

# 直流反应磁控溅射制备掺铟 ZnO 透明导电薄膜的研究\*

叶志镇 唐晋发  
(浙江大学光仪系)

## 提 要

本文介绍了掺铟 ZnO 透明导电膜的制备工艺。并应用半导体物理理论分析了薄膜的导电机理,用 Drude 理论建立了物理模型,分析与计算了薄膜从可见到红外光波段的光学性能,结果表明,理论计算与实测值两者符合得较好。

关键词: 磁控溅射; 透明导电膜。

## 一、引 言

尽管掺 SnIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)膜的透明导电性能比较理想,但 In 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料比较昂贵,因此这几年来人们开始对 ZnO 薄膜的研制感兴趣。这是由于 ZnO 膜不仅可以作压电薄膜与气体传感器,而且作为透明导电膜与建筑物窗口的隔热膜等应用潜力也很大。同时 Zn 和 ZnO 材料丰富且价格低廉,因此在电与光的性能相差不大且能达到要求的情况下,ZnO 膜比 SnIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜更有吸引力。

近年来用磁控溅射技术制备透明导电的 ZnO 薄膜,国外已有人报道。但是 Nanto 等人是用射频磁控溅射 ZnO 靶,并辅之外加直流磁场,在垂直靶面放置的基板上才制得透明导电 ZnO 膜<sup>[1]</sup>。Maniv 等人虽也用经改进的平面磁控源,进行直流反应磁控溅射,但只有当基板加射频偏压,电阻率  $\rho > 2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  的膜才透明<sup>[2]</sup>。Brett<sup>[3]</sup>等在上述条件的基础上再加一 100 V 直流偏压于基板,同时把 O/Zn 的比值控制在 0.95~1.00 之内,才获得  $T > 75\%$  (可见光),  $\rho = 2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  的透明导电 ZnO 膜。

在本文介绍的工作中,我们不仅改进了磁控 S 枪,使得它更适合于直流反应溅射,而且首次采用 Zn 靶掺铟的方法,应用直流反应磁控溅射技术在不加射频偏压的 K<sub>9</sub> 玻璃基板上淀积可见光透射率为 80% 左右,电阻率  $\rho = 1.08 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  的 ZnO 透明导电薄膜,这是至今最为简便又实用的制备方法。

## 二、实验技术

S 枪磁控溅射系统已在文献[4]中作了介绍,这里只描述改进的部分及其功能。在 S 枪

收稿日期: 1987年4月3日; 收到修改稿日期: 1987年5月25日

\* 国家教委博士点资助课题。

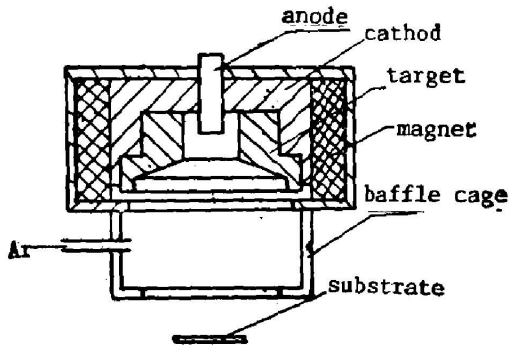


Fig. 1 The configuration of S-gun equipped with a baffle cage

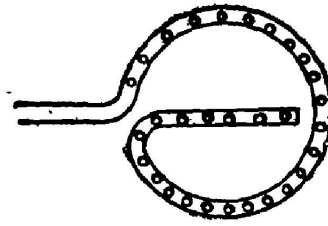


Fig. 2 The annular O<sub>2</sub> duct pipe

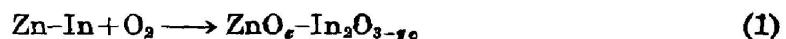
前面安装一隔离罩,如图 1 所示。隔离罩通水冷却以防过热。氩气通过密封的铜管,直接引入罩内,而氧气从真空室底部引向基板与罩之间。导管按图 2 加工成形。环形氧气导管每隔 1.5 cm 打一小孔,孔径约为 1 mm 左右,孔口朝向基板,这样氧气能有效地挡在罩外,它即使向罩内扩散,至少能使靶与基板间的气氛形成一个 Ar-O<sub>2</sub> 梯度,既有利于防止靶面深度氧化,又有利于基板上膜形成过程中的充分氧化反应。

在实验过程中,本底真空度抽到  $5 \times 10^{-5}$  Torr 时,开始充氩气。由于掺 In 的多少直接影响 ZnO 薄膜的导电性能,因此必须严格控制。我们使用纯度为 99.99% 的 Zn 作靶,计算出靶被溅射的表面积,然后在靶面按比例嵌入纯度为 99.99% 的铟块。

使用四探针测试仪测量膜的方电阻  $R_{\square}$ ,用 Hall 效应方法测试膜的霍尔系数  $R_H$ ,并确定自由载流子浓度  $N$  与迁移率  $\mu$ 。用 UV-365 分光光度计测试膜在 0.19~2.5  $\mu\text{m}$  波长范围内的透射率,应用光度-包络线法<sup>[5]</sup>,根据光谱曲线计算出膜的光学常数  $n$ 、 $K$  和厚度  $d$ 。

### 三、实验结果与理论分析

在溅射淀积过程中,基板上的膜边淀积,边反应,其过程可用下式表示:



它的最终生成物的成分决定了膜的电学与光学性能。

#### 1. 导电机理与电阻率

具有化学计量比的 ZnO 膜,方电阻  $R_{\square} > 10^8 \Omega/\square$ ,一旦掺了少量的 In 以后,导电性能迅速得到改善,并且主要由 In 决定,这是由于杂质 In 改变了 ZnO 膜的自由载流子浓度  $N$  和迁移率  $\mu$  的缘故。

ZnO 中的 Zn 与 O 化学结合形式是介于离子键与共价键之间的化学键,它是六角密积类斜方晶体结构<sup>[6]</sup>。掺了少量杂质 In 之后,规则的晶格点阵中一部分的  $\text{Zn}^{+2}$  被  $\text{In}^{+3}$  取代了,同时提供一个非共价运动的电子,  $\text{In}^{+3}$  成为电离中心。原来的能带结构发生了变化,杂质能带处在原来的禁带中,但很靠近导带,因此自由载流子浓度大大增加。

掺 In 并非越多越好,有一个适量的问题。掺 In 过少,自由载流子浓度不够大,导电性能仍不理想。然而掺 In 过多,由于物质溶解度的限制,有小部分以游离状态存在 ZnO 中,成了散射中心,严重影响了电子迁移率;同时由于 ZnO 是化合物半导体,其中 0.68 是离子

键, 0.32 是共价键, 重掺杂后, 一些游离的 In 破坏了有序的结构, 引起一些位错与缺陷, 使导电机理变得更复杂, 甚至有可能出现电性补偿现象, 因此自由载流子浓度升高到一定的程度后出现饱和, 甚至有所下降, 导电性能不但得不到进一步改善, 反而下降了。只有掺 In 比例适当时, 自由载流子浓度达到了  $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  数量级, 而迁移率没有明显下降, 这时电阻率可望得到最小值。图 3 给出了实测的电阻率  $\rho$ , 自由载流子浓度  $N$ 、迁移率  $\mu$  与掺 In 比例的关系。自由载流子浓度  $N$  与迁移率  $\mu$  是由霍尔系数  $R_H$  求得

$$N = \frac{1}{eR_H}, \quad \mu = \frac{R_H}{\rho}. \quad (2)$$

式中  $e$  是电子电量。从图 3 看到, 在重掺杂的情况下, 自由载流子浓度达到饱和后有所下降, 前面已分析过, 这时可能出现电性补偿现象, 然而  $N$  仍由  $R_H$  确定, 实际上存在一定误差, 其值是偏低的。实验表明, Zn 的靶面掺 In 在 5.0~7.0% 较理想。然而, 由于 In 和 Zn 溅射速率不尽相同, 实际的薄膜中  $\text{In}_2\text{O}_3$  与 ZnO 比例与该值有所差别的。

除了掺 In 比例外, 还有其它因素影响 ZnO 膜的导电性能。如氧缺陷(少量的过锌)结构, 它对薄膜的导电有贡献。但它又是一种散射中心, 这种结构过多, 反而影响迁移率。薄膜

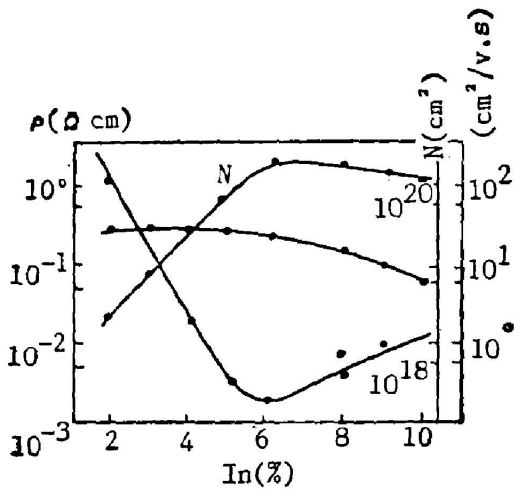


Fig. 3 Resistivity  $\rho$  (●), Hall mobility  $\mu$  (▲) and carrier density  $N$  (■) of sputtered ZnO films as a function of the In content

的厚度与电阻率也有关系。一般说来薄膜中的电子迁移率比块状的小, 这是膜中的晶粒比较小的缘故, 同理薄膜的电阻率随厚度增加而减少。

膜中电子迁移率还受中性杂质散射, 晶粒界面散射、晶体固有的光学声子振荡等影响。同时在溅射过程中, 膜受高能粒子轰击损伤而出现缺陷, 这对于电子迁移率也是不利的, 种种因素最终都影响与限制了 ZnO 膜的导电性能。

实验表明, 溅射功率和氧分压与总压强的比值  $P_{O_2}/P_B$  对膜的光学与电学性能的影响是交织在一起的。因为功率决定了溅射速率, 如果功率过大而  $P_{O_2}/P_B$  过小, 则反应不充分 ( $\text{ZnO}_x$  中  $x$  值小), 虽然导电性较好, 但透明性不好, 相反  $P_{O_2}/P_B$  大而功率过小, 尽管透明度好, 导电性能不够理想, 因此两者必须综合考虑。对于 ZnO 膜电学与光学性能是互相制约的。

## 2. 光学性能与理论模拟

图 4 是不同掺 In 量的 ZnO 薄膜的透射率光谱曲线。表 1 给出了它们实测的性能参数。

由图 4 可以估计, 膜的基本吸收限大约在 385 nm 处, 由下式知<sup>[7]</sup>,

$$h\omega_s = E_G. \quad (3)$$

它的禁带宽  $E_G$  大约为 3.3 eV 左右。式中  $\omega_s$  为基本吸收限频率,  $h = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克常数。根据 Burstein 理论, 自由载流子浓度  $N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  时, 电子气成为简并的, 禁带

Table 1 The performance data of sputtered ZnO films with various In contents

sample	In (%)	$d^*$ (nm)	$R_H$ ( $\text{cm}^2/\text{c}$ )	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $10^{-3} \Omega\text{cm}$ )	$N$ ( $10^{20} \text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$\lambda_p^{**}$ ( $\mu\text{m}$ )
ZnO-1	6.0	240	0.029	45	1.08	2.18	26.9	2.54
ZnO-2	5.0	368	0.085	85	3.13	0.735	27.2	3.6
pure ZnO				$10^6$				

\* film thickness.

\*\* plasmas wavelength.

随  $N$  值增大而变宽, 变化量可由下式中第二项求得<sup>[6]</sup>

$$E_G = E_{G0} + \frac{\hbar^2}{8m_{vc}^*} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

式中  $E_{G0}$  为纯 ZnO 的禁带宽,  $m_{vc}^*$  是导带有效质量。由此可知, 随着自由载流子浓度的增加, 光学吸收限向短波方向漂移。实验曲线 ZnO-1、ZnO-2 和 ZnO-3 与上述理论分析是吻合的。

导电 ZnO 薄膜的光学常数受三种因素制约, 即电介质效应、自由载流子吸收和能级间跃迁吸收。由于 ZnO 薄膜基本吸收限在 UV 附近, 因此能级间跃迁吸收仅发生在可见光的短波处, 正如实验曲线所表示的那样, 在靠近吸收限的小范围内光学吸收较大, 即消光系数  $K$  较大, 但对于从可见光到红外整个光谱区域的光学性能影响不大, 其光学常数主要由电介质效应与自由载流子吸收所确定。

根据 Collins 和 Kleinman<sup>[6]</sup> 理论, 一般的晶体半导体的介电常数应是价电子、声子与自由载流子三项贡献的综合, 即

$$\epsilon = \epsilon_v + \epsilon_p + \epsilon_c, \quad (5)$$

式中  $\epsilon_v$  是价电子介电系数,  $\epsilon_p$  是晶体声子介电系数,  $\epsilon_c$  是自由载流子介电系数。但在重掺杂的 ZnO 中, 自由载流子浓度高,  $N = 2.18 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , 相对来说, 声子贡献这一项可以忽略不计, 根据 Drude<sup>[10]</sup> 自由载流子吸收理论, 光学常数可由下式来确定。 $\epsilon_v$  由纯 ZnO 的折射率求得,  $n = 1.87$ ,  $\epsilon_v = 3.57$ 。

$$n^2 - k^2 = \epsilon_p - \omega_p^2 \cdot \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (6)$$

$$2nk = \omega_p^2 \cdot \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (7)$$

其中  $\omega_p$  为等离子体频率:

$$\omega_p = \left( \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

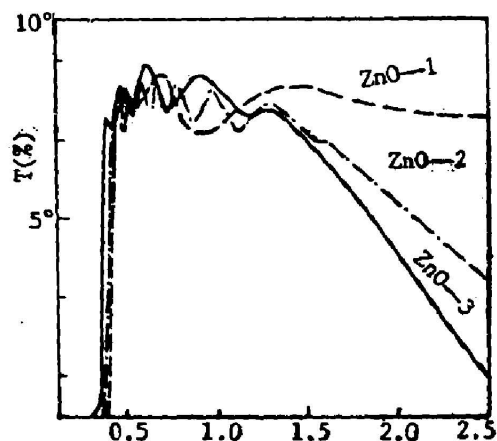


Fig. 4 Spectral transmittance of In-doped ZnO films with In content of 6.0% (ZnO-1), 5.0% (ZnO-2) and 2.0% (ZnO-3)

$m^*$  是电子的有效质量,  $m^* = 0.35 Me$ ,  $Me$  是电子质量。电阻尼常数:

$$\gamma = e/m^* \mu_0 \quad (9)$$

由此可知, 薄膜的光学常数  $n$ 、 $k$  是受到自由载流子浓度  $N$  和迁移率  $\mu$  的制约, 特别是受到自由载流子浓度的制约, 因为掺 In 的 ZnO 膜的迁移率相对来说是低的。图 5 给出根据实测的透射率光谱曲线  $T(\lambda)$ , 应用光度-包络线法计算得到的光学常数  $n$ 、 $k$  的色散曲线, 同时给出了根据实测的  $N$  和  $\mu$ , 然后应用公式(6)和(8)计算得到的  $n$ 、 $k$  值, 结果表明实测值与物理模型理论计算值两者符合较好。

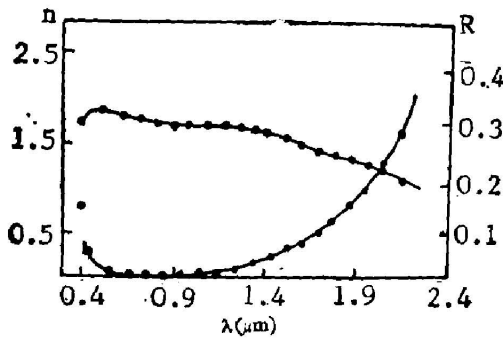


Fig. 5 Measured (●) and calculated (—) optical constants  $n$  and  $k$  of the indium-doped ZnO-1 film

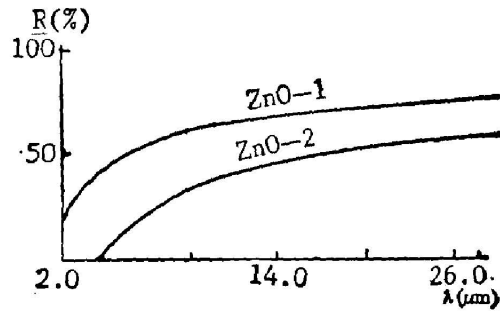


Fig. 6 Calculated infrared reflectivities of In-doped ZnO films based on Drude theory

从图 4 可以看出, ZnO-1 和 ZnO-2 曲线在近红外处透射率迅速下降, 这是由于高浓度的自由载流子在等离子体频率附近出现强烈吸收的缘故。吸收系数为<sup>[7]</sup>:

$$A = \frac{1}{\epsilon_0 C \epsilon_v^{1/2} P} / (\omega \tau_m)^2, \quad (10)$$

这里  $\tau_m$  是电子张弛时间,  $\tau_m = 1/\gamma = m^* \mu / e$ 。最大光吸收发生在等离子体波长处,

$$\lambda_p = 2\pi C \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_v m^*}{N e^2} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

然而在红外区又具有较高的反射率, 这也是由于高浓度的自由载流子等离子体在红外具有较强的反射特性的缘故。反射率  $R$  与电阻率  $\rho$  有以下的关系<sup>[11]</sup>:

$$R = 1 - 4 \left( \frac{\pi \epsilon_0 C \rho}{\lambda} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

由公式(10)与(12)知, 电阻率  $\rho$  越小, 近红外吸收越大, 而红外反射率却越高。图 6 是根据实测的电阻率  $\rho$  计算得到的红外反射率的光谱曲线。

#### 四、结 论

我们使用改进的  $S$  枪, 以掺 In 的 Zn 作靶, 采用直流反应磁控溅射技术制备透明导电的 ZnO 薄膜。实验结果表明, 溅射功率、氧分压和掺 In 的比例, 对膜的光学与电学性能均有影响, 尤其是掺 In 的比例影响最大。 $n$  型半导体 ZnO 掺 In 后提高了自由载流子浓度, 从而改善了它的导电性能, 并且由于自由载流子等离子体的作用, 出现了近红外吸收而红外

反射的现象。当掺 In 比例适当时, 可望得到电阻率较低的 ZnO 薄膜。通过适当掺 In 获得的透明导电 ZnO 薄膜, 光与电两者结合的性能是比较理想的, 根据半导体物理理论建立物理模型, 对薄膜进行分析与计算, 结果也是令人满意的。在应用直流反应磁控溅射技术制备透明导电 ZnO 薄膜方面, 到目前为止, 我们研制的 ZnO 薄膜性能最好, 而方法是最简单实用的。

### 参 考 文 献

- [1] H. Nanto *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**, No. 4 (Feb), 1029.
- [2] S. Maniv *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1983, **1**, No. 3 (Jul), 1370.
- [3] M. J. Brett *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986, **4**, No. 3 (May), 423.
- [4] 叶志镇;《激光与红外》, 1987, **205**, No. 2 (Feb), 28.
- [5] 郑燕飞;《光学薄膜计算机辅助设计》, 1986, 浙江大学光仪系, 硕士学位论文。
- [6] C. Kittel;《Introduction to Solid State Physics》, (Academic Press, U. S. A. New York, 1975), 270~350.
- [7] K. Seeger;《半导体物理》, (科学出版社, 北京, 1980), 229~280.
- [8] E. Burstein; *Phys. Rev.*, 1954, **93**, No. 4 (Apr), 632.
- [9] R. J. Collins *et al.*; *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **11**, No. 7 (Jul), 190.
- [10] M. J. Brett *et al.*; *Solid State Communications*, 1985, **54**, No. 7 (Jul), 603.
- [11] G. Frank *et al.*; *Thin Solid Films*, 1981, **77**, No. 3 (Mar), 107.

## Study of transparent conducting indium-doped ZnO films prepared by D. C. reactive magnetron sputtering

YE ZHIZHENG AND TANG JINFA

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou)

(Received 3 April 1987; revised 25 May 1987)

### Abstract

Transparent conducting films ZnO have been prepared by D. C. reactive magnetron sputtering through modified S-gun in incorporating Zn target inlaid with indium in proportion on its surface. Films with resistivity of  $1.08 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , transmittance of around 80% in the visible region were obtained. Conductive mechanism of indium-doped ZnO films was explained on semiconductors physics theory. Optical properties were modeled by the Drude theory of free electron from the visible region to the infrared region. The result showed that calculated value of optical properties agreed well with experimental data.

**Key words:** magnetron sputter; transparent conducting films.