

直流磁控溅射法制备 ZnO:Zr 透明导电薄膜及性能研究*

张化福, 类成新, 刘汉法, 袁长坤

(山东理工大学物理与光电信息技术学院, 淄博 255049)

摘要 利用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 ZnO:Zr(ZZO)透明导电薄膜。研究了厚度对薄膜结构及光电性能的影响。研究表明,厚度对薄膜的结构和电学性能有很大的影响。制备的 ZZO 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜,具有 *c* 轴择优取向。在厚度为 593nm 时,薄膜的电阻率具有最小值 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。所制备薄膜样品的可见光平均透过率都超过 93%。

关键词 ZnO:Zr 薄膜 磁控溅射 薄膜厚度 透明导电薄膜

中图分类号: TN304.2; TN304.055

Preparation and Characterization of Transparent Conducting Films ZnO:Zr Deposited by DC Magnetron Sputtering

ZHANG Huafu, LEI Chengxin, LIU Hanfa, YUAN Changkun

(School of Physics and Optic-Electronic Information, Shandong University of Technology, Zibo 255049)

Abstract Transparent conducting zirconium-doped zinc oxide (ZZO) films are successfully prepared by direct current magnetron sputtering at room temperature. The effect of thickness on the structural, optical and electrical properties of ZZO films is investigated in detail. The experimental results show that thickness is an important factor to the crystal structure and electronic properties of ZZO films. All the deposited films are polycrystalline with a hexagonal structure and a preferred orientation perpendicular to the substrates along the *c*-axis. At the optimal thickness of 593nm, the lowest resistivity achieved is $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. All the deposited films present a high transmittance of over 93% in the visible range.

Key words ZnO:Zr films, magnetron sputtering, film thickness, transparent conducting films

透明导电氧化物(TCO)在液晶显示器、有机电致发光二极管以及太阳能电池等微电子领域有着广泛的应用^[1-3]。锡掺杂的氧化铟(ITO)薄膜具有透过率高、电阻率低和功函数大等优点,是目前应用最为广泛的透明导电氧化物。当应用到某些方面(如透明加热器和化学传感器)时,要求透明导电薄膜可以在反复高温下稳定工作。但是当温度高于 700K 时,ITO 薄膜就会出现性能退化现象^[4],而 ZnO-ZrO₂ 复合薄膜经过反复高温(>1000K)测试后性能稳定,未出现明显退化现象^[5]。ZZO 薄膜因在高温下能稳定工作而有望成为 ITO 薄膜高温(>1000K)领域的理想替代产品,并且与 ITO 薄膜相比,ZZO 薄膜具有无毒、价格便宜、资源丰富等优点。

目前,国内外关于 ZZO 透明导电薄膜研究的报道很少, Kim 等^[1]用脉冲激光沉积法制备的 ZZO 薄膜在可见光区的平均透过率只有 88%; Paul 等^[2]用溶胶-凝胶法制备的 ZZO 薄膜,其最小电阻率为 $7.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; 吕茂水等^[3]采用射频溅射法制备出了较好的 ZZO 透明导电薄膜,其最小电阻率为 $2.07 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区的平均透过率接近 92%。本文采用直流磁控溅射法在室温玻璃衬底上制备出了具有良好附着性能的 ZZO 透明导电薄膜,并详细讨论了厚度对

ZZO 薄膜的结构、光学和电学性能的影响。

1 实验

用 JGP500C2 型高真空多层膜磁控溅射系统在 7059 玻璃衬底上制备 ZZO 薄膜样品。所用 ZZO 靶材由纯度为 99.99% 的 ZnO 和 ZrO₂ 高温烧结而成,其中 ZrO₂ 的质量分数为 5%。靶材直径为 75mm,厚度为 3.5mm,靶与衬底之间的距离约为 60mm。溅射所采用的气体是 99.999% 的高纯氩气,溅射镀膜时的氩气流量为 20mL/min,溅射压强为 1.5Pa,直流溅射功率为 130W。为了研究厚度对薄膜性能的影响,沉积时间在 30~70min 之间变化。衬底在放入溅射室之前,依次经无水乙醇擦拭、60℃ 丙酮溶液超声清洗 10min、无水乙醇浸泡 20min、去离子水反复冲洗后烘干。

利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(CuK α_1 靶, $\lambda = 0.15406\text{nm}$)和 FEI Sirion 200 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)研究 ZZO 薄膜的结构和形貌。用 SDY-4 型四探针测试仪测量室温下薄膜的方块电阻 *R*,用 SGC-10 型薄膜测厚仪(测量精度小于 1nm)测量薄膜的厚度 *l*,薄膜的电阻率由公式 $\rho = Rl$ 计算得到。用霍尔效应实验仪测量薄膜的迁移

* 山东理工大学功能材料创新团队支持计划项目(2006)。

张化福:男,1977年生,硕士,讲师,主要从事宽禁带半导体氧化物方面的研究 E-mail:huafuzhang@126.com

率和载流子浓度。用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测量样品的光学透过率。

2 实验结果与讨论

2.1 厚度随沉积时间的变化

薄膜厚度随沉积时间变化的关系曲线如图 1 所示。在沉积时间从 30min 延长到 70min 的过程中,薄膜厚度几乎按线性的关系从 358nm 增加到 782nm,其生长速率介于 11~12nm/min 之间。

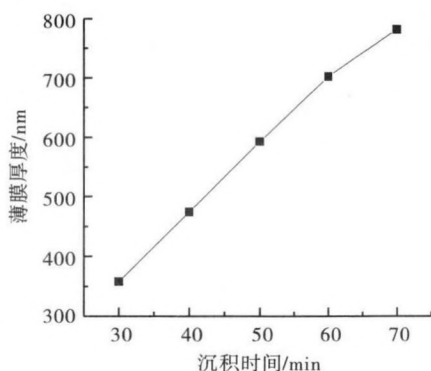


图 1 薄膜厚度随沉积时间的变化

Fig. 1 Thickness of ZZO films deposited on glass substrate as a function of deposition time

2.2 ZZO 薄膜的结构

图 2 为室温下在玻璃衬底上制备的 ZZO 透明导电薄膜的 X 射线衍射图谱。

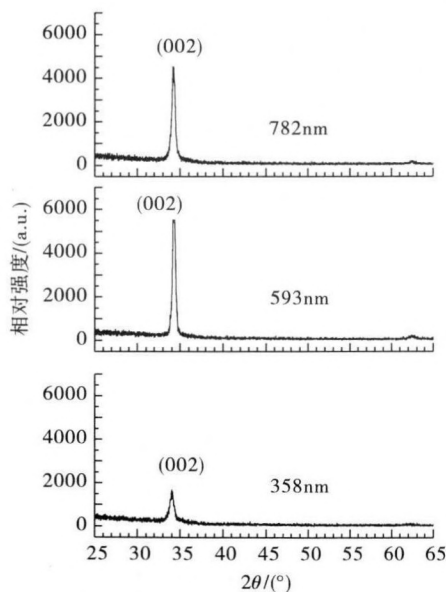


图 2 不同厚度下 ZZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZZO films deposited on glass substrates with different thickness

由图 2 可见,ZZO 薄膜的特征谱线与 ZnO 薄膜六角纤锌矿结构的特征谱线相吻合,说明 Zr^{4+} 的掺杂并没有改变 ZnO 薄膜的结构,实验制备的 ZZO 具有六角纤锌矿结构。由于 Zr^{4+} 半径(0.59Å)小于 Zn^{2+} 半径(0.60Å),并且在 ZZO

薄膜的 X 射线衍射图谱中没有观察到 ZrO_2 的衍射峰,表明 Zr^{4+} 很可能是以替位原子的形式存在于 ZZO 薄膜中的。

厚度分别为 358nm、593nm 和 782nm 的 3 个 ZZO 薄膜都只存在 1 个极强的(002)晶面衍射峰,说明薄膜具有很好的 c 轴择优取向。厚度变化时,各衍射峰对应 2θ (约为 34.1°)的角位置没有发生明显变化,但衍射峰的强度及半高宽变化显著。当厚度为 358nm 时,薄膜的衍射峰强度最小,半高宽最大(约 0.62°);而当厚度为 593nm 时,薄膜的衍射峰强度达到最大,半高宽最小(约 0.42°),表明膜厚增大,薄膜的晶化程度得以提高,这与马洪磊等^[6]研究 Sn_2O_3 :Sb 时所得出的结论一致;当膜厚进一步增大时,薄膜的衍射强度开始减弱,半高宽增大,这意味着膜厚较大时薄膜的晶化程度降低。

ZZO 薄膜的晶粒尺寸可以根据 Seherer 公式 $D = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ 求得,其中 D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射峰所对应的衍射角。实验制备的厚度分别为 358nm、475nm、593nm、702nm 和 782nm 的薄膜样,其晶粒尺寸分别为 13.3nm、16.4nm、19.7nm、17.9nm 和 16.9nm。可见,厚度对薄膜晶粒尺寸的影响较大,晶粒尺寸随厚度的增大先增大后又减小。

2.3 ZZO 薄膜的电学性能

图 3 给出了 ZZO 薄膜的电阻率、霍尔迁移率和载流子浓度随厚度的变化关系。

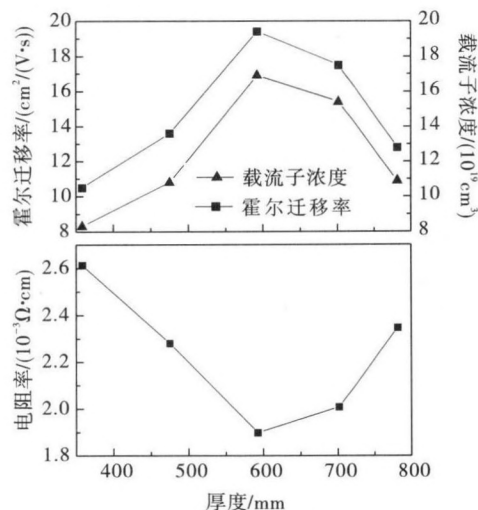


图 3 薄膜电学性能随厚度的变化

Fig. 3 Dependence of the electrical properties on thickness for ZZO films deposited on glass substrates at room temperature

当厚度从 358nm 增大到 593nm 时,由于霍尔迁移率和载流子浓度都显著增大,所以薄膜的电阻率迅速减小;而当厚度从 593nm 增大到 782nm 时,霍尔迁移率和载流子浓度都开始减小,导致薄膜的电阻率增大;在厚度为 593nm 时,ZZO 薄膜的电阻率具有最小值 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$,其霍尔迁移率和载流子浓度分别为 $16.9 cm^2/(V \cdot s)$ 和 $1.94 \times 10^{20} cm^{-3}$ 。ZZO 薄膜的迁移率主要是由晶粒间界散射和电离杂质散射决定,而在本实验中薄膜的晶粒尺寸随厚度的增大变化显著,因此可以认为迁移率的变化主要是由晶粒间界散射决定。厚度增大时,薄膜的晶化程度提高,晶粒尺寸增大,薄膜

中晶粒间界的浓度降低,而晶粒间界能够捕获自由载流子并对载流子有散射作用(即晶粒间界散射),所以晶粒尺寸的增大能延长载流子的寿命并减少晶粒晶界散射^[7,8],这使得载流子浓度和迁移率都增大,薄膜的导电性能提高,电阻率减小。当厚度从 358nm 增大到 593nm 时,由于晶粒尺寸明显增大,导致电阻率迅速减小;而当厚度进一步增大时,晶粒尺寸减小,电阻率增大。

2.4 ZZO 薄膜的光学性能

图 4 给出了不同厚度下 ZZO 薄膜在紫外-可见分光光度计上的透过率随波长的变化关系。薄膜在可见光(500~800nm)范围内的平均透过率都超过 93%。光学带隙 E_g 是通过将 $\alpha^2-h\nu$ 曲线的线性部分外推得到的(即 $\alpha^2=0$ 时 $h\nu$ 的数值), α 是吸收系数,由公式 $\alpha=(1/l)\ln(1/T)$ 求得,其中 l 是薄膜的厚度, T 是薄膜的透过率, h 是普朗克常数, ν 为光波的频率^[1]。

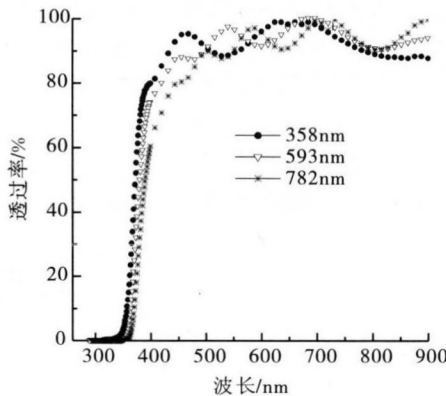


图 4 不同厚度下 ZZO 薄膜的光学透过率随波长的变化

Fig. 4 Optical transmittance as a function of the wavelength for ZZO films with different thickness

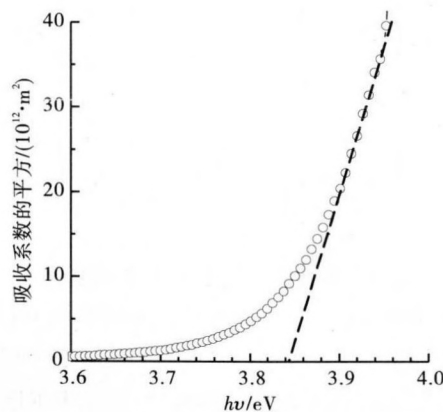


图 5 吸收系数的平方随光子能量的变化

Fig. 5 Square of the absorption coefficient as a function of photon energy

厚度为 782nm 时,ZZO 薄膜吸收系数的平方随光子能量的变化关系如图 5 所示,其光学带隙约为 3.84eV,明显大于 ZnO(约 3.37eV)的光学带隙。这是因为导带的最低能级被大量的带电载流子占满所引起的,即 Burstein-Moss 位移效应。

3 结论

利用直流磁控溅射法在 7059 玻璃衬底上制备了可见光透过率高、电阻率低的 ZZO 透明导电薄膜。研究表明,厚度对 ZZO 薄膜的结构和电学性能有很大影响。实验制备的 ZZO 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜,具有垂直于衬底方向的 c 轴择优取向。在厚度为 593nm 时,薄膜的电阻率具有最小值 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,其霍尔迁移率和载流子浓度分别为 $16.9 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $1.94 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。所制备薄膜样品具有良好的附着性能,其可见光平均透过率都超过 93%。高透过率、低电阻率的透明导电薄膜 ZZO 可广泛应用于液晶显示器、太阳能电池等微电子领域。

参考文献

- 1 Kim H, Horwitz J S, Kim W H, et al. Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421: 539
- 2 Paul G K, Bandyopadhyay S, Sen S K, et al. Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films[J]. *Mater Chem Phys*, 2003, 79(1): 71
- 3 Lu M S, Xiu X W, Pang Z Y, et al. Influence of the deposition pressure on the properties of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 252(16): 5687
- 4 Coutal C, Azema A, Roustan J C. Fabrication and characterization of ITO thin films deposited by excimer laser evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 28(1-2): 248
- 5 Qadri S B, Kim H, Khan H R, et al. Transparent conducting films of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ and ZnO-ZrO_2 [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377-378: 750
- 6 Ma H L, Hao X T, Ma J, et al. Thickness dependence of properties of $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ films deposited on flexible substrates[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, 191(1-4): 313
- 7 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
- 8 Lu M S, Xiu X W, Pang Z Y, et al. Transparent conducting zirconium-doped zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 252(5): 2006

(责任编辑 张 竞)