

文章编号:1007-2780(2011)01-0054-05

溅射压强对钛镓共掺杂氧化锌透明导电薄膜性能的影响

史晓菲, 郭美霞, 刘汉法, 高金霞
(山东理工大学 理学院, 山东 淄博 255049, E-mail: sxfyx@sina.com)

摘 要: 利用直流磁控溅射工艺在玻璃衬底上制备出了透过率高、电阻率较低的钛镓共掺杂氧化锌透明导电薄膜(TGZO)。研究了溅射压强对 TGZO 薄膜结构、形貌和光电性能的影响。研究表明,溅射压强对 TGZO 薄膜的结构和电阻率有重要影响。X 射线衍射(XRD)表明,TGZO 薄膜为具有 *c* 轴择优取向的六角纤锌矿结构多晶薄膜。薄膜的电阻率具有随着溅射压强的增大先减小,后增大的规律,在溅射压强为 11 Pa 时,实验获得的 TGZO 薄膜晶格畸变最小,电阻率具有最小值 $1.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,透过率具有最大值 94.3%。实验制备的 TGZO 薄膜附着性能良好,在 400~760 nm 波长范围内的平均透过率都高于 90%。

关 键 词: TGZO 薄膜; 透明导电薄膜; 溅射压强; 磁控溅射

中图分类号: O484 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20112601.0054

Influence of Sputtering Pressure on Properties of Ti, Ga Co-Doped Zinc Oxide Thin Films

SHI Xiao-fei, GUO Mei-xia, LIU Han-fa, GAO Jin-xia
(School of Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China, E-mail: sxfyx@sina.com)

Abstract: Transparent conducting Ti, Ga co-doped zinc oxide films(TGZO) with high transparency and relatively low resistivity have been successfully prepared by DC magnetron sputtering at room temperature. Micro-structural, optical and electrical properties of TGZO films were investigated. XRD photos indicate that the sputtering pressure plays an important role on the microstructure and electrical resistivity of TGZO films. The electrical resistivity decreases when the sputtering pressure increases from 1.0 Pa to 11 Pa. When the sputtering pressure is 11 Pa, it is obtained that the lowest resistivity is $1.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The electrical resistivity increases when the sputtering pressure increases from 11 Pa to 16 Pa. All the films present a high transmittance of above 90% in the visible range.

Key words: Ti, Ga co-doped zinc oxide films; transparent conducting films; sputtering pressure; magnetron sputtering

1 引 言

透明导电氧化物薄膜(TCO)在太阳能电池和平板显示等光电技术领域有着广泛的应用^[1-6]。掺锡氧化铟透明导电薄膜(ITO)具有良好的光电性能、机械性能以及化学稳定性,是目前最有代表性的透明导电氧化物。但由于 In 是贵金属,自然储量少、有毒,所以需要寻求一种替代产品以满足实际生产的需要。

ZnO 具有纤锌矿结构,室温禁带宽度为 3.37 eV。

掺杂 ZnO 透明导电薄膜光电性能优良且制备所需原材料丰富、价格便宜、无毒,很有可能成为 ITO 产品的替代品。适当的单元素掺杂能大幅度地提高 ZnO 薄膜的电学性能,如 Al、Ti、Ga 等元素的掺杂均能明显改善薄膜的电学性能,但薄膜的光学性能或化学稳定性却不尽如人意。为此,近几年人们开始尝试通过共掺杂 ZnO 薄膜来获得具有优良光电性能的透明导电薄膜。

目前,国内外关于共掺杂 ZnO 薄膜的研究报道有 Al、Mn 共掺杂 ZnO 薄膜^[7], Al、Gd 共掺杂 ZnO 薄膜^[8], Ga、B 共掺杂 ZnO 薄膜^[9], Al、Ti 共掺杂 ZnO 薄膜^[10]等。Ti、Ga 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的研究还未见报道,并且有报道称 Ti 掺杂能够提高氧化锌薄膜的电导率^[11];因此,本文对 Ti、Ga 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜(TGZO)的制备工艺和光电性能进行了研究,采用直流磁控溅射工艺在水冷玻璃衬底上成功制备出了附着性能良好的 TGZO 透明导电薄膜。所制备的 TGZO 薄膜的最小电阻率为 $1.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,样品薄膜在 400~760 nm 的可见光波段的平均透过率都超过了 90%。

2 实 验

2.1 样品制备

根据相关文献,制备掺 Ti ZnO(TZO)薄膜所用的陶瓷靶中 TiO_2 的最佳质量分数为 2.1%^[12],掺 Ga ZnO(GZO)薄膜所用的陶瓷靶中 Ga_2O_3 的最佳质量分数为 2%^[10]。为了研究 Ti、Ga 共掺杂 ZnO 薄膜的特性, TGZO 靶材中 TiO_2 和 Ga_2O_3 的质量分数各取以上最佳值的 1/2,即 TiO_2 、 Ga_2O_3 和 ZnO 的质量比为 1.05:1.00:97.95。靶材由纯度都是 99.99%的 ZnO、 TiO_2 和 Ga_2O_3 高温烧结而成,直径为 75 mm,厚度为 3 mm。

TGZO 薄膜用 JGP500C2 型高真空多层膜磁控溅射系统制备,采用直流磁控溅射法,系统的本底真空度为 $4.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,靶与衬底之间的距离为 55 mm,溅射时间为 30 min,溅射功率为 80 W。溅射所用气体是 99.999%的高纯氩气,溅射镀膜时氩气流量为 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。衬底为普通玻璃,镀膜之前先在丙酮溶液中用超声清洗器清洗 10 min,再依次在高纯酒精和超纯水中各泡洗 20 min,取出放在恒温干燥箱中晾干。调整溅射压

强,使压强在 1~16 Pa 变化,以制备不同溅射压强的薄膜样品。

2.2 样品测试

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,利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 靶,射线源波长为 0.154 06 nm)研究薄膜样品的结构,用 FEI Sirion 200 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)研究样品薄膜的形貌。用 SGC-10 型薄膜测厚仪(测量精度 $< 1 \text{ nm}$)测量薄膜的厚度 l ,用 SDY-4 型四探针测试仪室温下测量薄膜的方块电阻 R ,用公式 $\rho = Rl$ 计算薄膜的电阻率^[9]。

3 结果与讨论

3.1 TGZO 薄膜的 XRD 分析

图 1 给出了溅射压强分别为 1, 5, 11, 16 Pa 时,在室温水冷玻璃衬底上制备的 TGZO 透明导电薄膜的 X 射线衍射谱。由图可见, TGZO 薄膜的特征谱线与六角纤锌矿结构的 ZnO 薄膜特征谱线相吻合,并且 TGZO 薄膜的 X 射线衍射谱中没有发现 TiO_2 和 Ga_2O_3 的衍射峰,说明掺杂成功, Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 很可能是以替位原子的形式存在于 TGZO 薄膜中, Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 离子的掺杂并没有改变 ZnO 薄膜的结构,实验所制备的 TGZO 薄膜是具有垂直于衬底方向的六角纤锌矿结构的多晶膜。

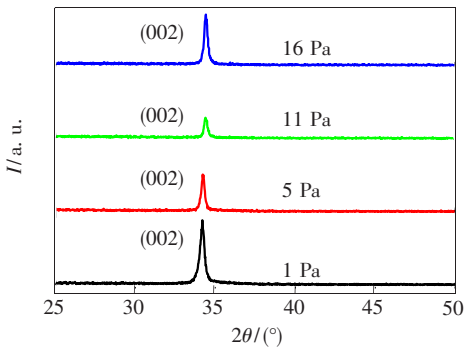


图 1 TGZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of the TGZO films

在薄膜样品的 XRD 谱中只存在一个很强的 (002) 衍射峰,表明 TGZO 薄膜具有良好的 c 轴择优取向。TGZO 晶面衍射峰位置 2θ 随压强的变化关系如图 2 所示。由图 2 可知,4 个压强所对应的 (002) 衍射峰位置 2θ 都小于 ZnO 晶体衍

射峰位置($2\theta\approx34.45^\circ$),薄膜的主衍射峰相对于标准的 ZnO 峰位向低角度方向移动,表明掺杂引起了晶格畸变,晶格常数变大,使得衍射峰偏移。11 Pa 压强样品的衍射峰 $2\theta=34.36^\circ$,在 4 个样品中相对于标准 ZnO 晶体衍射峰位置 $2\theta\approx34.45^\circ$ 变化最小,即它最接近标准 ZnO 晶体衍射峰位置,说明 11 Pa 压强下制备的样品晶格畸变最小,结晶质量最好。

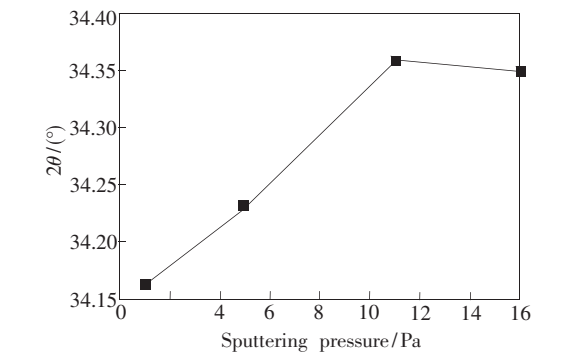


图 2 溅射压强与样品衍射峰位置之间的关系
Fig. 2 Dependence of diffraction angle(2θ) on the sputtering pressure

TGZO 薄膜的晶粒尺寸可根据 Seherrer 公式计算得出^[13-14]:

$$D = 0.89\lambda / (B\cos\theta)$$

(1)

其中 D 为晶粒尺寸, B 为衍射峰的半高宽, λ 为 x 射线波长, θ 为衍射峰所对应的衍射角。本实验所制备的 TGZO 薄膜的晶粒尺寸分别为 31.8, 36.7, 38.0, 40.7 nm, 对应于 1, 5, 11, 16 Pa 的溅射压强, 晶粒大小随溅射压强的上升而略有增大。

图 3 给出了溅射压强为 5 Pa 时在室温水冷玻璃衬底上制备的 TGZO 薄膜的 SEM 照片。从 SEM 照片可以看出, TGZO 薄膜结晶良好, 晶粒大小比较均匀。

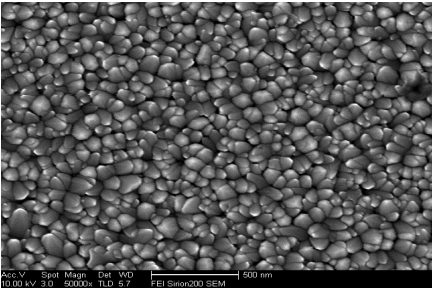


图 3 5 Pa 压强下制备的 TGZO 薄膜的 SEM
Fig. 3 Surface morphologies of the TGZO films under 5 Pa pressure

3.2 溅射压强对 TGZO 薄膜生长速率的影响

TGZO 薄膜的生长速率随溅射压强的变化曲线如图 4 所示。薄膜的生长速率随着溅射压强的升高先减小再增大。其原因在于,薄膜的生长速率是由分子的平均自由程和单位时间内到达衬底上的分子数共同决定的。一方面,压强增大时,氩离子密度增大,分子的平均自由程减小,被溅射出来的粒子(原子、分子、离子等)之间以及它们与氩离子之间的相互碰撞频率增加,通过碰撞传递能量,使得到达衬底表面的粒子能量降低,在衬底表面的迁移率减小,导致生长速率减小;另一方面,压强增大时,被电离的氩离子的数密度增大,被溅射出来的有效粒子增多,单位时间内到达衬底表面的分子数增加,从而生长速率增大。本实验中,压强从 1 Pa 增大到 11 Pa 时,平均自由程对生长速率的影响占优势,生长速率降低;而压强从 11 Pa 增加到 16 Pa 时,单位时间内到达衬底上的分子数的影响占优势,生长速率增大。

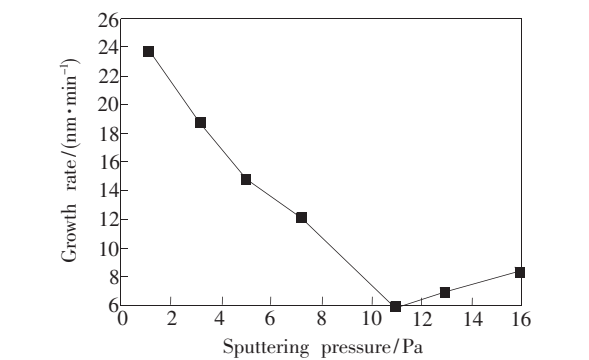


图 4 溅射压强对生长速率的影响
Fig. 4 Dependence of growth rate on the sputtering pressure

3.3 TGZO 薄膜的电学特性

图 5 给出了 TGZO 薄膜的电阻率随溅射压强的变化关系。在 ZnO 的六角结构中, Ti 和 Ga 作为施主代替 Zn 的位置并在晶格中以 Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 的形式存在。因此,一个 Ga 原子每一次成功代替 Zn 原子都会产生一个自由电子,一个 Ti 原子每一次成功代替 Zn 原子都会产生两个自由电子,这些自由电子进入导带,使薄膜导电能力提高^[13-14]。

从图 5 可以看出,当溅射压强从 1 Pa 增大到 11 Pa 时, TGZO 薄膜的电阻率从 $6.93\times10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 减小到 $1.48\times10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$; 当溅射压强从 11 Pa

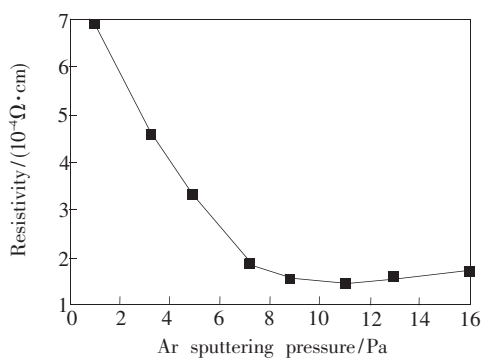


图 5 TGZO 薄膜的电阻率随溅射压强的变化

Fig. 5 Dependence of the electrical resistivity on the Ar sputtering pressure for the TGZO films deposited on water-cooled glass substrate

继续增加到 16 Pa 时,薄膜的电阻率略有升高,在 16 Pa 时,电阻率达到 $1.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

对于掺杂半导体薄膜,晶粒间界散射和电离杂质散射决定了载流子的迁移率。载流子的迁移率用式(2)表示:

$$1/\mu = 1/\mu_{\text{GB}} + 1/\mu_{\text{IS}} \quad (2)$$

其中, μ 为总的迁移率, μ_{GB} 为晶粒间界散射作用引起的迁移率, μ_{IS} 为电离杂质散射作用引起的迁移率。杂质浓度降低意味着电离杂质散射减少。在本实验中,由于晶粒尺寸变化不大,晶粒间界散射作用变化不明显,但电离杂质变化明显,导致迁移率变化较大。我们认为,薄膜样品电阻率的降低归结于 Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 对 Zn^{2+} 的替代率的增加。在掺杂比例一定的情况下,替代率越高,载流子浓度就越高,而杂质浓度就越低。杂质浓度的降低导致霍尔迁移率增加,载流子浓度和迁移率的双增加导致电阻率的下降。 Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 对 Zn^{2+} 的替代率的高低与压强密不可分,在合适的压强下, Ti 和 Ga 原子到达衬底表面时的能量如果正好等于或接近于替代能,则此时的替代率就高,大于或小于这个压强替代率都会降低。在本实验中, 11 Pa 是一个合适的压强,此时 Ti 和 Ga 原子的替代率最高,所以薄膜的电阻率最低;大于或小于 11 Pa 替代率都会降低,导致薄膜的电阻率升高。

3.4 TGZO 薄膜的光学透过率和禁带宽度

图 6 给出了由紫外可见分光光度计测出的不同溅射压强下制备的 TGZO 薄膜的透过率随波长的变化关系。图中 4 个 TGZO 薄膜样品的溅射压强分别为 1, 5, 11, 16 Pa, 其可见光 (400 ~

760 nm) 范围内的平均透过率分别为 91.1%、92.0%、94.3% 和 90.3%, 都超过了 90%。从图中还可以看出,每个样品在 300 ~ 900 nm 范围内有明显的干涉效应,导致透过率出现波动。本实验所制备的 TGZO 透明导电薄膜的透过率较高,说明薄膜结晶程度较好,膜的缺陷较少,晶粒形状规则,薄膜的表面比较光滑,造成薄膜反射率和消光系数的减少,透过率增加。特别是 11 Pa 压强所制备的薄膜样品,其晶格畸变最小,在所有样品中透过率最高,为 94.3%;电阻率最低,为 $1.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

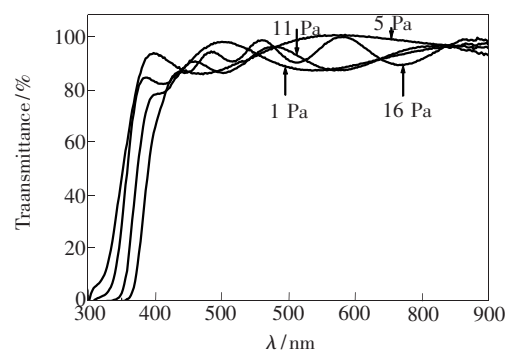


图 6 不同溅射压强下制备的 TGZO 薄膜光学透过率随波长的变化曲线

Fig. 6 Optical transmittance as a function of wavelength for TGZO films deposited under different Ar pressures.

光学禁带宽度 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,可由式(3)求得:

$$\alpha = (1/l) \ln(1/T) \quad (3)$$

其中 T 是薄膜的透过率, l 是薄膜的厚度^[15]。

图 7 给出了溅射压强为 11 Pa 时样品的 $\alpha^2-h\nu$

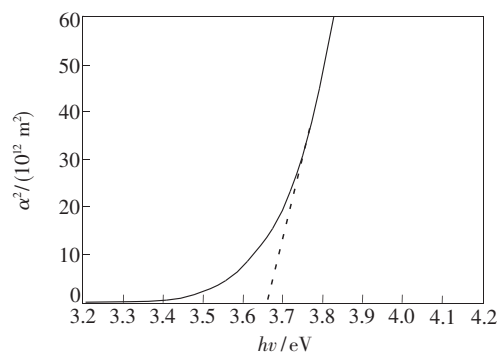


图 7 吸收系数的平方随光子能量的变化关系

Fig. 7 Square of the absorption coefficient as a function of photon energy

曲线,由此得到薄膜样品的光学禁带宽度约为 3.66 eV,高于 ZnO 的 3.37 eV。

4 结 论

利用直流磁控溅射工艺,在室温水冷玻璃衬底上制备出了可见光透过率高、附着性好、电阻率

较低的 TGZO 透明导电薄膜。当溅射压强为 11 Pa 时,TGZO 薄膜的晶格畸变最小,电阻率具有最小值 $1.48 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,透过率具有最高值 94.3%。所制备的不同压强下的薄膜样品在 400~760 nm 的可见光波段内的平均透过率都高于 90%。

参 考 文 献:

- [1] 刘汉法,袁玉珍,张化福,等. 溅射压强对低阻高透过率掺钛氧化锌透明导电薄膜的影响 [J]. 人工晶体学报, 2010,39(1):185-189.
- [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]. *Applied 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] 田苗苗,范翊,刘星元. 透明导电铟铋氧化物薄膜的制备及其性能 [J]. 发光学报, 2010,31(4):605-609.
- [5] 邓雪然,邓宏,韦敏,等. 额定压强下 O₂/Ar 比对 ZnO:Al 薄膜导电性能的影响 [J]. 发光学报, 2010,31(2): 227-229.
- [6] 马晓翠,叶家聪,曹培江,等. 射频溅射功率对 AZO 薄膜结构及光电特性和热稳定性的影响 [J]. 发光学报, 2010, 31(4):605-609.
- [7] Cao H T, Pei Z L, Gong J, *et al.* Transparent conductive Al and Mn doped ZnO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184(1):84-92.
- [8] Lin W, Ma R X, Shao W, *et al.* Structural, electrical and optical properties of Gd doped and undoped ZnO:Al (ZAO) thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(11):5179-5183.
- [9] Abduv A K, Akhmedov A K, Asvarov A S. The structural and electrical properties of Ga-doped ZnO and Ga,B co-doped ZnO thin films; The effects of additional boron impurity [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(4):258-260.
- [10] Jiang M H, Liu X Y. Structural, electrical and optical properties of Al-Ti codoped ZnO (ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2008, 255 (5):3175-3178
- [11] Yang-Ming Lu, Chen-Min Chang, Shu-I Tsai, *et al.* Improving the conductance of ZnO thin films by doping with Ti [J]. *Thin Solid Films*,2004,447-448:56-60.
- [12] 刘汉法,张化福,袁玉珍,等. 掺钛氧化锌透明导电薄膜的制备及特性研究 [J]. 半导体技术,2009,34(11): 1092-1095.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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*, 2002,420-421:539-543.