

文章编号:1007-2780(2009)06-0823-04

直流磁控溅射法低温制备 ZnO:Ti 透明导电薄膜及特性研究

刘汉法,张化福,袁玉珍,袁长坤,类成新
(山东理工大学 理学院,山东 淄博 255049, E-mail:liuhanfa@126.com)

摘 要: 利用直流磁控溅射法在室温水冷玻璃衬底上制备出了可见光透过率高、电阻率低的掺钛氧化锌(ZnO:Ti)透明导电薄膜。SEM 和 XRD 研究结果表明,ZnO:Ti 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜,且具有 *c* 轴择优取向。厚度为 437 nm 薄膜的电阻率为 $1.73 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。所制备薄膜具有良好的附着性能,薄膜样品在 500~800 nm 的可见光平均透过率都超过了 91%。

关 键 词: ZnO:Ti 薄膜;透明导电薄膜;磁控溅射;光电性能
中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

1 引 言

透明导电氧化物薄膜材料具有较高的载流子浓度和光学禁带宽度,因而表现出低电阻率和高可见光透过率等优良的光电特性,目前主要应用于太阳能电池和平板显示器的透明电极、电磁防护屏以及建筑玻璃的红外反射涂层等^[1-7]方面。透明导电薄膜有很多种,主要有金属透明导电薄膜、氧化物透明导电薄膜、非氧化物透明导电薄膜和高分子透明导电薄膜等。在氧化物透明导电薄膜 TCO 中,掺锡氧化铟透明导电薄膜(ITO)具有高可见光透光率、红外反射率和低电阻率以及良好的机械强度、化学稳定性、耐磨损特性,在液晶显示器、太阳能电池、防静电、防微波辐射等领域被广泛应用。目前,市场上使用的 ITO 薄膜的技术是成熟的,但由于 In、Sn 等材料自然储量少、制备工艺复杂、成本高、有毒、稳定性差,限制了它的广泛使用,所以需要寻求一种替代产品以满足实际需要。纤锌矿结构的 ZnO 是一种 II-VI 族化合物半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.37 eV。实验发现掺钛氧化锌(TZO)透明导电薄膜具有优良的光电特性,而且 TZO 的原材料 TiO₂ 和 ZnO 具有无毒、价格便宜、资源丰富等优点,所以 TZO 很有可能成为 ITO 的替代品。

目前,国内外关于 TZO 透明导电薄膜研究的报道很少。Su-Shia Lin 等人^[2]用射频磁控溅射法制备了最低电阻率为 $9.69 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 TZO 薄膜;Jeng-Lin Chung 等人^[8,9]也用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 TZO 透明导电薄膜,其可见光区平均透过率只有 80%,最小电阻率为 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;Yang-Ming Lu 等人^[10]采用反应溅射法制备了 TZO 透明导电薄膜,其最小电阻率为 $3.78 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区平均透过率在 70%~80%。

本文采用直流磁控溅射法在水冷玻璃衬底上制备出了具有良好附着性能的 TZO 透明导电薄膜,所获得的 TZO 薄膜电阻率为 $1.73 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。薄膜样品在波长 336 nm 以下的光透过率为 0,在 400,500,600,700,800 nm 波段的透过率分别为 87.43%,89.79%,91.62%,91.37%和 96.90%。其中 800 nm 波段的透过率最高,400 nm 波段的透过率最低。

2 实 验

用 JGP500C2 型高真空多层膜磁控溅射系统在室温水冷玻璃衬底上制备 TZO 薄膜样品,系统的本底真空度为 4.5×10^{-4} Pa,溅射功率为 100 W。所用 TZO 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 TiO₂ 高温烧结而成,TiO₂ 的质量分数为 2.1%。靶材直径为 75 mm,厚度为 3 mm,靶与衬底之间的距离为 60 mm。溅射所采用的气体是 99.999% 的高纯氩气,溅射镀膜时氩气流量为 20 mL/min,溅射压强 6.0 Pa。衬底为普通玻璃,在放入溅射室之前,先在丙酮中超声清洗 10 min,再依次在无水乙醇和去离子水浸泡 0.5 h,取出在恒温干燥箱中晾干。

利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(CuKα1 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 TZO 薄膜的结构和形貌。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,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 nm)测量薄膜的厚度 l ,薄膜的电阻率由公式 $\rho=Rl$ 计算得到^[8,9]。

3 结果与讨论

3.1 ZnO:Ti 薄膜的结构

实验在保持其他条件不变的情况下,改变溅射时间,使溅射时间分别为 10,20,30,40,50 min。测得它们的方块电阻分别为 30.3,6.27,3.95,2.88,2.56 Ω/□。薄膜厚度分别为 118,300,437,568,657 nm。薄膜的电阻率由公式 $\rho=Rl$ 计算得到,分别为 3.58×10^{-4} , 1.88×10^{-4} , 1.73×10^{-4} , 1.64×10^{-4} , 1.68×10^{-4} Ω·cm。下面选择溅射时间为 30 min、膜厚为 437 nm 的薄膜样品进行分析。

图 1 给出了在室温水冷玻璃衬底上制备的 437 nm 厚度 ZnO:Ti 透明导电薄膜的 X 射线衍

射谱,其特征谱线与 ZnO 薄膜六角纤锌矿结构的特征谱线相吻合,说明 Ti⁴⁺ 离子的掺杂并没有改变 ZnO 薄膜的结构。实验制备的 ZnO:Ti 薄膜是多晶膜,具有垂直于衬底方向的六角纤锌矿结构。由于 Ti⁴⁺ 离子半径(0.060 5 nm)小于 Zn²⁺ 离子半径(0.074 nm),并且 ZnO:Ti 薄膜的 X 射线衍射谱中没有观察到 TiO₂ 的衍射峰,说明 Ti⁴⁺ 离子很可能是以替位原子的形式存在于 ZnO:Ti 薄膜中。

薄膜样品只存在一个很强的(002)衍射峰,而且 ZnO:Ti 晶面衍射峰出现在 2θ 为 34.314°附近,说明 ZnO:Ti 薄膜具有良好的 c 轴择优取向。

ZnO:Ti 薄膜的晶粒尺寸可以根据 Seherrer 公式 $D=0.89\lambda/(B\cos\theta)$ 求得^[11,12];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。本实验所制备的 ZnO:Ti 薄膜的晶粒尺寸约为 34 nm。

图 2 给出了样品 ZnO:Ti 薄膜的 SEM 照片。

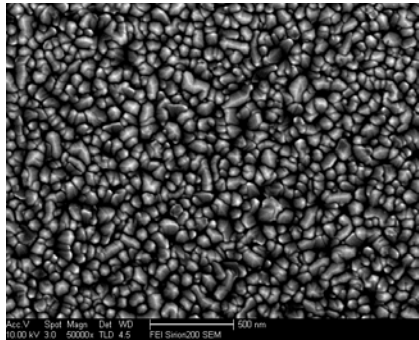


图 2 样品 TZO 薄膜的 SEM 图片
Fig. 2 SEM images of TZO films

在 5 万倍的 SEM 照片中,ZnO:Ti 薄膜晶粒清楚,薄膜的致密性较好,从而验证了由 XRD 图谱得出的 ZnO:Ti 薄膜是多晶膜,具有垂直于衬底方向的六角纤锌矿结构的结论。

3.2 TZO 薄膜的光学和电学性能

图 3 给出了样品 TZO 薄膜在紫外可见分光光度计上的透射谱图。图中 TZO 薄膜样品的可见光(500~800 nm)平均透过率很高,达到 91.5%。

吸收系数 α 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]。光学带隙是通过将 α^2Vshv 曲线的线性部分外推得到(即 $\alpha^2=0$ 时, $h\nu$ 的数值)。

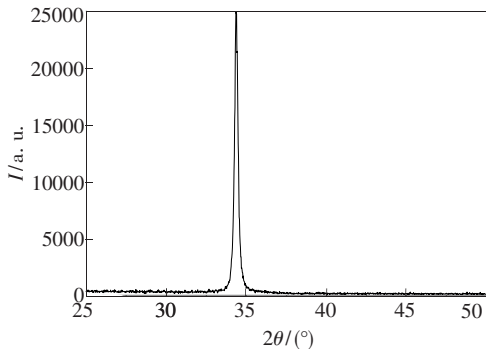


图 1 样品 TZO 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TZO films

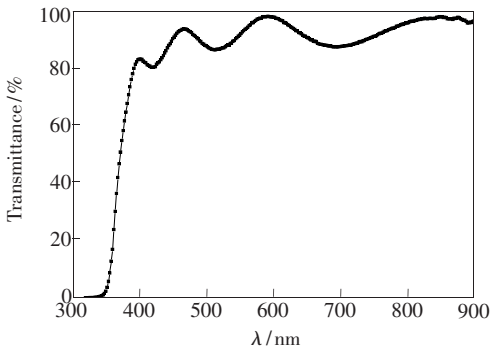


图 3 样品 TZO 薄膜的光学透过率随波长的变化
Fig. 3 Optical transmittance as a function of the wave-length for TZO films

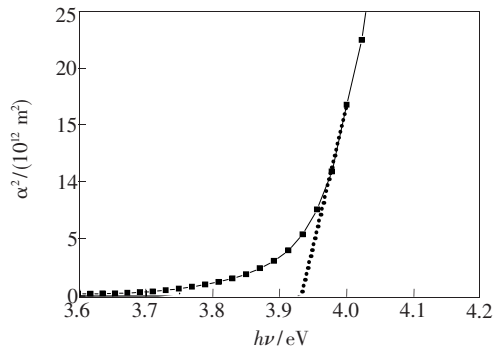


图 4 吸收系数的平方随光子能量的变化
Fig. 4 Square of the absorption coefficient as a function of photon energy

图 4 给出了吸收系数的平方随光子能量的变化曲线,由此得到样品薄膜的光学带隙约为 3.93 eV,高于氧化锌的 3.37 eV。

4 结 论

利用直流磁控溅射法在室温水冷玻璃衬底上成功制备出了高质量的 ZnO:Ti 透明导电薄膜,

其性能可与 ITO 薄膜相比。研究发现,制备的 ZnO:Ti 薄膜是多晶膜,具有垂直于衬底方向的六角纤锌矿结构。对膜厚为 437 nm 的样品的光电性能进行了测试分析,其方块电阻为 3.95 Ω/□,电阻率为 1.73×10⁻⁴ Ω·cm,可见光(500~800 nm)平均透过率为 91.5%,薄膜具有良好的附着性能。

参 考 文 献:

[1] Liu H F,Zhang H F,Lei C X, *et al.* Influence of the sputtering pressure on the properties of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *J. Semiconductors*, 2009, 30(2): 023001(1-4).

[2] Zhang H F,Lei C X,Liu H F, *et al.* Low-temperature deposition of transparent conducting ZnO:Zr films on PET substrates by DC magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2009, 255(11):6054-3056.

[3] 刘汉法,张化福,类成新,等. 薄膜厚度对 ZnO:Zr 透明导电薄膜光电性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2008, 23(6): 707-710.

[4] Liu hanfa,Zhang huafu,Lei chengxin, *et al.* Fabrication of ZnO:Zr film deposited on flexible substrate by RF magnetron sputtering [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(2):132-135.

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

[6] 田珂, 施媛媛, 徐小秋,等. CVD 法制备 ZnO 薄膜生长取向和表面形貌[J]. *发光学报*, 2008, 29(2):294-298.

[7] 张锡健, 王国强, 王卿璞,等. 退火对 ZnO 薄膜光学特性的影响[J]. *发光学报*, 2008, 29(3):451-454.

[8] Chung Jenglin, Chen Jyhchen, Tseng Chungjen. Preparation of TiO₂-doped ZnO films by radio frequency magnetron sputtering in ambient hydrogen-argon gas. [J]. *Appl. Surface Science*, 2008, 255:2494-2499.

[9] Chung Jenglin, Chen Jyhchen, Tseng Chungjen. Electrical and optical properties of TiO₂-doped ZnO films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. [J]. *J. Phys. and Chem. of Solids*, 2008, 69:535-539.

[10] Lu Yangming, Chang Chenmin, Tsai ShuI, *et al.* Improving the conductance of ZnO thin films by doping with Ti [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447-448:56-60.

[11] 郝晓涛, 马瑾, 马洪磊,等. 薄膜厚度对 ZnO:Al 透明导电膜性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2002, 17(3):169-174.

[12] 余旭许, 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.

Growth and Properties of Transparent Conducting ZnO:Ti Films by DC Magnetron Sputtering at Low Temperature

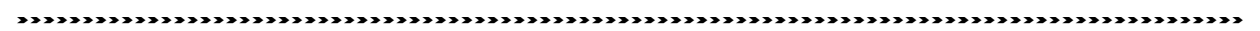
LIU Han-fa, ZHANG Hua-fu, YUAN Yu-zhen, YUAN Chang-kun, LEI Cheng-xin
(School of Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China, E-mail: liuhanfa@126.com)

Abstract

Transparent conducting titanium-doped zinc oxide films with high transparency and relatively low resistivity have been successfully prepared by DC magnetron sputtering at room temperature. SEM and XRD studies revealed that all the films were polycrystalline with a hexagonal structure and a preferred orientation along the *c*-axis. The resistivity achieved was $1.73 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ at a thickness of 437 nm. All the films present a high transmittance of above 91% in the visible range.

Key words: Ti-doped zinc oxide films; transparent conducting films; magnetron sputtering; optic-electronic properties

作者简介:刘汉法(1963—),男,山东青州人,副教授,主要从事掺杂氧化锌透明导电薄膜方面的研究工作。



《液晶与显示》诚征广告

《液晶与显示》是中国科学院长春光学精密机械与物理研究所和中国光学光电子行业协会液晶专业分会主办的综合性学术期刊。主要报道国内外液晶学科和显示技术领域中最最新科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态。刊登的内容包括液晶和各类显示材料及制备方法、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术等方面,是国内外从事液晶和显示技术工作及相关的广大科技人员必读期刊。本刊不仅是我国专业学术期刊发行量最大的期刊之一,而且参与国内外相关科技展会和交流活动。

《液晶与显示》设有广告专栏,真诚欢迎国内外科研单位、企业、商家来此发布产品、技术和服务信息,刊登仪器、设备、材料等方面的广告。本刊有精美彩页和黑白插页可供选择。

需要刊登广告的客户可电话告知您的 Fax,我们会立即将报价单传真给您,洽商确定后即与您签定正式刊登合同。

联系方式:
地 址:长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
《液晶与显示》编辑部
邮 编:130033 **传 真:**(0431)84695881
http://www.yjyxs.com **E-mail:** yjxs@ciomp.ac.cn
电 话:0431-86176059 0431-84613406 **联系人:**付国柱