

衬底温度对共溅射法制备 TZO 薄膜光电性能的影响

何双赐^{1,2} 钟志成^{1*} 魏彦锋¹ 汪竞阳¹ 张旭明²

(1.湖北文理学院物理与电子工程学院,襄阳 441053;2.武汉科技大学材料与冶金学院,武汉 430081)

摘 要 以金属 Ti 和 ZnO 陶瓷作为溅射靶材,采用直流和射频双靶磁控共溅射方法在玻璃衬底上制备 Ti 掺杂 ZnO(TZO)透明导电薄膜,探究了衬底温度对薄膜光电性能的影响。采用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计和四探针测试仪对薄膜微观形貌、结构及光电性能进行了表征和分析。结果表明:制备的 TZO 薄膜均具有 C 轴取向生长的六角纤锌矿结构,衬底温度为 350℃ 时 TZO 薄膜结晶质量最好,电阻率最小,为 $2.78 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,品质因子最高,达到 334.1S/cm。所有薄膜样品在波长 380~780nm 区间平均透过率大于 91%,随着衬底温度的升高,TZO 薄膜的吸收边出现了蓝移。

关键词 TZO 薄膜,共溅射,衬底温度,光电性能

Influence of substrate temperature on optical and electrical properties of magnetron co-sputtering TZO

He Shuangci^{1,2} Zhong Zhicheng¹ Wei Yanfeng¹ Wang Jingyang¹ Zhang Xuming²

(1.School of Physics and Electronic Engineering,Hubei University of Arts and Science,Xiangyang 441053;2.School of Materials and Metallurgy,Wuhan University of Science and Technology,Wuhan 430081)

Abstract Transparent and conductive Ti-doped ZnO (TZO) thin films were deposited on glass substrate by simultaneous RF magnetron sputtering of ZnO and DC magnetron sputtering of Ti. The influence of substrate temperature on the microstructure and properties of TZO were studied. The results showed that TZO had the strong c-axis orientation perpendicular to the surface of substrate. The lowest resistivity of $2.78 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ can be obtained and the corresponding quality factor was 334.1S/cm when the substrate temperature was 350℃. The average optical transmittance of all thin films was over 91% in visible range(380~780 nm). All the band gaps of TZO thin films had blue shifts by contrast with the intrinsic ZnO film.

Key words TZO thin film,co-sputtering,substrate temperature,photoelectric property

透明导电氧化物(TCO)薄膜是一种重要的半导体光电材料,具有高透光性和高导电性,广泛应用于太阳能电池^[1]、平板显示器^[2]、光电器件^[3]和特殊窗口涂层^[4]等领域。目前,TCO 薄膜中铟锡氧化物(ITO)应用的最多,但是铟在自然界含量较少且有毒,随着市场需求的逐渐增加,ITO 薄膜的缺陷日益显现,因此寻找可替代 ITO 薄膜的新材料成为该领域的重要研究方向。与 ITO 薄膜相比,ZnO 薄膜具有环境友好、成本低、稳定性好和透光率高等优点,有望成为代替 ITO 薄膜的首选材料。当前研究较多的基于 ZnO 的 TCO 材料是 Al 掺杂的 ZnO 薄膜^[5-6],Al³⁺ 离子掺杂可取代部分 Zn²⁺ 进入晶体结

构内部,使得自由电子浓度增加,从而提高了薄膜的导电性能。而相比 Al 掺杂,采用金属 Ti 掺杂,则可以进一步增加自由电子浓度,因此采用 Ti 掺杂 ZnO(TZO)可以明显提高薄膜导电性^[7]。TZO 薄膜的制备方法很多,包括磁控溅射法^[8-11]、脉冲激光沉积法^[12]、溶胶-凝胶法^[13-14]、真空蒸发镀膜法^[15-16]、分子束外延法^[17]等。其中,磁控溅射法具有操作简单、沉积速率高、制备的薄膜结晶质量好、与衬底附着力强和成本低廉等优点,适合大面积镀膜。顾锦华等^[18]以 Ti 掺杂量不同的陶瓷靶作为溅射源材料,采用射频磁控溅射法制备出电阻率为 $9.69 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的薄膜。Lu 等^[19]用反应磁控溅射

基金项目:国家自然科学基金(51302075,61302004);湖北省自然科学基金重点项目(ZRZ2015000203)

作者简介:何双赐(1991-),男,硕士研究生,从事功能薄膜材料研究。

联系人:钟志成(1963-),男,博士,教授,研究生导师,从事光电功能材料与器件研究。

的方法在玻璃衬底上制备 TZO 薄膜,薄膜最小电阻率为 $3.78 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。而目前采用直流与射频共溅射法制备 TZO 薄膜的研究报道较少。与 Ti 掺杂 ZnO 陶瓷靶溅射制备 TZO 薄膜相比,直流与射频共溅射法制备工艺更加灵活,成本低,可控性好。本研究采用 Ti 靶直流和 ZnO 陶瓷靶射频磁控共溅射的方法制备出 TZO 薄膜,系统研究了衬底温度对薄膜微观形貌、结构及光电性能的影响规律,从而获得优化的 TZO 共溅射法制备工艺参数。

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用磁控溅射仪(PVD-75 型,美国 Kurt J. Lesker 公司)在氩气气氛下,用直流与射频磁控共溅射方法在规格为 $40\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 的普通浮法玻璃衬底上沉积 TZO 薄膜。实验所选靶材为高纯金属 Ti 靶(纯度 99.999%)和 ZnO 陶瓷靶(纯度 99.99%)。制备样品前先用无水乙醇清洗玻璃基片,将其依次放入丙酮和去离子水中分别超声清洗 10min,用氮气枪吹干后立即放入溅射室。抽溅射室的本底真空,通过改变衬底温度得到 TZO 薄膜样品。在不同衬底温度(室温、 150°C 、 250°C 、 350°C 、 450°C)条件下制备的样品分别命名为 RT, 150T, 250T, 350T 和 450T。开始溅射前先预溅射 2min,除去金属 Ti 靶和 ZnO 陶瓷靶表面的杂质, TZO 薄膜制备工艺参数如表 1 所示。

表 1 磁控共溅射法制备 TZO 薄膜的工艺参数

项目	数据
溅射气体氩气浓度/%	99.999
溅射时间/min	20
基底温度/ $^\circ\text{C}$	室温, 150, 250, 350, 450
本底真空/Pa	2×10^{-5}
氩气压力/Pa	1.3
Ti 直流溅射功率/W	15
ZnO 射频溅射功率/W	200
靶基距/mm	120

1.2 性能表征

利用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本 Hitachi 公司)、原子力显微镜(AFM, NX10 型, 韩国 Park 公司)分析薄膜的表面形貌和粗糙度;利用 X 射线衍射仪(XRD, D8Advance 型, 德国 Bruker 公司)分析薄膜的晶体结构,扫描范围 $20 \sim 80^\circ$;利用紫外-可见分光光度计(SolidSpec-3700 型, 日本岛津公司)测量薄膜样品 $300 \sim 800\text{nm}$ 波段的透过率光

谱;利用台阶仪(Dekatak150 型, 美国 Veeco 公司)测试薄膜厚度;利用四探针测试仪(SZ-82 型, 上海乾峰电子仪器有限公司)测量面电阻,通过计算得到薄膜电阻率。

2 结果与讨论

2.1 SEM 及 AFM 分析

图 1(a)、1(b)分别为室温下制备的 TZO 薄膜的 SEM 图和 AFM 图。从图可以看出,磁控共溅射法制备的 TZO 薄膜表面光滑致密,结晶良好,晶粒尺寸分布均匀。由图 1(b)可知, TZO 薄膜表面均方根粗糙度为 0.431nm ,由台阶仪测得薄膜的厚度约为 150nm 。

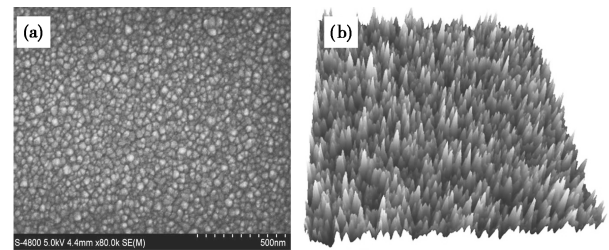


图 1 TZO 薄膜 SEM 图(a)及 AFM 图(b)

2.2 XRD 分析

图 2 为不同衬底温度条件下制备的薄膜样品 XRD 谱图,插图为半高宽和晶粒尺寸与衬底温度的关系曲线。从图可以看出, TZO 薄膜样品都具有 C 轴(002)择优取向,未发现金属 Ti 及其化合物的特征衍射峰,表明 Ti 掺杂并没有改变晶体结构,所有薄膜样品均为六角纤锌矿结构,样品均在衍射角 34° 附近出现 ZnO 的(002)衍射峰。通过 TZO 薄膜样品 XRD 谱图发现,随着衬底温度的升高,薄膜(002)衍射峰强度显著增强并在衬底温度为 350°C 时达到最大,当衬底温度继续升高时,衍射峰强度开始减弱。样品的平均晶粒尺寸可以通过 Scherrer^[7]公式计算:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中, d 为平均晶粒尺寸, nm; θ 为(002)衍射峰的衍射角, $^\circ$; β 为(002)衍射峰半高宽, $^\circ$; λ 为 X 射线波长,取 0.15406nm 。

由图 2 插图可以看出:随着衬底温度升高,薄膜(002)衍射峰对应的半高宽逐渐减小,晶粒尺寸增大;衬底温度为 350°C 时,此温度下半高宽最小,晶粒尺寸最大;随着衬底温度的继续升高,半高宽开始增大,晶粒尺寸随之减小。这是因为衬底温度较低

时,衬底表面的溅射粒子反应活性不够,结晶质量较差,随着衬底温度的升高,被溅射出来的粒子有足够的能量调整结晶方向,可以更为有序地占据晶格的位置,薄膜表面获得了更多的迁移能,从而改善 TZO 薄膜的结晶质量。衬底温度超过 350℃ 时,Ti 替位 Zn 趋于饱和,Ti⁴⁺ 离子与 O 结合形成 TiO₂,从而影响结晶质量。

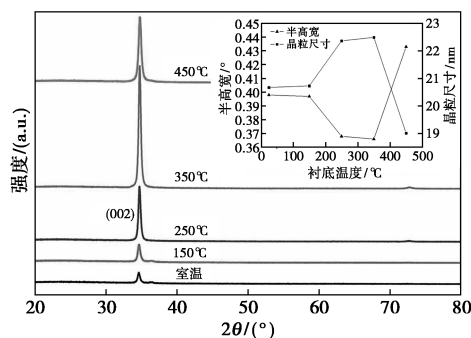


图 2 不同衬底温度条件下所制 TZO 薄膜样品 XRD 谱图

2.3 薄膜光学特性分析

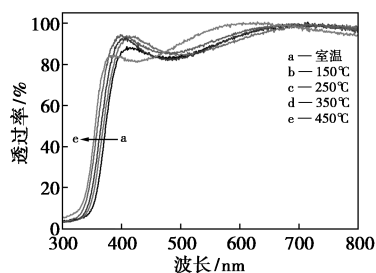


图 3 不同衬底温度条件下所制 TZO 薄膜样品透过率

图 3 为不同衬底温度条件下所制 TZO 薄膜样品透过率。从图可以看出:TZO 薄膜样品的平均透过率都在 91% 以上,室温、150℃、250℃、350℃、450℃ 条件下所制样品的平均透过率分别为 91.19%,91.74%,91.67%,93.32% 和 93.13%,并且具有明显的截止吸收边;透过率曲线在 380nm 附近极速下降,随着衬底温度的升高,曲线的吸收边向短波方向移动,对应的禁带宽度增加。光学吸收系数通常定义为:

$$\alpha = \left(\frac{1}{l} \right) \ln(T) \quad (2)$$

式中, α 为光学吸收系数; l 为薄膜样品厚度,cm; T 为透过率(无量纲)。

对于直接带隙材料,样品的光学带隙用 Tauc^[20] 公式 $[(ah\nu)^2 - h\nu]$ 计算:

$$(ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中, α 为光学吸收系数; E_g 为光学带隙,eV; h 为普朗克常数; ν 为频率,Hz; C 为带宽常数; E_g 可以通过线性拟合 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线并外推到 $ah\nu=0$ 点得到。

图 4 为不同衬底温度条件下所制 TZO 薄膜样品 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线图,插图为薄膜样品的光学带隙随衬底温度变化的情况。由图 4 可知,随着衬底温度的升高,TZO 薄膜样品带隙逐渐变宽。带隙的增加与载流子浓度有关。由插图可知,与未掺杂 ZnO 相比,所有样品的带隙宽度变大,这是由于 Ti⁴⁺ 离子半径比 Zn²⁺ 离子半径小,掺杂时 Ti 原子可取代部分 Zn 原子进入晶格,替位导致 TZO 薄膜中自由电子浓度增加,增加的载流子填充于导带中较低的能级,使得费米能级进入导带,价带电子在吸收光子后只能跃迁到导带中更高的能级,从而导致 TZO 薄膜的光学带隙增大。随着衬底温度的提高,TZO 薄膜的光学带隙增大,当衬底温度超过 350℃ 时,载流子浓度趋于饱和,带隙变化变缓。

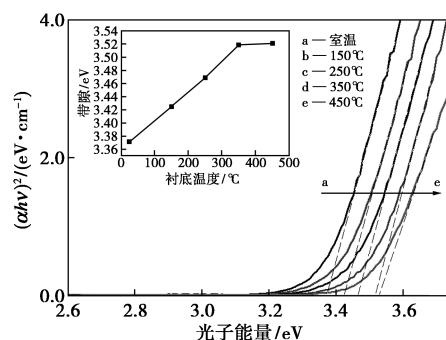


图 4 不同衬底温度条件下所制 TZO 薄膜样品 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线图及拟合结果

2.4 衬底温度对 TZO 薄膜电阻率的影响

图 5 为 TZO 薄膜电阻率和品质因子与衬底温度的关系曲线。由图可知:TZO 薄膜的电阻率随衬底温度升高先减小后增大,350℃ 时电阻率最小,为 $2.78 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;衬底温度高于 350℃ 时,薄膜电阻率开始增大。衬底温度较低条件下制备的 TZO 薄膜,溅射产生的粒子能量较低,无法迁移到稳定的晶格位置,载流子浓度较低,温度升高有利于提高 TZO 薄膜的结晶质量,从而导致电阻率降低。但是衬底温度过高时,薄膜的结晶质量开始变差,晶粒尺寸减小,晶格中的晶界散射作用增强,引起电子迁移率的减小,薄膜导电性能变差。为评价 TZO 透明导电薄膜光电综合性能的变化,采用品质因子(平均透过率与电阻率的比值)进行定量表征^[18],品质因子由 TZO 薄膜的平均透过率和电阻率共同决定。

从图 5 可以看出,品质因子先增大后减小,衬底温度为 350℃时所制 TZO 薄膜具有最高的品质因子,达到 334.1 S/cm。

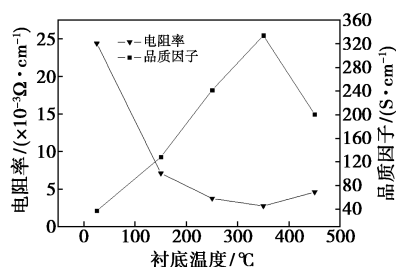


图 5 TZO 薄膜样品电阻率、品质因子与衬底温度关系曲线图

3 结论

(1)利用直流和射频共溅射方法在玻璃衬底上制备了 TZO 透明导电薄膜,制备的 TZO 薄膜为 C 轴择优取向生长,衬底温度的升高有助于薄膜结晶度的提高。

(2)随着衬底温度的升高,TZO 薄膜的电阻率先减小后增大,在 350℃沉积制备的薄膜电阻率最小,在可见光范围平均透过率为 93.32%,品质因子达到 334.1 S/cm。

(3)采用直流和射频共溅射法有望制备出性能接近 ITO 的高透过率和高导电率的 TZO 透明导电薄膜,为 TZO 薄膜的研发生产提供参考。

参考文献

- [1] Wang Y F, Song J M, Niu G Z, et al. Fabrication and post-chemical-etched surface texturing of H and Ti co-doped ZnO film for silicon thin-film solar cells[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12): 9382-9389.
- [2] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2001, 85(2/3): 212-217.
- [3] Yun J H, Kim J D. Double transparent conducting oxide films for photoelectric devices[J]. *Materials Letters*, 2012, 70(3): 4-6.
- [4] Menner R, Paetel S, Wischmann W, et al. Indium zinc oxide window layer for high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 634: 160-164.
- [5] Lu J J, Tsai S Y, Lu Y M, et al. Al-doping effect on structural, transport and optical properties of ZnO films by simultaneous RF and DC magnetron sputtering[J]. *Solid State Communications*, 2009, 149(47/48): 2177-2180.
- [6] Lin S S, Huang J L. Effects of substrate temperature on the properties of heavily Al-doped ZnO films by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Tech-*

nology, 2005, 190(1): 39-47.

- [7] 陈真英, 黄文华, 李丽夏, 等. 溅射压强对掺钛氧化锌纳米薄膜微结构和光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(12): 3565-3570.
- [8] Pérez-González M, Tomás S A, Santoyo-Salazar J, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-ZnO thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12): 8831-8838.
- [9] Liu H F, Lei C X. Low-temperature deposited Titanium-doped zinc oxide thin films on the flexible PET substrate by DC magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2011, 86(4): 483-486.
- [10] Chen H X, Ding J J, Ma S Y. Violet and blue-green luminescence from Ti-doped ZnO films deposited by RF reactive magnetron sputtering [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2011, 49(2): 176-182.
- [11] Chen H X, Guo W G, Ding J J, et al. Ti-incorporated ZnO films synthesized via magnetron sputtering and its optical properties[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2012, 51(4): 544-551.
- [12] Zhao E D, Zhou Q F, Zhang X, et al. A study on Ti-doped ZnO transparent conducting thin films fabricated by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(12): 481-486.
- [13] Eshaghi A, Hakimi M J, Zali A. Fabrication of titanium zinc oxide (TZO) sol-gel derived nanostructured thin film and investigation of its optical and electrical properties[J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2015, 126(24): 5610-5613.
- [14] Khan M I, Bhatti K A, Qindeel R, et al. Investigations of the structural, morphological and electrical properties of multilayer ZnO/TiO₂ thin films, deposited by sol-gel technique[J]. *Results in Physics*, 2016, 6: 156-160.
- [15] Sheeba N H, Vattappalam S C, Okram G S, et al. Studies on photoresponse and LPG sensitivity of transparent Al doped ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 93: 130-137.
- [16] Zaier A, Meftah A, Jaber A Y, et al. Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2015, 27(4): 356-360.
- [17] Nam G, Leem J Y. Fast-response photoconductive ultraviolet light detectors fabricated using high-quality ZnO films obtained by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 11981-11985.
- [18] 顾锦华, 汪浩, 兰椿, 等. 钛掺杂对 ZnO:Ti 透明导电薄膜性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(4): 845-851.
- [19] Lu Y M, Chang C M, Tsai S I, et al. Improving the conductance of ZnO thin films by doping with Ti[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447-448: 56-60.
- [20] Patel K H, Rawal S K. Influence of power and temperature on properties of sputtered AZO films[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 620: 182-187.

收稿日期: 2017-08-30

修稿日期: 2018-09-13