

文章编号:1007-2780(2009)06-0836-04

氩气压强对溅射法制备 Ga 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响

马仙梅^{1,2,3}, 荆 海^{1,3}, 王永刚^{1,2}, 王龙彦^{1,2,3}, 王中健^{1,2,3}, 马 凯¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033, E-mail: maxianmei509@126.com;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 北方液晶工程研究开发中心, 吉林 长春 130031)

摘 要: 采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备了高质量的 Ga 掺杂 ZnO 透明导电薄膜 (GZO)。通过 X 射线衍射、原子力显微镜、四探针电导率测试仪等表征方法研究了溅射气压对薄膜结晶特性及导电性能的影响。所制备的 GZO 薄膜是具有六角纤锌矿结构的多晶薄膜, 最佳择优取向为 (002) 方向。随着溅射气压的增大, 薄膜方块电阻与薄膜电阻率均随之增大。最小方块电阻可达 $17.6 \Omega/\square$, 最小薄膜电阻率为 $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外, GZO 薄膜在可见光范围内的透过率达到了 90% 以上。

关 键 词: GZO; 磁控溅射; 氩气压强
中图分类号: TN304.2⁺1 **文献标识码:** A

1 引 言

近年来, 随着光电子产业的快速发展, 对透明导电薄膜, 特别是氧化物透明导电薄膜 (Transparent conductive oxide, TCO) 的需求急剧增加。氧化铟锡 (ITO) 的大量使用使得 In 储量减小, 价格大幅度增长, 很可能成为制约光电子产业发展的瓶颈。ZnO 膜及其掺杂体系膜由于成本低、无毒、易刻蚀、储量丰富等特点而成为最有可能替代 ITO 的透明导电薄膜材料, 在平板显示、太阳能电池等光电子器件领域有着很大的应用潜力。

ZnO 本征材料的施主掺杂有 Al、In、Ga 等元素, 通过掺杂可以获得与 ITO 相比拟的透明导电性能。Ga 掺杂的 ZnO 薄膜材料 (GZO), 可以通过多种方法, 如射频磁控溅射^[1-4]、脉冲激光沉积^[5]、溶胶凝胶^[6]、化学气相沉积^[7,8]等方法获得。相比于其他生长方法, 射频磁控溅射具有工艺简单且可大面积均匀成膜的优势。另外, 磁控溅射 ZnO 薄膜可在较低的衬底温度下成膜, 满足一些元器件制作于玻璃衬底之上的要求, 为光电子器件的制作带来了方便。

本文采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备了高质量的 GZO 透明导电薄膜, 分析了 Ar 压强

对薄膜的结构、表面形貌和光电特性的影响。所制备的 GZO 薄膜是具有六角纤锌矿结构的多晶薄膜, 最佳择优取向为 (002) 方向。随着溅射气压的增大, 薄膜方块电阻与薄膜电阻率均随之增大, 最小方块电阻可达 $17.6 \Omega/\square$, 最小薄膜电阻率为 $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外, GZO 薄膜在可见光范围内的透过率达到了 90% 以上。

2 试 验

2.1 样品制备

采用高真空射频 (13.56 MHz) 磁控溅射法制备 GZO 薄膜, 溅射功率密度为 $35 \text{ mW}/\text{mm}^2$, 本底真空度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 衬底为玻璃 (Corning 7059)。所使用的靶材由纯度均为 99.99% 的 ZnO (96%) 与 Ga_2O_3 (4%) 粉体混合, 经真空热压烧结成型, 靶材面积为 $80 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, 靶材距离基板的距离为 40 mm。溅射时, 衬底通过电阻丝加热至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。溅射气氛为 99.99% 的氩气, 通过质量流量计控制溅射腔体通入氩气的量, 进而控制溅射气压。为详细研究溅射气压对 GZO 薄膜性能的影响, 在不同氩气气压下制备 5 个不同的样品: Sa: $7.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$; Sb: 0.11 Pa; Sc: 0.2 Pa; Sd: 0.35 Pa; Se: 0.67 Pa。

为去除靶材表面污染,在制作样品之前对靶材进行预溅射,溅射气体为氩气,溅射功率由小功率缓慢增大至 700 W,预溅射时间为 10 min。玻璃衬底在放入溅射腔前在 0.75% 的 NaOH 溶液中浸泡、超声处理,去离子水冲洗后烘干,以保证衬底表面的清洁。

2.2 样品测试

采用 Alpha-step-500 surface profiler 对 5 个薄膜样品的厚度进行测量;采用 Bruker D8 discover GADDS 型 X 射线衍射仪对 GZO 薄膜的结构特性进行分析;采用四探针法测量薄膜的方块电阻;利用 Nanonavi SPA-400SPM 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜到表面形貌;采用 756-MC 型紫外-可见分光光度计测量薄膜样品在波长 320~800 nm 范围内的可见光透过率。

3 结果与讨论

不同氩气压强下生长的 GZO 透明导电薄膜样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示。在衍射谱图中仅有本征 ZnO 六角纤锌矿结构的(002)特征衍射峰,没有出现其他峰位,表明 GZO 薄膜具有与本征 ZnO 薄膜相同的六角纤锌矿结构及 c 轴择优取向沉积的特性。谱图中没有形成新的相位,说明掺杂的 Ga 原子是以替位或填隙原子的形式存在。

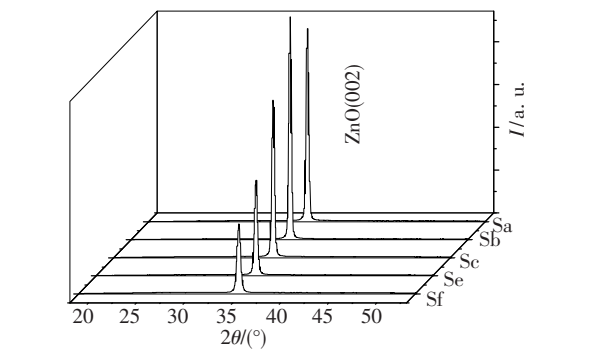


图 1 不同氩气压强制备的 GZO 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD spectra of GZO film at different Ar pressures

图 2 为 XRD 谱图(002)峰峰位、半高宽及薄膜厚度随氩气气压的变化关系。在氩气压强较小时,随着压强增加,参与溅射的 Ar 原子增多,溅射出的有效成膜粒子也增多,溅射率随着氩气压强的增加而增加;当氩气压强进一步增大时,溅射出的离子与气体碰撞的机会增大,实际的溅射率

下降。从图 2 可以看到,溅射率在压强为 0.11 Pa 时出现最大值为 36.9 nm/min。在 XRD 谱图中,谱峰半高全宽(FWHM)是表征薄膜结晶质量的关键参数,由图 2 中的 FWHM 与氩气压强的关系可以看出,随着压强增大,(002)峰的半高全宽在压强为 0.11 Pa 时出现最小值 0.259°,其原因也是由于小气压情况下的厚度增加及大气压情况下 Ar 原子对成膜粒子的散射影响。氩气压强较大时,Ar 原子的散射作用增强,溅射出粒子的平均自由程减小,粒子到达衬底表面的能量减小,没有足够能量迁移到相应的晶格位置,造成薄膜结晶特性下降。图 2 中第 3 条曲线展示了 XRD 谱线(002)谱峰位置随氩气压强的正比关系。由于 Ga 原子半径小于 Zn 原子半径,而在氩气压强越大的情况下,气体对半径相对较大的 Zn 原子的散射就越明显,导致薄膜中 Ga 原子的含量增大,晶格常数变小。由布拉格公式可知,晶格常数变小,表现在 XRD 谱图中就是谱峰位置的增大。

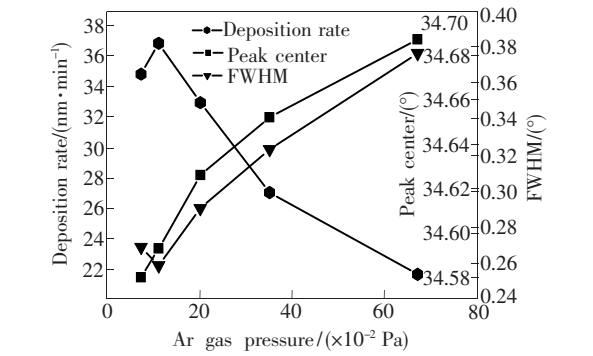


图 2 XRD(002)峰半高全宽、峰位及薄膜溅射率随氩气压强的变化关系
Fig. 2 Dependencies of the detail of XRD (002) peak and deposition rate on Ar pressure

图 3 是在氩气压强为 0.11 Pa 时所溅射薄膜的 AFM 图片。分析图片可知薄膜具有很好的致密性,而且粒子粒度也比较均匀,薄膜表面粗糙度仅为 2.4 nm。图 4 为相同条件下薄膜在 320~800 nm 波长范围内的透过率。由图 4 可知,薄膜在可见光范围透过率达 90%以上,显示了很好的透明性。溅射制备的 GZO 薄膜主要是作为透明导电电极应用在光电子器件中,一般通过薄膜方块电阻及薄膜电阻率表征薄膜导电材料的导电能力。图 5 给出了在玻璃衬底上制备的 GZO 透明导电薄膜方块电阻随氩气压强的变化关系。很明

显,氩气压强越大,薄膜方块电阻就越大,由 $17.6\ \Omega/\square$ 增大到 $38.3\ \Omega/\square$ 。其原因主要有以下两方面:第一,薄膜方块电阻与薄膜厚度成反比,因此,随着压强增大而导致的薄膜厚度减小是造成薄膜方块电阻增大的主要原因;第二,氩气压强越大则 Ar 原子对出射粒子的散射作用就越大,薄膜结晶性能变差。

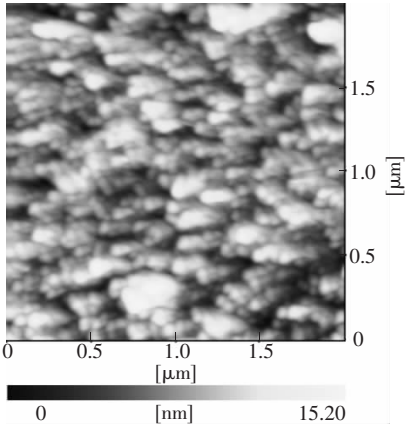


图 3 GZO 薄膜的 AFM 图片
Fig. 3 AFM image of GZO film

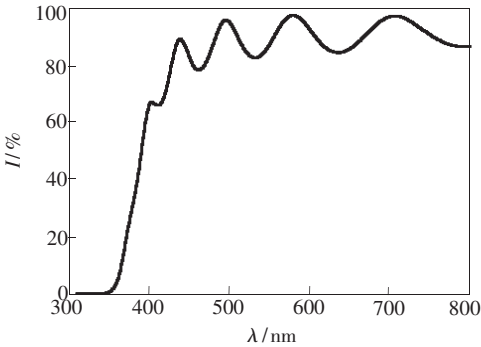


图 4 GZO 薄膜透过率曲线
Fig. 4 Transmittance spectra for GZO film

为了排除厚度的影响,根据电阻率与方块电阻关系式:

$$\rho = R_s \times T \tag{1}$$

计算得出电阻率,其中 ρ 为薄膜电阻率, R_s 为薄膜方块电阻, T 为薄膜厚度。图 6 给出了电阻率与有氩气压强的变化关系。在图 6 中做了线性拟合,随着氩气压强的增加,薄膜电阻率呈增大态势,由 $7.3 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 增大为 $10.2 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$,这与散射作用对薄膜结构特性的影响是相对应的。散射作用增强,薄膜结晶质量降低,缺陷增多,不利于薄膜导电。实验中制备的 GZO 薄膜样

品的最小方块电阻为 $17.6\ \Omega/\square$,达到了实用的要求。

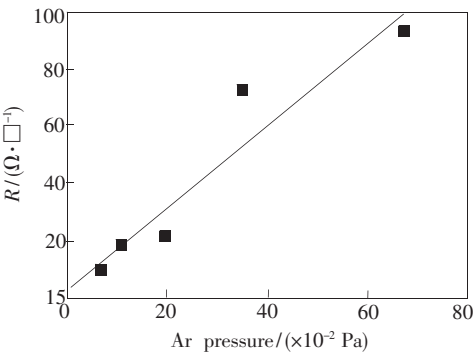


图 5 GZO 薄膜方块电阻随氩气压强变化关系
Fig. 5 Dependence of GZO film sheet resistance on Ar pressure

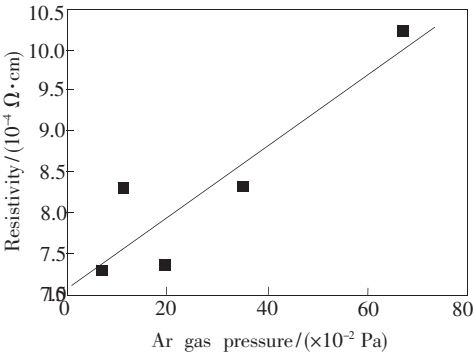


图 6 GZO 薄膜电阻率随氩气压强变化关系
Fig. 6 Dependence of GZO film resistivity on Ar pressure

4 结 论

采用磁控溅射技术在玻璃衬底表面制备了 GZO 透明导电薄膜。实验结果表明,氩气压强对 GZO 膜的结构及电学性能有较大的影响。由 XRD 分析可知,GZO 薄膜具有本征 ZnO 薄膜的六角纤锌矿结构及 c -轴择优取向沉积的特性,Ar 原子的溅射作用与散射作用使得薄膜在 Ar 气压强为 $0.11\ \text{Pa}$ 时具有溅射率最大值 ($36.85\ \text{nm}/\text{min}$) 及 XRD(002) 谱峰半高宽最小值 (0.259°)。在氩气压强为 $0.11\ \text{Pa}$ 时,薄膜在可见光范围透过率达到 90% ,具有很好的致密性,RMS 仅为 $2.4\ \text{nm}$ 。氩气压强越小,GZO 薄膜导电性能越好。在氩气压强为 $7.2 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$ 、薄膜厚度为 $418\ \text{nm}$ 时,获得最小方块电阻为 $17.6\ \Omega/\square$,最小薄膜电阻率为 $7.3 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

参 考 文 献:

- [1] Choi B H, Im H B, Song J S, *et al.* Optical and electrical properties of Ga_2O_3 -doped ZnO films prepared by r. f. sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1990, 193:712-720.
- [2] 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 [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 427:401-405.
- [3] 余旭浒,马瑾,计峰,等. 薄膜厚度对 ZnO:Ga 透明导电膜性能的影响[J]. *功能材料*,2005, 36 (2):241-243.
- [4] 李素敏,赵玉涛,张钊. 磁控溅射制备柔性衬底 ZnO:Ga 透明导电膜微结构及性能研究[J]. *太阳能学报*,2007, 28 (11):1233-1238.
- [5] Hirata G A, McKittrick J, Cheeks T, *et al.* Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 288:29-31.
- [6] Cheong K Y, Muti N, Ramanan S R. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 410:142-146.
- [7] Hu Jianhua, Gordon R G. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water, and triethyl gallium [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, 72(11):5381-5392.
- [8] Ataev B M, Bagamadova A M, Djabrailov A M, *et al.* Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD [J]. *Thin Solid Films*,1995, 260:19-20.

Dependence of Argon Gas Pressure on Properties of Ga Doped ZnO Films Deposited by RF Sputtering

MA Xian-mei^{1,2,3}, JING Hai^{1,3}, WANG Yong-gang^{1,2},

WANG Long-yan^{1,2,3}, WANG Zhong-jian^{1,2,3}, MA Kai¹

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130033, China, E-mail: maxianmei509@126.com;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. North Liquid Crystal Engineering Research and Development Center, Changchun 130031, China)

Abstract

Highly conducting and transparent gallium doped zinc oxide (GZO) thin films had been deposited by r. f. magnetron sputtering method on glass substrates. The dependence of GZO films crystal and conducting properties on argon gas pressure was investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and four point probe methods. The obtained GZO films were polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and preferentially oriented in the (002) crystallographic direction. As argon gas pressure increased, the sheet resistance and resistivity both increased with the lowest value of $17.6 \Omega/\square$ and $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively. In addition, the transmittance of the GZO films in the visible range was over 90%.

Key words: GZO; magnetron sputtering; argon gas pressure

作者简介:马仙梅(1982—),女,内蒙古鄂尔多斯人,博士研究生,主要从事 ZnO 薄膜材料的生长及 ZnO 基薄膜晶体管的研制工作。