

射频溅射功率密度对 Ga:ZnO 透明 导电薄膜性能的影响

李远洁, 李金逵, 胡晓芬

(西安交通大学电子物理与器件教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 室温下利用射频磁控溅射法在石英玻璃衬底上制备了掺 Ga 氧化锌(Ga:ZnO)多晶透明导电薄膜. 通过改变磁控溅射生长过程中的溅射功率密度和靶基距,研究了多晶薄膜的透明导电性能与生长参数的相互影响关系. 研究表明:当溅射时间相同时,随溅射功率密度的增加和靶基距的减小, Ga:ZnO 薄膜的厚度增加,从而导致了薄膜导电率升高;当溅射功率密度为 5.3 W/cm²、靶基距为 5 cm 时, Ga:ZnO 薄膜的最小电阻率达到 3.1×10⁻⁴ Ω·cm. 透光率测试结果表明:当溅射功率密度增加时, Ga:ZnO 薄膜中紫外光学吸收发生了红移;增加溅射功率密度会造成薄膜中掺杂缺陷密度增加,产生禁带之间 Urbach 带尾能级吸收效应;GaZnO 薄膜在可见光范围中的平均透光率大于 80%.

关键词: 透明导电薄膜;氧化锌;Urbach 带尾;磁控溅射

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)08-0058-05

Effect of Sputtering Power Density on Properties of Ga-Doped ZnO Thin Films Grown by Radio Frequency Sputtering

LI Yuanjie, LI Jinkui, HU Xiaofen

(Key Laboratory of Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Polycrystalline Ga-doped ZnO (Ga:ZnO) thin films are deposited on quartz glass substrates at room temperature by using radio frequency magnetron sputtering. The correlation between the growth conditions and Ga:ZnO film properties is studied through modulation of sputtering power density and target-to-substrate distance. It is found that the conductivity of Ga:ZnO films increases with increasing of power density and decreasing of target-to-substrate distance. The lowest conductivity of Ga:ZnO films is 3.1×10⁻⁴ Ω·cm grown when the power density is 5.3 W/cm² and the target-to-substrate distance is 5 cm. The red shift in the optical UV absorption of Ga:ZnO films grown under high power density occurs, and results in the absorption effect through Urbach-tail states with increasing the doping defect density in the Ga:ZnO thin films. The average transmittance of Ga:ZnO films is above 80% in the visible spectrum range.

Keywords: transparent conducting oxide thin film; ZnO; Urbach-tail state; magnetron sputtering deposition

功能氧化物半导体 ZnO 由于具有宽能带隙 (3.2 eV)、高激子结合能 (60 meV)、高饱和漂移速率 (10⁷ m/s),因此在光电子功能器件领域中有重要的发展前景. ZnO 的研究领域目前主要为单晶生

长、高晶体质量外延薄膜和基于 ZnO 的光电子器件的发展^[1-2]. 此外, ZnO 透明导电薄膜可以通过掺杂 Al、Ga、In 等 III 族元素,用于制备太阳能电池和平板显示器中高导电率和高透光率的透明电极材

料^[3-5]. 研究表明,Ga:ZnO 薄膜可通过旋涂法^[6]、脉冲激光沉积法^[7-8]以及金属有机化学气相沉积^[9]等薄膜生长技术制备. 此外,射频和直流磁控溅射法能够在较低温度下制备 ZnO 透明导电薄膜,与其他薄膜生长技术相比,磁控溅射法具有薄膜均匀性好、生长速度快和设备简单等优点,因此适合制备大面积性能优良的 ZnO 透明导电薄膜,具有广阔的市场应用前景. 研究发现,磁控溅射法的生长参数包括衬底温度、溅射气压、射频功率和靶材与衬底的距离,它们对 ZnO 透明导电薄膜的光电性能有重要的影响作用^[10-12]. 研究磁控溅射生长参数对 ZnO 透明导电薄膜性能的影响关系是目前该领域中的研究热点和重点. 本文利用射频磁控溅射法在石英玻璃衬底上生长无 ZnO 缓冲层的 Ga:ZnO 薄膜,通过调控生长过程中溅射功率密度和靶材到基片的距离来改善 Ga:ZnO 薄膜的透明导电性能. 利用薄膜材料表征技术对 Ga:ZnO 薄膜的结构、形貌、导电率和透光率性能进行表征,研究溅射功率密度和靶基距与 Ga:ZnO 薄膜光电性能的相互影响关系,以获得低成本和高性能指标的 Ga:ZnO 透明导电薄膜.

1 实验

1.1 射频磁控溅射制备 Ga:ZnO 薄膜样品

Ga:ZnO 薄膜采用中国科学院微电子所研制的 JR-2A 型多功能射频磁控溅射台制备. 靶材为含 5%Ga 原子的 Ga:ZnO 陶瓷,高纯 Ar 气(纯度为 99.99%)作为溅射气体,磁控溅射生长系统的背底真空度为 6×10^{-4} Pa,生长过程中 Ar 气溅射气压保持在 1 Pa. 薄膜生长过程中的溅射功率密度(P)在 $1.8\sim7.1$ W/cm² 的范围变化. 实验中采用石英玻璃作为 Ga:ZnO 薄膜的沉积衬底,衬底不加热. 石英玻璃基片放入真空室之前,在丙酮和乙醇溶剂中用超声波各清洗 5~10 min,然后用高纯 N₂ 吹干. 在 Ga:ZnO 薄膜生长过程中,靶材到基片的距离(D)分别为 5 cm 和 7.5 cm.

1.2 Ga:ZnO 薄膜样品的性能表征

利用 DEKTAK 6M 探针式轮廓仪对 Ga:ZnO 薄膜进行了膜厚的测量. 采用 RIGAKU D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.154$ 1 nm)测量 Ga:ZnO 薄膜的晶体结构,并进行了晶粒尺寸的分析. 利用 JEOL JSM-7000 型场发射扫描电子显微镜对 Ga:ZnO 薄膜的微观形貌进行了表征. 利用 LAKESHORE 7707A 型霍尔效应测试仪对样品的室温电阻率性能进行了测试. 利用 HITACHI

U-3010 紫外线可见光谱仪测量了 Ga:ZnO 薄膜在 300~750 nm 波长范围内的透光率,同时单独对无薄膜的石英玻璃衬底进行了透光率的测试,并作为薄膜透光率测试的基准,消除了石英玻璃基片对 Ga:ZnO 薄膜透光率的影响.

2 结果与讨论

2.1 Ga:ZnO 薄膜晶体结构表征

图 1 为 Ga:ZnO 薄膜晶体结构的 X 射线衍射图. 由图 1 可以看出,室温下在石英玻璃衬底上生长的 Ga:ZnO 薄膜只有 ZnO(002)系列衍射峰,具有 c 轴方向择优取向的六方多晶结构. 图 2 为 Ga:ZnO 薄膜(002)衍射峰半高宽与溅射功率密度的关系. 由图 2 可以看出,随着溅射功率密度的增加,Ga:ZnO 薄膜(002)峰半高宽逐渐减小,当溅射功率为 5.3 W/cm² 时,半高峰宽达到最小值,此时薄膜的结晶质量最好.

薄膜晶粒尺寸可通过 Scherrer 公式近似得到

$$d=0.9\lambda/(\beta\cos\theta) \tag{1}$$

式中: λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角. 根据 Ga:ZnO 薄膜 X 射线衍射结果可以近似得到晶粒的尺寸大小,如表 1 所示. 当 $D=5$ cm、溅射密度为 5.3 W/cm² 时,薄膜中的晶粒直径(d)约为 55.6 nm.

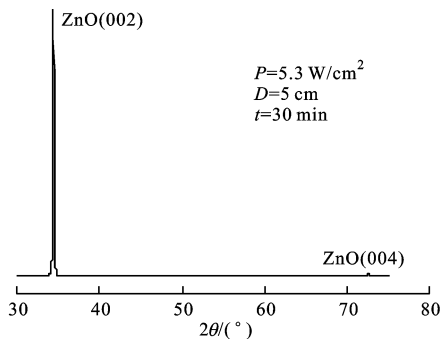


图 1 Ga:ZnO 多晶薄膜的 X 射线衍射图

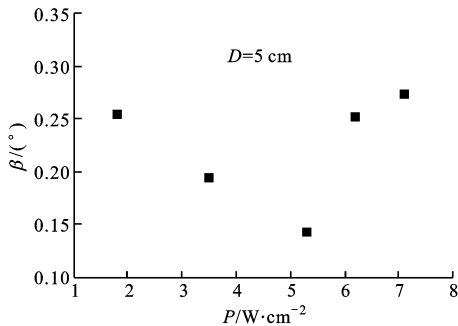


图 2 Ga:ZnO 薄膜(002)衍射峰半高宽与溅射功率密度的关系

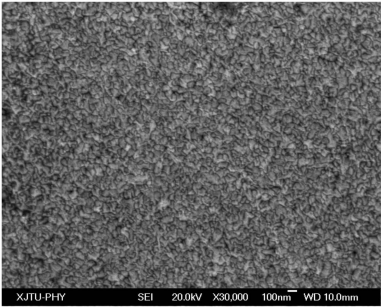
2.2 Ga:ZnO 薄膜微观结构表征

图 3 为 $D=5$ cm 时不同溅射功率密度条件下

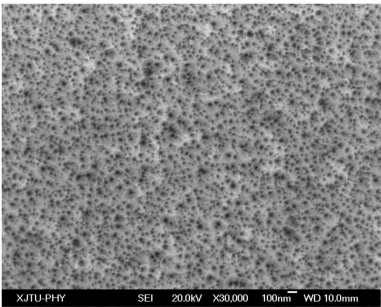
生长的 Ga:ZnO 薄膜的微观结构扫描电子显微镜 (SEM) 照片.

表 1 靶基距为 5 cm 时 Ga:ZnO 薄膜晶的粒尺寸

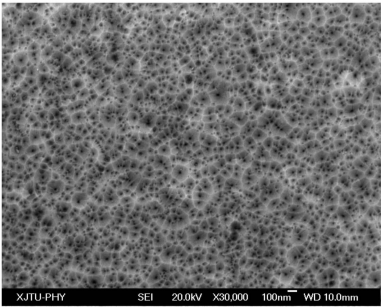
样品编号	$\beta_{\text{ZnO}(002)} / (^{\circ})$	d / nm
6	0.254	31.3
7	0.194	41.0
8	0.143	55.6
9	0.252	31.5
10	0.274	29.0



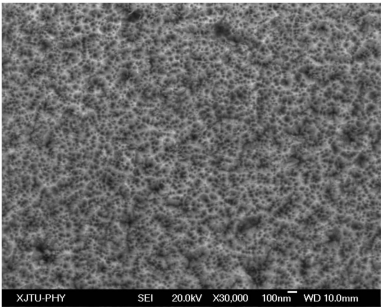
(a) $P=1.8 \text{ W/cm}^2$



(b) $P=3.5 \text{ W/cm}^2$



(c) $P=5.3 \text{ W/cm}^2$



(d) $P=7.1 \text{ W/cm}^2$

图 3 不同溅射功率密度下 Ga:ZnO 薄膜的 SEM 照片

随着溅射功率密度的增加, Ga:ZnO 薄膜晶粒的生长模式发生了变化. 在低溅射功率密度时薄膜的微观结构为晶粒二维方向长大, 薄膜表面平整度较高. 当溅射功率密度增加时, 溅射出的原子和离子等颗粒以高速度和高能量沉积到基片上, 不能获得足够的时间在基片表面进行迁移, 薄膜微观结构呈现三维岛状微观形貌, 薄膜表面粗糙度增大.

2.3 溅射功率密度和靶基距对 Ga:ZnO 薄膜厚度的影响

表 2 为不同射频溅射功率密度和靶基距离的 Ga:ZnO 薄膜样品厚度的测量结果. 本文实验中样品溅射时间均为 30 min. 随着射频溅射功率密度的增加, 由于 Ar 气离子在单位时间内能够获得更大的能量, 并以更高的速度轰击靶材, 单位时间内沉积在衬底上的靶材原子和离子数量增加, 沉积速率大幅提高, 因此 Ga:ZnO 薄膜厚度增加. 同时, 如果减小靶材与衬底之间的距离, 溅射靶材产生的等离子体在到达衬底之前相互碰撞的概率减小, 单位时间内到达衬底的靶材原子和离子数量增加, 因此 Ga:ZnO 薄膜厚度也有所增加.

表 2 Ga:ZnO 薄膜样品生长参数与薄膜厚度

样品编号	$P / \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	D / cm	薄膜厚度 / nm
1	1.8	7.5	350
2	3.5	7.5	1 000
3	5.3	7.5	1 550
4	6.2	7.5	1 500
5	7.1	7.5	2 100
6	1.8	5	420
7	3.5	5	1 200
8	5.3	5	1 850
9	6.2	5	2 600
10	7.1	5	3 000

2.4 溅射功率密度和靶基距与 Ga:ZnO 薄膜导电性能的关系

图 4 为不同靶基距时溅射功率密度与 Ga:ZnO 薄膜电阻率的关系. Ga:ZnO 薄膜电阻率随着溅射功率密度的增加而降低, 当溅射功率为 5.3 W/cm^2 、靶基距分别为 7.5 和 5 cm 时, Ga:ZnO 薄膜的电阻率分别达到了 1.1×10^{-3} 和 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 随着溅射功率密度的增加, Ga:ZnO 薄膜的生长速率增加, 有更多的 Ga 原子替代 ZnO 中的 Zn 原子成

为电子施主,使 Ga:ZnO 薄膜的电阻率降低.

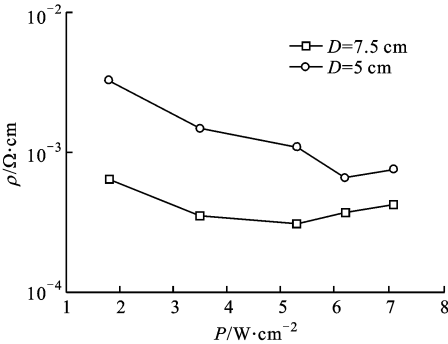


图 4 射频溅射功率密度与 Ga:ZnO 薄膜电阻率的关系

图 5 为 Ga:ZnO 薄膜厚度与 Ga:ZnO 薄膜电阻率之间的关系. 对于靶基距为 7.5 cm 的薄膜,随薄膜厚度的增加电阻率从 $3.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到了 $7.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 当靶基距为 5 cm 时,薄膜电阻率从 $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 研究表明,Ga:ZnO 的薄膜厚度对电阻率有重要的影响,随着薄膜厚度的增加,电阻率呈现下降的趋势^[13-15]. 由于薄膜厚度的增加改善了薄膜的晶体结晶质量,使薄膜中结构缺陷引起的载流子散射中心和缺陷陷阱的数量减少,从而提高了薄膜中导电载流子的迁移率. 另一方面,当薄膜厚度增加时,薄膜的晶粒尺寸也随之增大,从而减小了薄膜中晶界势垒对导电载流子的散射作用.

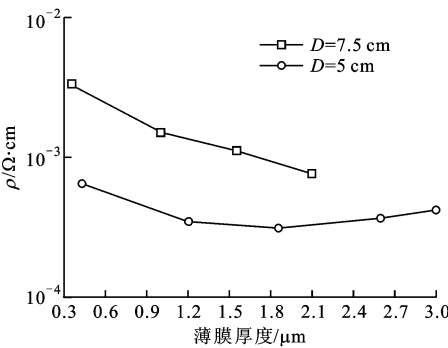


图 5 Ga:ZnO 薄膜厚度与薄膜电阻率的关系

2.5 溅射功率密度和靶基距与 Ga:ZnO 薄膜透光率的关系

图 6 和图 7 分别为靶基距为 5 和 7.5 cm 时 Ga:ZnO 薄膜样品的透光率与溅射功率密度的关系. 由图 6、图 7 可见,Ga:ZnO 薄膜在可见光范围内的平均透光率大于 80%,随着溅射功率密度的增加,Ga:ZnO 薄膜的紫外范围内的光吸收峰有明显的红移现象,光学禁带宽度随着溅射功率密度的增加而减小.

Ga 作为在 ZnO 中的电子施主掺杂,替代 Zn 原

子成为替位缺陷,从而增加电子浓度. 当溅射功率增加时,Ga:ZnO 薄膜中的掺杂缺陷浓度大幅增加. 由于大量的电子施主缺陷态造成电子施主波函数发生重叠,在禁带之间产生 Urbach 带尾能级,使薄膜吸收峰坡度变缓. 相关研究报道,在 CdIn_2O_4 透明导电薄膜中也观察到 Urbach 带尾吸收效应^[16]. 本文的研究表明,随着溅射功率密度的增加,Ga:ZnO 薄膜的电阻率下降,薄膜透光率受到 Urbach 带尾吸收效应的影响而发生吸收峰坡度变缓和、带隙收缩的结果.

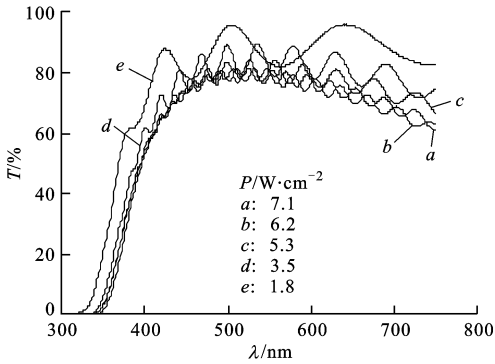


图 6 D=5 cm 时溅射功率密度与 Ga:ZnO 薄膜透光率的关系

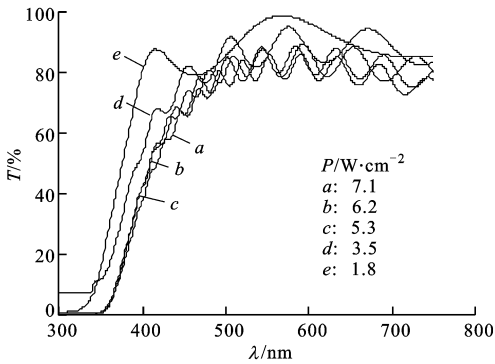


图 7 D=7.5 cm 时溅射功率密度与 Ga:ZnO 薄膜透光率的关系

3 结 论

本文利用射频磁控溅射法在室温下制备了高性能的 Ga:ZnO 透明导电薄膜. 在薄膜制备过程中,通过调控溅射功率密度和靶基距,优化了 Ga:ZnO 透明导电薄膜的生长参数. 研究表明,随着溅射功率密度的升高和靶基距的降低,薄膜厚度增加,同时 Ga:ZnO 薄膜电阻率下降. 当靶基距为 5 cm、溅射功率密度为 5.3 W/cm^2 时,Ga:ZnO 薄膜最低电阻率达到了 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 在可见光范围内,

Ga:ZnO薄膜的平均透光率大于80%。当溅射功率密度增加时,Ga:ZnO薄膜的紫外吸收峰发生了红移现象和 Urbach 带尾吸收效应。由于随溅射功率密度的提高,薄膜中电子施主缺陷大量增加,造成施主能级扩展与导带交叠,引起带隙收缩。

致谢 非常感谢侯洵院士对本论文工作的悉心指导,以及对论文内容的详细审阅。

参考文献:

- [1] LOOK D C. Electrical and optical properties of p-type ZnO [J]. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20(4):55-61.
- [2] OZGUR U, ALIVOV Y I, LIU C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(4): 041301-041303.
- [3] ABDUEV A K, AKHMEDUV A K, ASVAROV A S, et al. Effect of growth temperature on properties of transparent conducting gallium-doped ZnO films [J]. *Semiconductors*, 2010, 44(1):32-36.
- [4] UPKES J, RECH B, KLUTH O, et al. Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(18/19):3054-3060.
- [5] SAHU D R, HUANG J L. Development of ZnO-based transparent conductive coatings [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93(11):1923-1927.
- [6] NAYAK P K, YANG J, KIM J, et al. Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42(13):035102-035107.
- [7] SNURE M, TIWARI A. Structural, electrical, and optical characterizations of epitaxial $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ films grown on sapphire (001) substrate [J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(12):124912-124917.
- [8] AHN B D, KIM J H, KANG H S, et al. Thermally stable, highly conductive, and transparent Ga-doped ZnO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(7): 1382-1385.
- [9] KAUL A R, GORBENKO O Y, BOTEV A N, et al. MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO [J]. *Superlatt Microstruct*, 2005, 38(4/6):272-282.
- [10] LIANG Shuang, Bi Xiaofang. Structure, conductivity, and transparency of Ga-doped ZnO thin films arising from thickness contributions [J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(11):113533-113537.
- [11] PARK Y J, KIM H N, SHIN H H. Effects of deposition temperature on the crystallinity of Ga-doped ZnO thin films on glass substrates prepared by sputtering method [J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(17):7532-7536.
- [12] CHEN Dingyeng, HSU C Y. Growth of Ga-doped ZnO films with ZnO buffer layer by sputtering at room temperature [J]. *Superlatt Microstruct*, 2008, 44(6): 742-753.
- [13] YAMADA T, MIYAKE A, KISHIMOTO S, et al. Low resistivity Ga-doped ZnO thin films of less than 100 nm thickness prepared by ion plating with direct current arc discharge [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(5):051915-051917.
- [14] MINAMI T, MIYATA T, HONMA Y, et al. Effect of spatial relationship between arc plasma and substrate on the properties of transparent conducting Ga-doped ZnO thin films prepared by vacuum arc plasma evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(24): 6824-6828.
- [15] SONG Shumei, YANG Tianlin, XIN Yanqing, et al. Effect of GZO thickness and annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of GZO/Ag/GZO sandwich films [J]. *Current Appl Phys*, 2010, 10(2):452-456.
- [16] 伞海生,李斌,冯博学,等,由缺陷引起的 Burstein-Moss 和带隙收缩效应对 CdIn_2O_4 透明导电薄膜光带隙的影响 [J]. *物理学报*, 2005, 54(2):0842-0847.
SAN Haisheng, LI Bin, FENG Boxue, et al. Effect on optical band-gap of transparent and conductive CdIn_2O_4 thin film due to defects-induced Burstein-Moss and band-gap narrowing characteristics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(2):0842-0847.

[本刊相关文献链接]

ZnO 纳米线膜的可控生长及其量子限域效应研究. 西安交通大学学报, 2010, 44(4):82-86.
氧化锌/银双层膜负反馈阴极电极的制备及性能研究. 西安交通大学学报, 2007, 41(12):1470-1473.
直流磁控溅射氧化铟锡薄膜的低温等离子退火研究. 西安交通大学学报, 2007, 41(2):236-240.

(编辑 刘杨)