

γ 射线和原子氧辐照对 ZnO:Al 薄膜的影响

王文文 刁训刚 王天民

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院,北京 100191)

文 摘 利用直流磁控溅射法制备了两组 ZAO 薄膜,使用⁶⁰Co 放射源对一组薄膜进行了 γ 射线辐照,在原子氧地面模拟设备中对另一组进行了原子氧辐照,并对辐照前后的样品进行了微观结构、表面形貌及电学特性的表征。结果表明,较高剂量率的 γ 射线辐照会降低薄膜的结晶程度,而低剂量率的辐照有相反作用。 γ 射线可激发薄膜中的电子,提高其载流子浓度,最大比率为 16.39%。AO 辐照仅对 ZAO 薄膜的表面具有氧化效应,导致表面化学成分中晶格氧比例的提高和薄膜载流子浓度的下降。随着薄膜厚度的增大,载流子浓度的下降比例逐渐减小。

关键词 透明导电氧化物,ZnO:Al 薄膜, γ 射线,原子氧,电学性能

Effects of γ Ray Irradiation and Atomic Oxygen Treatment on ZnO:Al Films

Wang Wenwen Diao Xungang Wang Tianmin

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract To study and compare the effects of γ ray irradiation and atomic oxygen (AO) treatment on the properties of ZnO:Al (ZAO) films, two groups of ZAO film samples were prepared by direct current magnetron sputtering. Films in the first group were irradiated by γ ray. Films with different thicknesses in the other group were treated with AO. The microstructures, morphologies and electrical properties of ZAO films before and after the treatments were characterized by modern advanced methods. It is found that high dose of γ ray irradiation decreases the crystallinity of ZAO films, while irradiation with low rate has an annealing effect. γ ray can also excite the electrons, resulting in the increase of the carrier concentration. The highest ratio of increase reaches 16.39%. AO treatment has oxidation effects on the surface of ZAO films, leading to the increase of the content of crystal lattice oxygen. The carrier concentration is accordingly decreased and the ratio of the decrease drops as the film thickness grows.

Key words Transparent conductive oxide, ZnO:Al films, γ ray, Atomic oxygen, Electrical property

1 引言

掺铝氧化锌,即 ZnO:Al (ZAO) 薄膜是一种透明导电氧化物(TCO)薄膜。TCO 薄膜具有较大的禁带宽度和较高的载流子浓度及迁移率,拥有可见光区高透过、紫外光截止、红外光区高反射及电阻率低(可达 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级)等优良的光电特性;已在太阳能电池和液晶显示器的透明电极、热反射镜、飞行器红外隐身及航天器抗原子氧涂层等诸多领域获得了广泛应用^[1-3]。目前,实际应用中占主要地位的 TCO 薄膜是 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜,但 ITO 薄膜原材料价格昂贵,氢等离子体中不稳定。而 ZAO 薄膜热稳定性好,原材料 Zn 和 Al 储藏丰富、价格低廉,具有可与 ITO

薄膜相比拟的光学和电学性质,可望成为 ITO 薄膜的最佳替代者。

20 世纪 80 年代起至今,国内外的科学家致力于对 ZAO 薄膜的制备方法、光电性能及透明导电机理的研究^[4-6]。随着应用领域的扩展,ZAO 薄膜将不可避免地处在射线辐照、离子辐射以及高温等极端环境中,尤其是在国防及航空航天领域,但目前对 ZAO 薄膜的高能射线辐照研究较为缺乏。另外,原子氧(AO)是空间低地球轨道环境中的主要组分,AO 与航天器表面的相互作用会造成表面材料剥蚀及材料性能退化^[7-8]。为表面材料提供抗原子氧涂层是重要的防护手段之一,而实验室及空间飞行试验都已证

收稿日期:2010-02-25

基金项目:自然科学基金(50902006)及航天科技创新基金资助

作者简介:王文文,1980 出生,博士,讲师,主要从事透明导电薄膜的设计、制备及光电性能研究。

明 ITO 薄膜具有良好的抗原子氧性能^[3],由于 ZAO 薄膜具有与 ITO 相比拟的光电性能,在此领域应用潜力极大,但尚未见报道。

本文利用磁控溅射法制备了两组 ZAO 薄膜,对两组样品分别进行了 γ 射线和原子氧地面模拟实验,表征了辐照前后各样品的微观结构、表面形貌、表面化学成分及电学性能,对比研究了两种辐照对 ZAO 薄膜各方面性能的影响及其机理。

2 实验

2.1 ZAO 薄膜的制备

利用直流磁控溅射法制备了两组 ZAO 薄膜,所有样品均选用普通苏打玻璃作为基片。第一组 ZAO 薄膜进行 γ 射线辐照,其制备参数为:采用合金靶,铝掺杂量为 3% (质量分数),氧氩流量比 10:40,衬底温度 250℃,溅射功率 40 W,靶衬间距 40 mm,溅射气压 1 Pa,溅射时间为 15 min,膜厚为 600 nm。第二组具有不同厚度的 ZAO 薄膜进行相同通量的 AO 辐照,参数为:采用氧化锌和氧化铝的混合物陶瓷靶,铝掺杂量为 3% (质量分数),氩气为溅射气体,衬底不加温,溅射功率 160 W,靶衬间距 60 mm,溅射气压 0.8 Pa。固定以上参数后,通过对溅射时间的调节控制薄膜的厚度,不同溅射时间对应薄膜厚度见表 1。

表 1 不同溅射时间得到的 ZAO 薄膜的厚度

Tab.1 Thicknesses of ZAO films deposited with different time

溅射时间 /min	厚度/nm
1	89
2	240
5	769
10	1445
20	2840

2.2 γ 射线辐照实验

使用北京市辐射中心的⁶⁰Co 源对第一组 ZAO 薄膜样品进行了 γ 射线辐照,具体参数如表 2 所示。

表 2 γ 射线辐照的剂量和剂量率

Tab.2 Irradiation dose and rate of different ZAO film samples

试样	辐照剂量 /10 ⁴ Gy	辐照剂量率/Gy·min ⁻¹
1 [#]	0	166.6
2 [#]	2	166.6
3 [#]	4	166.6
4 [#]	6	166.6
5 [#]	8	166.6
6 [#]	2	111.1
7 [#]	2	88.3

2.3 原子氧辐照实验

使用北京航空航天大学航空科学与工程学院的灯丝放电磁场约束型原子氧地面模拟设备(IFM)^[9]对 ZAO 薄膜进行原子氧辐照实验。通过标准材料 Kapton 的质量损失标定原子氧的实际通量,原子氧通量可通过以下经验公式计算得到^[10]:

$$F = \frac{\Delta m_k}{A_k \rho_k E_k} \quad (1)$$

式中, Δm_k 是辐照后 Kapton 材料的总的的质量损失, ρ_k 是其密度, A_k 是其暴露面积, E_k 是 Kapton 材料的标准腐蚀率(通常 $E_k = 3.0 \times 10^{-24}$ cm³/atom),根据公式(1),作用在 ZAO 薄膜上的原子氧通量为 2.56×10^{20} atoms/cm²。

2.4 辐照前后 ZAO 薄膜的性能表征

ZAO 薄膜的厚度由 α 台阶仪(Dektak II A, Veeco, 美国)测定。用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2200PC, Rigaku, 日本)测定了薄膜的微观结构及结晶情况。表面形貌用扫描电子显微镜(SEM, XL30 s-FEG, FEI, 荷兰)及原子力显微镜(AFM, Nano-Scope IIIa-D3000, Digital instruments, 美国)测定。使用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250, Thermo Fisher Scientific, 美国)测定了薄膜的表面化学状态,铝靶作为 X 射线源,工作电压和电流分别为 12 kV 和 10 mA,粗扫能量 200 eV,高分辨扫描能量 30 eV。使用中国科学院半导体所用 Keithley 2000 型台式数字万用表和 DCT-Y100 型电磁铁自行搭建的霍尔测量设备,测量了室温下薄膜的电阻率、载流子浓度及迁移率。

3 结果与讨论

3.1 ZAO 薄膜的微观结构

图 1 为不同剂量及剂量率的 γ 射线辐照前后 ZAO 薄膜的 XRD 谱。可见所有样品都具有六角纤锌矿的多晶结构并在垂直于衬底表面的 C 轴上具有择优取向。其中在 34.3°附近出现的最强峰源于(002)面的衍射,而在 72.5°附近的次强峰则是(004)面的衍射。不同样品 XRD 谱的区别在于衍射峰的强度和半高宽(FWHM)不同,证明薄膜具有不同的结晶程度。如图 1(a)所示,当剂量率保持在 166.6 Gy/min 时,剂量为 2×10^4 Gy 的 γ 射线辐照使薄膜的(002)衍射峰强度下降,半高宽增大,而当剂量继续增大至 8×10^4 Gy 时,(002)衍射峰的变化不大,均小于原始样品的衍射强度。然而,当 γ 射线的总辐照剂量保持在 2×10^4 Gy,剂量率从 166.6 Gy/min 下降到 111.1 和 88.3 Gy/min 时,(002)面的衍射峰却大幅增强,甚至超过了没有经过辐照的原始样品。

^{60}Co 发出的 γ 射线的能量为 1.17 和 1.33 MeV, 这个能量范围的射线作用于材料, 主要以康普顿散射效应损失能量, 由此产生的荷能电子与材料相互作用, 带来其体积、物理及化学性能的变化^[11]。以往有研究证实^[11-12], γ 射线辐照可以对材料产生损伤和退火效应, 这两种效应对材料的结晶性能会产生相反的效果。根据上述实验结果推测, 高剂量率的 γ 射线辐照会破坏 ZAO 薄膜的键合并增加薄膜中的缺陷, 从而导致样品结晶性的下降。而较低剂量率的 γ 射线辐照却在薄膜中产生了退火效应, 反而提高了 ZAO 薄膜的结晶程度。

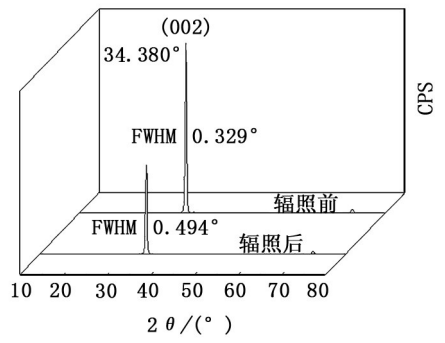
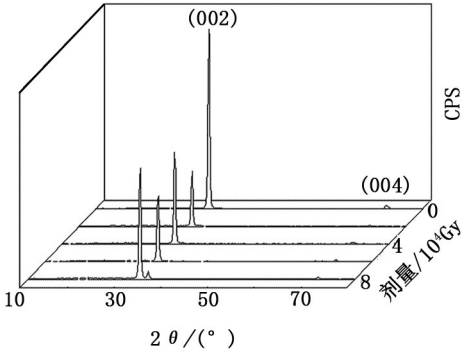


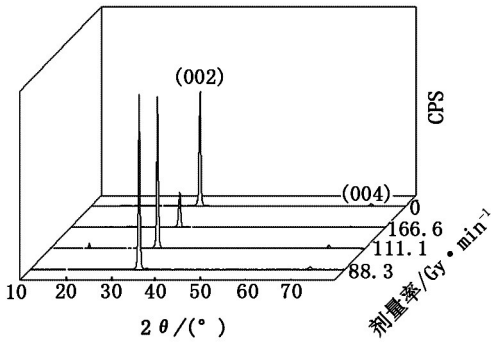
图 2 AO 辐照前后 ZAO 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of ZAO films before and after AO treatment

3.2 ZAO 薄膜的表面形貌

γ 射线辐照前后 ZAO 薄膜样品的表面形貌如图 3 所示。 γ 射线辐照后, ZAO 薄膜的表面形貌由蜂窝状向不规则的颗粒状过渡, 但整体来讲, γ 射线辐照前后样品的表面形貌变化并不明显。



(a) 不同剂量

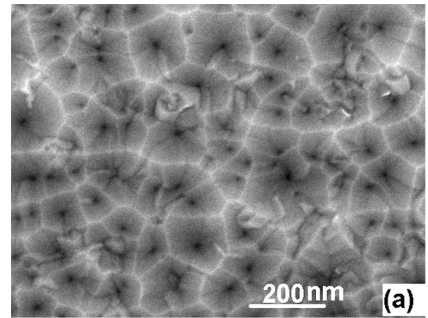


(b) 不同剂量率

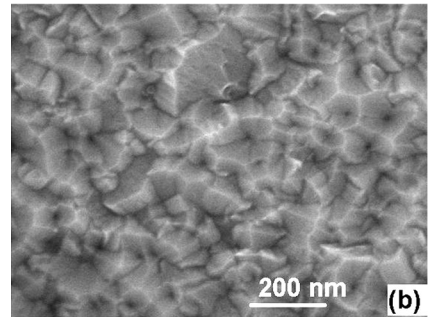
图 1 不同剂量和剂量率的 γ 射线辐照前后, ZAO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZAO films irradiated with different dose and rate of γ ray irradiation

图 2 为 AO 辐照前后厚度为 769 nm 的 ZAO 薄膜的 XRD 谱图, 可见辐照后薄膜仍然具有 (002) 面的最强衍射峰, 说明 ZAO 薄膜在受到 AO 辐照后仍然具有六角纤锌矿的多晶结构, 并且具有垂直于衬底表面的择优取向。两个谱的差别在于相同的衍射条件下, (002) 面衍射峰的强度在 AO 辐照后有所下降, 而半高宽 (FWHM) 有所增大。说明, 通量为 2.56×10^{20} atoms/cm² 的 AO 辐照会降低 ZAO 薄膜的结晶程度。与高剂量率的 γ 射线辐照产生了类似的效果, 但其物理机理有待进一步研究。



(a) 辐照前

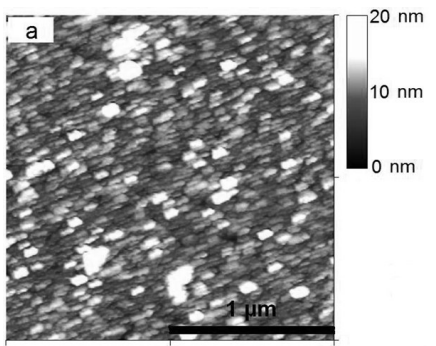


(b) 辐照后

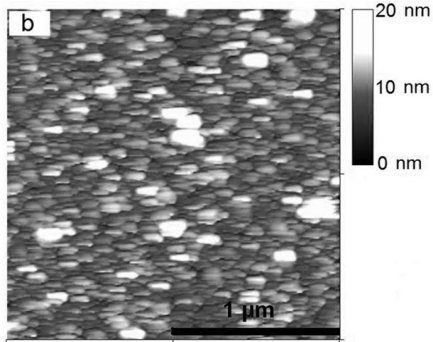
图 3 γ 射线辐照前后 ZAO 薄膜的表面形貌

Fig. 3 SEM pictures of ZAO films before and after γ ray irradiation

图 4 所示为 240 nm 的 ZAO 薄膜在 AO 辐照前后的表面形貌原子力显微镜照片, 它也反映了所有厚度的 ZAO 薄膜在辐照前后的典型比较结果。可见 ZAO 薄膜的表面呈紧密排列的颗粒状, 辐照后表面颗粒的尺寸增大, 且有沿某一定向生长的趋势。另外, 辐照后所有薄膜表面的粗糙度均有明显下降。结合 2.3 和 2.4 小节的分析, 我们认为, 是原子氧的强氧化性引起了 ZAO 薄膜表面颗粒的重结晶, 从而导致了表面颗粒尺寸的增大及表面粗糙度的下降。



(a) 辐照前



(b) 辐照后

图4 AO辐照前后ZAO薄膜的表面形貌AFM照片

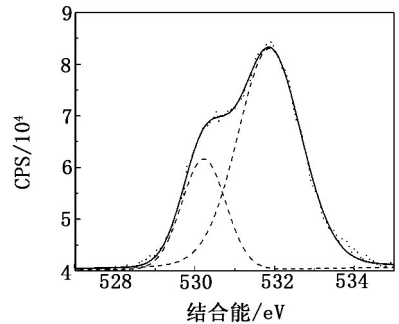
Fig. 4 AFM pictures of ZAO film before and after AO treatment

3.3 ZAO薄膜的表面化学成分

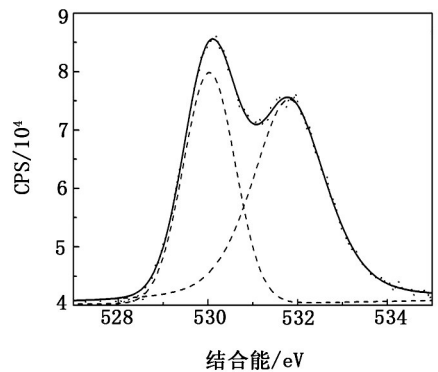
为了研究和比较 γ 射线和原子氧辐照对ZAO薄膜表面化学状态的影响,对辐照前后的两组样品均进行了XPS的表征,对Zn 2p、Al 2p及O 1s峰的精细谱进行了比较分析。实验证明 γ 射线辐照前后ZAO薄膜表面的化学状态基本没有变化,而原子氧辐照对薄膜表面的Zn 2p峰没有明显影响,对表面O 1s峰的影响较大。

图5所示为原子氧辐照前后ZAO薄膜(厚度为240 nm)表面O 1s峰的XPS精细谱,此图反映了所有厚度的ZAO薄膜在辐照前后的典型比较结果。辐照前后样品的O 1s原始峰均有明显的展宽和不对称性,使用Lorentzian-Gaussian法拟合后,可得到两个谱峰,分别位于 (530.00 ± 0.20) eV和 (532.00 ± 0.20) eV处,拟合后两组成峰的半高宽均小于2.0 eV。其中,较小的结合能 $[(530.00 \pm 0.20)$ eV]接近于Zn—O键中O 1s电子的结合能(530.14 eV)^[13],对应于严格按化学计量比被 Zn^{2+} (或 Al^{3+})离子包围的 O^{2-} 离子,形成ZnO或 Al_2O_3 结构,此峰的强度及面积可以体现薄膜表面晶格氧的含量。而较大的电子结合能 (532.00 ± 0.20) eV则来源于薄膜表面较松散结合的O,如 $-CO_3$ 、吸附的 H_2O 以及吸附的 O_2 等^[13]。由图5可知,AO辐照后结合能较低的峰明显增强,而结合能较高的峰强则有所减弱,前者与后者的面积比从

32%增加到了66%。这一方面表明AO辐照对ZAO薄膜的表面可能有较强的氧化作用,导致了表面晶格氧含量的提高,证明了辐照过程中可能存在重结晶现象;另一方面,也有可能是ZAO薄膜表面结合较松散的氧原子,例如吸附的 H_2O 和 O_2 受原子氧侵蚀后逃逸所致。



(a) 辐照前



(b) 辐照后

图5 AO辐照前后ZAO薄膜表面O 1s峰的XPS精细谱

Fig. 5 O1s high resolution XPS spectra of ZAO films before and after AO exposure

3.4 ZAO薄膜的电学性能

ZAO薄膜良好的导电性源于膜内较高的载流子浓度,而较高的载流子浓度是由于氧空位的存在和Al离子对Zn离子的替位^[14]。图6所示为不同剂量的 γ 射线辐照后ZAO薄膜的载流子浓度。可见,剂量率保持不变时,载流子浓度随着辐照剂量的增大而增大,当辐照剂量达到 8×10^4 Gy时,载流子浓度比原始样品提高了14.35%。载流子浓度随辐照剂量率的变化未在图中列出,这里仅阐述其实验结果:当总剂量保持在 2×10^4 Gy,随着辐照剂量率的减小,样品的载流子浓度增大,在剂量率减小为88.3 Gy/min时达到了 $4.843 \times 10^{20}/cm^3$,比原始样品的载流子浓度 $(4.161 \times 10^{20}/cm^3)$ 提高了16.39%。以上实验结果表明, γ 射线能够激发陷入空位或缺陷中的电子,提高薄膜的载流子浓度,辐照剂量越高,激发的程度越大,而在辐照剂量一定的情况下,剂量率越低,退火效应越大,载流子浓度也就越大。

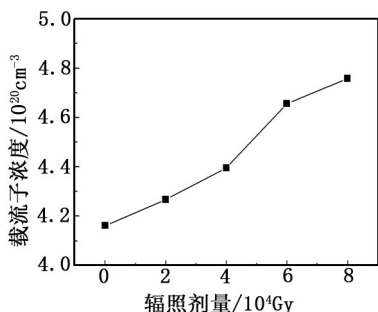


图6 不同 γ 射线辐照剂量下 ZAO 薄膜的载流子浓度

Fig.6 Dependence of carrier concentration on dose of γ ray irradiation

表3列出了AO辐照前后不同厚度ZAO薄膜的载流子浓度及辐照后载流子浓度下降的比率。随着薄膜厚度的增大,ZAO薄膜的载流子浓度逐渐增大,这是由于较厚的薄膜对应较长的溅射时间,粒子对衬底的轰击时间较长,导致衬底温度的提高,有利于薄膜的结晶以及Al对Zn的有效替位。AO辐照后,ZAO薄膜的载流子浓度均有所下降,这是由原子氧的强氧化作用造成的,与3.3节中讨论的表面晶格氧含量的增加相一致。晶格氧含量的增加会导致氧空位及间隙Zn、Al的减少,进而导致薄膜载流子浓度的下降。继续观察表3中载流子浓度下降的比率可知,随着膜厚的增加,下降比率逐渐减小,膜厚为89nm的薄膜在AO辐照后载流子浓度下降了57.1%,而膜厚为2840nm的薄膜仅下降了0.6%。表明AO辐照的强氧化效应仅作用于ZAO薄膜的表层,对薄膜体内的性能影响较小,因此,膜厚越小,其载流子浓度下降的比率越大。

表3 AO辐照前后不同厚度ZAO薄膜的载流子浓度及其变化率

Tab.3 Carrier concentration of pristine and AO-treated ZAO films and decreasing percentage

膜厚 /nm	载流子浓度/10 ¹⁹ cm ⁻³		下降比率 /%
	辐照前	辐照后	
89	2.8	1.3	57.1
240	4.6	2.3	50.0
769	26.9	25.2	6.3
1445	28.5	28.2	1.1
2840	70.2	68.8	0.6

4 结论

(1)高剂量率的 γ 射线辐照会破坏薄膜的结晶,而低剂量率的 γ 射线辐照有助于结晶性的提高。

(2) γ 射线辐照可导致载流子浓度的提高;AO辐照的强氧化性会导致ZAO薄膜表面的重结晶以及表面晶格氧含量的增大,引起薄膜载流子浓度的下降。

(3)AO的氧化效应仅作用于薄膜的最表层,随着厚度的增大,薄膜的导电性能受AO辐照的影响逐渐减小。

参考文献

- [1] Beneking C, Rech B, Wieder S, et al. Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates [J]. Thin Solid Films, 1999, 351:241-246
- [2] 徐成海,陆峰,谢元华. 氧化锌铝透明导电膜[J]. 真空电子技术, 2003(6):39-49
- [3] Silverman E M. Spacecraft environmental effects on spacecraft: LEO materials selection guide[R]. NASA CR-4661, 1996
- [4] Chopra K L, Major S, Pandya D K. Transparent conductors - a status review[J]. Thin Solid Films, 1983, 102:1-46
- [5] Ellmer K, Kudella F, Mientus R, et al. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films[J]. Thin Solid Films, 1994, 247:15-23
- [6] Szyszka B, Sittinger V, Jiang X, et al. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2003,442:179-183
- [7] Leger L, Mason B S. Review of LEO flight experiment [R]. NASA N-87226174,1987
- [8] Lee A L, Rhoads G D. Prediction of thermal control surface degradation due to atomic oxygen interaction[R]. AIAA, AIAA-28521065,1985
- [9] 沈志刚,赵小虎,陈军,等. 灯丝放电电磁场约束型原子氧效应地面模拟试验设备[J]. 航空学报, 2000, 21(5): 425-430
- [10] 沈志刚,赵小虎,王鑫. 原子氧效应及其地面模拟试验[M]. 北京:国防工业出版社,2006:204
- [11] 卢勇,林理彬,何捷,等. γ 射线辐照引起的VO₂薄膜结构和相变光学特性变化[J]. 激光杂志, 2001, 22(2):28-30
- [12] 刘贵昂,王天民. γ 射线辐照对 α -SiC:H薄膜结构与特性的影响[J]. 强激光与粒子束,2005,17(6):939-942
- [13] Islam M N, Ghosh T B, Chopra K L, et al. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films[J]. Thin Solid Films, 1996, 280:20-25
- [14] Lin S S, Huang J L, Šajgalik P. Effects of substrate temperature on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous r. f. and d. c. magnetron sputtering[J]. Surface & Coating Technology, 2005,190:39-47

(编辑 任涛)