

文章编号:1007-2780(2009)01-0061-05

透明导电薄膜 ZnO:Zr 的制备及特性研究

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, 山东 淄博 255049, E-mail: huabaozhang@126.com)

摘 要: 利用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备出了可见光透过率高、电阻率低的 ZnO:Zr (ZZO)透明导电薄膜。讨论了溅射功率对 ZZO 薄膜结构、形貌及光电性能的影响。研究表明,溅射功率对 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,且具有垂直于衬底方向的 c 轴择优取向。在溅射功率为 115 W 时,ZZO 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 $18.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。所制备 ZZO 薄膜样品具有良好的附着性能,其可见光区平均透过率均超过 92%。

关 键 词: ZnO:Zr 薄膜;透明导电薄膜;溅射功率;磁控溅射

中图分类号: TN304.2⁺1;TN305.92

文献标识码: A

1 引 言

透明导电氧化物(TCO)在液晶显示器、有机电致发光二极管、太阳能电池等微电子领域有着广泛的应用^[1-4]。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^[5]。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,当温度大于 700 K 时,ITO 薄膜会出现性能退化^[6]。而 ZnO-ZrO₂ 复合薄膜经过反复高温(>1 000 K)测试后性能稳定,没有明显退化现象^[6]。掺锆氧化锌(ZZO)薄膜因有望在高温下稳定工作而成为 ITO 薄膜高温(>1 000 K)领域的理想替代产品。另外,与 ITO 薄膜相比,ZZO 薄膜还具有无毒、价格便宜和资源丰富等优势。

目前,国内外关于 ZZO 透明导电薄膜研究的报道很少。Kim 等人^[1]用脉冲激光沉积法制备的 ZZO 透明导电薄膜可见光区平均透过率只有 88%;Paul^[3]等人用溶胶-凝胶法制备的 ZZO 薄膜最低电阻率为 $7.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$;吕茂水^[4]等人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,并详细讨论了溅射功率对 ZZO 薄膜结构、形貌、光学、电学性能的影响。

2 实 验

使用 JGP500C2 型高真空多层膜磁控溅射系统在 Corning 7059 玻璃衬底上制备 ZZO 薄膜样品。所用的 ZZO 靶材从中美合资合肥科晶材料技术有限公司购买,由纯度为 99.99% 的 ZnO 和纯度为 99.99% 的 ZrO₂ 高温烧结而成,其中 ZrO₂ 的含量为 5%。靶材直径为 75 mm,厚度 3 mm,靶与衬底之间的距离约为 60 mm。溅射气体是 99.999% 的高纯 Ar,工作时 Ar 流量为 20 mL/min,真空度为 1.5 Pa,直流溅射功率范围为 85~160 W。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 10 min,无水乙醇浸泡 20 min,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,射线源波长为 0.154 06 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

测试仪室温下测量薄膜的方块电阻 R , 用 SGC-10 型薄膜测厚仪(测量精度 $<1\text{ nm}$) 测量薄膜的厚度 l , 薄膜的电阻率由公式 $\rho = Rl$ 计算得到, 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。

3 实验结果与讨论

3.1 ZZO 薄膜的结构、形貌

图 1 给出了在室温玻璃衬底上制备 ZZO 透明导电薄膜的 XRD 图谱。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+} 离子的掺杂并没有改变 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+} 离子半径 (0.059 nm) 小于 Zn^{2+} 离子半径 (0.060 nm), 并且 ZZO 薄膜的 X 射线衍射谱中没有观察到 ZrO_2 的衍射峰, 表明 Zr^{4+} 离子很可能是以替位原子的形式存在于 ZZO 薄膜中的。

从图 1 可以看出, ZZO 薄膜仅在 $2\theta = 34.4^\circ$ 附近存在一个强的 (002) 衍射峰, 这个 2θ 值与标准 ZnO 晶体 (34.45°) 的非常接近。这表明 ZZO 薄膜具有垂直于衬底方向的 c 轴择优取向。随着功率的增大, 衍射峰的位置变化不大, 但衍射峰的强度和半高宽变化显著。当功率从 85 W 增加到 115 W 时, 衍射峰的强度大幅增加且变得尖锐, 表明薄膜的晶化程度显著提高、晶粒尺寸增大。而当功率超过 115 W 以后, 衍射峰的强度有所减小、衍射峰的半高宽增大, 说明薄膜的晶化程度降低、晶粒尺寸减小。

功率的增加会引起两方面的作用:

(1) 功率增加, 溅射粒子的动能增大, 使粒子在薄膜表面的移动性变强, 在较大驱动力作用下的溅射粒子能够移动到更合适的格点位置, 通过调整结合方向和长度可获得与临近原子的最佳结合, 这有助于成核和生长, 致使薄膜的晶化程度提高^[8]。

(2) 功率增加, 溅射粒子的动能增大, 具有较高动能的粒子在到达衬底时对薄膜表面的轰击损伤加大, 这使得薄膜的晶化程度降低。当功率从 85 W 增加到 115 W 时, 第一个作用占优势, 薄膜的晶化程度提高; 而当功率超过 115 W 以后, 第二个作用占优势, 薄膜的晶化程度降低。

本实验所获得的最佳 ZZO 薄膜制备功率为 115 W 。

ZZO 薄膜的晶粒尺寸可以根据 Scherrer 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。ZZO 薄膜的晶粒尺寸随功率的变化关系如图 2 所示。当溅射功率从 85 W 增加到 115 W 时, 晶粒尺寸显著地从 15.3 nm 增加到 22.7 nm ; 而当溅射功率进一步增大时, 晶粒尺寸有所减小, 在 160 W 时晶粒为 19.8 nm 。

图 3 给出了不同功率下制备的 ZZO 薄膜样品的 SEM 照片。由图 3 可见, 在功率为 85 W 时, 薄膜的晶粒尺寸较小, 致密性不高; 当功率增大到 115 W 时, 薄膜的晶粒尺寸显著增大, 结构完整性提高; 当超过 115 W 后, 晶粒尺寸有所减

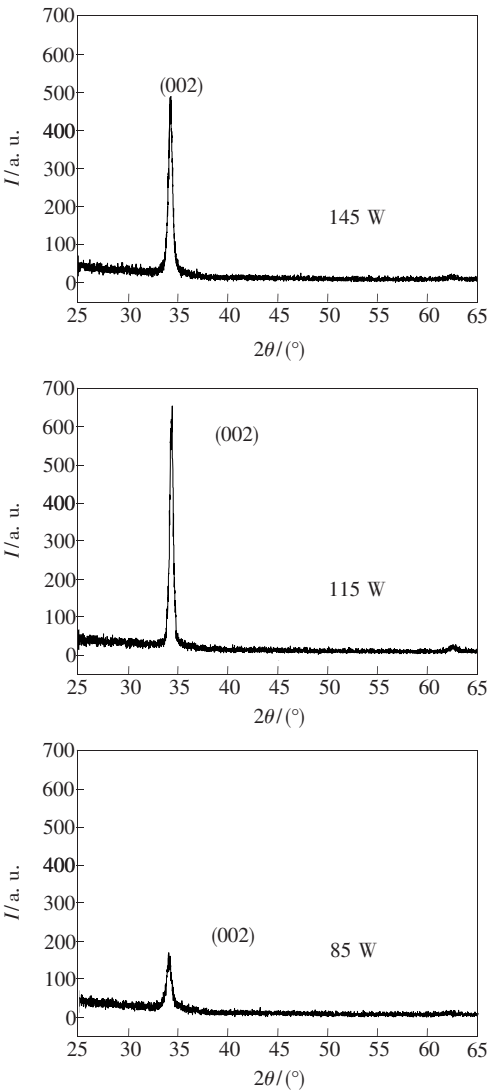


图 1 不同功率下 ZZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZZO films deposited on glass substrate at room temperature at different DC power

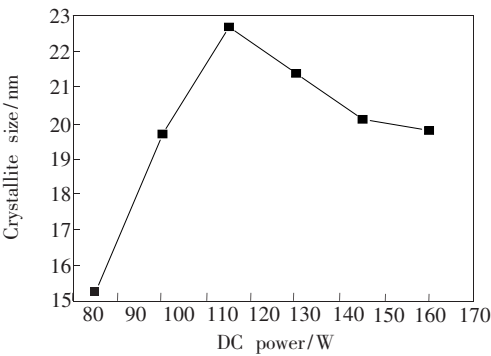


图 2 ZZO 薄膜的晶粒尺寸随溅射功率的变化
Fig. 2 Dependence of the crystallite sizes of ZZO films on DC power

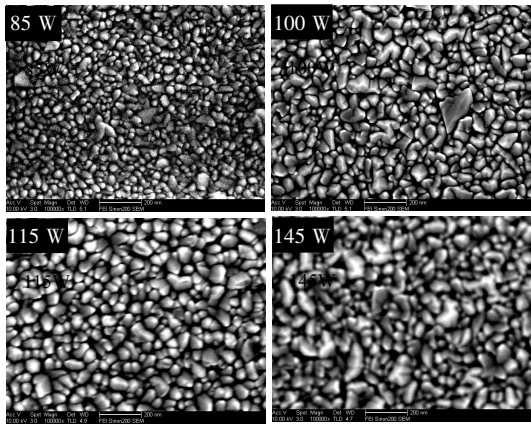


图 3 不同溅射功率下 ZZO 薄膜的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of ZZO films deposited on glass substrates at room temperature at different DC powers

小,薄膜的致密性、结构完整性及均匀性下降。与前面 XRD 分析结果一致。

3.2 ZZO 薄膜的电学特性

图 4 给出了 ZZO 薄膜的电阻率、霍尔迁移率和载流子浓度随溅射功率的变化关系。从图中可以看出,当功率从 85 W 增加到 115 W 时,薄膜的霍尔迁移率和载流子浓度都显著增大,薄膜的电阻率迅速减小;当功率从 115 W 增加到 160 W 时,薄膜的霍尔迁移率和载流子浓度减小,电阻率有所增大;在溅射功率为 115 W 时,ZZO 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 $18.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。ZZO 薄膜的迁移率主要由晶粒间界散射和电离杂质散射所决定。在本实验中,薄膜的晶粒尺寸随溅射功率的增大而变化显著(见图 2),因此可以认为迁移率的变化主要由晶粒间界散射决定。功率增加时,薄膜的晶化程

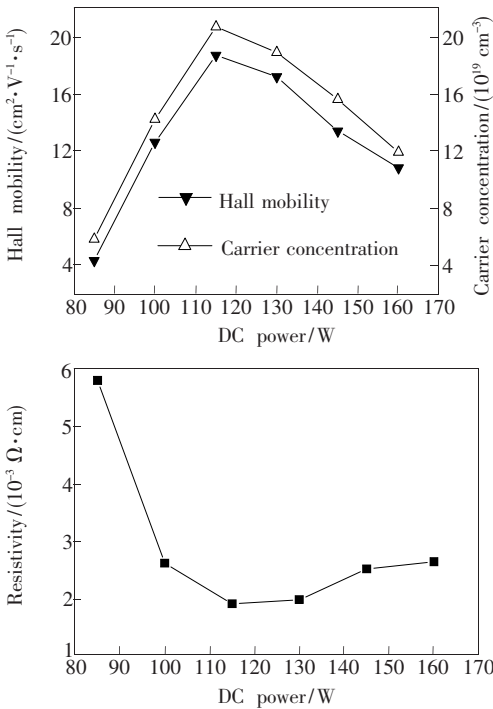


图 4 ZZO 薄膜的电学特性随溅射功率的变化
Fig. 4 Dependence of the electrical properties on DC power for ZZO films deposited on glass substrates at room temperature

度提高、晶粒尺寸增大(如图 2 所示),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,晶粒尺寸的增大能够增加载流子的寿命并降低晶粒晶界散射^[10,11],这使得载流子浓度和迁移率都增大,薄膜的导电性能提高,电阻率降低。当功率从 85 W 增大到 115 W 时,薄膜的晶化程度显著提高,晶粒尺寸明显增大,所以薄膜的电阻率迅速减小;而当功率从 115 W 增加到 160 W 时,薄膜的晶化程度降低、晶粒尺寸减小,所以薄膜的导电性能降低,电阻率增大。

3.3 ZZO 薄膜的光学特性

图 5 给出了不同溅射功率下 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。所有薄膜在可见光(400~800nm)范围内的平均透过率都超过了 92%。光学带隙 E_g 是通过将 $\alpha^2 Vshv$ 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^[1]。功率为 85 W 时,所制备的 ZZO 薄膜吸收系数的平方随光子能量的变化关系如图 6 所

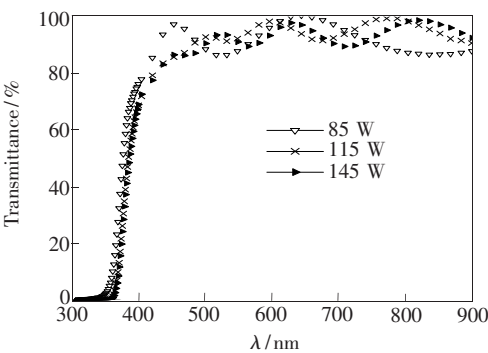


图 5 不同溅射功率下 ZZO 薄膜的光学透过率随波长的变化

Fig. 5 Optical transmittance as a function of the wavelength for ZZO films at different DC power

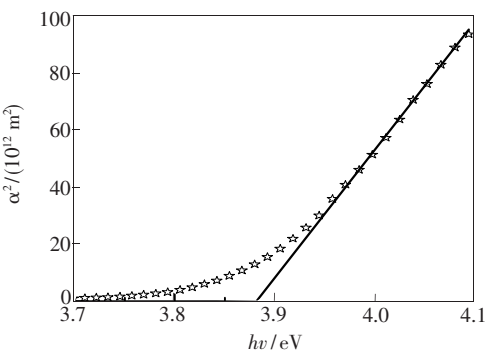


图 6 吸收系数的平方随光子能量的变化

Fig. 6 Square of the absorption coefficient as a function of photon energy at a power of 85 W

示,其光学带隙约 3.88 eV,明显大于 ZnO(约 3.37 eV)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。

4 结 论

利用直流磁控溅射法在室温玻璃衬底上制备出了可见光透过率高、电阻率低的 ZZO 透明导电薄膜,其性能可与 ITO 薄膜相比。通过研究发现,在其它实验条件不变的条件下,溅射功率对

ZZO 薄膜的结构、形貌、晶粒尺寸及电学性能有很大影响。XRD 和 SEM 测试结果表明,所制备的 ZZO 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜,且具有垂直于衬底方向的 *c* 轴择优取向。在最佳溅射功率 115 W 时,ZZO 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具有最大值,分别为 $18.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。实验中制备的 ZZO 薄膜样品都具有良好的附着性能,其可见光区平均透过率都超过了 92%。

参 考 文 献:

[1] Kim H, Horwitz J S, Kim W H, *et al.* Doped ZnO thin film as anode materials for organic light-emitting diodes [J]. *Thin Solid Films*, 2002,420-421:539-543.

[2] 徐小丽,马书懿,陈彦,等. 氧化压对磁控溅射制备 ZnO 薄膜的结构及光学特性的影响 [J]. *发光学报*, 2007, 28 (5):730-735.

[3] Paul G K, Bandyopadhyay S B, Sen S K, *et al.* Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films [J]. *Materials Chem. and Phys.*, 2003,79(1):71-75.

[4] Lv 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. Surface Science*, 2006,252 (16):5687-5692.

[5] 薛建设,林炜,马瑞新,等. (Al,Zr) 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的结构以及光电性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(5):560-564.

[6] 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): 248-253.

[7] 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*, 2000,377-378:750-754.

[8] Lv M S, Pang Z Y, Xiu X W, *et al.* Effect of RF power on the properties of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Chin. Phys.*, 2007, 16(2):548-552.

[9] 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):241-243.

[10] Lv M S, Xiu X W, Pang Z Y, *et al.* Transparent conducting zirconium-doped zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2005,252(5):5687-5692.

Preparation and Characterization of Transparent Conducting Films ZnO:Zr

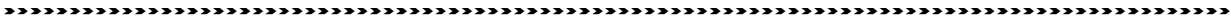
ZHANG Hua-fu, LEI Cheng-xin, LIU Han-fa, YUAN Chang-kun
(School of Physics and Optic-Electronic Information, Shandong University of Technology,
Zibo 255049, China, E-mail:huabaozhang@126.com)

Abstract

Transparent conducting zirconium-doped zinc oxide (ZZO) films with high transparency and relatively low resistivity have been successfully prepared by direct current magnetron sputtering at room temperature. The effect of sputtering power on the structures, morphologies and optic-electronic properties of ZZO films was investigated in detail. The experimental results show that sputtering power 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 sputtering power of 115 W, the lowest resistivity achieved is $1.9\times10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ with a hall mobility of $18.7\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and a carrier concentration of $2.07\times10^{20}\ \text{cm}^{-3}$. All the films present a high transmittance of above 92% in the visible range. ZZO films with high transparency and relatively low resistivity deposited at room temperature will be widely used in microelectronic devices such as liquid crystal display, film solar cells and so on.

Key words: ZnO:Zr films; transparent conducting films; sputtering power; magnetron sputtering

作者简介:张化福(1977—),男,山东新泰人,讲师,主要从事平板显示和镀膜技术方面的研究工作。



《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部