

ZnO: Al 透明导电膜的制备及其性能的研究

葛水兵, 程珊华, 宁兆元

(苏州大学薄膜材料实验室, 江苏 苏州 215006)

【摘 要】 利用脉冲激光法制备了 ZnO: Al 透明导电膜。通过对膜进行霍尔系数测量及 SEM、XRD 测试分析, 详细研究了靶材中的化学配比(掺杂比)对膜的透光率和电阻率的影响。结果表明: 掺杂比、氧分压强影响着膜的电学、光学性能和膜的结晶状况。从电学分析看出: 掺杂比从 0.75% 增至 1.5% 过程中, 膜的载流子浓度、透光率(在波长大于 500nm 的范围)和光隙能相应增大。在氧分压强为 0Pa(不充氧)、掺杂比为 1.5% 左右时沉积的膜, 其电阻率达到最小, 其值为 $7.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, 且在可见光区其透光率超过了 90%。

【关键词】 脉冲激光沉积; ZnO 膜; 掺杂比; 氧分压强

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Investigation on Characters and Preparation of ZnO: Al Thin Film

GE Shui-bing, CHENG Shan-hua, NING Zhao-yuan

(Film material laboratory of Suzhou university, Suzhou 215006, China)

【Abstract】 In this paper, the effects of oxygen pressure and dopant ratio on the resistivity and optical transmittance of ZnO: Al films by pulsed laser deposition have been investigated. The properties of the films have been analysed through Hall effect and X-ray diffraction. From electrical and optical analysis we found that the carrier concentration, optical transmittance and optical energy gap increased when the dopant ratio was raised from 0.75% to 1.5%. The film prepared at 300 °C using a target of dopant ratio of 1.5% has a low resistivity of $7.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, and a transmittance of about 90% in the visible range.

【Key words】 pulsed laser deposition; Zinc oxide films; dopant ratio; oxygen pressure

1 引 言

ZnO: Al 膜是一种透明导电膜, 其在可见光范围具有较高的透射率, 在高温条件下, 其成分不易与氢发生互扩散, 因此它在活性氢和氢等离子体环境中化学稳定性高, 不易使太阳能电池材料活性降低;

并且其材料来源丰富、价格便宜。因而 ZnO: Al 膜在太阳能电池、液晶显示、防静电等领域中, 有广泛的应用前景。目前, ZnO: Al 膜的主要制备方法有蒸发^[1, 8]、磁控溅射^[2-5]、化学汽相沉积^[6]和溶胶—凝胶法^[7]等。脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)方法简称 PLD, 用陶瓷作靶材可以保持靶、膜成分一致, 且能沉积高熔点材料。

收稿日期: 1999-09-27; 修订日期: 1999-11-16

作者简介: 葛水兵(1973—), 男, 江苏南通人, 苏州大学物理系博士生

ZnO:Al 膜的性能, 与其制备的工艺条件密切相关。如源材料中 Al_2O_3 和 ZnO 的化学配比(掺杂比)、脉冲激光功率、真空室中的氧分压强、基片温度等。ZnO:Al 膜是 N 型半导体薄膜, Al^{3+} 作为施主杂质取代 Zn^{2+} , 提供一个多余的电子作为载流子, 从而提高膜的导电性能; 但 Al^{3+} 掺入过量时, 其不仅不能取代 Zn^{2+} 反而在晶界处成为间隙离子, 离子杂质散射增强, 使膜的导电性能变差, 因此掺入 Al^{3+} 的量应适中。作者详细研究了掺杂比、氧分压强对膜的光学、电学性能的影响, 并通过膜的霍尔系数测量研究了掺杂比对膜的载流子浓度和迁移率的影响规律, 并结合 XRD 测试分析探讨其原因。

2 实验方法

脉冲激光沉积用陶瓷作靶材可以保持靶、膜成分一致, 且能沉积高熔点材料。所用脉冲激光装置已在文献[9]中详细描述。用紫外脉冲激光烧蚀(ablation)靶材时, 紫外脉冲激光由 Kr 准分子激光器(LPX205i Lambda Physik)产生, 波长为 248nm, 脉冲宽度为 20ns, 重复频率为 5Hz, 能量为 400J/脉冲, 能量密度为 $7.0\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{脉冲})$ 。基片经过丙酮、乙醇、去离子水超声清洗; 衬底温度由位于工作台下的热电偶测量, 控制在 300 ; 99.99% 的氧气由针阀导入真空室; 样品从真空室取出后, 即对其结晶度、电学性能、光学性能进行了研究, 并未对其进行任何后处理; 膜厚用台阶仪测试; 在常温下利用范德堡法测量了膜的霍尔迁移率; 在波长 300~800nm 范围内测量了膜的透光率, 并对其进行了 XRD 和 SEM 测试分析。

在实验中, 固定脉冲激光功率、衬底温度, 通过改变靶材中的掺杂比(0.75%~3.0%)来研究其对膜的光学性能、载流子浓度、迁移率及结晶状况的影响。

3 结果与讨论

3.1 氧分压强对膜性能的影响

电阻率根据标准四探针技术测出方阻计算而得。氧分压强对膜电阻率的影响如表 1 所示(膜的沉积条件为: 基片温度为 300 , 掺杂比为 3.0%)。由表可知, 在不充氧时, 制备的膜有较低的电阻率, 随着氧分压强的提高, 电阻率显著增大。我们知道, 氧原子浓度决定膜的电阻率。由于自由载流子归因于

氧空位, 膜中的氧原子一方面来自靶源中; 另一方面来自氧气中, 在脉冲激光沉积过程中, 充入的氧分子被分解或离化成氧原子或氧离子, 在较高的基片温度下, 碰击在基片上的氧原子和氧离子在膜的表面有较高的迁移率, 较易聚集成薄膜, 这将导致氧空位的减少, 因而随着氧分压强的提高, 膜的电阻率反而增大。

表 1 氧分压强对 ZnO:Al 膜的影响

氧分压强 /Pa	基片温度 /	掺杂比 /wt. %	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	晶粒尺寸 /nm
0	300	3.0	3.0×10^{-3}	20.3
10	300	3.0	6.5×10^{-2}	17.1
30	300	3.0	8.2×10^{-1}	16.0

图 1 是在不同氧分压强下制备的膜的 X 衍射图。通过 XRD 测试分析可知: 随着氧分压强的提高, (002) 面上的衍射峰位置向大角度方向偏移, 这是由于薄膜中的内应力的作用使得薄膜内的晶格发生畸变, 晶格常数减小的缘故。另外, 晶粒尺寸也随着氧分压强的提高而减小, 膜的晶界缺陷密度增大, 从而导致电阻率增大。

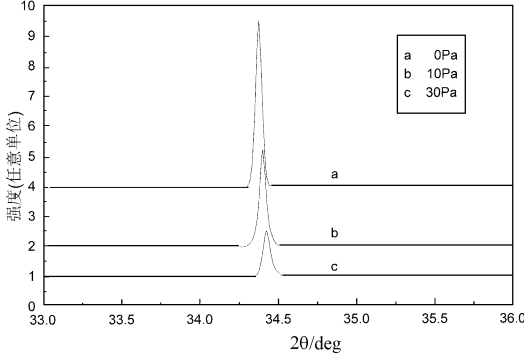


图 1 不同分压强下制备的膜的 X 衍射图

3.2 掺杂比对膜性能的影响

图 2 是电阻率随掺杂比变化的关系曲线。由图发现: 掺杂比明显影响着膜的电阻率, 当掺杂比在 0.75%~1.5% 之间时, 膜的电阻率随掺杂比的增大而减小; 当掺杂比高于 1.5% 后, 电阻率随掺杂比的增大而增大。在掺杂比为 1.5% 左右沉积的膜具有较低的电阻率, 其值为 $7.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 。图 3 是载流子浓度、迁移率随掺杂比变化的关系曲线。当掺杂比由 0.75% 增至 1.5% 时, 载流子浓度随掺杂比的增大急剧增大, 迁移率却随掺杂比的增大反而减小, 两者相互作用导致电阻率减小; 当掺杂比大于 1.5% 时, 载流子浓度和迁移率均随掺杂比的增大而减小,

从而导致电阻率增大。

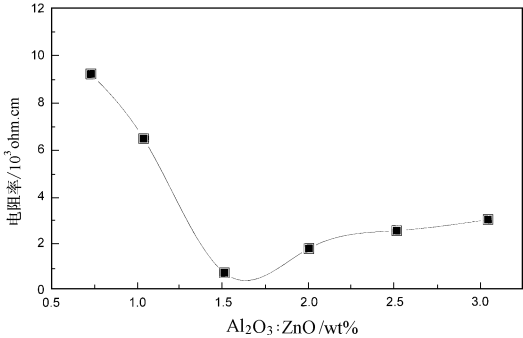


图2 电阻率随掺杂比的变化关系曲线

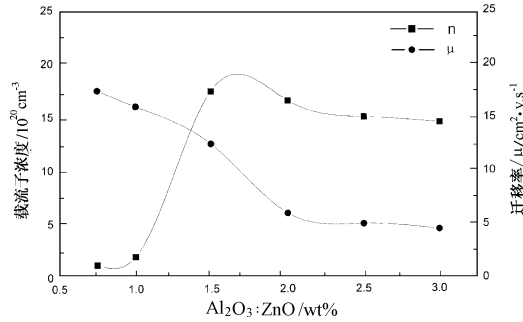


图3 载流子浓度和迁移率与掺杂比的变化关系

图4 是不同掺杂比下沉积的膜的透射谱。结果表明,膜在紫外光范围有较强的吸收,在可见光区有较高的透射率,在波长小于500nm时,掺杂比小的其透光率较高;当波长大于500nm后,掺杂比大的反而具有较高的透光率。另外,随着掺杂比的增大,

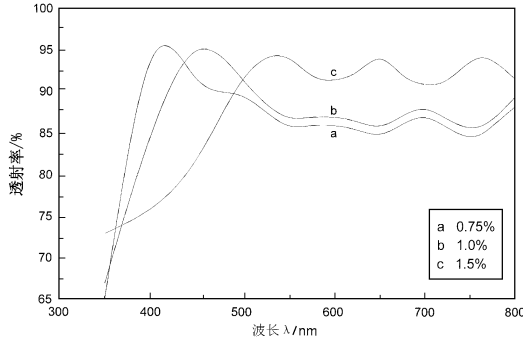


图4 不同掺杂比的膜的透射谱

光吸收边界“蓝移”现象越明显,这种现象在很多种透明导电膜中被发现,通常称之为“BM”迁移(Burstein-Moss shift)^[10]。结合图3、图4可知:掺杂比由0.75%增至1.5%过程中,载流子浓度增大,导致“BM”迁移也增大,这个现象与文献[10]中的规律相一致。

图5 给出了采用不同掺杂比的靶材沉积的膜的X射线衍射图。可以看出,当掺杂比由0.75%增至1.5%时,(002)面上的衍射峰明显增高,且衍射峰变

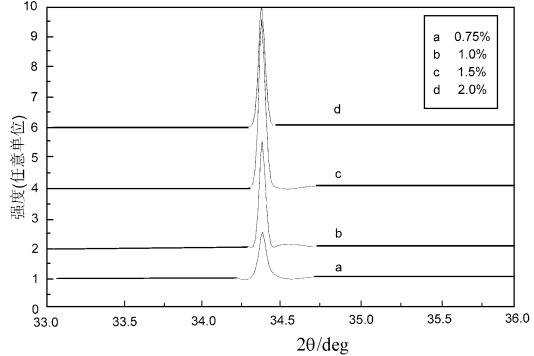


图5 不同掺杂比下制备的膜的X衍射图

得更加尖锐,衍射峰的半高宽减小。由谢乐公式可知,膜的晶粒尺寸变大,晶界缺陷密度降低,因而膜的电阻率减小。当掺杂比为1.5%时,膜的结晶状况趋于完善,此时膜的电阻率最小。另外,当掺杂比大于1.5%后,膜的结晶状况反而有所变差,这是由于掺杂比例过大,离子杂质散射增强,导致膜的电阻率增大。

4 结 论

本文研究了氧分压强和掺杂比对于脉冲激光沉积法制备的ZnO:Al膜的电学、光学性能的影响。结果表明:当氧分压强为0Pa(不充氧),掺杂比为1.5%左右时沉积的膜具有较低的电阻率,其值为 $7.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$,且在可见光区其透光率超过了90%。

参 考 文 献

- [1] A. Kuroyanagi, [J] Jpn J. Appl Phys 1989, 28: 219
- [2] S. Zafar, et al, [J] Vac Sci Technol 1995, A 13 (4): 2177
- [3] T. Minami, [J] Jpn J. Appl Phys 1984, 23(5): 280
- [4] T. Minami, [J] Jpn J. Appl Phys 1985, 24(10): 781
- [5] H. Sato, et al, [J] Thin Solid Films, 1994, 246: 86
- [6] J. H. Hu, et al, [J] J. Appl Phys 1992, 71(2): 880
- [7] W. Tang, et al, [J] Thin Solid Films, 1994, 238: 83
- [8] Jin Ma, et al, [J] Thin Solid Films, 1996, 279: 213
- [9] Z. G. Liu, et al, [J] Solid State Commun 194, 91: 671
- [10] E. Buetein, [J] Phys Rev. 1954, 93: 632