

文章编号: 1000-324X(2007)06-1113-04

氧分压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, 叶志镇, 何海平, 朱丽萍, 张银珠, 赵炳辉

(浙江大学 材料系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镓 ZnO(ZnO:Ga) 透明导电薄膜, 研究了氧分压对 ZnO:Ga 透明导电薄膜结构和电光学性能的影响. X 射线衍射结果表明所制备的薄膜具有 c 轴择优取向的六角多晶结构. ZnO:Ga 透明导电薄膜的晶粒尺寸强烈依赖于氧分压的大小, 随着氧分压的增大薄膜的晶粒尺寸先增大后减小, 在氧分压为 0.30 Pa 时沉积的 ZnO:Ga 薄膜半高宽最小, 晶粒尺寸最大. 薄膜的电阻率随着氧分压的增大先减小后增大, 沉积薄膜的最低电阻率可达 $3.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 此外, 所有 ZnO:Ga 薄膜在可见光范围内的平均透射率均超过 90%.

关 键 词: ZnO:Ga; 透明导电氧化物薄膜; 磁控溅射; 氧分压; 光电特性

中图分类号: O484; TN304 **文献标识码:** A

Effects of Oxygen Partial Pressure on the Properties of Transparent Conductive ZnO:Ga Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering

MA Quan-Bao, YE Zhi-Zhen, HE Hai-Ping, ZHU Li-Ping, ZHANG Yin-Zhu, ZHAO Bing-Hui

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

Abstract: Ga-doped zinc oxide (ZnO:Ga) transparent conductive films were deposited on glass substrates by DC reactive magnetron sputtering. The influence of oxygen partial pressure on the structural, electrical and optical properties of ZnO:Ga films was investigated. The X-ray diffraction (XRD) studies show that the films are highly oriented with their crystallographic c-axis perpendicular to the substrate. The grain size of ZnO:Ga films is strongly dependent on the oxygen partial pressure. With the oxygen partial pressure increasing, the grain size of the films increases first, reaches a maximum at 0.30Pa and then decreases. As the oxygen partial pressure increases, the resistivity of ZnO:Ga films decreases gradually, reaches a minimum at 0.30Pa and then increases. The lowest resistivity of ZnO:Ga films obtained at the oxygen partial pressure of 0.30Pa is $3.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The average transmittance of the ZnO:Ga thin films is over 90%.

Key words: ZnO:Ga; transparent conductive oxide film; magnetron sputtering; oxygen partial pressure; electrical and optical properties

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 (3.30eV) 的 n 型半导体材料, 易产生缺陷和进行杂质掺杂, 相对于铟锡氧化物 (ITO) 和 SnO_2 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

收稿日期: 2006-12-13, 收到修改稿日期: 2007-01-13

基金项目: 国家科技部 973 项目 (2006CB604906); 国家自然科学基金重点项目 (60276044, 60340460439); 浙江省自然科学基金 (Y405126)

作者简介: 马全宝 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: mqb7925921@sohu.com.

通讯联系人: 叶志镇, 教授. E-mail: yezz@cmsce.zju.edu.cn

过掺 B^[1], Al^[2], Ga^[3,4], In^[5,6], F^[7] 等能使其电导率提高一到两个数量级. 在所有金属掺杂元素中, 由于 Ga 和 Zn 原子半径相近, 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. 此外, 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^[8], 这是 Ga 作为掺杂元素的另外一个优点. 目前, 用于制备掺镓氧化锌 (ZnO:Ga) 透明导电薄膜的物理和化学沉积技术有磁控溅射^[9,10]、化学气相沉积^[11]、喷雾高温热解^[12]、脉冲激光沉积^[13,14]、离子镀^[15]和反应电子束蒸发^[16]等. 其中磁控溅射技术具有沉积速率高、膜层致密、均匀性好等特点而得到广泛的研究和应用. 本课题组采用直流反应磁控溅射技术制备了高透明、高导电的 ZnO:Ga 薄膜, 采用直流磁控溅射技术使用的是合金靶, 靶材纯度高, 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.

本工作通过直流反应磁控溅射法制备了高透过率和低电阻率的 ZnO:Ga 透明导电薄膜, 研究了氧分压对薄膜的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. 由机械泵和分子泵系统的基础真空度达到 3×10^{-3} Pa, 靶的直径为 6 cm, 靶到衬底的距离为 6 cm. 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 1.0 at%~3.0 at%. 溅射所采用的气体是纯度为 99.999% 的氩气 (Ar) 和氧气 (O₂). 衬底为玻璃, 沉积温度控制在 300°C, 溅射功率为 140~150 W, 溅射时间为 10~15 min. 利用 Bede D1 型 X 射线衍射仪 (CuK α , $\lambda=0.1541$ 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 结果和讨论

3.1 结构特性

图 1 给出了在不同氧分压条件下制备的 ZnO:Ga 薄膜的 XRD 图谱, 氧分压分别为 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 和 0.40 Pa. 衍射图上所有薄膜只存在对应于 (002) 和 (004) 面的衍射峰, 表明 ZnO:Ga 薄膜是具有 (002) 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 Ga₂O₃ 相的存在. 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内并形成 Ga-O 键, 但可以确信大部分 Ga 原子已替代了 Zn²⁺ 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. 随着氧分压的增大, 衍射角的位置并没有发生明显的变化. 通过 (002) 峰的半高宽和晶粒尺寸的大小来评价 ZnO:Ga 导电薄膜的晶体质量. 晶粒的平均大小可通过 Scherrer 公式^[17]估算:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta_B} \quad (1)$$

式中 *t* 为晶粒尺寸; $\Delta\theta$ 为半高宽, θ_B 为 Bragg 衍射角, λ 为 X 射线的波长. 半高宽和晶粒尺寸与氧分压的关系见图 2, 从图中我们看出, 当氧分压从 0.20 Pa 升高到 0.30 Pa 时, 半高宽逐渐减小, 在 0.30 Pa 时达最小, 继续提高氧分压, 半高宽开始逐渐增大; 而晶粒尺寸大小的变化趋势刚好和半高宽的变化趋势相反, 在 0.30 Pa 时晶粒尺寸最大. 由上述分析可知, 在 0.30 Pa 时沉积的薄膜具有良好的晶体质量.

3.2 电学特性

图 3 给出了 ZnO:Ga 薄膜的电阻率 (ρ), 迁移率 (μ), 载流子浓度 (*n*) 与氧分压之间的关系曲线. 结果表明, 所有薄膜均为简并的 *n* 型半导体, 在氧分压为 0.30 Pa 时沉积的薄膜的电阻率最低, 可达 $3.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 当氧分压从 0.20 Pa 增加到 0.30 Pa 时, 霍尔迁移率从 $5.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 增加到 $7.25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 而载流子浓度也从 $1.32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 提高到 $2.46 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 相应地, 电阻率从 $9.45 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $3.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 随

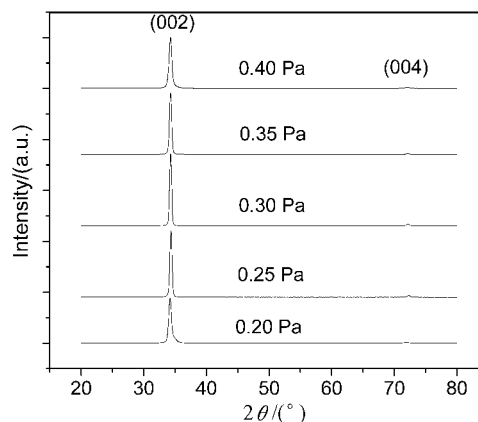


图 1 不同氧分压下制备的 ZnO:Ga 透明导电薄膜的 X 射线衍射图谱

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

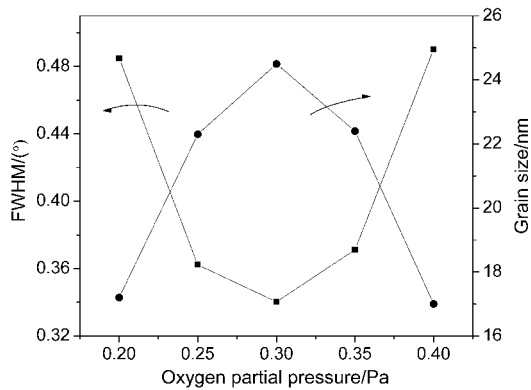


图 2 ZnO:Ga 薄膜 (002) 峰半高宽和晶粒大小与氧分压的关系曲线

Fig. 2 Dependence of the FWHM of the (002) XRD peak and the grain size of ZnO:Ga films on oxygen partial pressure

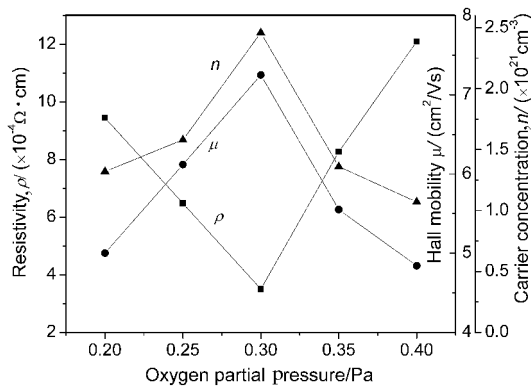


图 3 ZnO:Ga 薄膜的电阻率、霍尔迁移率和载流子浓度随氧分压的变化曲线

Fig. 3 Resistivities, Hall mobility and carrier concentrations as a function of oxygen partial pressure for ZnO:Ga films

随着氧分压继续升高, 霍尔迁移率和载流子浓度均下降, 同时电阻率将提高. 本实验结果与 Hong^[18] 等人对 ZnO:Al 薄膜的研究结果一致. 当氧分压较低时, 从金属靶溅射出来的粒子没有足够的氧来氧化, 这样就会形成非化学计量比的薄膜; 当氧分压较高时, 溅射出的粒子将被持续氧化, 同时薄膜中过剩的氧 (可能存在于晶界间隙中) 将有利于小晶粒以及 Ga₂O₃ 的形成, 两者的存在将会引起迁移率和载流子浓度的下降, 进而使薄膜的电阻率升高.

3.3 光学特性

图 4 是波长在 300~800nm 范围内 ZnO:Ga 薄膜的光学透射谱, 所沉积薄膜的厚度均为 500 nm 左右. 薄膜的可见光平均透射率可达 90% 以上. 随着薄膜中载流子浓度的提高, 薄膜吸收边发生蓝移, 即 Burstein-Moss(B-M)^[19,20] 移动.

对于直接带隙半导体, 可根据电子直接跃迁吸收边的关系式^[21]:

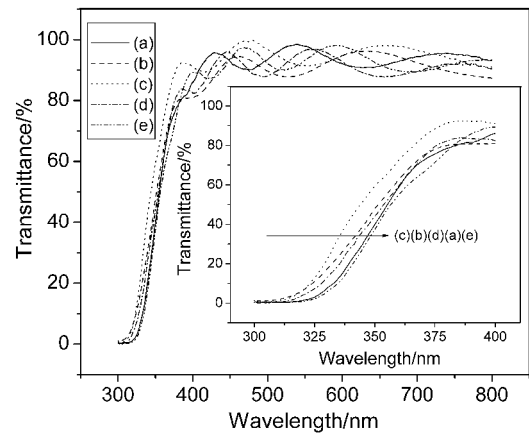


图 4 不同氧分压条件下制备的 ZnO:Ga 薄膜透射率曲线

Fig. 4 Spectral dependence of the transmittance of ZnO:Ga thin films prepared at different oxygen partial pressures

(a) 0.20Pa; (b) 0.25Pa; (c) 0.30Pa; (d) 0.35Pa; (e) 0.40Pa

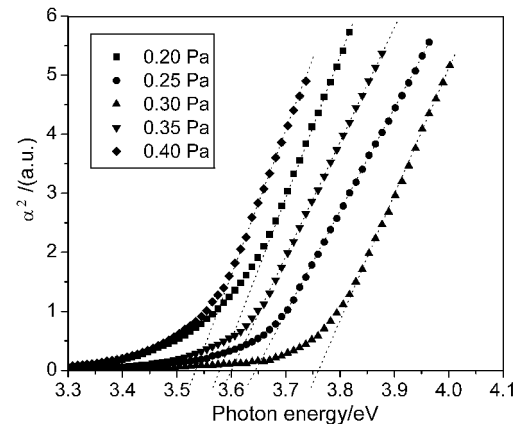


图 5 ZnO:Ga 薄膜吸收系数的平方与入射光子能量的关系

Fig. 5 Square of the absorption coefficient *versus* incident photon energy for ZnO:Ga films

$$\alpha \propto (\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中, \hbar 为普朗克常数, ν 为入射光子的频率, E_g 为直接带隙, 通过做 $\alpha^2 - \hbar\nu$ 关系图, 能够得到 ZnO:Ga 薄膜的光学带隙. 图 5 为 $\alpha^2 - \hbar\nu$ 的关系图. 薄膜的光学带隙由图中直线部分的外推线在 X 轴的截距确定. 由图 5 可知, ZnO:Ga 薄膜的禁带宽度分别为 3.58eV(0.20Pa)、3.64eV(0.25Pa)、3.76eV(0.30Pa)、3.60eV(0.35Pa)、3.53eV(0.40Pa), 均比 ZnO 禁带宽度 (3.30eV) 要大. 禁带宽度与氧分压的关系曲线如图 6 所示, 可以看出在氧分压为 0.30Pa 时制备的 ZnO:Ga 薄膜禁带宽度最大.

图 7 为 ZnO:Ga 薄膜的光学禁带宽度与载流子密度的关系曲线, 由图中的线性拟合可看出, 薄膜的光学禁带宽度与载流子密度 $N^{2/3}$ (N 为载流子浓

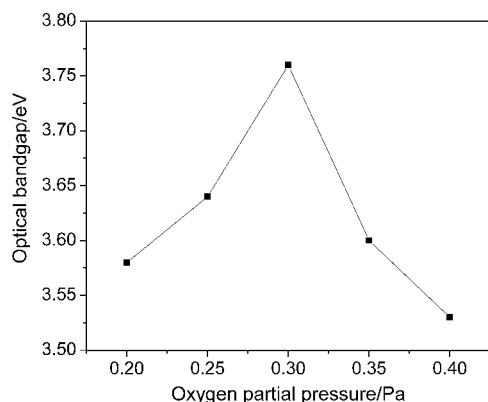


图 6 ZnO:Ga 薄膜光学禁带宽度随氧分压变化的关系曲线

Fig. 6 Variation of optical bandgap as a function of oxygen partial pressure for ZnO:Ga films

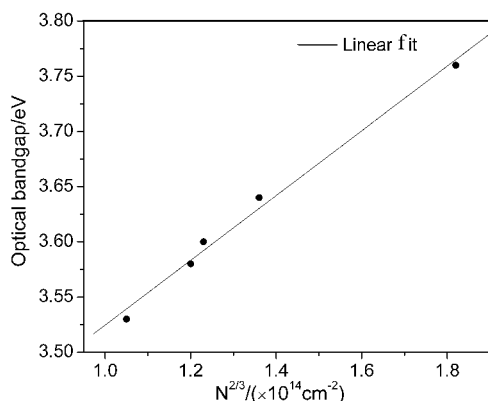


图 7 ZnO:Ga 薄膜光学禁带宽度与载流子密度的关系曲线

Fig. 7 Dependence of optical bandgap on the carrier density for ZnO:Ga films

度) 近似成正比, 这种关系已由 Cao^[22] 和 Chen^[23] 等人在 Zn:Al 薄膜的研究中证实. 实验结果表明, 薄膜的光学禁带宽度随着载流子浓度的提高而增大, 也就是说, 载流子浓度提高导致禁带宽度展宽. 我们知道, 载流子浓度大于 10^{20} cm^{-3} 的 ZnO:Ga 薄膜为简并半导体, 费米能级进入了导带, 根据 B-M 效应, 在简并半导体中, 费米能级进入了导带将导致禁带展宽, 吸收边发生蓝移. 禁带展宽的公式为:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_e^{2/3} \quad (3)$$

式中, ΔE_g 为薄膜带隙的增加量, \hbar 为普朗克常数, m^* 为导带中电子的有效质量, n_e 为电子载流子浓度. 因此, 可以认为在重掺 Ga 的 ZnO 透明导电薄膜中, 电子载流子浓度的提高将导致薄膜的光学禁带展宽, 吸收边发生蓝移.

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, 薄膜的晶粒尺寸依赖于氧分压的大小, 在氧分压下 0.30 Pa 时沉积的 ZnO:Ga 薄膜半高宽最小, 晶粒尺寸最大. 所制备的薄膜在可见光的透过率均超过 90%, 最低电阻率可达 $3.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 薄膜的电阻率随着氧分压的增大先减小后增大. 所制备 ZnO:Ga 薄膜的禁带宽度均大于体材料 ZnO ($\sim 3.30 \text{ eV}$) 的光学带隙. 薄膜的光学禁带宽度与载流子密度成正比.

参考文献

- [1] Yamamoto Y, Saito K, Takahashi Ki, et al. *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, **65**: 125–132.
- [2] Wang W W, Diao X G, Wang Z, et al. *Thin Solid Films*, 2005, **491**: 54–60.
- [3] Hirata G A, McKittrick J, Cheeks T. *Thin Solid Films*, 1996, **288**: 29–31.
- [4] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, et al. *Mater. Lett.*, 2007, **61**: 2460–2463.
- [5] Lee C, Lim K, Song J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1996, **43**: 37–45.
- [6] Ye Z Z, Tang J F. *Appl. Opt.*, 1989, **28**: 2817–2820.
- [7] Maldonado A, Guerra S T, Lira M M, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**: 742–752.
- [8] Assunção V, Fortunato E, Marques A, et al. *Thin solid films*, 2003, **427**: 401–405.
- [9] Yu X, Ma J, Ji F, et al. *J. Cryst. Growth*, 2005, **274**: 474–479.
- [10] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, et al. *J. Cryst. Growth*, 2007, **304**: 64–68.
- [11] Khranovskyy V, Grossner U, Lazorenko V, et al. *Superlatt. Microstruct.*, 2006, **39**: 275–281.
- [12] Gomez H, Maldonado A, Olvera M L, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **87**: 107–116.
- [13] Henley S J, Ashfold M N R, Cherns D. *Surf. Coat Technol.*, 2004, **177–178**: 271–276.
- [14] 陈志强, 方国家, 李 春, 等 (CHENG Zhi-Qiang, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2006, **21** (3): 707–712.
- [15] Yamamoto T, Sakemi T, Awai K, et al. *Thin Solid Films*, 2004, **451–452**: 439–442.
- [16] Asmar R A, Juillaguet S, Ramonda M, et al. *J. Cryst. Growth*, 2005, **275**: 512–520.
- [17] Kim K H, Park K C, Ma D Y. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 7764–7772.
- [18] Hong R J, Jiang X, Szyszka B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **207**: 341–350.
- [19] Burstein E. *Phys. Rev.*, 1954, **93**: 632–633.
- [20] Moss T S. *Proc. Phys. Soc. London Ser. B*, 1954, **67**: 775–782.
- [21] Lee H W, Lau S P, Wang Y G, et al. *J. Cryst. Growth*, 2004, **268**: 596–601.
- [22] Cao H T, Pei Z L, Gong J, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **184**: 84–92.
- [23] Chen M, Pei Z L, Wang X, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, **19**: 963–970.