

ZnO-SnO₂ 透明导电膜的低温制备及性质*

黄树来¹ 马 瑾¹ 刘晓梅² 马洪磊¹ 孙 征¹ 张德恒¹

(1 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2 山东大学计算机学院, 济南 250100)

摘要: 在室温下, 采用射频磁控溅射法在 7059 玻璃衬底上制备出 ZnO-SnO₂ 透明导电薄膜. 制备的薄膜为非晶结构, 并且薄膜的电阻率强烈地依赖于溅射气体中的氧分压. 薄膜的最小电阻率为 $7.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $4.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、霍尔迁移率为 $20.5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 在可见光范围内的平均透过率达到了 90%.

关键词: 透明导电膜; ZnO-SnO₂; 射频磁控溅射

PACC: 8155G; 7865; 7360

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)01-0056-04

1 引言

透明导电氧化物在大量薄膜光电器件中扮演着重要的角色, 例如在平面显示、太阳能电池等光伏器件以及耐磨覆层等领域得到了广泛的应用^[1,2]. 目前, ITO 膜、ZnO:Al 膜和 SnO₂:F 膜是最常用的氧化物薄膜^[3]. 然而, ITO 透明导电膜虽然具有优良的光电性能, 但是却存在氧扩散导致器件性能衰减的问题; 与 ITO 和 SnO₂ 相比, ZnO 在氢等离子体中具有更好的稳定性, 但 ZnO 存在表面和晶粒间界氧吸附导致电学性能下降的问题; SnO₂ 存在难以刻蚀的问题. 上述种种原因, 限制了它们的应用范围.

近年来, 随着对新材料的不断探索, 出现了两元氧化物甚至多元氧化物材料, 例如 Zn-Sn-O^[4,5]、Zn-Ga-O^[6,7] 等等. 其中, Zn-Sn-O 膜作为一种两元氧化物材料尤其受到关注. 我们研究 ZnO-SnO₂ 薄膜, 期望其能够同时具备 ZnO 膜和 SnO₂ 膜的优点而作为一种新型的全天候透明导电材料. 性能优良的 ZnO-SnO₂ 将会具有更广泛的应用前景.

据报道, 锡酸锌有两种晶相, 即尖晶石结构的 Zn₂SnO₄ 和钙钛矿结构的 ZnSnO₃, 并且 Zn₂SnO₄ 的

电阻率大于 ZnSnO₃ 的电阻率^[8]. Enoki 等人^[9]采用磁控溅射法在 400℃ 的衬底温度下制备的 Zn₂SnO₄ 膜, 电阻率为 $5.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光范围的平均透过率大于 80%. Perkins 等人^[3]用溅射法和激光烧蚀法 (PLD) 制备的锡酸锌薄膜的电阻率达到 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级. 我们采用射频磁控溅射法制备出 ZnO-SnO₂ 薄膜, 对薄膜的制备、结构和光电性能进行了研究.

2 实验

采用射频磁控溅射法在 conring 7059 玻璃衬底上室温淀积得到 ZnO-SnO₂ 薄膜. 基础真空度为 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 溅射所用的陶瓷靶是用纯度为 99.99% 的 ZnO 和 SnO₂ 粉末按 1:1 (摩尔比) 混合, 在 1400℃ 下烧结而成的. 靶的直径大约是 8.5cm, 靶到基片的距离为 5cm. 溅射过程中氩分压维持在 1Pa, 氧分压在 0~6mPa 之间变化. 所有的薄膜都是在室温下制备的, 溅射过程中, 靶是水冷的.

薄膜的结构分析是用 Rigaku D/MaX-YA 型 X 射线衍射仪测量的, 使用 CuK α 射线源. 用美国 Tencor 公司生产的 Alpha 台阶仪测量薄膜的厚度.

* 国家自然科学基金(批准号: 60276044)和教育部博士点基金(No. 20020422056)资助项目

黄树来 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 从事氧化物透明导电膜研究.

马 瑾 男, 1960 年出生, 教授, 从事宽禁带半导体研究.

2003-01-08 收到, 2003-05-31 定稿

霍尔效应是利用 Van der Pauw 技术测量得到的. 薄膜的透过率用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-3000 型分光光度计测量.

3 实验结果和讨论

图 1 是溅射靶的 X 射线衍射谱(XRD). 可以看出靶材料具有多晶结构, 并且有 SnO₂ 和 Zn₂SnO₄ 两相存在, 图中 S 表示 SnO₂ 相, Z 表示 Zn₂SnO₄ 相. 图 2 分别给出了制备的 ZnO-SnO₂ 膜退火前后的常温 XRD 图. 薄膜的制备条件为: 氩分压 1Pa, 氧分压 3mPa, 溅射功率 100W, 衬底温度为室温. 图 2(a) 是退火前薄膜的 XRD 图, 没有衍射峰出现, 是非晶结构; 图 2(b) 是在空气中 500℃退火后的膜的 XRD 图, 仍然是非晶膜, 将非晶包分解成玻璃衬底和膜的漫散射峰, 可看出退火后薄膜的漫散射峰变“锐”了, 说明薄膜的有序度增大.

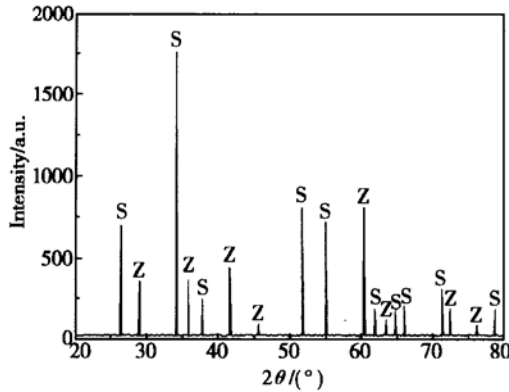


图 1 ZnO-SnO₂ 靶的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnO-SnO₂ target

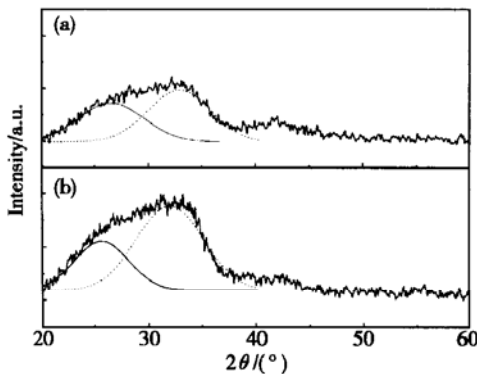


图 2 退火前后 ZnO-SnO₂ 薄膜的 XRD 谱 (a) 退火前; (b) 在空气中 500℃退火 10min 后
Fig. 2 XRD patterns of ZnO-SnO₂ films (a) As-deposited; (b) Annealed in air for 10min

薄膜的电阻率随溅射功率的变化关系如图 3 所示. 可以看到, 随着溅射功率的增加, 薄膜的电阻率迅速减少, 在 100W 左右达到最小值; 当溅射功率继续增大时, 电阻率略有升高, 但变化幅度不大. 这是因为功率较小时, 溅射下来的原子在到达衬底时的能量较小, 生长薄膜的结构缺陷较多, 导致迁移率低, 因此薄膜的电阻率比较高; 随着功率增加, 薄膜结构缺陷减少, 迁移率增大, 导致薄膜电阻率快速降低; 当溅射功率大于 100W 时, 薄膜的缺陷减少, 结构变好, 迁移率增加的同时, 氧空位也减少, 载流子浓度下降, 二者综合作用的结果使得电阻率略有上升. 实验中采用 100W 的溅射功率.

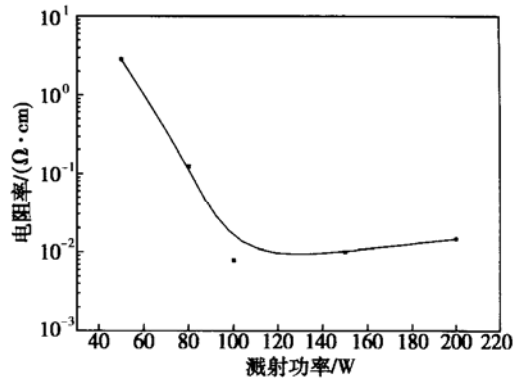


图 3 ZnO-SnO₂ 薄膜电阻率随溅射功率的变化关系
Fig. 3 Resistivity for ZnO-SnO₂ films as a function of sputtering power

ZnO-SnO₂ 薄膜的电阻率、载流子浓度和霍尔迁移率随氧分压的变化关系如图 4 所示. 薄膜的制备条件是: 衬底温度为室温、氩分压 1Pa、溅射功率 100W. 从图 4 中可以看出, 在氧分压为 2mPa 时, 薄膜的电阻率最小为 $7.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 对应的载流子浓度为 $4.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 这是由薄膜中的氧空位引起的. 氧分压为零时, 薄膜中由于缺氧而出现较多的氧空位, 氧空位提供载流子, 因此薄膜具有较低的电阻率, 但由于缺陷较多, 散射较强, 所以霍尔迁移率较低. 随着氧分压的增加, 氧空位减少, 薄膜结构变好, 导致霍尔迁移率上升, 同时载流子浓度减少. 当氧分压继续增大时, 氧空位越来越少, 因此载流子浓度下降, 薄膜电阻率上升. 由此可以看出, ZnO-SnO₂ 薄膜主要是依靠膜中的氧空位导电.

图 5 给出了不同氧分压下制备得到的薄膜的透过率. 薄膜的制备条件是: 衬底温度为室温, 氩分压 1Pa, 溅射功率 100W. 可以看出, 纯氩气溅射淀积的

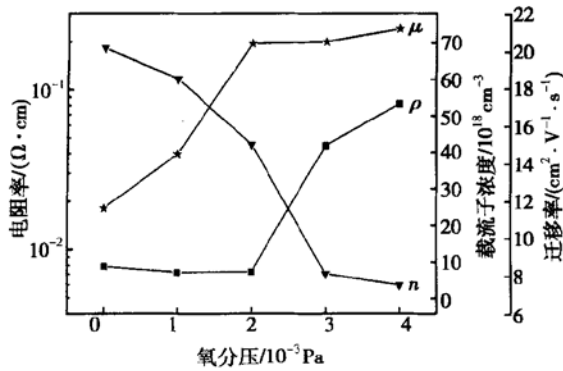


图4 ZnO-SnO₂ 薄膜电阻率, 载流子浓度和霍尔迁移率随氧分压的变化

Fig. 4 Resistivity, carrier concentration, and Hall mobility for ZnO-SnO₂ films as a function of oxygen partial pressure in sputtering gases

薄膜的透过率比较低, 在可见光范围的平均透过率只有 54.3%, 在氧分压分别为 2mPa 和 6mPa 时制备的薄膜的平均透过率分别为 90% 和 90.1%, 二者相差不大. 这是因为溅射过程中, 不通氧气, 导致薄膜严重缺氧, 缺陷太多, 因此薄膜的可见光透过率很低. 适量的氧可明显地改变薄膜的透过率, 过量的氧虽然也可得到高透过率的薄膜, 但会导致薄膜电阻率的上升, 故氧分压的值取 1~2mPa 较为合适.

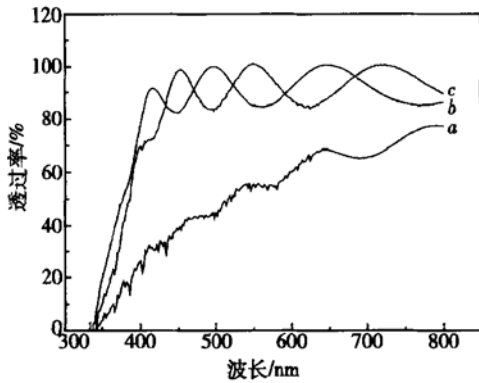


图5 不同氧分压下制备的 ZnO-SnO₂ 薄膜的透过率 氧分压 a: 0mPa; b: 2mPa; c: 6mPa

Fig. 5 Optical transmittance versus wavelength for ZnO-SnO₂ films deposited at different oxygen partial pressure a: 0mPa; b: 2mPa; c: 6mPa

4 结论

采用射频磁控溅射法制备出了高质量的 ZnO-SnO₂ 薄膜, 薄膜为非晶结构. 在室温, 氩分压 1Pa, 氧分压 3mPa, 溅射功率 100W 的条件下制备的薄膜的电阻率为 $7.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $20.5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 在可见光范围的平均透过率达到了 90%. 由于具有优良的光电特性以及较好的附着性, 作为一种全天候的透明导电膜, ZnO-SnO₂ 薄膜有望在太阳能电池、液晶显示以及气体传感器等方面得到广泛的应用.

参考文献

- [1] Chopra K L. Transparent conductors—a status review. *Thin Solid Films*, 1983, 102: 1
- [2] Ginley D S, Bright C. Transparent conducting oxide. *MRS Bull*, 2000, 25: 15
- [3] Perkins J D, Del Cueto J A, Alleman J L, et al. Combinatorial studies of Zn-Al-O and Zn-Sn-O transparent conducting oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2002, 411: 152
- [4] Young D L, Moutinho H, Yan Y, et al. Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn₂SnO₄, thin films. *J Appl Phys*, 2002, 92: 310
- [5] Wu X, Asher S, Levi D H, et al. Interdiffusion of CdS and Zn₂SnO₄ layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4564
- [6] Lee Y E, Norton D P, Budai J D, et al. Enhanced ultraviolet photoconductivity in semiconducting ZnGa₂O₄ thin films. *J Appl Phys*, 2001, 90: 3863
- [7] Omata T, Ueda K, Kawazoe H, et al. New ultraviolet-transport electroconductive oxide, ZnGa₂O₄ spinel. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 1077
- [8] Shen Y S, Zhang Z T. Preparation, structure and gas-sensing properties of ultramicro ZnSnO₃ powder. *Sensor and Actuators B*, 1993, 12: 5
- [9] Enoki H, Nakayama T, Echigoya J. The electrical and optical properties of the ZnO-SnO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Phys Status Solidi A*, 1992, 129: 181

Preparation and Properties of Conducting Transparent ZnO-SnO₂ Films Deposited at Room Temperature*

Huang Shulai¹, Ma Jin¹, Liu Xiaomei², Ma Honglei¹, Sun Zheng¹ and Zhang Deheng¹

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

(2 School of Computer, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Transparent conducting ZnO-SnO₂ films are prepared on Corning 7059 glass substrates at room temperature by RF magnetron sputtering. The deposited films are amorphous, and the resistivities of the films depend greatly on the oxygen pressure. The resistivity, carrier concentration and Hall mobility of the deposited films is $7.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ and $20.5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, respectively. The optical transmittance of the films is above 90%.

Key words: transparent conducting film; ZnO-SnO₂; RF magnetron sputtering

PACC: 8155G; 7865; 7360

Article ID: 0253-4177(2004)01-0056-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60276044), Ministry of Education of China Science and Technology Study Accented Term and Doctorial Project Foundation (No. 20020422056)

Huang Shulai male, was born in 1975, graduate student. He is engaged in research on transparent conducting oxide films.

Ma Jin male, was born in 1960, professor. He is engaged in research on wide-bandgap semiconductors.

Received 8 January 2003, revised manuscript received 31 May 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics