

不同压强下制备镓-镁共掺杂氧化锌薄膜的性能研究

钟志有,朱雅

(中南民族大学 电子信息工程学院,智能无线通信湖北省重点实验室,武汉 430074)

摘要 以镓-镁掺杂的氧化锌(ZnO)陶瓷靶作为溅射源,采用磁控溅射技术在玻璃基片上沉积镓-镁共掺杂 ZnO (ZnO:Ga-Mg)薄膜样品.通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)的测试表征,研究了压强对 ZnO:Ga-Mg 样品结构性质和薄膜内应力的影响.结果表明,所有薄膜样品均为六角纤锌矿晶体结构并具有(002)择优取向生长特性.压强对其结晶性能和内应力具有明显的影响.当压强为 3.5 Pa 时,ZnO:Ga-Mg 薄膜样品具有最强的(002)衍射峰、最大的平均晶粒尺寸、最小的张应力和最好的晶体质量.

关键词 磁控溅射;掺杂氧化锌;压强;内应力

中图分类号 TN383 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)01-0107-05

DOI 10.12130/znmdzk.20190119

引用格式 钟志有,朱雅.不同压强下制备镓-镁共掺杂氧化锌薄膜的性能研究[J].中南民族大学学报(自然科学版)2019,38(1):107-111.

ZHONG Zhiyou,ZHU Ya.The properties of Ga-Mg co-doped zinc oxide thin films prepared at different pressures [J].Journal of South-Central University for Nationalities(Natural Science Edition),2019,38(1):107-111.

The properties of Ga-Mg co-doped zinc oxide thin films prepared at different pressures

ZHONG Zhiyou,ZHU Ya

(Hubei Key Laboratory of Intelligent Wireless Communications, College of Electronic Information Engineering, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract The Ga-Mg co-doped zinc oxide (ZnO:Ga-Mg) thin films were deposited on glass substrates by magnetron sputtering technique, using the ceramic target fabricated by sintering the mixture of Ga₂O₃, MgO and ZnO nanometer powder. The influence of pressure on structure properties and internal stress of the samples was investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that all the samples are polycrystalline with a hexagonal structure, and that the pressure significantly affects the preferred growth orientation and internal stress of the thin films. When the pressure is 3.5 Pa, the ZnO:Ga-Mg thin film has the strongest (002) diffraction peak, the largest average grain size, the lowest tensile stress and the best crystal quality.

Keywords magnetron sputtering; doped zinc oxide; pressure; internal stress

透明导电氧化物(TCO)薄膜具有较宽的直接光学带隙、较高的载流子浓度、低阻高透,展现了优良的光电性能,因此被广泛应用于平板显示器、太阳能电池、触摸屏、电磁防护屏和红外反射涂层等许多领域中^[1-2].作为 TCO 典型代表的掺锡氧化铟(ITO)薄膜,它不仅具有较低的电阻率、较高的可见光透射率

和红外反射率,同时还具有良好的机械强度、化学稳定性和耐磨损特性,在太阳能电池^[3-5]、发光二极管^[6-8]、传感器^[9-11]和平板显示器^[12-15]等领域具有广泛应用.但是,因为元素铟的自然储存量少、成本高、有毒性、稳定性不佳、制备工艺复杂等多种原因限制了 ITO 的使用范围^[16,17],所以,研制 ITO 的替代物

收稿日期 2018-12-26

作者简介 钟志有(1965-),男,教授,博士,研究方向:能源光电子、光电信息功能材料与器件,E-mail:zhongzhiyou@163.com

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(2011CDB418);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZP17002)

已经成为当前 TCO 薄膜领域的重要课题之一。

氧化锌(ZnO)不仅储量丰富、价格低廉、绿色环保,而且还可以采用掺杂方法制作性能优良的 TCO 薄膜。因此,ZnO 基 TCO 薄膜获得了业界的广泛关注。对于掺杂 ZnO 薄膜,除了研究较多的掺铝 ZnO(AZO)薄膜之外,还有掺硼、镓、钛、镁、锆、铈等 ZnO 薄膜^[18-21],主要沉积方法有磁控溅射、喷雾热分解、原子层沉积、脉冲激光沉积、溶胶-凝胶法等^[26-31],其中利用磁控溅射工艺所制备的薄膜具有优良的成膜质量和光电性能,是目前最为常用的沉积方法之一^[30,31]。尽管如此,寻找新的 ZnO 基掺杂薄膜仍然具有十分重要的意义。实验表明,对于单种元素掺杂的 ZnO 薄膜来说,掺 Mg 能够提高 ZnO 薄膜的透射率,通过改变掺镁含量还可以调控其光学带隙;而掺镓 ZnO 薄膜则具有优异的电学和抗湿性能。为此本文通过在 ZnO 中掺入氧化镓(Ga_2O_3)和氧化镁(MgO)制成二元共掺杂 ZnO 陶瓷靶材,利用射频磁控溅射技术在玻璃基片上沉积镓-镁共掺杂 ZnO(ZnO:Ga-Mg)薄膜样品,基于 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)的测试表征,研究了压强对 ZnO:Ga-Mg 薄膜样品结构和内应力的影响。

1 实验

采用厚度为 1 mm 的玻璃作为基片材料,大小为 3 cm×3 cm。沉积薄膜样品前首先对玻璃基片进行擦拭、冲洗,然后依次在丙酮溶液、无水乙醇和去离子水中进行超声清洗各~10 min,最后使用去离子水冲洗并自然干燥,并放在复合镀膜系统的预溅射室中待用。

在 KDJ-567 型高真空磁控与离子束复合镀膜系统(沈阳科友真空设备公司)中,利用射频磁控溅射工艺制备 ZnO:Ga-Mg 薄膜样品,系统真空度为 3.0×10^{-4} Pa,基片温度为 500 K,射频功率为 120 W,溅射时间为 30 min,所用陶瓷靶材的直径为 5 cm、厚度为 0.4 cm。溅射靶材由 Ga_2O_3 (2 wt.%)、MgO(2 wt.%)和 ZnO(96 wt.%)三者均匀混合后经过高温烧结而成,所用原材料的纯度均为 99.99%。实验时,靶材与基片之间的距离调节为 7.0 cm。溅射时采用纯度为 99.999%的氩气作为工作气体,并通过调节氩气流量来改变溅射时的压强。本实验中,在固定其它工艺参数不变时改变压强,将它分别设置为 3.0 Pa、3.5 Pa、4.0 Pa 和 4.5 Pa 制备了出薄膜样品,以

研究压强对 ZnO:Ga-Mg 样品结构和薄膜应力的影响。

利用 X 射线衍射仪(D8-ADVANCE 型)对薄膜样品进行物相分析,Cu 靶 K_α 线,射线源波长 λ 为 0.15406 nm,采用 θ - 2θ 连续扫描方式,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,扫描步长为 0.0164° ,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。通过扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F 型)对样品的表面形貌进行分析,其工作电压为 10 kV。

2 结果与讨论

图 1 为不同压强时 ZnO:Ga-Mg 薄膜样品的 XRD 图谱,图中(a)、(b)、(c)和(d)分别表示压强为 3.0 Pa、3.5 Pa、4.0 Pa 和 4.5 Pa 时所制备的薄膜样品。

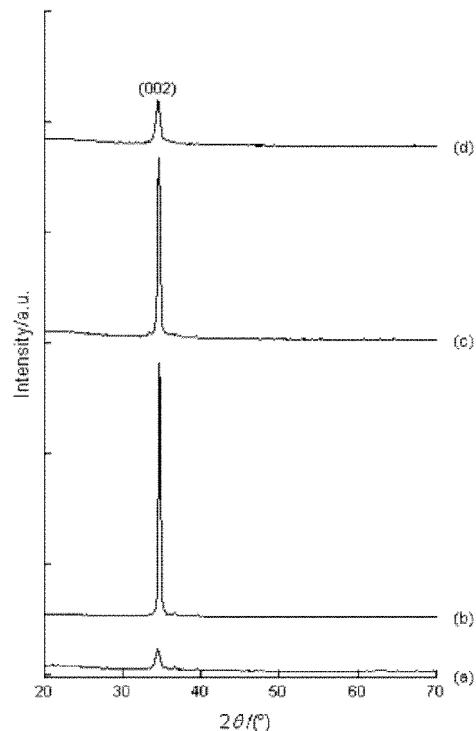


图 1 不同压强时薄膜样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples deposited at different pressures

从图 1 中看到,所有样品在衍射峰位置(2θ)在 34.45° 附近,存在唯一的(002)晶面衍射峰,其衍射峰位置与 ZnO 标准试样图谱(JCPDS No. 36-1451)的衍射峰位置 $2\theta = 34.42^\circ$ 是非常接近的^[21],这一结果表明:本实验所制备的 ZnO:Ga-Mg 薄膜样品都为(002)晶面择优取向的六角纤锌矿结构,镓-镁共掺杂并没有改变 ZnO 的晶体结构,而是取代了晶体结构中的锌,类似的研究结果在文献[18,21,22]中也

有报道.另外从图 1 还可以看出 ZnO: Ga-Mg 薄膜的 (002) 晶面衍射峰的强度 ($I_{(002)}$) 明显受压强的影响,当压强从 3.0 Pa 增加到 4.5 Pa 时 $I_{(002)}$ 呈现出先增大后减小的变化趋势,当压强为 3.5 Pa 时,样品的 $I_{(002)}$ 值最大,这说明在此压强下所制备的 ZnO: Ga-Mg 薄膜具有最佳的 (002) 择优取向生长特性.

图 2 为不同压强时 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品 (002) 晶面衍射峰半高宽 (FWHM) 随压强而变化的关系曲线,可以看出 随着压强的增加,半高宽 FWHM 先减小后增大,当压强为 3.5 Pa 时, ZnO: Ga-Mg 薄膜样品具有最小的 FWHM 值,其结晶质量最好.利用 (002) 晶面衍射峰的 XRD 数据, ZnO: Ga-Mg 薄膜样品的平均晶粒尺寸 (L) 可以根据公式 (1) 计算^[23]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

(1) 式中 λ 为 XRD 测试时所使用的 X 射线波长 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), θ 为 (002) 晶面的布拉格衍射角 β 为对应的 FWHM 数值, K 为形状因子 (这里取 $K = 0.9$).不同压强时 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品的平均晶粒尺寸 L 如图 3 所示,很明显 ZnO: Ga-Mg 薄膜的 L 值随着压强增大而表现出先增大后减小的变化趋势,当压强为 3.5 Pa 时 ZnO: Ga-Mg 薄膜的平均晶粒尺寸 L 最大为 52.8 nm.图 4 为压强 3.5 Pa 时 ZnO: Ga-Mg 样品的 SEM 照片,可见 ZnO: Ga-Mg 薄膜的晶粒致密均匀、晶界不明显,测试获得其平均晶粒尺寸为 $\sim 60 \text{ nm}$,其结果与 XRD 分析相吻合.当压强较小时,由于溅射出来的靶材粒子在沉积过程中与氩离子的碰撞几率较小,其能量损失也较小,因而沉积到基片上的粒子能量较大,但其数目较少、晶粒扩散速度远远小于其生长速度,所以此时所制备薄膜样品的平均晶粒尺寸就较小.而随压强增加时,由于有足够的溅射粒子和扩散速度,因此薄膜样品的平均晶粒尺寸明显增大.但是,当压强超过一定的数值时,溅射粒子与氩离子的碰撞几率将大大增加,使得溅射粒子的能量损失增大,粒子沉积到基片上的能量也将大大减小,因此致使晶粒扩散速度降低、薄膜样品的平均晶粒尺寸变小.类似的研究结果在文献 [22] 中也有报道.

不同压强时 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品 (002) 衍射峰的晶面间距 (d) 可以根据公式 (2) 计算^[32]:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

由于 ZnO 为六角纤锌矿结构, (hkl) 晶面的晶格常

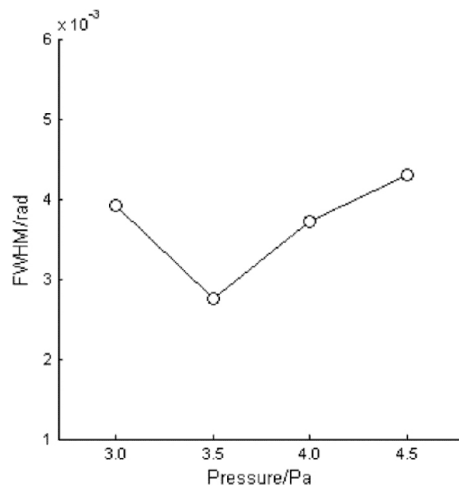


图 2 不同压强时薄膜样品的 FWHM 值

Fig.2 The FWHM values of the sample deposited at different pressures

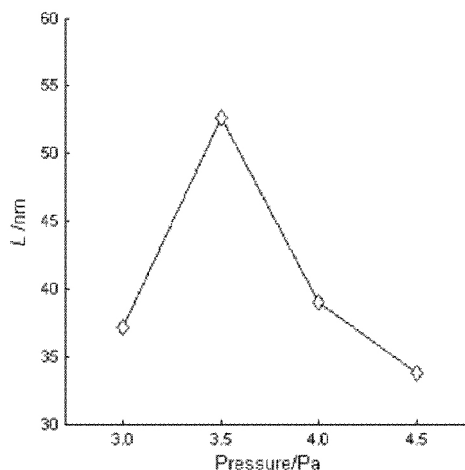


图 3 不同压强时薄膜样品的 L 值

Fig.3 The L values of the sample deposited at different pressures

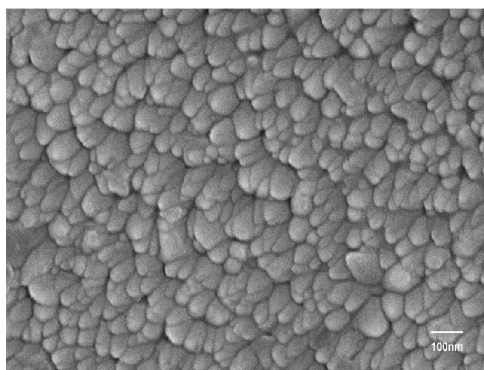


图 4 压强为 3.5 Pa 时薄膜样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of the sample deposited at pressure of 3.5 Pa

数 (c) 由方程 (3) 确定^[33]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

由方程 (3) 可知,对于 ZnO 的 (002) 晶面,其晶格常数 $c = 2d$.根据双轴应力模型^[32],薄膜样品的内应力

(σ) 可以通过公式(4)计算:

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \varepsilon, \quad (4)$$

(4) 式中, C_{ij} 为 ZnO 标准试样的弹性模量值, 其中 $C_{11} = 208.8$ GPa, $C_{12} = 119.7$ GPa, $C_{13} = 104.2$ GPa, $C_{33} = 213.8$ GPa, ε 为薄膜样品(002)方向的相对应变, 其计算公式如下:

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0}, \quad (5)$$

(5) 式中, c_0 为 ZnO 标准试样的晶格常数 ($c_0 = 0.52066$ nm), c 为 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品的晶格常数. ZnO: Ga-Mg 薄膜样品内应力 σ 随压强的变化关系如图 5 所示, 由图可知, 所有 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品的应力 σ 均为正值, 这说明本实验所沉积的样品均处于张应力状态, 并且其张应力大小随压强增加而先减小后增大, 当压强为 3.5 Pa 时 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品的张应力值最小为 8.25×10^4 Pa, 其结果说明了压强对 ZnO: Ga-Mg 薄膜晶体结构具有明显的影响, 因此选择合适的压强对于制备高质量 ZnO: Ga-Mg 薄膜是非常重要的.

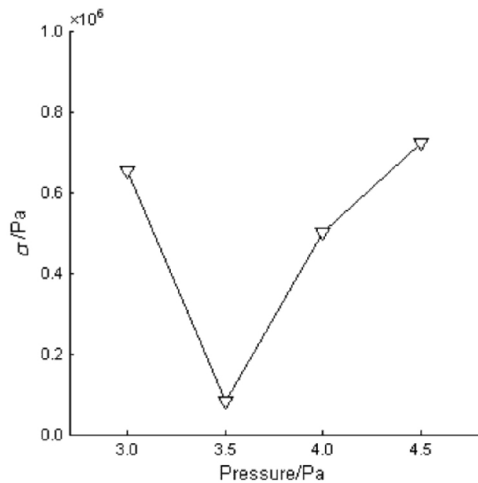


图 5 不同压强时薄膜样品的 σ 值

Fig.5 The σ values of the samples deposited at different pressures

3 结语

以普通玻璃作为基片材料, 利用磁控溅射方法制备了 ZnO: Ga-Mg 薄膜样品, 研究了压强对 ZnO: Ga-Mg 薄膜生长特性和内部应力的影响. XRD 研究表明, 实验中所制备的 ZnO: Ga-Mg 样品均为六角纤锌矿型晶体结构, 并且其择优取向性随压强的变化而变化; 当压强为 3.5 Pa 时, ZnO: Ga-Mg 薄膜样品不仅(002)衍射峰最强, 具有最佳的(002)择优取向

生长特性, 而且其平均晶粒尺寸最大为 52.8 nm、张应力最小为 8.25×10^4 Pa, 具有最好的结晶质量. 这些结果表明选择合适的压强对于沉积 ZnO: Ga-Mg 薄膜是至关重要的.

参 考 文 献

- [1] OZGUR U, ALIVOV Y I, LIU C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. J Appl Phys, 2005, 98(12): 041301.
- [2] 叶志镇, 吕建国, 张银珠, 等. 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2009.
- [3] LEE D, BAE W K, PARK I, et al. Transparent electrode with ZnO nanoparticles in tandem organic solar cells [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95(1): 365-368.
- [4] BEKCI D R, ERTEN-ELA S. Effect of nanostructured ZnO cathode layer on the photovoltaic performance of inverted bulk heterojunction solar cells [J]. Renewable Energy, 2012, 43(2): 378-382.
- [5] SIO A D, CHAKANGA K, SERGEEV O, et al. ITO-free inverted polymer solar cells with ZnO: Al cathodes and stable top anodes [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 98(1): 52-56.
- [6] KIM H, HORWITZ J S, KIM W H, et al. Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes [J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421(1): 539-543.
- [7] CAO H T, SUN C, PEI Z L, et al. Properties of transparent conducting ZnO: Al oxide thin films and their application for molecular organic light-emitting diodes [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2004, 14(1): 169-174.
- [8] KIM H, PIQUE A, HORWITZ J S, et al. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices [J]. Thin Solid Films, 2000, 377-378(1): 798-802.
- [9] PATEL N G, PATEL P D, VAISHNAV V S. Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2003, 96(1-2): 180-189.
- [10] YI I-J, KIM J-H, CHOI Y J, et al. A disposable biosensor with Prussian blue deposited electrode [J]. Microelectron Eng, 2006, 83(4-9): 1594-1597.
- [11] MITSUBAYASHI K, WAKABAYASHI Y, TANIMOTO S, et al. Optical-transparent and flexible glucose sensor with ITO electrode [J]. Biosens Bioelectron, 2003, 19(1): 67-71.
- [12] YAMAMOTO N, MAKINO H, OSONE S, et al. Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels [J]. Thin Solid Films, 2012, 520(11): 4131-4138.

- [13] BURROUGHES J H ,BRADLEY D D C ,BROWN A R , et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature* ,1990 ,347(6293) : 539-541.
- [14] ZHONG Z Y ,JIANG Y D. Surface treatments of indium-tin oxide substrates for polymer electroluminescent devices [J]. *Phys Status Solidi A* ,2006 ,203 (15) : 3882-3892.
- [15] YOU Z Z ,HUA G J ,LOU S F. Optoelectrical characteristics of organic light-emitting devices fabricated with different cathodes [J]. *Int J Electron* ,2011 ,98 (1) : 129-135.
- [16] PARK S ,TARK S T ,LEE J S ,et al. Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2009 ,93(6-7) : 1020-1023.
- [17] LI L ,FANG L ,ZHOU X J ,et al. X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films [J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2009 ,173(1) : 7-11.
- [18] KIM I Y ,SHIN S W ,GANG M G ,et al. Comparative study of quaternary Mg and Group III element co-doped ZnO thin films with transparent conductive characteristics [J]. *Thin Solid Films* ,2014 ,570(1) : 321-325.
- [19] LU Z ,KANG H ,ZHONG Z ,et al. Structural ,electrical and optical properties of transparent conductive titanium-gallium-zinc oxide films by magnetron sputtering [J]. *J Mater Sci: Mater Electron* , 2016 , 27 (12) : 13271-13279.
- [20] PRATHAP P ,REDDY A S ,REDDY G R ,et al. Characterization of novel sprayed $Zn_{1-x}Mg_xO$ films for photovoltaic application [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010 ,94(6) : 1434-1436.
- [21] ZHONG Z Y ,ZHANG T. Microstructure and optoelectronic properties of titanium-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Mater Lett* , 2013 ,96 (2) : 237-239.
- [22] GRIMM A ,KLENK R ,KLAER J ,et al. $CuInS_2$ -based thin film solar cells with sputtered (Zn ,Mg) O buffer [J].*Thin Solid Films* 2009 ,518(7) : 1157-1159.
- [23] LI W ,FANG L ,QIN G ,et al. Tunable zinc interstitial related defects in ZnMgO and ZnCdO films [J]. *J Appl Phys* 2015 ,117 (16) : 145301.
- [24] MINEMOTO T ,NEGAMI T ,NISHIWAKI S ,et al. Preparation of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films* ,2000 ,372 (2) : 173-176.
- [25] CHEN H ,DING J ,Man S Structural and optical properties of ZnO: Mg thin films grown under different oxygen partial pressures [J]. *Phys E* , 2010 , 42 (8) : 1487-1491.
- [26] PRATHAP P ,REDDY A S ,REDDY G R ,et al. Characterization of novel sprayed $Zn_{1-x}Mg_xO$ films for photovoltaic application [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells* , 2010 ,94(9) : 1434-1436.
- [27] HULTQVIST A ,BJRKMAN C P ,PETTERSSON J ,et al. $CuGaSe_2$ solar cells using atomic layer deposited Zn(O , S) and (Zn ,Mg) O buffer layers [J]. *Thin Solid Films* , 2009 ,517(11) : 2305-2308.
- [28] KAUSHAL A ,KAUR D. Effect of Mg content on structural electrical and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanocomposite thin films [J]. *Sol Energy Mater Sol* , 2009 ,93(1) : 193-198.
- [29] ZHAO D X ,LIU Y C ,SHEN D Z ,et al. Photoluminescence properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ alloy thin films fabricated by the sol-gel deposition method [J]. *J Appl Phys* 2001 ,90(11) : 5561-5563.
- [30] YOU Z Z ,HUA G J. Structural ,optical and electrical characterization of ZnO: Ga thin films for organic photovoltaic applications [J]. *Mater Lett* ,2011 ,65 (10) : 3234-3236.
- [31] LU Z ,LONG L ,ZHONG Z ,et al. Structural characterization and optoelectrical properties of Ti-Ga co-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *J Mater Sci: Mater Electron* 2016 ,27(3) : 2875-2884.
- [32] SWAPNA R ,KUMAR M C S ,The role of substrate temperature on the properties of nanocrystalline Mo doped ZnO thin films by spray pyrolysis [J]. *Ceram Int* , 2012 ,38 (5) : 3875-3883.
- [33] HONG R ,SHAO J ,HE H ,et al. ZnO: Zn phosphor thin films prepared by face-to-face annealing [J]. *J Cryst Growth* 2005 ,284 (3-4) : 347-352.

(责任编辑 雷建云)