

文章编号:1007-2780(2011)02-0161-04

铝钛共掺杂氧化锌透明导电薄膜的制备与性能研究

郭美霞

(山东理工大学 理学院, 山东 淄博 255049, E-mail: meixiagu@126.com)

摘 要: 用直流磁控溅射法在玻璃衬底上成功制备出了铝钛共掺杂氧化锌(TAZO)透明导电薄膜,研究了溅射压强对 TAZO 薄膜的微观结构和光电特性的影响。研究表明,所制备的 TAZO 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜,且具有 c 轴择优取向。当溅射压强为 7.5 Pa 时,薄膜的最小电阻率为 $3.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。薄膜的可见光区平均透过率大于 89%。溅射压强对薄膜的电阻率和微观结构有显著影响。

关 键 词: TAZO 薄膜; 透明导电薄膜; 溅射压强; 磁控溅射

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112602.0161

Preparation and Characterization of Al-Ti Co-Doped Zinc Oxide Films

GUO Mei-xia

(School of Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Transparent conducting Al-Ti co-doped zinc oxide films have been successfully prepared by DC magnetron sputtering. Microstructural, optical and electrical properties of TAZO films are investigated. The experimental results show that all the deposited films are polycrystalline with a hexagonal structure and a preferred orientation perpendicular to the substrates along the c -axis. When the sputtering pressures is 7.5 Pa, the lowest resistivity is $3.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. All the films present a high transmittance of above 89% in the visible range. The sputtering pressures plays an important role on the microstructure and electrical resistivity of TAZO films.

Key words: Al-Ti co-doped zinc oxide films; transparent conducting films; sputtering pressures; magnetron sputtering

1 引 言

掺锡氧化铟透明导电薄膜(ITO)在光电池和液晶显示等方面已得到了广泛的应用。由于铟属贵金属,自然界储量少,产品成本高,且有毒,所以研究者已把研究方向转向其他材料。氧化锌基透明导电薄膜以其原料丰富、性能优越、无毒等优点,很有可能成为 ITO 产品的替代品。在氧化锌中掺入少量杂质,如 $\text{Al}^{[1-3]}$ 、 $\text{Ti}^{[4]}$ 、 $\text{Ga}^{[5]}$ 、 $\text{Zr}^{[6-8]}$ 等,能有效提高 ZnO 薄膜的光电性能,这方面的研究

近年已取得了较大的进展。

制备透明导电薄膜的方法很多,其中磁控溅射法是目前工业上应用较广的一种镀膜方法。磁控溅射沉积可分为直流磁控溅射沉积和射频磁控溅射沉积。在溅射功率、时间、靶基距、气体流量等沉积条件不变的情况下,溅射压强的改变会影响薄膜的厚度和结晶程度,从而影响薄膜的结构和光电性能。本文采用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备出了铝钛共掺杂氧化锌(TAZO)透明导电薄膜,讨论了溅射压强对 TAZO 薄膜结构、表

收稿日期: 2010-09-04; 修订日期: 2010-10-07

作者简介: 郭美霞(1963—),女,山东烟台人,副教授,主要从事宽禁带半导体方面的研究工作。

面形貌、光电性能的影响。实验所获得 TAZO 薄膜样品的最小电阻率为 $3.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光区范围内 ($400 \sim 760 \text{ nm}$) 平均透过率大于 89% (已去除玻璃衬底的影响)。

2 实验方法

2.1 样品制备

采用 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 TAZO 薄膜。所用靶材分别由纯度为 99.99% 的 ZnO、99.99% TiO_2 和 99.99% 的 Al_2O_3 粉末经高温烧结而成。靶材直径为 75 mm, 厚度为 3 mm。其中 Al_2O_3 的质量分数为 1.5%, TiO_2 的质量分数为 1.05%, ZnO 的质量分数为 97.45%。系统的本底真空度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 溅射功率为 80 W, 时间为 30 min, 靶与衬底之间的距离为 60 mm。溅射所采用的气体为 99.999% 的高纯氩气, 溅射镀膜时氩气流量为 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, 溅射压强从 1.5 Pa 增加到 7.5 Pa, 制备了 5 个不同的薄膜样品。衬底为普通玻璃, 在放入溅射室之前先后经过丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗, 再经红外干燥后装入溅射室。

2.2 样品测试

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (CuK α 1 靶, 射线源波长为 0.154 06 nm) 测试薄膜的晶体结构, 用 FEI Sirion 200 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌, 用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测量薄膜的光学透过率, 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 $<1 \text{ nm}$) 测量薄膜的厚度 d , 薄膜的电阻率根据公式 $\rho = Rd$ 计算得到。

3 实验结果与讨论

3.1 TAZO 薄膜的表面形貌与结构

图 1 给出了溅射压强为 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5 Pa 时制备的 5 个 TAZO 薄膜样品的 X 射线衍射谱。由图可见, TAZO 薄膜的特征谱线与 ZnO 薄膜的六角纤锌矿结构的特征谱线相吻合, 且只存在一个很强的 (002) 衍射峰。说明 Ti^{4+} 和 Al^{3+} 离子的掺杂并没有改变 ZnO 薄膜的晶体结构, 实验制备的 TAZO 薄膜具有六角纤锌矿结构, 且具有良好的 c 轴择优取向。由于 Ti^{4+} 离子

半径 (0.060 5 nm) 和 Al^{3+} 离子半径 (0.057 nm) 都小于 Zn^{2+} 离子半径 (0.074 nm), 并且 TAZO 薄膜的 X 射线衍射谱中没有观察到 TiO_2 和 Al_2O_3 的衍射峰, 表明 Ti 和 Al 两种原子很可能都是以替位原子的形式存在于 ZnO 结构中的。实验所得 5 个 TAZO 薄膜样品晶面衍射峰 2θ 分别为 33.97° 、 34.04° 、 34.27° 、 34.34° 和 34.37° , 相对于标准的 ZnO 峰位置 ($2\theta \approx 34.45^\circ$), 薄膜的主衍射峰位置均变小。这说明由于掺杂引起晶格畸变, 造成晶格常数发生变化, 使得衍射峰偏移。5 个薄膜样品的衍射峰的半高全宽 (FWHM) 分别为 0.82° 、 0.58° 、 0.41° 、 0.34° 、 0.28° 。其中溅射压强为 7.5 Pa 的薄膜样品的主衍射峰 ($2\theta \approx 34.37^\circ$) 最接近 ZnO 晶体衍射峰位置, FWHM 值最小 (0.28°), 说明它的晶格畸变最小, 应力最小, 结晶质量最好, 由后面给出的结果可知, 这个薄膜样品的电阻率最小, 导电性能最好。

图 2 所示为溅射压强为 7.5 Pa 的薄膜样品的表面形貌。从 SEM 照片可以看出, 薄膜的晶粒尺寸较小, 晶粒大小比较均匀。由 Scherrer 公式计算得到^[9], 溅射压强从 1.5 Pa 到 7.5 Pa 的

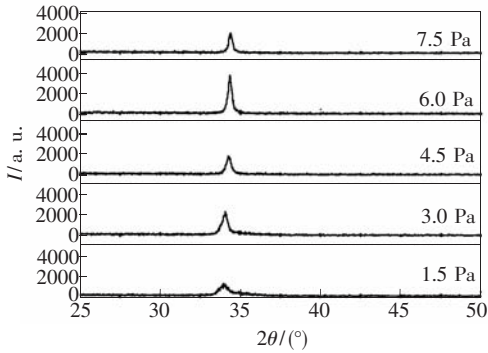


图 1 不同溅射压强下薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of the TAZO films at different pressures

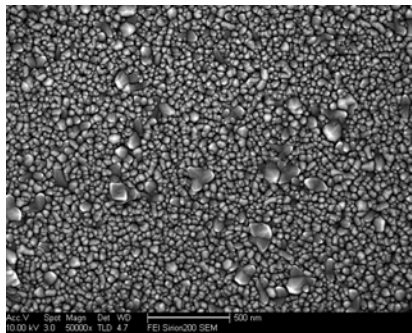


图 2 TAZO 薄膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of TAZO film

5 个薄膜样品的平均晶粒大小分别约为 10.01, 14.16, 20.04, 23.96, 28.94 nm, 晶粒大小随溅射压强的增加而增加。由此可知, 溅射压强对薄膜的晶体结构、晶粒大小都有显著影响, 进而对薄膜的光电性能产生影响。

3.2 TAZO 薄膜的光学特性

图 3 给出了 5 个 TAZO 薄膜样品透过率随波长的变化曲线。从图中可知, 在可见光范围内 (400~760 nm) 薄膜的平均透过率都超过 89%, 还可以看出每个样品在 400~800 nm 范围内有明显的干涉效应, 导致透过率出现波动。薄膜的透过率较高, 说明薄膜结晶程度较好, 缺陷较少, 晶粒形状规则, 薄膜的表面比较光滑, 薄膜反射率和消光系数减少, 透过率增加。

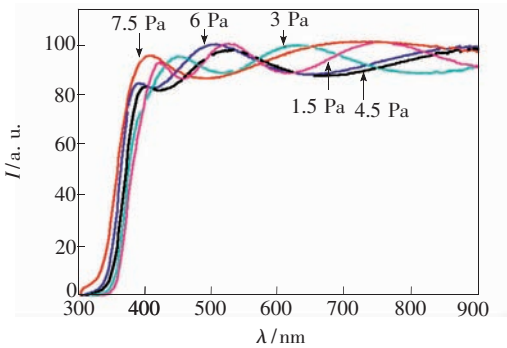


图 3 薄膜透过率随波长的变化曲线
Fig. 3 Optical transmittance of TAZO films as a function of wavelength at different pressures

图 4 给出了溅射压强为 7.5 Pa 的薄膜样品的吸收系数的平方随光子能量的变化曲线 ($\alpha^2-h\nu$), 其中 α 是吸收系数, 由公式 $\alpha=(1/d)\ln(1/T)$ 求得, 式中 d 是薄膜厚度, T 是薄膜透过率。由切线法

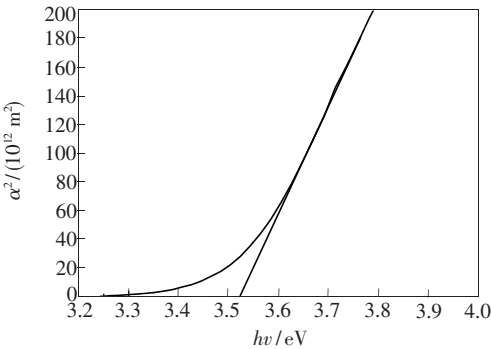


图 4 吸收系数的平方随光子能量的变化曲线
Fig. 4 Square of the absorption coefficient as a function of photon energy

可以得到薄膜的光学带隙为 3.52 eV 左右^[10], 高于氧化锌的 3.37 eV。

3.3 TAZO 薄膜的电学特性

图 5 给出了 TAZO 薄膜的电阻率随溅射压强的变化关系。从图中可以看出, 当溅射压强从 1.5 Pa 增加到 3.0 Pa 时, 电阻率急剧下降; 之后随着溅射压强的增大, 电阻率的下降趋于平缓, 接近于一个定值。当溅射压强为 1.5 Pa 时, 薄膜的电阻率为 $14.63 \times 10^{-4} \text{ cm}$; 当溅射压强为 7.5 Pa 时, 薄膜的电阻率达到最小值为 $3.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由前面的讨论可知, 当溅射压强增大时, 膜的缺陷减少和晶粒增大, 使晶界散射作用减少, 增加了电子在膜中的平均自由程, 从而使迁移率增大, 电阻率降低。

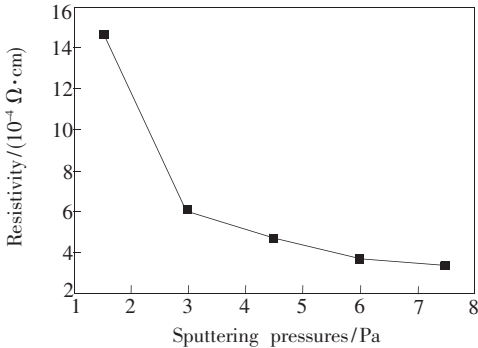


图 5 薄膜电阻率与溅射压强的关系曲线
Fig. 5 Electrical resistivity of TAZO films as a function of sputtering pressures

图 6 给出了薄膜生长率与溅射压强的关系。由图可知, 薄膜的生长率与溅射压强有显著关系。当压强从 1.5 Pa 增大到 7.5 Pa 时, 生长率随之降低。这是因为随着溅射压强的增大, 溅射粒子与 Ar 气分子碰撞的几率增大, 使散射程度增加, 因而

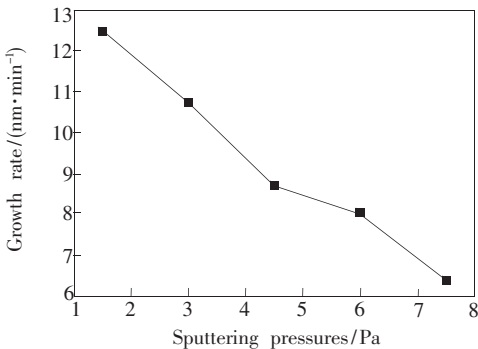


图 6 薄膜生长率与溅射压强的关系曲线
Fig. 6 Growth rate of TAZO films as a function of sputtering pressures

到达衬底的几率降低,结果降低了薄膜的沉积速率。

4 结 论

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 TAZO 透明导电薄

膜,讨论了溅射压强对 TAZO 薄膜晶体结构、表面形貌、光电性能的影响。当溅射压强为 7.5 Pa 时,TAZO 薄膜的电阻率具有最小值 $3.34\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 。实验制备的 TAZO 薄膜可见光区平均透过率大于 89%。

参 考 文 献:

[1] 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.

[2] 任明放,王华,许积文,等. 掺杂及工艺条件对室温制备 ZnO: Al 性能的影响 [J]. 液晶与显示,2009,24(1):52-56.

[3] 徐艺滨,杜国同,刘维峰,等. ZnO-Al 透明导电薄膜的制备及其特性分析 [J]. 人工晶体学报,2006,35(3):569-572.

[4] 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.

[5] 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.

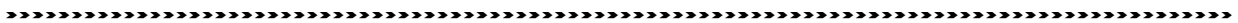
[6] Liu H F, Zhang H F, Lei C X, *et al.* Influence of the sputtering pressure on the properties of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *J. Semiconductors*, 2009, 30(2): 02300(1-4).

[7] 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.

[8] 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.

[9] 郭金玲,沈岳年. 用 Scherrer 公式计算晶粒度应注意的几个问题 [J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版),2009,38(3):357-358.

[10] 周继承,李莉. 溅射气压对 ZnO 透明导电薄膜光电性能的影响 [J]. 中国有色金属学报,2009,19(7):1278-1283.



《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,若您希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。