93.47%,所对应的光学带隙为 3.41 eV。

参 考 文 献

- Muhammad N, Wasim L, Salamat A, *et al.*. Synthesis of ZnO/Al: ZnO nanomaterial: Structural and band gap variation in ZnO nanomaterial by Al doping[J]. Appl Nanosci, 2013, 3(1): 49-55.
- Lee Y G, Choi W S. Effect of aluminum doping on a solution-processed zinc-tin-oxide thin-film transistor[J]. Electron Mater Lett, 2013, 9(6): 719-722.
- Yao Z T, Sun X R, Xu H J, *et al.*. Preparation, structural and electrical properties of zinc oxide grown on silicon nonporous pillar array [J]. Chin Phys B, 2007, 16(10): 3108-3113.
- Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihu, *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO (ZnO: Al)[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(4): 1025-1031.
张富春,张志勇,张伟虎,等. AZO(ZnO: Al)电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1025-1031.
- Cai L, Jiang G, Zhu C, *et al.*. High quality Al-doped ZnO thin films deposited using targets prepared by chemical coprecipitation[J]. Physica Status Solid A: Applications and Materials Science, 2009, 206(7): 1461-1464.
- An Huijing, Lei Qingsong, Xue Junming, *et al.*. Deposition of ZnO: Al films by pulsed DC magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2011, 48(5): 82-84.
安会静,雷青松,薛俊明,等. 利用脉冲直流磁控溅射制备 ZnO: Al 薄膜的研究[J]. 真空, 2011, 48(5): 82-84.
- Shao Bilin, Jiang Fengyi, Dai Jiangnan, *et al.*. Property of ZnO thin films grown on Ag-Si (111) templates by atmosphere pressure metal organic chemical vapor deposition [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(7): 1115-1118.
邵碧琳,江风益,戴江南,等. 常压化学气相沉积法在 Ag-Si (111)模板上生长 ZnO 薄膜及其性能研究[J]. 光学学报, 2006, 26(7): 1115-1118.
- Lee K E, Wang M, Kim E J, *et al.*. Structural and optical properties of sol-gel AZO thin films [J]. Curr Appl Phys, 2009, 9(3): 683-687.
- Agura H, Okinaka H, Hoki S, *et al.*. Low-resistive and transparent AZO films prepared by PLD in magnetic field[J]. Electr Engng Jpn, 2005, 151(2): 40-45.
- Zhu H, Bunte E, Hupkes J, *et al.*. Aluminium doped zinc oxide sputtered from rotatable dual magnetrons for thin film silicon solar cells [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(10): 3161-3166.
- Zhao Zhiming, Ding Yu, Tian Yaping, *et al.*. Evolution mechanism of microstructure of AZO thin films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(1): 177-182.
赵志明,丁宇,田亚萍,等. 反应磁控溅射制备 AZO 薄膜相结构的演化及机理研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(1): 177-182.
- Kar J P, Kim S, Shin B, *et al.*. Influence of sputtering pressure on morphological, mechanical and electrical properties of Al-doped ZnO films[J]. Solid-State Electronics, 2010, 54(11): 1447-1450.
- Yang Changhu, Ma Zhongquan, Yuan Jianhui. Influence of substrate temperature on properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by DC magnetron sputtering[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(5): 0531001.
杨昌虎,马忠权,袁剑辉. 基底温度对直流磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜性能的影响[J]. 光学学报, 2011, 31(5): 0531001.
- Bachari E M, Baud G, Benamov S, *et al.*. Structural and optical properties of sputtered ZnO films[J]. Thin Solid Films, 1999, 348(1-2): 165-172.
- Park J H, Shin J M, Cha S Y, *et al.*. Deposition temperature effects on AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering and their physical properties[J]. J Korean Phys Soc, 2006, 49(12): 584-588.