

氧化锌透明导电薄膜的制备及其特性

倪星元 吴永刚 吴广明 张慧琴 金哲民

(同济大学)

摘 要 氧化锌薄膜的透明导电特性与化学计量偏离和溅射条件有关. 以 2%(质量分数) 氧化铝掺杂的氧化锌陶瓷作靶, 采用 RF 磁控溅射技术制备的透明导电薄膜, 其电阻率 $4.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$, 载流子浓度 $2.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 霍尔迁移率 $15.8 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 平均透射率 (400~800nm) 大于 80%.

关键词 氧化锌薄膜 透明导电薄膜 溅射

分类号 O484

PREPARATION AND PROPERTIES OF ZnO TRANSPARENT CONDUCTING FILM

NI Xingyuan* WU Yonggang WU Guangming ZHANG Huiqin JIN Zhemin

(Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

ABSTRACT The dependence of electrical and optical properties on target material and sputtering conditions have been investigated. Al_2O_3 were doped with 2% (mass fraction) in the target of ZnO. The film were produced by RF planar magnetron sputtering. The resistivity of the film is $4.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$, carrier concentration and Hall mobility are $2.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ and $15.8 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ respectively. The optical transmittance is about 80%.

KEY WORDS ZnO film, transparent conducting film, sputtering

透明导电薄膜由于兼有良好导电性和高透明度越来越多地受到重视. 早期的透明导电薄膜是在玻璃基片上沉积一层氧化锡^[1,2]. 以后发展的以锡为基掺杂铟的 ITO 薄膜有较好的热稳定性^[3~5], 但价格昂贵. 氧化锌价格低廉, 不仅能制成良好的半导体和压电薄膜^[6], 亦能够制成良好的透明导电薄膜^[7]. 本文研究了氧化锌透明导电薄膜的薄膜结构、电学和光学性能与掺杂及溅射成膜条件的关系.

实 验 将纯度为 99.9% 的 ZnO 粉末和纯度为 99.9% 的 Al_2O_3 粉末经混合和合成, 制成直径为 100mm 的靶体素胚, 在 1300 °C 下烧结成致密的陶瓷靶体. 氧化铝的掺杂量分别是 2%, 4%, 6%, 8%(质量分数).

采用 RF 平面磁控溅射, 使一定比例的氧氩混合气体经储气缸进入溅射镀膜室. 基片是普通载玻片或 K9 玻璃, 置于靶体下方的基片架上, 可通过基片架底下的电热丝对基片加热. 加热温度由温控仪调节.

将靶体用导电胶粘在靶座上. 溅射的本底真空为 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 通入气体后使真空度平衡于 $8 \times 10^{-2} \text{Pa}$. 溅射功率控制在 100~120W.

1997 年 10 月 21 日收到初稿; 1998 年 10 月 17 日收到修改稿.

本文联系人: 倪星元, 上海市 200092, 同济大学物理系

* To whom correspondence should be addressed

用台阶仪测量薄膜的厚度. 用 X 射线衍射图测定薄膜的结构和晶粒度. 用分光光度计测量薄膜的透射和反射. 用范德堡法测量薄膜的载流子浓度和 Hall 系数. 用半导体电阻仪测量薄膜的电阻率.

结果与讨论 薄膜的结构如图 1 所示. 从图中可以看到薄膜具有较强的择优取向. 在 $2\theta=34.5^\circ$ 处有一个很强的衍射峰, 与单晶氧化锌 (002) 面的特征峰相符. 在 $2\theta=36.5^\circ$ 处的衍射峰经对照被确认为 Al_2O_3 . 根据 (002) 面的 X 射线的回摆曲线 (图 2), 可求得样品晶体的 c 轴偏离度 $\sigma=3.9$, 分散度 $m=0.8$. 薄膜是一多晶体, 其平均晶粒尺寸 L_g 按下式算出^[8]: $L_g = 0.94\lambda/B\cos\theta$, 式中 λ 为 X 光波长 (0.153nm), B 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角. 由此得 L_g 在 10~15nm 之间.

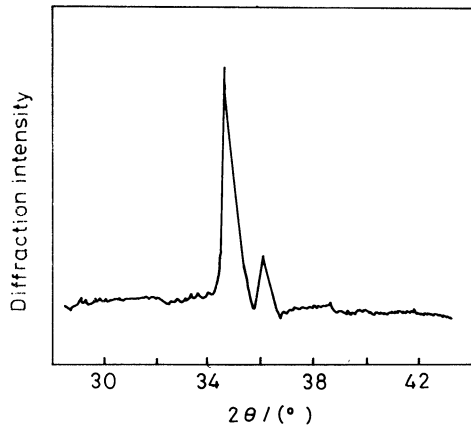


图 1 ZnO 薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnO film

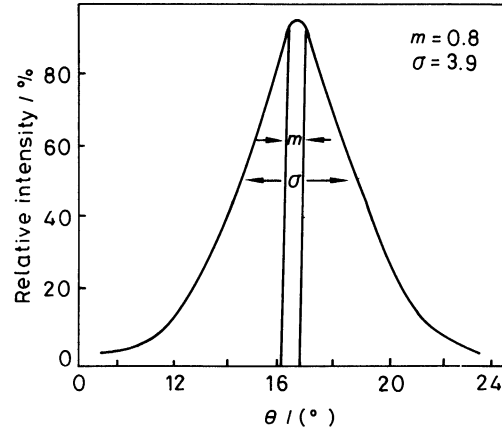


图 2 ZnO 薄膜 (002) 面的回摆曲线

Fig.2 X ray rocking curve of ZnO film

氧化铝的掺杂量以及溅射时基片温度的控制对薄膜结构的影响很重要^[9]. 不同的掺杂比例会影响薄膜中替位施主和缺位的比例, 而引起薄膜晶体结构的变化, 影响到晶粒大小和取向, 最终对电导和光学性质发生影响. 图 3 给出的是薄膜的微观结构参数: 晶粒度 L_g , 分散度 σ , 偏离度 m 与基片温度 t_s 的关系. 结果表明基片温度越高 L_g 就越大. 较高的基片温度提供了较多的能量, 使晶体生长过大过快, 导致晶体结构变坏, 取向变差.

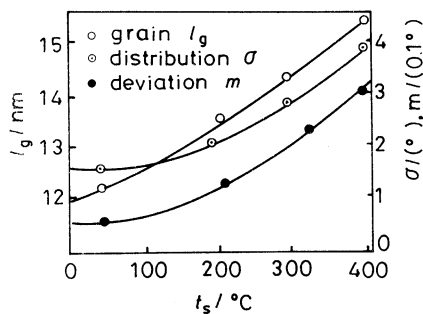


图 3 基片温度 t_s 对 ZnO 薄膜晶体参数的影响

Fig.3 Variation of lattice parameters of ZnO film with substrate temperature t_s

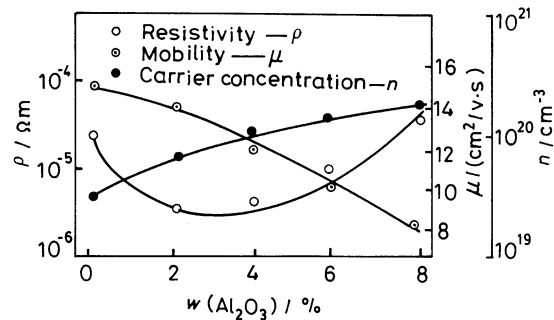


图 4 Al_2O_3 的含量对 ZnO 薄膜电性能的影响

Fig.4 Variation of electrical parameters of ZnO film with Al_2O_3 content $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$

图 4 表示氧化铝掺杂对薄膜电阻率、载流子浓度和迁移率的影响。很明显掺杂氧化铝的薄膜具有较高的载流子浓度和较低的迁移率, 而电阻率在 2% 左右处有一极值。一般认为, 掺铝氧化锌薄膜中 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} , 贡献一个电子, Al^{3+} 是对薄膜中载流子浓度的主要贡献者。但实验发现载流子浓度的增加不与氧化铝含量成正比, 而是随着氧化铝含量的增加逐渐趋于饱和。这可能是由于较多的掺杂引起晶格畸变, 导致界面态增加, 使增加部分的载流子被俘获。由于掺杂造成晶格畸变和无序, 使晶粒边界以及电离散射增加, 这可能是迁移率随杂质增加而下降的主要原因。电阻率先降后升, 出现极小值是上述两项因数的综合结果。基片温度与电性能的关系为: $n_{\text{Hall}} = n \exp(-\Phi_B/kT)^{[10]}$, 式中 n 为载流子浓度, Φ_B 为晶界势垒高度。随着基片温度上升, 薄膜结晶度提高, 晶粒增大, 形成单位体积中载流子浓度下降; 同时晶粒增大也提高了晶界势垒, 使得迁移率下降, 电阻率上升。实验结果如图 3。

氧化锌薄膜的光学性质如图 5 所示。由于铝的掺入使薄膜的光学吸收边缘向短波方向移动。这种吸收边缘移动可以认为随着杂质的掺入, 载流子浓度增加。这些增加的载流子填充于导带中较低能级, 并使价带电子跃迁到导带中较高的能级, 使吸收边缘向短波方向移动。但是当载流子浓度趋于饱和时, 吸收边缘的移动也趋于一个极值。从前面的讨论中知道掺杂量为 2% 时载流子浓度趋于饱和。图 5 显示了吸收边缘移动的情况。

结 论 氧化锌薄膜可以作为良好的透明导电薄膜材料。2% 质量分数的 Al_2O_3 对氧化锌靶体掺杂以及低基片温度溅射制膜工艺, 能对薄膜的晶体结构和导电机制产生影响, 使薄膜获得较好的电学和光学性能。

参 考 文 献

- 1 W.A.Thornton, J Appl Phys, **30**, 128(1959)
- 2 F.Simonis, M.Vander, C.J.Hoogendoorn, Solar Energy Materials, **1**, 221(1997)
- 3 A.J.P.Thuwissen, G.J.Declerck, Thin Solid Film, **121**, 109(1984)
- 4 K.Hoyama, J Electronchem. Soc., **126**, 691(1979)
- 5 T.Karasdwa, Y.Miyata, Thin Solid Films, **223**, 135(1993)
- 6 O.Yamazaki, K.Wass, IEEE Ultrason. Symp., 74(1981)
- 7 T.Mitsuyu, K.wasa, Appl.Phys. Lett., **41**(10), 958(1982)
- 8 袁 洪, 肖定全, 朱建国, 朱居木, 张 文, 薄膜科学与技术, **5**(2), 44(1992)
- 9 倪星元, 硅酸盐通报, **15**(5), 15(1996)
- 10 曲喜新, 薄膜物理 (上海, 上海科技出版社, 1986) p.63

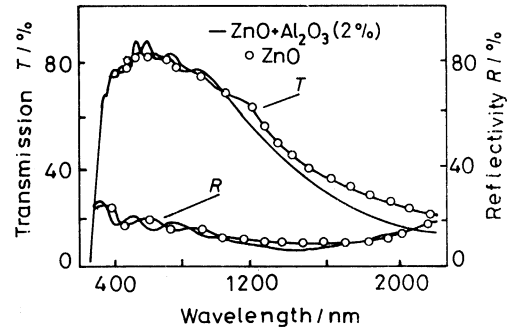


图 5 ZnO 薄膜的透射和反射曲线
Fig.5 Transmission and reflection curves of ZnO film