

文章编号: 1000-7032(2010)02-0227-03

# 额定压强下 $O_2/Ar$ 比对 $ZnO:Al$ 薄膜导电性能的影响

邓雪然, 邓 宏, 韦 敏, 陈金菊

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

**摘要:** 采用射频磁控溅射法在石英玻璃基片上制备出  $ZnO:Al$  薄膜, 并对薄膜在不同  $O_2/Ar$  比状态下的沉积厚度、结晶性能和导电性能之间的关系进行了探讨。测试结果表明: 在 0.2 Pa 的额定压强下,  $Ar$  流量越大, 薄膜的厚度越大, XRD 峰越强, 薄膜的电阻率( $\rho$ )值越低。在纯氩气状态下溅射时, 制得的薄膜具有最大的厚度值, 约为 2.06  $\mu m$ , 并具有最强的 XRD 峰,  $\rho$  同时也达到最小值, 阻值为  $2.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 。研究表明: 结晶性能的提高对薄膜  $\rho$  的降低起到了关键作用, 而厚度的增加也会使电阻率下降。

**关键词:** 射频磁控溅射;  $ZnO:Al$  (AZO) 薄膜;  $O_2/Ar$  比; 导电性能

中图分类号: O472.4; O484.42      PACS: 72.20.-i; 73.50.-h      PACC: 7360J; 7360L      文献标识码: A

## 1 引 言

$ZnO$  是一种宽禁带半导体, 由于其原料具有储量丰富、成本低廉、材料无毒、热稳定性好等优点, 并且掺杂后具有较高的光电性能<sup>[1]</sup>, 使其最有可能替代 ITO 成为透明导电材料的首选。而  $ZnO:Al$  (AZO) 薄膜在此方面最具代表性, 它在可见光范围内具有高的透过率并且具有较低的电阻率<sup>[2]</sup>, 所以极具发展前景。目前, 溅射 (Sputtering)、化学气相沉积 (CVD)、脉冲激光沉积 (PLD) 等方法都应用于制备 AZO 薄膜<sup>[3]</sup>。由于射频磁控溅射方法制备出的薄膜具有膜的纯度高、与基片附着性好的优点<sup>[4]</sup>, 所以我们选用该方法作为我们的制备手段。这种方法中, 气氛环境、温度、沉积时间等工艺参数都对薄膜的性能有直接的影响, 本文讨论了目前研究较少的气氛工艺对 AZO 薄膜导电性能的影响。

## 2 实 验

使用 RF/DC/CVD 射频磁控溅射设备在石英玻璃基片上制备出 AZO 薄膜。靶材为掺有原子数分数为 5%  $Al_2O_3$  的  $ZnO$  烧结陶瓷靶, 直径 70 mm, 衬底为 10 mm  $\times$  10 mm 的标准石英玻璃基片, 靶基距为 80 mm。将清洗之后的基片置入真

空腔中, 本底真空度抽至  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 衬底温度加热至 450  $^{\circ}C$ , 通入一定比率的  $O_2$  与  $Ar$ , 使溅射压强保持在 0.2 Pa, 并在 100 W 的功率下溅射 3 h 制得测试所用的 AZO 薄膜。

运用 Escopia HMS-2100 型 HALL 效应测试仪测试薄膜的  $\rho$ ; 使用 JOEL JSM-6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对薄膜的断面进行扫描; 通过 Bede D1 型多功能 X 射线衍射仪 (Cu  $K\alpha$  线,  $\lambda = 0.154\ 056\ nm$ ) 对薄膜的晶体结构进行了分析。

## 3 测试结果及分析

### 3.1 $O_2/Ar$ 对薄膜晶体结构的影响

薄膜的 XRD 测试结果如图 1 所示。从测试结果可以看到, 除  $O_2/Ar$  比为 6/2 的样品外, 其他样品都在  $2\theta = 34.3^{\circ}$  左右出现一个衍射峰, 对应为  $ZnO$  的 (002) 面的衍射峰, 表明这些薄膜都是具有  $c$  轴择优取向的。并且随着  $Ar$  流量的增大, 衍射峰强逐渐增强, 说明了薄膜的取向更加趋于一致, 择优取向性变好, 结晶性能也逐渐提高。出现这种现象的原因是由于  $Ar$  并不参与反应, 只是作为能量的载体传递能量, 而  $O_2$  性质活泼, 是反应气体, 所以当  $O_2$  流量大的时候, 薄膜的成分会因富氧而偏离原本的化学计量比。这样就会在薄膜沉积的过程中出现晶格不匹配的状况, 层错、位

收稿日期: 2009-11-10; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(50802012)资助项目

作者简介: 邓雪然(1984-), 男, 四川成都人, 在读博士研究生, 主要从事  $ZnO$  宽禁带半导体光电性能方面的研究。

E-mail: xrdeng@foxmail.com, Tel: (028)83207281

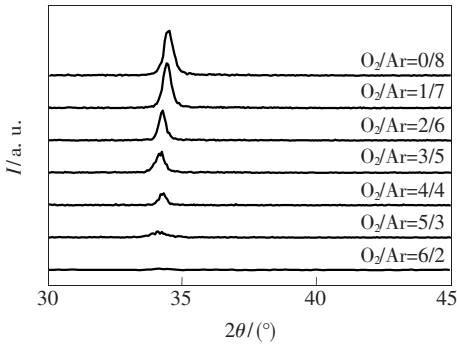


图 1 不同  $O_2/Ar$  下制备的 ZnO:Al 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO:Al thin films prepared at different  $O_2/Ar$

错等缺陷出现几率增大,导致薄膜的结晶质量下降。

### 3.2 $O_2/Ar$ 对薄膜厚度的影响

我们通过 SEM 扫描了薄膜的断面并测试了其厚度,厚度变化如图 2 所示。结果表明:薄膜的厚度随  $O_2/Ar$  比的减小而单调增大,在纯氩的状态下沉积的薄膜具有最大的厚度,约为  $2.06 \mu\text{m}$ 。这是由于:溅射主要是依靠电离后的 Ar 离子对靶材进行轰击,从而将靶材分子沉积在基片上,Ar 的流量越大则参与溅射的 Ar 离子越多,能轰击出来的靶材分子也就越多,分子获得的能量也更大,故沉积的相对数量也较 Ar 流量低的时候要更多。

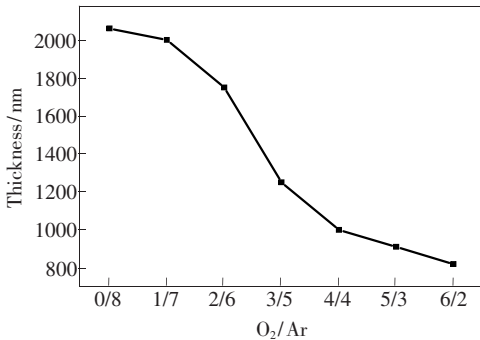


图 2 不同  $O_2/Ar$  下制备的 ZnO:Al 薄膜的厚度

Fig. 2 Thickness of ZnO:Al thin films prepared at different  $O_2/Ar$

### 3.3 $O_2/Ar$ 比对薄膜电阻率的影响

在其他工艺条件完全一致的前提下, $O_2/Ar$  的变化对薄膜材料的电阻率影响有一个十分明显的界限, $\rho$  的测试结果如图 3 所示。在  $O_2/Ar > 2/6$  时,薄膜的  $\rho$  变化并不明显,而当  $O_2/Ar < 2/6$  时,薄膜的  $\rho$  随  $O_2/Ar$  的减小急剧下降 3~4 个数量级,迅速降低到  $10^{-4}$  量级,呈现出良好的导电

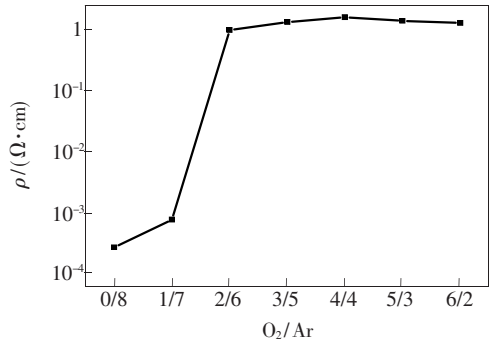


图 3 不同  $O_2/Ar$  下制备的 ZnO:Al 薄膜的电阻率

Fig. 3 Resistivity of ZnO:Al thin films prepared at different  $O_2/Ar$

性能。并且随着  $O_2/Ar$  的降低,薄膜材料的  $\rho$  也呈单调下降趋势,在纯 Ar 状态下制备的薄膜具有最低的  $\rho = 2.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

半导体导电的实质是材料中的载流子在外场作用下做定向运动从而产生电流。其电导率是由载流子的浓度与迁移率决定的,计算公式为<sup>[5]</sup>

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p, \quad (1)$$

我们所制备的 AZO 薄膜由于掺入了带有 3 个价电子的施主元素 Al 而呈 n 型,多数载流子为电子, $n \gg p$ ,故可以忽略空穴对电导率的贡献。我们认为 AZO 薄膜的电导率只与电子的浓度及其迁移率相关。载流子在做定向运动的同时会受到材料内部各种不同机制的散射,从而降低其迁移速率,散射越大,载流子的迁移率就越低,从而降低材料的电导率。对于我们制备的 AZO 薄膜而言,主要影响其电子迁移率的散射机制是位错散射,即是指在刃型位错处,刃口上的原子共价键不饱和,易于俘获电子成为受主中心。在 n 型材料中,如果位错线俘获了电子,就成为一串负电中心<sup>[5]</sup>。这样不仅会减少载流子数目,还会形成内建电场阻碍电子的定向运动。

从前面的测试结果我们可以得到:随着 Ar 流量的增大,薄膜的晶格匹配越来越好,结晶质量逐渐上升,晶体中的位错、层错、晶界等缺陷数量减少,这样,载流子在定向运动时受到的散射也随之减少,所以电子的迁移率升高,导致电阻率下降。同时,随着 Ar 流量的增大,薄膜的厚度也在增大,由于我们的基片规格都是一致的,因此在单位面积内参与导电的载流子数目也就越多,增大了电子的浓度,从而使薄膜的电

阻率值减小。

## 4 结 论

在石英玻璃基片上用射频磁控溅射方法制备出 AZO 薄膜,研究了在额定压强下不同 O<sub>2</sub>/Ar 比状态下薄膜的沉积厚度、结晶质量以及电阻率的变化规律。发现随着 Ar 流量的增大,ZnO 的(002)衍射峰强度逐渐增大,并且没有其他晶面的衍射峰出现,说明薄膜是呈良好的 *c* 轴取向的,

同时薄膜的厚度也逐渐增大, $\rho$  也呈单调下降趋势,表现出良好的导电性能。在纯 Ar 气条件下制备出了结晶质量最好、厚度最大、 $\rho$  值最低的 AZO 薄膜,厚度约为 2.06  $\mu\text{m}$ , $\rho$  为  $2.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。我们认为薄膜结晶质量的提高使缺陷数目减少,从而减少了对载流子的散射;另外,薄膜厚度的增加也使参与导电的载流子数目增多。这两个因素共同作用使我们制备的薄膜具有较低的电阻率值。

## 参 考 文 献:

- [1] Yu Fen, Yan Jinliang, Ma Qiuming. Influence of O<sub>2</sub>/Ar ratio on optical properties of ZAO films [J]. *Chin. J. Semiconductors* (半导体学报), 2007, **28**(supplement):153-156 (in Chinese).
- [2] Ge Chunqiao. Influence of the dopant concentration on its microstructure, electrical and optical properties of Al: ZnO film [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics* (压电与声光), 2005, **27**(6):676-678 (in Chinese).
- [3] Song Dengyuan, Wang Yongqing, Sun Rongxia, et al. Effect of Ar pressure on properties of ZnO: Al films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Semiconductors* (半导体学报), 2002, **23**(10):1078-1082 (in Chinese).
- [4] Yang Bangchao, Wang Wensheng. *Physics and Technology of Thin Films* [M]. Chengdu: Press of University of Electronic Science and Technology of China, 1993, 60-61.
- [5] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics* [M]. (6th Edition) Beijing: Electronics Industry Press, 2005, 109-118.

## Effects of O<sub>2</sub>/Ar Ratio at Rated Pressure on Conductivity of Thin ZnO: Al Films

DENG Xue-ran, DENG Hong, WEI Min, CHEN Jin-ju

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, UESTC, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Thin ZnO: Al (AZO) films were prepared on the quartz substrates by using rf magnetron sputtering method, and the effects of O<sub>2</sub>/Ar ratio on the thickness, crystallization and conductivity of the thin films were investigated. Results shown that under a certain pressure, the films gain larger thickness and higher conductivity with increasing flow rate of Ar. The sample prepared in the pure Ar ambience can gain the lowest resistivity because of the high crystallization and large thickness. The thickness and resistivity is 2.06  $\mu\text{m}$  and  $2.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  respectively. As shown by the results, we found that the high crystallization is the crucial factor for decreasing resistivity and the large thickness will decrease it as well.

**Key words:** rf magnetron sputtering; ZnO: Al (AZO) thin films; O<sub>2</sub>/Ar ratio; conductivity

**CLC number:** O472.4; O484.42 **PACS:** 72.20.-i; 73.50.-h **PACC:** 7360J; 7360L **Document code:** A