

溅射压强对直流磁控溅射制备 ZnO : Ga 透明导电薄膜特性的影响*

马全宝 朱丽萍 叶志镇[†] 何海平 王敬蕊 胡少华 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过直流反应磁控溅射法在玻璃衬底上制备了掺杂 ZnO(ZnO : Ga)透明导电薄膜,研究了溅射压强对 ZnO : Ga 透明导电薄膜结构、形貌和电光学性能的影响. X 射线衍射结果表明,所制备的 ZnO : Ga 薄膜具有 c 轴择优取向的六角多晶结构. SEM 测试表明, ZnO : Ga 薄膜的形貌强烈依赖于沉积压强的变化. 沉积的 ZnO : Ga 薄膜最低电阻率可达 $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光范围内平均透射率超过 90%.

关键词: ZnO : Ga; 透明导电氧化物薄膜; 磁控溅射; 光电特性

EEACC: 2560J

中图分类号: O484; TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0285-04

1 引言

透明导电氧化物(Transparent conductive oxides)作为一种重要的光电子信息材料,在制造发光器件、非晶硅太阳能电池、光波导、传感器和平板液晶显示器等领域得到了广泛的应用. 在这类材料中,氧化锌(ZnO)是一种宽禁带(3.3eV)的 n 型半导体材料,易产生缺陷和进行掺杂. 相对于 ITO 和 SnO₂ 而言,具有价格便宜,沉积温度相对较低和在氢等离子体环境中稳定性好等优点,是一种最有希望替代 ITO 的材料. 通过掺 B^[1], Al^[2], Ga^[3], In^[4,5], F^[6] 等元素能使其电导率提高 1 到 2 个数量级. 在所有金属掺杂元素中,由于 Ga 和 Zn 原子半径相差不多,而且 Ga—O 键和 Zn—O 键的键长也很接近,即使在比较高的掺杂浓度下, ZnO 的晶格畸变也非常小,所以 Ga 被认为是最有前途的掺杂元素. 另外,在薄膜的生长过程中, Al 表现出非常高的反应活性,易氧化, Ga 相对于 Al 不易氧化^[7], 这是 Ga 作为掺杂元素的另一个优点. 目前,用于制备 ZnO : Ga 透明导电薄膜的物理和化学沉积技术有射频磁控溅射^[8]、化学气相沉积^[9]、喷雾高温热解^[10]、脉冲激光沉积^[11]、离子镀^[12] 和反应电子束蒸发^[13] 等. 然而,我们经过充分查阅大量 ZnO : Ga 导电薄膜的文献后发现,目前还没有采用直流反应磁控溅射技术来制备 ZnO : Ga 透明导电薄膜的文献报道. 采用直流磁控溅射技术使用的是合金靶,靶材具有纯

度高、设备简单、易操作、可实现大面积镀膜,与其他制备技术相比,更有利于实现今后的工业化生产.

本文通过直流反应磁控溅射法制备出了高透射率和低电阻率的 ZnO : Ga 透明导电薄膜,研究了沉积压强对导电薄膜结构和光电特性的影响.

2 实验

ZnO : Ga 透明导电薄膜是用直流反应磁控溅射设备沉积而成的. 系统的基础真空由机械泵和分子泵抽到 3×10^{-3} Pa, 靶的直径为 6cm, 靶到衬底的距离为 6cm. 合金靶是由 Zn 块(纯度: 99.99%)和单质 Ga(纯度: 99.999%)熔炼而成,其中 Ga 的含量为 4.66at%. 溅射所采用的气体是纯度都为 99.999% 的氩气(Ar)和氧气(O₂), 衬底为玻璃, 沉积温度控制在 300℃, 溅射功率为 140W.

利用 Bede D1 型 X 射线衍射仪(CuK α , $\lambda = 0.1541\text{nm}$)研究了薄膜样品的结构性质. 由 FEI Sirion 200 FEG 型场发射扫描电镜观测薄膜的表面形貌和截面厚度. 薄膜的电学性能用 BIO-RADHL5500PC 型霍尔测试仪进行分析. 薄膜的光学透过率由 Lambda20 型分光光度计进行测量.

3 结果与讨论

图 1 给出了在不同压强下制备的 ZnO : Ga 薄膜的 XRD 谱, 沉积压强分别为 0.5, 1.0, 1.5 和

* 国家自然科学基金(批准号: 60276044, 60340460439)和浙江省自然科学基金(批准号: Y405126)资助项目

[†] 通信作者. Email: yezz@zju.edu.cn, mqb7925921@sohu.com

2006-11-14 收到

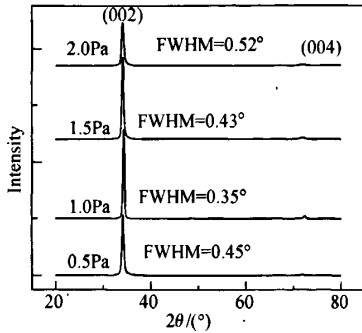


图 1 在不同沉积压强下制备的 ZnO:Ga 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of ZnO:Ga films deposited at different pressures

2.0 Pa. 衍射图上所有薄膜只存在对应于(002)和(004)面的两个衍射峰,表明 ZnO:Ga 薄膜是具有[002]方向的单一择优取向的多晶纤锌矿结构,且 c 轴垂直于衬底. 在 XRD 图中没有发现 Ga_2O_3 相的存在. 我们认为 Ga 原子替代了六角晶格 Zn 的位置或者 Ga 被隔离于晶粒间界中的非晶区域并形成 Ga—O 键,但可以确信大部分 Ga 原子已替代了 Zn^{2+} 的位置并且贡献出了一个电子,而晶格间隙中的 Ga 原子因非常小并没有对晶体结构产生影响,也没有贡献自由电子^[8]. 随着沉积压强的提高,衍射

角的位置并没有发生明显的变化,但沉积压强在 1.0 Pa 时,峰的强度最强并且最尖锐;当溅射压强继续升高时,衍射峰强度逐渐变弱,表明随着压强的升高,晶粒的结晶程度开始变差. 根据 Scherrer 公式^[10,14]估算,薄膜晶粒尺寸分别为 21.7(0.5 Pa), 27.5(1.0 Pa), 22.8(1.5 Pa)和 18.7 nm(2.0 Pa),在 1.0 Pa 时生长的 ZnO:Ga 薄膜晶粒尺寸最大.

溅射压强对 ZnO:Ga 导电薄膜形貌和晶粒尺寸的影响可以用 SEM 图来表征. 图 2 (a)~(d) 分别为沉积压强在 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 Pa 制备的 ZnO:Ga 薄膜的 SEM 形貌图. 从 SEM 图上可以看出,沉积压强对薄膜的表面形貌有很大的影响. 当溅射压强为 1.0 Pa 时,薄膜表面平滑,晶粒堆垛致密均匀,并且没有明显的晶粒边界,几乎连成一个整体;随着压强升高,薄膜表面晶粒间开始变的疏松,晶粒间显示出清晰的间界,晶粒成“蠕虫”状纠缠在一起. 薄膜表面形貌会对其电学性能产生重要的影响. ZnO:Ga 薄膜的截面形貌 SEM 图,如图 3 所示. 此薄膜是在压强为 1.5 Pa 情况下制备的,膜厚约为 690 nm. 从 SEM 截面图可以看到, ZnO 薄膜并不是单晶而是由许许多多略微倾斜的晶粒构成,与 Song 等人^[15]的研究结果一致. 截面形貌表明,在薄膜生长初期,大量晶粒互相堆积在一起,取向随机分布;在薄膜生长后期,晶粒逐渐长大,最后形成了柱状结构.

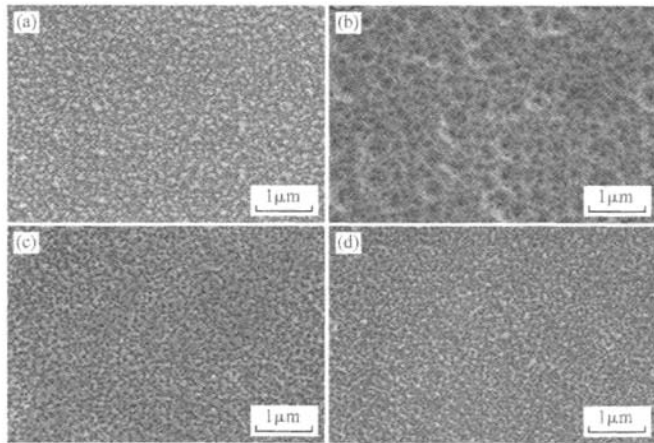


图 2 不同压强下沉积薄膜的 SEM 形貌照片 (a) 0.5 Pa; (b) 1.0 Pa; (c) 1.5 Pa; (d) 2.0 Pa

Fig. 2 SEM morphologies of the ZnO:Ga films deposited at various pressures (a) 0.5 Pa; (b) 1.0 Pa; (c) 1.5 Pa; (d) 2.0 Pa

图 4 给出了电阻率 ρ , 迁移率 μ , 载流子浓度 n 与沉积压强之间的关系曲线. 测试结果表明,所有薄膜均为简并的 n 型半导体,在 1.0 Pa 时可获得最低电阻率为 $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电薄膜. 当压强从

0.5 增加到 1.0 Pa 时,霍尔迁移率从 3.40 增加到 $7.52 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,而载流子浓度也从 1.05×10^{21} 提高到 $1.78 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,电阻率从 1.75×10^{-3} 下降到 $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,随着压强继续升高,霍尔迁移

率和载流子浓度均下降,同时电阻率将提高.当压强升高到 3.0Pa 时,薄膜的电阻率达 $0.158\Omega \cdot \text{cm}$,因电阻率较大,远远超出了图 3 的坐标范围,所以未在图 3 中标出.在沉积过程中,来自靶的溅射离子在沉积氧化过程中与 Ar 离子和 O 离子碰撞后能量损失,使 ZnO 粒子到达衬底表面的能量随着沉积压强的增加而降低.当沉积压强太低时电子的平均自由程增加,与氩原子碰撞的几率降低,系统起辉不稳定.当沉积压强为 0.5Pa 时,在溅射过程中就出现过辉光不稳定现象,并且溅射速率太快,影响薄膜的质量,因而迁移率很低,导致薄膜具有很高的电阻率.当溅射压强太高时,溅射离子与 Ar 离子和 O 离子碰撞的几率增加,到达基片的能量降低而影响薄膜的致密度、附着力以及结晶度,从而使薄膜电阻率升高.此外,当压强比较低时,氧分压也相应较低,从金属靶溅射出来的粒子没有足够的氧来氧化,就会形成非化学计量比的薄膜,因而载流子浓度相对较高;当沉积压强较高时,也就是在较高的氧分压情况下,溅射出的粒子将持续被氧化,薄膜的晶界间隙中将含有过量的氧,这有助于 Ga_2O_3 的生成,因而

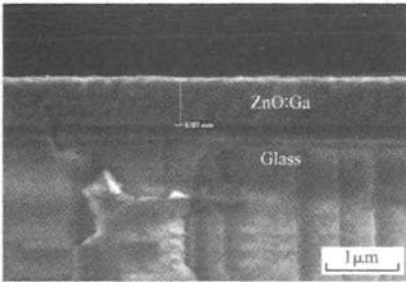


图 3 在 1.5Pa 条件下沉积的 ZnO:Ga 薄膜的截面形貌
Fig.3 Cross-section morphology of the ZnO:Ga thin film deposited at 1.5Pa

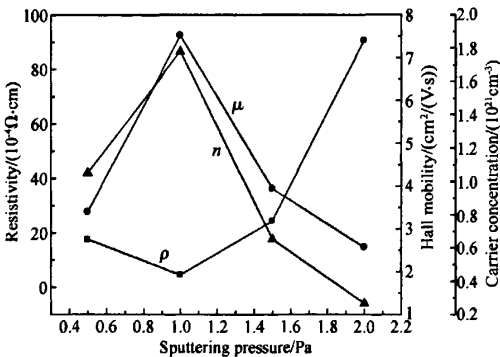


图 4 沉积压强与电阻率 ρ , 迁移率 μ , 载流子浓度 n 之间的关系曲线
Fig.4 Resistivities, Hall mobility and carrier concentrations as a function of deposition pressure

载流子浓度将会下降.从 XRD 图和 SEM 形貌图分析表明,电阻率的变化与薄膜的结晶程度、形貌、载流子浓度以及晶粒间界与载流子的散射有关.

图 5 为 ZnO:Ga 透明导电薄膜的透射谱图,溅射压强分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0Pa. 薄膜厚度均为 700nm 左右. 所有薄膜的透射率均达 90% 及以上. 本实验制备的 ZnO:Ga 薄膜载流子浓度非常高,均超过 10^{20}cm^{-3} ,为简并半导体,费米能级进入了导带.薄膜的光学禁带宽度可以通过 $\alpha^2 - h\nu$ (α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量) 作图,再由图中的直线部分外推到 x 轴的截距确定.薄膜的光学禁带宽度与沉积压强的关系见图 6,在 0.5Pa 时,薄膜的禁带宽度为 3.61eV,随着压强升高,薄膜的禁带宽度增大,在 1.0Pa 时达最大(3.65eV),随着压强继续升高,禁带宽度逐渐变小.所有薄膜的禁带宽度均大于体材料 ZnO ($\sim 3.3\text{eV}$) 的光学带隙,这是由于 Burstein-Moss(B-M)^[16] 移动引起的.

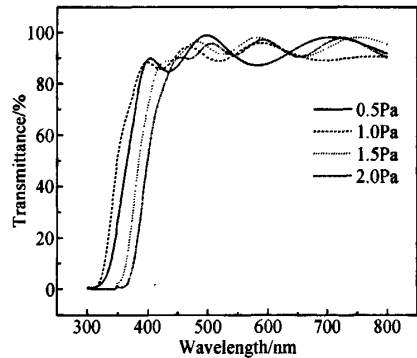


图 5 以不同沉积压强制备的 ZnO:Ga 薄膜的透射谱
Fig.5 Spectral dependence of the transmittance of ZnO:Ga thin films prepared at different deposition pressures

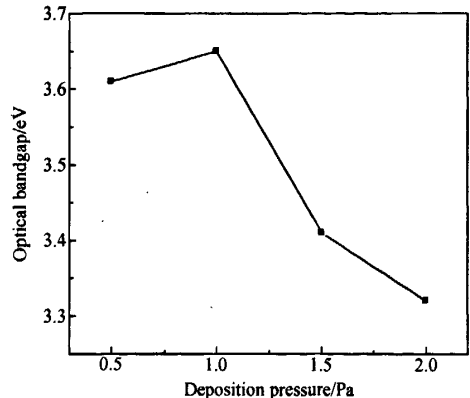


图 6 溅射薄膜的禁带宽度与沉积压强之间的关系曲线
Fig.6 Variations of optical bandgap as a function of deposition pressure for the sputtered films

4 结论

采用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 ZnO : Ga 透明导电薄膜. 薄膜具有 *c* 轴[002]择优取向的六角多晶结构, 其形貌强烈依赖于沉积压强的变化. 所制备的薄膜在可见光波段的透过率均超过 90%, 最低电阻率为 $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 薄膜的电阻率随着压强的增大先减小后增大. 所有薄膜的禁带宽度均大于体材料 ZnO ($\sim 3.3\text{eV}$) 的光学带隙.

参考文献

- [1] Yamamoto Y, Saito K, Takahashi K, et al. Preparation of boron-doped ZnO thin films by photo-atomic layer deposition. *Solar Energy Mater Sol Cells*, 2001, 65, 125
- [2] Wang W W, Diao X G, Wang Z, et al. Preparation and characterization of high-performance direct current magnetron sputtered ZnO : Al films. *Thin Solid Films*, 2005, 491, 54
- [3] Hirata G A, McKittrick J, Cheeks T. Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes. *Thin Solid Films*, 1996, 288, 29
- [4] Lee C, Lim K, Song J. Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by the pyrosol method. *Solar Energy Mater Sol Cells*, 1996, 43, 37
- [5] Ye Z Z, Tang J F. Transparent conducting indium doped ZnO films by DC reactive S-gun magnetron sputtering. *Appl Opt*, 1989, 28, 2817
- [6] Maldonado A, Guerra S T, Lira M M, et al. Physical properties of ZnO : F obtained from a fresh and aged solution of zinc acetate and zinc acetylacetonate. *Solar Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90, 742
- [7] Assunção V, Fortunato E, Marques A, et al. Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO : Ga thin film produced by r. f. sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 2003, 427, 401
- [8] Yu X H, Ma J, Ji F, et al. Effects of sputtering power on the properties of ZnO : Ga films deposited by r. f. magnetron-sputtering at low temperature. *J Cryst Growth*, 2005, 274, 474
- [9] Khranovskyy V, Grossner U, Lazorenko V, et al. PE-MOCVD of ZnO thin films, doped by Ga and some of their properties. *Superlattices Microstruct*, 2006, 39, 275
- [10] Gomez H, Maldonado A, Olvera M L, et al. Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray. *Solar Energy Mater Sol Cells*, 2005, 87, 107
- [11] Henley S J, Ashfold M N R, Cherns D. The growth of transparent conducting ZnO films by pulsed laser ablation. *Surf Coat Technol*, 2004, 177, 271
- [12] Yamamoto T, Sakemi T, Awai K, et al. Dependence of carrier concentration on oxygen pressure for Ga-doped ZnO prepared by ion plating method. *Thin Solid Films*, 2004, 451, 439
- [13] Asmar R A, Juillaguet S, Ramonda M, et al. Fabrication and characterization of high quality undoped and Ga₂O₃-doped ZnO thin films by reactive electron beam co-evaporation technique. *J Cryst Growth*, 2005, 275, 512
- [14] Szyzka B. Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1999, 351, 164
- [15] Song D Y, Aberle A G, Xia J. Optimisation of ZnO : Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. *Appl Surf Sci*, 2002, 195, 291
- [16] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys Rev*, 1954, 93, 632

Influence of Sputtering Pressure on the Properties of ZnO : Ga Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*

Ma Quanbao, Zhu Liping, Ye Zhizhen[†], He Haiping, Wang Jingrui,
Hu Shaohua, and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Ga-doped zinc oxide (ZnO : Ga) transparent conductive films with highly (002)-preferred orientations were deposited on glass substrates by DC reactive magnetron sputtering. Effects of deposition pressure on the structural, electrical and optical properties of ZnO : Ga films were investigated. The X-ray diffraction (XRD) studies show that the films are highly oriented with their crystallographic *c*-axis perpendicular to the substrate almost independent on the deposition pressure. The morphology of the ZnO : Ga films is sensitive to the change of the deposition pressure. The transmittance of the ZnO : Ga thin films is over 90% and the lowest resistivity for ZnO : Ga films is $4.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: ZnO : Ga; transparent conductive oxide film; magnetron sputtering; electrical and optical properties
EEACC: 2560J

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0285-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50532060, 60340460439) and the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No. Y405126)

[†] Corresponding author. Email: yezz@zju.edu.cn, mqb7925921@sohu.com

Received 14 November 2006