

射频磁控溅射制备 ZnO Ga 透明导电膜及特性 *

余旭浒¹ 马 瑾¹ 计 峰¹ 王玉恒¹ 王翠英² 马洪磊¹

(1 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2 泰山医学院物理实验室, 泰安 271000)

摘要: 采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备出高质量的镓掺杂氧化锌 (ZnO Ga) 透明导电膜, 并对薄膜的结构和光电特性以及制备参数对薄膜性能的影响进行了研究. 制备的 ZnO Ga 是具有六角纤锌矿结构的多晶薄膜, 最佳择优取向为 (002) 方向. 薄膜的最低电阻率达到了 $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$, 方块电阻约为 $4.6 / \text{cm}$, 薄膜具有良好的附着性, 在可见光区的平均透过率达到 90% 以上.

关键词: 磁控溅射; ZnO Ga; 光电特性

PACC: 6855; 8115C; 7360

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)02-0314-05

1 引言

掺锡氧化铟 (ITO)、氧化锡 (SnO_2) 和氧化锌 (ZnO) 是重要的光电子信息材料, 在液晶显示、太阳能电池等光电子器件领域具有广泛的应用. 相对于 ITO 和 SnO_2 来说, ZnO 薄膜具有价格便宜、在氢气氛下稳定性高等优点^[1,2]. 对不同方法制备的 $\text{ZnO}^{[3\sim5]}$ 及掺硼 (B)、铟 (In) 特别是铝 (Al) 的 ZnO 薄膜已进行了比较多的研究^[6~10]. 掺镓氧化锌 (ZnO Ga) 薄膜已经用化学气相淀积^[11]、离子束辅助反应淀积^[12]、喷涂高温分解^[13]、脉冲激光淀积^[14]等方法制备出来, 但很少有关于用射频磁控溅射法制备掺镓氧化锌 (ZnO Ga) 薄膜的报道. 与 ZnO Al 薄膜相比 ZnO Ga 具有显著的优点: Ga (原子序数 31) 与 Zn (30) 的原子序数只相差 1, 原子半径差不多, 而且 Ga—O 键与 Zn—O 键的键长也很接近, 分别为 0.192 和 0.197 nm, 因此即使在比较高的掺杂浓度下, ZnO 的晶格畸变也非常小. 我们采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备出高质量的 ZnO Ga 透明导电膜, 并对薄膜的结构、表面形貌和光电

特性及制备参数对薄膜光电性质的影响进行了研究.

2 实验

ZnO Ga 薄膜样品是用 JPGF-450 型射频磁控溅射仪制备的, 所用的溅射频率为 13.56 MHz. 系统的基础真空度为 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 靶的直径为 8 cm, 靶到衬底的距离为 5.5 cm. 陶瓷靶是由 ZnO (纯度: 99.99%) 和 Ga_2O_3 (纯度: 99.999%) 粉未经 1200 高温烧结而成, 其中 Ga_2O_3 的重量比为 3%. 溅射所采用的气体是纯度为 99.999% 的氩气, 衬底为玻璃.

采用 Rigaku D/Max- A 型 X 射线衍射仪研究薄膜样品的结构性质, 薄膜的表面形貌是利用 AFPM-0190 型原子力显微镜 (AFM) 在接触模式下观察的. 用 TV1900 双光束紫外可见分光光度计测量样品的光学透过率. 用 step250R 型台阶仪测量薄膜的厚度. 薄膜的方块电阻在室温下用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测量. 霍尔迁移率和载流子浓度是在室温下由 Van der Pauw 法测量得到.

* 国家自然科学基金 (批准号: 6027044), 博士点基金 (批准号: 20020422056) 资助项目

余旭浒 男, 1980 年出生, 硕士研究生, 从事微电子学方面的研究.

马 瑾 男, 1960 年出生, 博士, 教授, 从事微电子学与固体电子学方面的研究和教学工作.

2004-02-28 收到, 2004-04-19 定稿

3 结果与讨论

在 ZnO Ga 薄膜中, Ga 的比例对薄膜的性能有很大的影响. Hu^[11]等人研究了不同 Zn, Ga 原子比对薄膜电学性能的影响. 实验结果表明, 当镓的掺杂浓度为 3.0 at. % 时, 薄膜的电阻率最低, 为 $4.8 \times 10^{-4} \text{ cm}$. 在实验中我们取 Ga₂O₃ 的重量比为 3% (2.7 at. %).

图 1 给出了在不同溅射功率条件下制备的 ZnO Ga 透明导电膜 X 射线衍射谱, 溅射功率分别为 75, 100, 125, 150W. 由衍射图可以看出制备的薄膜为多晶膜, 具有六角纤锌矿结构和 (002) 方向的单一择优取向, 这与 ZnO Al 透明导电膜的结构是相同的^[15,16]. 随着溅射功率的增大, 衍射峰强度逐渐增加, 而半高宽没有明显的变化. 薄膜晶粒的大小可以根据 X 射线衍射谱由 Scherre 公式进行估算^[17]. 通过公式算得薄膜晶粒在 24 ~ 32nm 之间, 薄膜的晶粒比较小, 这与 X 射线衍射谱得到的结果是一致的.

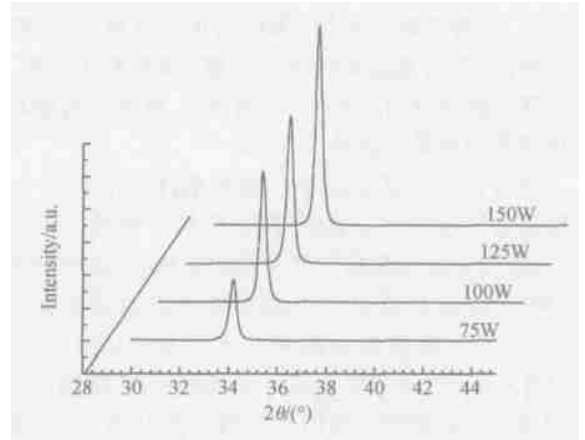


图 1 不同溅射功率制备的 ZnO Ga 透明导电膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra for ZnO Ga films as a function of sputtering power

利用原子力显微镜观察到 ZnO Ga 薄膜的表面形貌如图 2 所示. 图中给出了溅射功率为 75, 100, 125, 150W 条件下生长的薄膜的表面形貌. 随着溅射功率的增大, 生长速率变快; 在溅射时间相同

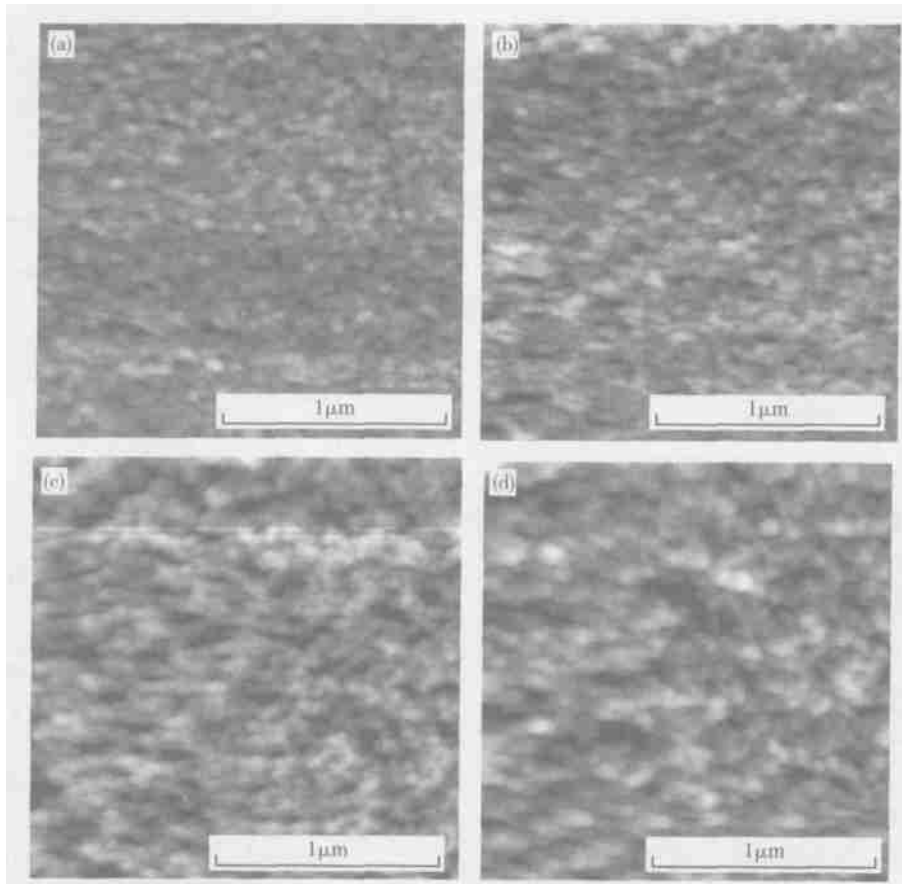


图 2 不同功率制备的 ZnO Ga 薄膜的原子力显微镜图像(2μm × 2μm) (a) 75W; (b) 100W; (c) 125W; (d) 150W

Fig. 2 AFM micrographs for the ZnO Ga films with different sputtering power (a) 75W; (b) 100W; (c) 125W; (d) 150W

的条件下,薄膜厚度增加,薄膜晶化程度提高,晶粒逐渐增大,薄膜表面变的更加致密,结构趋于完整.这与我们前面分析 ZnO Ga 薄膜 X 射线衍射谱计算得到的结果是一致的.

溅射气压和溅射功率等制备条件对 ZnO Ga 薄膜的特性有较大的影响.图 3 给出了制备 ZnO Ga 薄膜的电阻率随溅射气压强的变化,制备功率为 150W.可以看到薄膜的电阻率随气压的减小而变小,在 0.5Pa 时薄膜电阻率达到了最低,为 4.9×10^{-4} cm.这与宋登元等人对 ZnO Al 薄膜的研究结果是一致的^[18].我们认为溅射气压增大时,离子之间的碰撞次数增加,溅射出的离子到达衬底的几率减小,离子的能量减小,键合能力减弱,导致薄膜晶化程度较差,使薄膜电阻率升高.但是,如果气压过低,系统起辉就很不稳定,而且溅射速度太快,影响薄膜的质量.实验中我们选择氩气压为 1Pa.

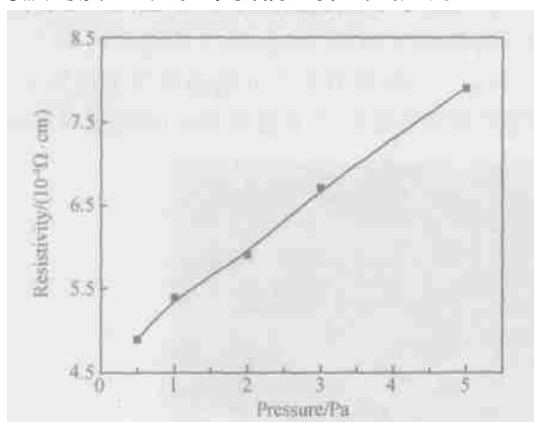


图 3 溅射气压对 ZnO Ga 透明导电膜电阻率的影响

Fig. 3 Dependence of the resistivity on the sputtering pressure for ZnO Ga films

图 4 给出了 ZnO Ga 透明导电膜的生长速率和电阻率随溅射功率变化的实验曲线.实验结果表明,薄膜的生长速率随着溅射功率的增加而单调增大;薄膜电阻率随着溅射功率的增大而减小,溅射功率小于 150W 时,电阻率下降的比较明显,但是在溅射功率大于 150W 时,电阻率下降趋势趋于平缓,在 200W 时电阻率达到最低为 3.9×10^{-4} cm,方块电阻为 4.6Ω .功率太小时薄膜的电阻率高,而且膜的附着性也不是很好;溅射功率太大时,虽然薄膜的电阻率比较低,但是薄膜的生长速率比较快,生长速度不易控制,而且薄膜的透过率也比较低.受设备条件限制,实验中我们选择溅射功率以 150W 为宜.

图 5 给出了玻璃衬底上 ZnO Ga 透明导电膜的

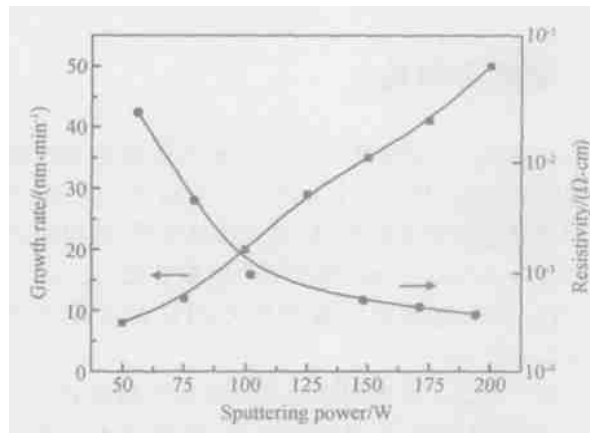


图 4 ZnO Ga 膜的生长速率和电阻率随溅射功率的变化

Fig. 4 Sputtering power dependence of the growth rate and resistivity for ZnO Ga films

载流子浓度 n 和迁移率 μ 随溅射功率变化的实验曲线.从图中可以看出,载流子浓度和霍尔迁移率都随溅射功率的增大而增大.在溅射功率较小时,制备的薄膜晶粒较小,会形成较多的晶粒间界,膜的缺陷比较多,所以薄膜的迁移率和载流子浓度都比较低.随着溅射功率的增大,制备的薄膜晶粒度增大,晶粒间界减少,使晶粒间界势垒对载流子的散射下降,同时薄膜结构趋于完整,掺杂效应更加明显,所以薄膜的迁移率和载流子浓度增大.

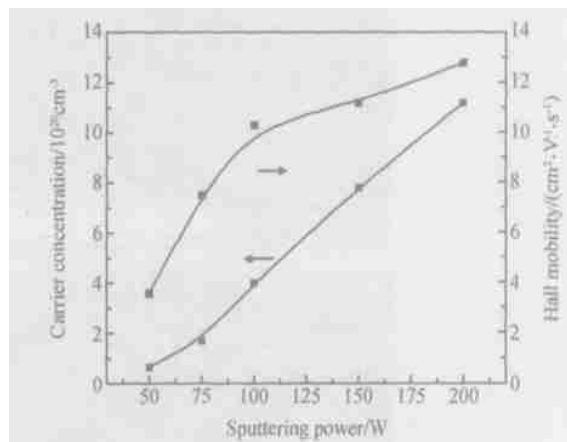


图 5 ZnO Ga 膜的载流子浓度和迁移率随溅射功率的变化曲线

Fig. 5 Hall mobility and carrier concentration as a function of sputtering power for the ZnO Ga films

图 6 为 ZnO Ga 透明导电膜的透射谱,溅射功率为 150W,溅射气压为 1Pa.曲线 a 是 ZnO Ga 透明导电膜相对空气的透过率.薄膜的厚度约为 780nm,在 400~800nm 范围内,样品的平均透过率

约为 80%。曲线 *b* 是扣除玻璃衬底影响后得到的透过谱,在可见光范围内薄膜的平均透过率达到 90% 以上。根据透射谱吸收边计算出该膜的光学带隙为 3.64eV,大于体材料 ZnO (~ 3.3eV) 薄膜的光学带隙,这是由 Burstein-Moss 移动引起的^[19]。

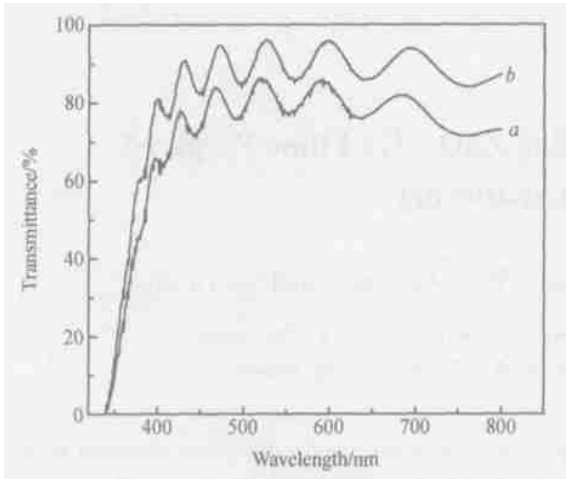


图 6 薄膜透过率随波长的变化 曲线 *a*: 相对透过率; 曲线 *b*: 绝对透过率

Fig. 6 Transmittance of the film as a function of wavelength Curve *a*: Relative transmittance; Curve *b*: Absolute transmittance

4 结论

采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上淀积出高质量的 ZnO Ga 透明导电膜。制备出的薄膜为多晶膜,具有六角纤锌矿结构和垂直于衬底的 (002) 方向的择优取向。薄膜在可见光区的透过率超过 90%,最低电阻率为 $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 。薄膜的电阻率随溅射功率的增大而减小,电阻率的减小主要是由于载流子浓度和霍尔迁移率的增大引起的。薄膜的附着性好,不易脱落。

参考文献

[1] Minami T, Sonohara H, Takata S, et al. Highly transparent and conductive zinc-stannate thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: L1693

[2] Siener I, Wanderka N, Urban I, et al. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al doping levels. *Thin Solid Films*, 1998, 330: 108

[3] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(8): 1015 (in

Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. *半导体学报*, 2001, 22(8): 1015]

- [4] L Ūianguo, Ye Zhizhen, Zhang Yinzhu, et al. ZnO films synthesized by solid-source chemical vapor deposition with *c*-axis parallel to substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(1): 1
- [5] Wang Qingpu, Zhang Deheng, Xue Zhongying. Photoluminescence of ZnO films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(2): 157 (in Chinese) [王卿璞, 张德恒, 薛忠营. 射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光. *半导体学报*, 2003, 24(2): 157]
- [6] Minami T, Sato H, Nanto H, et al. Group impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1985, 24: L781
- [7] Wang Anchuan, Dai Jiyan, Cheng Jizhi, et al. Charge transport, optical transparency, microstructure, and processing relation in transparent conductive indium-zinc oxide films grown by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(3): 32
- [8] Jimenez-Gonzalez A E, Soto Urneta J A. Optical transmittance and photoconductivity studies on ZnO-Al thin films prepared by the sol-gel technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 52: 345
- [9] Ma Jin, Ji Feng, Zhang Deheng, et al. Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO-Al films prepared by evaporating method. *Thin Solid Films*, 1999, 347: 1
- [10] Huang Shulai, Ma Jin, Liu Xiaomei, et al. Preparation and properties of conducting transparent ZnO-SnO₂ films deposited at room temperature. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(1): 56 (in Chinese) [黄树来, 马瑾, 刘晓梅, 等. ZnO-SnO₂ 透明导电膜的低温制备及性质. *半导体学报*, 2004, 25(1): 56]
- [11] Hu J H, Gordon R G. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water and triethyl gallium. *J Appl Phys*, 1992, 72: 5381
- [12] Zhang D H, Brodie D E. Transparent conducting ZnO films deposited by ion-beam-assisted reactive deposition. *Thin Solid Films*, 1992, 213: 109
- [13] Tiburcio-Silver A, Sanchez-Juarez A, Avilar Garcia A. Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 55: 3
- [14] Hirata G A, McKittrick J, Cheeks T, et al. Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes. *Thin Solid Films*, 1996, 288: 29
- [15] Hao Xiaotao, Ma Jin, Zhang Deheng, et al. Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO-Al films prepared on flexible substrates. *Appl Surf Sci*, 2001, 183: 137
- [16] Minami T, Oohashi K, Takata S, et al. Preparations of ZnO-Al transparent conducting films by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1990, 193/194: 721
- [17] Minami T, Nanto H, Shoooh S, et al. The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by RF magnetron sputtering.

- Thin Solid Films, 1984, 111:167
- [18] Song Dengyuan, Wang Yongqing, Sun Rongxiao, et al. Effect of Ar pressure on properties of ZnO Al films prepared by RF magnetron sputtering. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23 (10):1078 (in Chinese) [宋登元, 王永青, 孙荣霞, 等. Ar 气压对射频磁控溅射铝掺杂 ZnO 薄膜特性的影响. 半导体学报, 2002, 23(10):1078]
- [19] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. Phys Rev, 1954, 93:632

Properties of Transparent Conducting ZnO Ga Films Prepared by RF Magnetron Sputtering *

Yu Xuhu¹, Ma Jin¹, Ji Feng¹, Wang Yuheng¹, Wang Cuiying², and Ma Honglei¹

(1 School of Physica and Microelectronics, Shandong University, Ji 'nan 250100, China)

(2 Laboratory of Physics, Taishan Medical University, Tai 'an 271000, China)

Abstract : Gallium doped zinc oxide (ZnO Ga) films were prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering at room temperature. The structural, electrical, and optical properties of the ZnO Ga films were investigated in terms of the preparation conditions. The obtained films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and preferentially oriented in the (002) crystallographic direction in the ZnO grains. The transmittance of the ZnO Ga films in the visible range is over 90 %. The lowest resistivity of $3.9 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ and the lowest sheet resistance of $4.6 \text{ } \Omega / \square$ are obtained for these ZnO Ga films.

Key words : magnetron sputtering; ZnO Ga films; electrical and optical properties

PACC : 6855; 8115C; 7360

Article ID : 0253-4177(2005)02-0314-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 6027044) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of High Education (No. 20020422056)

Yu Xuhu male, was born in 1980, master candidate. He is engaged in the research on microelectronics.

Ma Jin male, was born in 1960, PhD, professor. He is engaged in the research and teaching on microelectronics and solid state electronics.

Received 28 February 2004, revised manuscript received 19 April 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics