

ZnO:Al(ZAO)薄膜的特性研究*

裴志亮 孙超 关德慧 谭明晖 肖金泉 黄容芳 闻立时

中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

摘要 用直流磁控反应溅射技术制备了综合性能优良的 ZnO:Al(ZAO)薄膜. X 光衍射(XRD)、光电子能谱(XPS)和 Auger 电子能谱(AES)等分析结果表明,适量的铝掺杂和氧流量可有效地控制 Al₂O₃ 相的生成. 铝在薄膜表面的存在形式单一,并且 Zn, O, Al 各元素纵向分布均匀. 理论与实验研究表明,对于高度简并的 ZAO 半导体薄膜,在温度较低时,离化杂质散射占主导地位;温度较高时,晶格振动散射将成为主要的散射机制;晶界散射仅当晶粒尺寸较小(与电子的平均自由程相当)时才起作用. 此外,优化工艺参数可获得低电阻率($\sim 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)的 ZAO 薄膜. 在可见光区,其透射率 > 80%;在近中红外光区,其反射率 > 60%.

关键词 ZnO:Al 薄膜 掺杂光学性能 散射机制

透明导电氧化物(TCO)半导体薄膜由于具有独特的电学和光学性质已在诸多领域获得了广泛应用. TCO 薄膜的基本特点包括:较大的禁带宽度(> 3 eV),具紫外截止特性;可见光区有较高的透射率(> 80%);近中红外区有高度反射率(> 60%),以及对微波具有较强的衰减性等. 目前主要应用于包括太阳能电池的透明电极^[1]、气敏传感器^[2]、光波导^[3]及建筑窗口材料的红外减反射涂层等. 尽管 In₂O₃:Sn(ITO)薄膜在目前的各种实际应用中居主要地位,但是掺铝氧化锌(ZnO:Al,即 ZAO)薄膜具有成本低廉、无毒、热稳定性高以及具有同 ITO 薄膜可比拟的光学、电学性质,它们可望成为 ITO 薄膜最佳的替代者^[4],在一些领域有极好的应用前景.

许多研究者在 ZAO 薄膜的价态结构、导电机制等方面众说纷纭争议颇多^[5~12]. 本文将对上述问题结合一些实验结果予以探讨.

1 实验方法

样品是在直流磁控溅射镀膜设备上制得. 所用锌铝合金靶中铝的重量百分比分别为 0.8%, 1%, 1.5%, 2%, 2.6%, 3%, 本底真空度为 2×10^{-3} Pa. 靶基距在 3~5 cm 之间. 基片分别为 Si(100)、普通玻璃和聚酯薄膜. 溅射之前基片经过酒精和丙酮超声波清洗. 基片可以加热、旋转,温度在 25~350℃之间可连续调节. 氩气和氧气分别由质量流量计控制,气体采取分送方式,分别送至靶材和基片附近. 溅射之前调整好氧气、氩气的比率. 电学测试为四探针法, XRD 为日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线双晶衍射仪, XPS/AES 采用法国 RIBER 公司

2000-07-10 收稿, 2000-11-17 收修改稿

* 沈阳市科技攻关资助项目和复旦大学应用表面物理国家重点实验室部分资助项目

生产的 LAS-3000 表面分析系统,结合能的定标采用 $C1s$ 峰(结合能为 284.6 eV);可见光特性的测试所用的仪器为北京第二光学仪器厂生产的 WFZ900-D4UV-VIS 可见紫外分光光度计,用 Vanderberg 法测量薄膜的载流子浓度和 Hall 系数.

2 实验结果及讨论

2.1 XRD, XPS/AES 分析

Al_2O_3 相在 ZnO:Al 薄膜中作为散射中心,它的存在会大大降低薄膜的电学性能如载流子浓度和迁移率^[13]. 因此,为制备出高质量的 ZAO 薄膜,对于可能出现的 Al_2O_3 相必须严格予以控制. 图 1(a),1(b)分别给出了沉积参数对薄膜结构的影响. 在 $2\theta = 36.2^\circ$ 处所对应的衍射峰经确认为 Al_2O_3 相. 由图可知,如果采取适当的铝掺杂浓度和氧流量,可以有效地抑制 Al_2O_3 相的生成,以提高薄膜的电学性能.

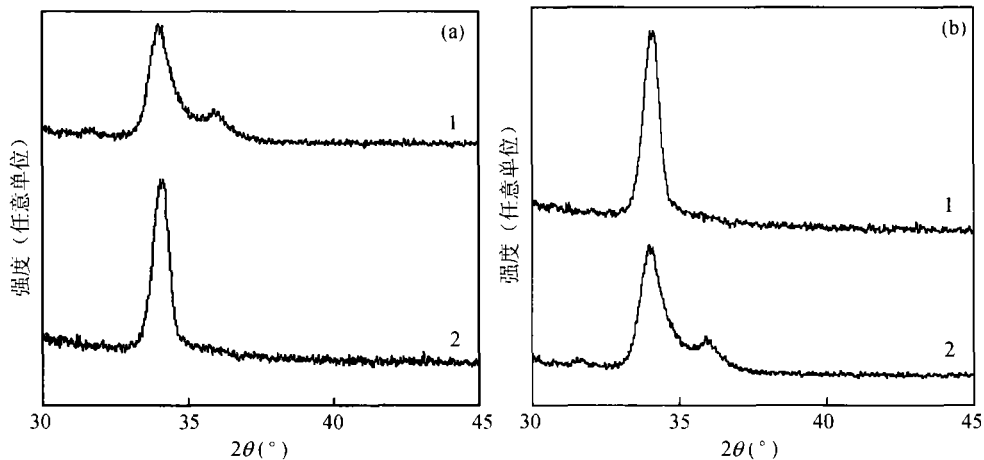


图1 氧流量和掺杂浓度对 ZAO 薄膜结构的影响(室温)

(a) 沉积电压 280 V, 铝含量为 1.5wt%, 1 为 O_2 : 8sccm, 2 为 O_2 : 6sccm; (b) 沉积电压 280 V, 氧流量为 6sccm, 1 为 $C_{AC} = 1.5wt\%$, 2 为 $C_{AC} = 2.6wt\%$

尽管已有许多作者^[14,15]对未掺杂 ZnO 薄膜中各元素的化学状态作了比较详细的分析,但对掺铝 ZnO 薄膜各元素的化学状态的分析尚少见^[16]. 这一方面缘于通常作为 TCO 薄膜的 ZnO:Al 中 Al 的掺杂量很小,另一方面在于 Al 离子的散射截面较小. 作者在最近的研究中对 ZnO:Al 薄膜表面各元素的化学状态作了光电子能谱(XPS)分析(如图 2(a),2(b)). 溅射条件氧流量为 6sccm,铝掺杂为 1.5wt%,溅射电压 280 V. 由图可知, $Zn2p_{3/2}$, $Al2p$ 的结合能分别位于 1022.3 和 73.8 eV. 并且 $Zn2p_{3/2}$ 峰的对称性很好,而 $Al2p$ 峰与标准谱位差可作为荷电效应的依据. 另外,本文作者基于 Gauss 和 Lorentz 组合对这两个峰的拟合很不成功,因此我们推测,反应磁控溅射合金靶所得 ZAO 薄膜中 Zn, Al 分别是以 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的形式存在,且未见 Zn 和 Al 原子存在,这同时表明 Zn 和 Al 原子大量聚集在晶界处的说法值得商榷^[14].

图 3 给出了低温原位在聚酯衬底、300℃在玻璃衬底上沉积 ZnO:Al 薄膜中各元素的 AES 深度分布. 从中可以看出,Zn, Al 和 O 在薄膜内部分布均匀,界面比较陡峭,样品中的 Zn/O 比例在整个厚度中几乎保持不变,但不等于 1,而是大于 1. 这说明薄膜内部处于缺氧状态,而且

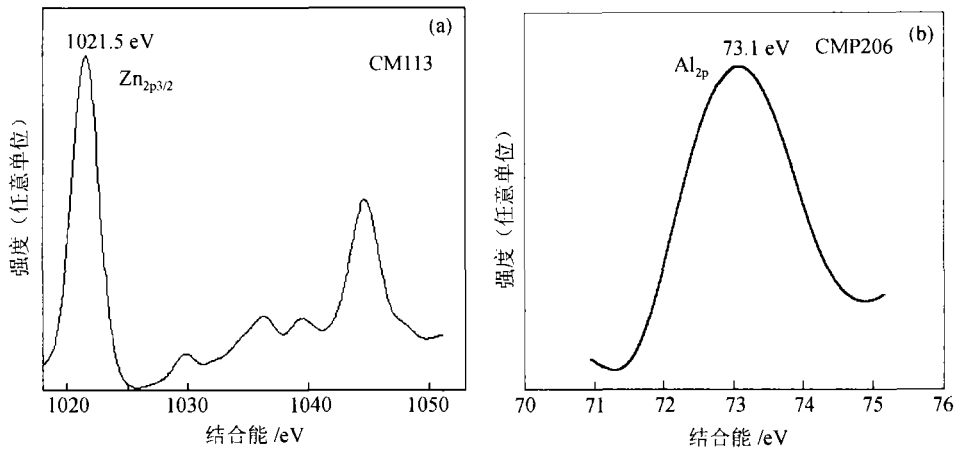


图 2 ZAO 薄膜表面元素的 XPS 谱线

氧流量为 6sccm, 铝含量为 1.5wt%, $T = 120^\circ\text{C}$, (a) Zn 的分布特征, (b) Al 的分布特征

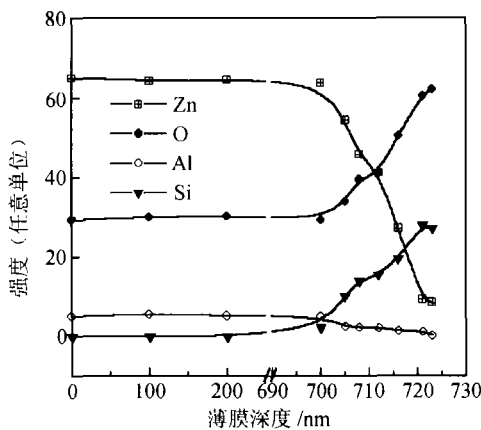


图 3 Zn, Al 和 O 在 ZAO 薄膜中的 AES 纵向分布特征

沉积电压 280 V, 氧流量为 6sccm, 普通玻璃基片, $T = 180^\circ\text{C}$

玻璃衬底上薄膜的界面过渡层很小, 约为 20 nm; 而聚酯衬底的界面扩散区相对较宽, 约为 100 nm^[17]. 玻璃衬底上 ZAO 薄膜较窄的膜基界面有可能使得 ZAO 薄膜在作为透明导电薄膜应用时对界面阻挡层的要求不像 ITO 薄膜的应用时那么严格^[18].

2.2 电学性能分析

氧化物半导体薄膜多为 n 型半导体, 薄膜载流子主要来源于氧缺位和替位掺杂; 而薄膜中的各种散射机制决定了载流子的迁移率. 因此, 应尽量减少薄膜中散射中心的影响, 从而有效地提高薄膜中载流子的迁移率.

到目前为止, 已制备出许多高质量的 TCO 透明导电膜, 然而, 已有有关载流子散射机制的许多结论自相矛盾或相互抵触. 例如, Minami 等^[5]通过直流磁控溅射方法沉积 ZAO 薄膜后发现, 离化杂质散射是限制薄膜迁移率的主要散射机制且迁移率在 250°C 以上与温度无关; Ghosh^[9]指出: 在低温时, 晶界散射是薄膜的主要散射机制; 高温时, 则杂质散射、声子散射居主导地位. 另一些作者^[8]也指出, 在低温时, 离化杂质散射是主要的散射机制, 高温时, 晶界散射居主导地位. 总之, 有关导电薄膜的散射机制的问题目前尚未得到统一的认识. 因此, 关于机制问题, 有必要在充分实验的基础上, 进一步予以深入探讨.

对于多晶薄膜, 载流子的主要散射机制包括: 离化杂质散射、中性杂质散射、晶界散射和晶格振动散射. 在掺杂及未掺杂的氧化物薄膜中, 由于中性杂质的浓度明显低于离化杂质的浓度, 故中性杂质散射的作用可以忽略. 因此, 薄膜的散射机制可以表达为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_l}, \quad (1)$$

其中 μ_i 为离化杂质散射迁移率; μ_g 为晶界散射迁移率; μ_l 为晶格振动散射迁移率。

图 4 给出了 ZAO 薄膜 Hall 迁移率、载流子浓度与温度的关系。

从图可以看出,在低温时,离化杂质散射是主要散射机制,载流子浓度和迁移率基本保持恒定。根据 Conwell-Weissk 公式,迁移率可表示为^[19]

$$\mu_i = \frac{e}{m^*} \tau_i(E_F) = \left(\frac{2}{m^*}\right)^{1/2} \frac{\epsilon^{1/2} E_F^{3/2}}{\pi e^3 N_i Z^2} \cdot \frac{1}{\ln\left(1 + \frac{\epsilon E_F}{N_i^{1/3} Z e^2}\right)^2}, \quad (2)$$

其中 $\tau_i(E_F)$ 为弛豫时间; ϵ 为静介电常数; m^* 为电子有效质量; $Z e$ 为离子电荷; N_i 为散射杂质的浓度。由公式(2),可以看出,在影响迁移率诸多因素中,并不包括温度,这意味着在简并半导体中,在温度较低时,离化杂质散射是主要的散射机制且迁移率与温度无关。Minami^[5], Zafar^[11]和 Qu^[12]也用不同的方法得出了同样的结论。

随着温度的升高,晶格振动散射将成为主要的散射机制。沈学础^[17]指出,在简并条件下

$$\mu_l = \frac{\pi e \hbar^4 C_l}{\sqrt{2} (m^*)^{5/2} E_d^2 k_B T} \xi^{-1/2} = \left[\frac{\pi}{3}\right]^{1/3} \cdot \frac{e \hbar^3 C_l}{(m^*)^2 E_d^2 k_B T} \cdot \frac{1}{n^{1/3}}, \quad (3)$$

其中 E_d 为形变势常数; C_l 为纵弹性模量。因此,迁移率与温度的关系可简化为

$$\mu_l \approx \frac{1}{T}, \quad (4)$$

即迁移率与温度呈反比关系,与图 4 中迁移率的下降符合得很好。

晶界散射相对于以上的散射机制,则贡献很小。它仅当在晶粒尺寸与其电子平均自由程可比拟时,晶界散射才占主导地位^[15]。对于高载流子浓度和晶粒较大的优质 TCO 薄膜来讲,其电子平均自由程由下式计算^[20]

$$L = (h/2e)(3n/\pi)^{1/3} \mu, \quad (5)$$

L 值为 nm^{-1} 数量级,远小于晶粒尺寸(扫描电子显微镜测得本实验的晶粒尺寸约为 35 nm)。

2.3 光学性能分析

从图 5 中可以看到,Al 的掺杂量(分别为 0.8wt%, 1.5wt%, 2wt%)对薄膜的透过率影响不大;尽管吸收边伴随着铝掺杂浓度的增加而向短波方向移动,但吸收限的紫外截止却都处在同一位置,这似乎与 BM 效应相矛盾^[21]。铝掺杂使薄膜光学吸收边向短波方向移动是基于载流子浓度的增加,而载流子浓度的增加是由于外部杂质掺入所引起

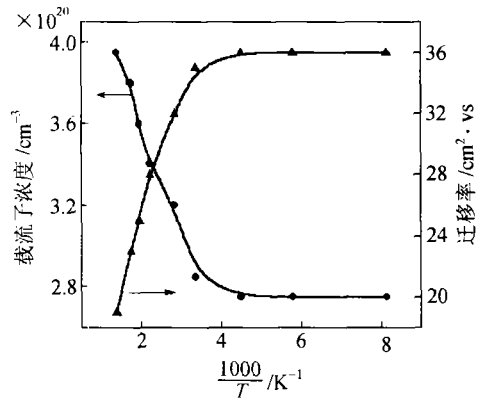


图 4 薄膜 Hall 迁移率、载流子浓度与温度的关系

沉积条件同图 3

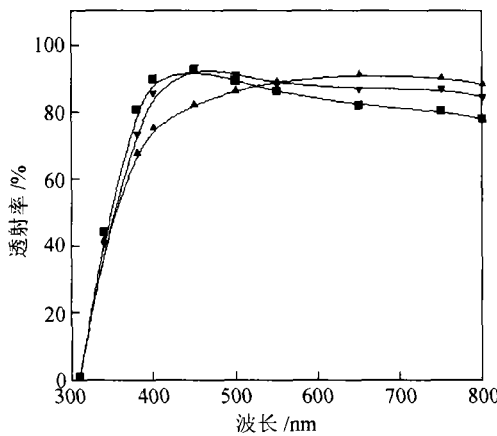


图 5 铝掺杂浓度对 ZAO 薄膜透射率的影响
溅射电压为 280 V, 氧流量为 6sccm, $T = 240^\circ\text{C}$ 。
—■—2wt%, —▲—0.8wt%, —▼—1.5wt%

的替位行为所致,这些增加的载流子填充导带中的较低能级,由 Pauli 不相容原理,该态被禁止重复占用,其结果使价带中的电子跃迁到导带中较高能级,并使吸收边向短波方向移动.但是由于铝在 ZnO 薄膜中的溶解度有限,其载流子的浓度并不是随着铝掺杂的增加而增多,而是在增到一定值时趋于饱和,故当载流子浓度趋于饱和时,吸收边的移动也趋于一个极值,即吸收限的紫外截止却都处在同一位置,故这与 BM 效应并不发生矛盾.

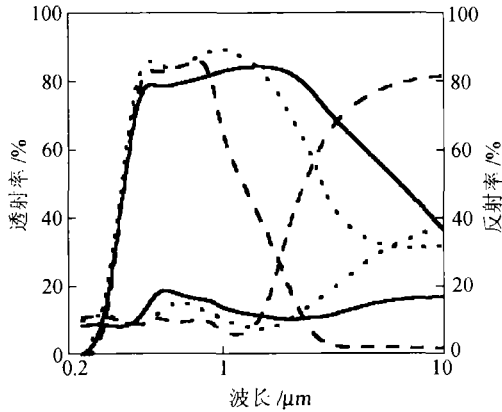


图 6 在不同电阻率条件下 ZAO 薄膜的透射率
反射率图谱
溅射条件同图 3. ——— $3.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, --- $8.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, - - - $6.75 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

光区的光学本构参数(n , k)有以下关系¹⁾: $n \approx \epsilon_{\infty}^{1/2}$, $k \approx 0$. 即在可见光区,薄膜的吸收可以忽略不计,其透射率基本满足 $T \approx 1 - R$.

由图 6 可见,具有较低电阻率的薄膜表现出较高的反射率,并且其红外高反射区向近红外移动. 这表明,红外反射率同薄膜的电阻率关系密切,即方块电阻较小的样品(在薄膜厚度相同情况下)其红外反射率较高. 而对于高度简并的半导体薄膜,其载流子浓度很高,通常在 10^{20} cm^{-3} 以上的数量级,表现出类金属的性质. 因此薄膜在红外区的反射率可基于 Drude 理论(即对金属的红外反射率)加以考虑. Frank^[22]认为,低电阻率的薄膜在红外区的反射率 R 可以表示为:

$$R = 1 - \frac{4\pi\epsilon_0 c_0}{en\mu d}, \quad (7)$$

$$R_{\square} = \frac{1}{\sigma d} = \frac{1}{en\mu d}, \quad (8)$$

$$R = 1 - 4\pi\epsilon_0 c_0 R_{\square}, \quad (9)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数, c 为真空中的光速, e 为电子电量, n 为载流子浓度, d 为薄膜厚度, μ 为薄膜中载流子的迁移率, R_{\square} 为薄膜的方块电阻.

由(9)式可知,对于相同厚度的薄膜,红外反射率随着薄膜方块电阻的减小而增大,即随着

图 6 给出了不同电阻率的 ZAO 薄膜在紫外可见及近红外的透射反射特性(不同的基底速度).

由图可知,在整个可见光区所有的薄膜均表现出很高的透射率($>80\%$). 不同之处在于随着薄膜电阻率的降低,薄膜的吸收边向短波方向移动. 由电磁波与物质的作用形式可知,光子通过半导体介质的透射率可表达为

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) = (1 - R)^2 \exp\left(-\frac{4\pi k d}{\lambda}\right), \quad (6)$$

其中 R 为薄膜的反射率, α 为薄膜的吸收函数, k 为薄膜的消光系数, d 为薄膜的厚度, λ 为入射电磁波的真空波长, $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$.

上式表明薄膜的透射率同消光系数呈指数关系. 但是对于透明导电薄膜 TCO 来说,其在可见

1) 陈 猛. 透明导电薄膜的制备及性能分析. 博士论文,中国科学院金属研究所,1999

薄膜厚度的增大而增大。低电阻率的 ZAO 薄膜在红外区的高反射特性使得它在诸如红外减反射涂层、高层建筑的保暖幕墙玻璃以及汽车、冰柜等的除霜透明玻璃上有潜在的应用前景。

3 结论

(1) Al_2O_3 相在 ZnO:Al 薄膜中充当散射中心的作用,它会大大降低薄膜的电学性能如载流子迁移率和电导率。如果采取适当的铝掺杂浓度和氧流量,可以有效地消除 Al_2O_3 相的影响。

(2) Zn、Al 和 O 在薄膜内部沿深度分布均匀,界面比较陡峭,薄膜内部处于氧缺乏状态。

(3) 对于高度简并的透明导电薄膜,在低温时,电离杂质散射居主导地位;高温时,晶格振动散射将成为主要的散射机制;晶界散射仅当在晶粒尺寸很小且非简并条件下起作用。

(4) ZAO 薄膜在紫外、可见、红外光区的电磁特性测试表明,ZAO 薄膜在紫外区截止、可见光区高度透过 > 80%、红外光区高度反射 > 60%,并且 ZAO 薄膜的光学禁带宽度在 3.3 ~ 3.9 eV 之间。

致谢 本工作的 XPS 和 AES 测试得到了中国科学院金属研究所孙玉珍高级实验师的热情帮助,谨致谢忱。

参 考 文 献

- 1 Tabuchi K, et al. Optimization of ZnO films for amorphous silicon solar cells. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: 3764
- 2 Lampe U, et al. Thin-film oxygen sensors made of reactively sputtered ZnO. *Sensors and actuators*, 1989, 18: 269
- 3 Horsthuis W H G. ZnO processing for integrated optic sensors. *Thin Solid Films*, 1986, 137: 185
- 4 Zafar S, et al. Characterization and analysis of ZnO:Al deposited by reactive magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol*, 1995, 4: 2177
- 5 Minami T, et al. Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminium-doped ZnO thin films prepared by R F magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1988, 164: 275
- 6 Seto J Y W. The electrical properties of polycrystalline films. *J Appl Phys*, 1975, 46: 5247
- 7 Minami T, et al. Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 1992, 117: 370
- 8 Yang T L, et al. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r. f. magnetron-sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, 326: 60
- 9 Ghosh S, et al. Grain boundary scattering in aluminium-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 1991, 205: 64
- 10 Minami T, et al. Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1985, 10: L781
- 11 Zafar S, et al. Characterization and analysis of ZnO:Al deposited by reactive magnetron sputtering. *J Vac Sci Technol*, 1995, 4: 2177
- 12 Qu Y, et al. Electrical and optical properties of ion beam sputtered ZnO:Al films as a function of film thickness. *J Vac Sci Technol*, 1993, 4: 996
- 13 Ellmer K, et al. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films. *Thin Solid Films*, 1994, 247: 15
- 14 Neumann G I, et al. *Current Topics in Material Science*. Vol. 7, Amsterdam; North Holland, 1981, 153
- 15 Heiland G, et al. *Solid State Phys Advances in Research and applications*. Vol. 8, New York: Academic Press, 1959, 191
- 16 Islam M N, et al. XPS and X-ray diffraction studies aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films. *Thin Solid Films*, 1996, 280: 20
- 17 沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1992
- 18 姜燮昌. 透明导电膜. *真空*, 1995, 6(1): 1
- 19 Tansley T L, et al. Conduction mechanism in sputtered polycrystalline zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, 1984, 117: 19
- 20 Huang K F, et al. Temperature dependence of transport properties of evaporated indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, 1987, 148: 7
- 21 Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys Rev*, 1954, 93: 632
- 22 Frank G, et al. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors. *Thin Solid Films*, 1981, 77: 107