

生长温度对掺钛氧化锌薄膜光学性质的影响

钟志有^{1,2},汪浩^{1,2},张腾^{1,2},周金¹

(1. 中南民族大学电子信息工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 中南民族大学等离子体研究所,湖北 武汉 430074)

摘要:以氧化锌钛陶瓷靶作为溅射源,采用磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了掺钛氧化锌(TZO)透明导电薄膜,通过X射线衍射仪和分光光度计测试表征以及全光谱拟合法分析,研究了生长温度对TZO薄膜晶体结构和光学性质的影响.结果表明:所有TZO样品均为六角纤锌矿结构,并具有(002)择优取向,生长温度对薄膜晶粒尺寸和光学透射率的影响较明显,而对折射率、消光系数和光学能隙的影响较小.当生长温度为200℃时,TZO薄膜的晶粒尺寸最大,可见光范围平均透射率(含衬底)为76.1%,对应的直接光学能隙为3.45 eV.

关键词:掺钛氧化锌薄膜;磁控溅射;微观结构;光学常数

中图分类号:TM914

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.09.009

0 引言

透明导电氧化物(TCO)薄膜由于具有较高的载流子浓度和光学禁带宽度,从而表现出低电阻率和高可见光透射率等优良的光电特性,被广泛应用于平板显示器和太阳能电池的透明电极、电磁防护屏以及建筑玻璃的红外反射涂层等领域.根据所用材料不同,透明导电薄膜主要可分为金属透明导电薄膜、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.在氧化物透明导电薄膜中,掺锡氧化铟(ITO)具有较高的可见光透射率、红外反射率、较低的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、传感器、防静电、防微波辐射等领域有着广泛应用^[1-9].目前,虽然市场上使用的ITO薄膜技术成熟,但由于铟(In)和锡(Sn)在自然界存储量少、价格高、有毒性、热稳定性能差等原因,从而大大地限制了它的广泛使用,因此,研究开发ITO的替代产品已经成为当前TCO薄膜领域的重要课题之一.具有纤锌矿结构的氧化锌(ZnO)是一种II-VI族化合物半导体材料,室温下的直接光学能隙约为3.27 eV,而掺钛ZnO(TZO)透明导电薄膜作为一种重要的光电子信息材料,不仅其原材料来源丰富、无毒性、价格便宜、具有可以与ITO薄膜相媲美光电性能,而且还具有性能稳定、制备简单、成本低廉等显著优点,被认

为是替代ITO薄膜最有潜力的材料之一^[10-11].目前,制备TZO薄膜的主要方法有磁控溅射、脉冲激光沉积、化学气相沉积、喷射热分解、溶胶-凝胶法等^[10-15],其中采用磁控溅射技术生长的薄膜具有均匀、致密、附着力强、重复性好,薄膜成分在一定程度上可控等优点而被广泛应用.本文以普通玻璃作为衬底材料,利用射频磁控溅射方法制备TZO透明导电薄膜,通过X射线衍射仪(XRD)和分光光度计等测试表征以及全光谱拟合法分析,重点研究生长温度对TZO薄膜微观结构和光学性质的影响.

1 实验部分

利用KDJ567型高真空复合镀膜系统在普通玻璃衬底上制备TZO薄膜样品,系统的本底真空度为 5×10^{-4} Pa,溅射时间20 min.溅射靶材为高密度氧化锌钛陶瓷靶,它由纯度为99.99%的ZnO和TiO₂粉末均匀混合后高温烧结而成,其中TiO₂的质量分数为3.0%,靶材直径为50 mm,厚度为4 mm,靶与衬底之间的距离为75 mm.溅射所用气体为纯度99.99%的高纯氩气,溅射镀膜时氩气流量为20 sccm(sccm为标准状况下毫升每分钟)、工作压强为0.6 Pa、溅射功率为200 W,改变生长温度制备出不同的TZO样品.制备TZO薄膜所用衬底为普通透明玻璃,在放入镀膜系统的溅射室之前,先采用丙酮溶液擦拭并用清水冲洗干净,再

收稿日期:2012-07-28

基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2011CDB418);中南民族大学研究生创新基金(chxxyz120023)

作者简介:钟志有(1965-),男,湖南岳阳人,博士,教授,硕士研究生导师.研究方向:光电子材料与器件.

依次使用丙酮、无水乙醇和去离子水各超声清洗约 20 min,最后放入无水乙醇中煮沸、取出晾干备用。

TZO 薄膜样品的晶体结构采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , 射线源的波长 $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 分析,光学透过率利用 UV-1901 型双光束紫外/可见分光光度计表征,薄膜的折射率 (n) 和消光系数 (k) 采用全光谱拟合法^[16]确定,薄膜的光学能隙 (E_g) 根据外推法^[17]计算获得。

2 结果与讨论

不同生长温度时所制备 TZO 薄膜样品的 XRD 图谱如图 1 所示,由图可见,所有 TZO 样品的特征谱线与 ZnO 薄膜六角纤锌矿结构的特征谱线相吻合,这说明 TZO 薄膜样品均具有六角纤锌矿结构,并且存在 (002) 方向上的择优取向。从 XRD 图谱看出,对于所有 TZO 薄膜,在衍射峰位 $2\theta = 34.35^\circ$ 处存在一个很强的 (002) 衍射峰,并且没有检测到 TiO₂ 相的存在,这说明掺杂到薄膜当中的 Ti 原子以替位形式取代了六角晶格中的部分 Zn 原子的位置,或者 Ti 原子弥散在薄膜的晶粒间界区域^[10-11],对于不同的掺杂 ZnO 薄膜,文献^[18-20]也有类似的报道。随着生长温度的升高, TZO 样品 (002) 衍射峰的位置没有明显变化,但是衍射峰的强度单调降低、而衍射峰的半高宽 (B) 单调增加 (见图 2),说明了温度升高时不利于 TZO 薄膜晶体的生长。根据 Debye-Scherrer 公式^[21-22], TZO 薄膜的平均晶粒尺寸 (D) 与 (002) 衍射峰 B 值之间的关系为:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}, \quad (1)$$

公式 (1) 中, θ 为衍射角, λ 为 X 射线的波长 (对于铜靶, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), K 为形状因子。对于所有的 TZO 样品,由于 $2\theta \approx 34.35^\circ$, 由式 (1) 可得平均晶粒尺寸 D 近似与半高宽 B 成反比变化。从图 2 中半高宽 B 随生长温度的变化趋势可知,生长温度为 200 °C 时,薄膜的平均晶粒尺寸最大,而当生长温度升高时, TZO 样品的晶粒尺寸反而减小。另外,根据图 1 所示的 XRD 图谱,可以获得 TZO 薄膜的衍射峰不对称因子 (F_a)^[23-24],当生长温度为 200 °C 时,其 F_a 值为 1.00,对应的衍射峰形状十分对称,表明了所制备的 TZO 薄膜具有良好的结晶质量、晶格缺陷和晶格畸变较小。但当生长温度升高时, F_a 值逐渐偏离理想值 1.00,因此 TZO 薄膜的结晶性能降低。

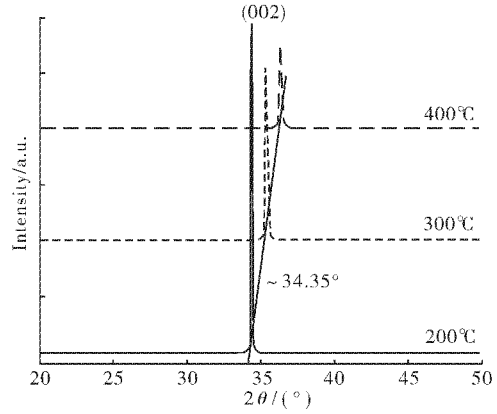


图 1 TZO 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TZO samples

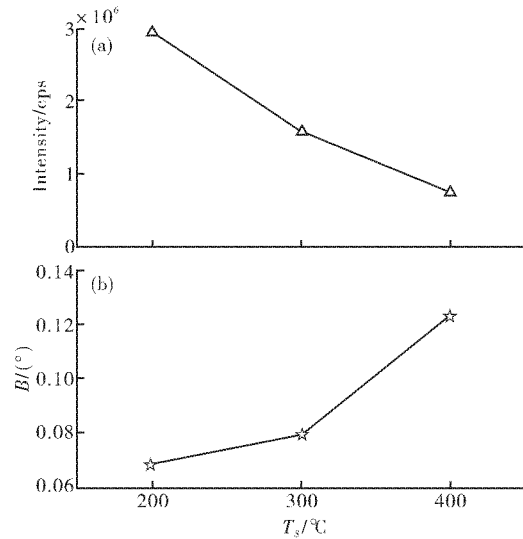


图 2 TZO 样品 (002) 衍射峰的强度和半高宽随生长温度 T_s 的变化

Fig. 2 Variation in the intensity and B of (002) peak as a function of growth temperature T_s for TZO samples

图 3 为玻璃衬底和不同生长温度时沉积在衬底上 TZO 薄膜样品的光学透射谱,由图可见,所有 TZO 样品的透过率曲线均呈现了清晰而光滑的干涉条纹,说明了所制备的 TZO 薄膜具有平整的表面和均匀的厚度。在可见光波段, TZO 样品的可见光平均透过率 (含衬底) 随生长温度升高而略有减小,在紫外波段所有样品的透过率随着波长的减小而明显下降。另外从图 3 还可看出,当生长温度升高时, TZO 样品的吸收边逐渐向长波方向移动,出现“红移”现象,这说明 TZO 样品的光学能隙随生长温度的升高而减小。

图 4 为利用全光谱拟合法计算获得的 TZO 样品透过率 (T_{fit}) 结果,与测量的透过率 (T_{meas}) 进行比较可知,所有 TZO 样品的拟合值 T_{fit} 与实测值 T_{meas} 相吻合,因此说明全光谱拟合法的测量结果是可靠有效的。图 5(a) 为所有 TZO 样品折射率 n 随波长 λ 而变化的曲线,由图可见, TZO 薄膜的折射

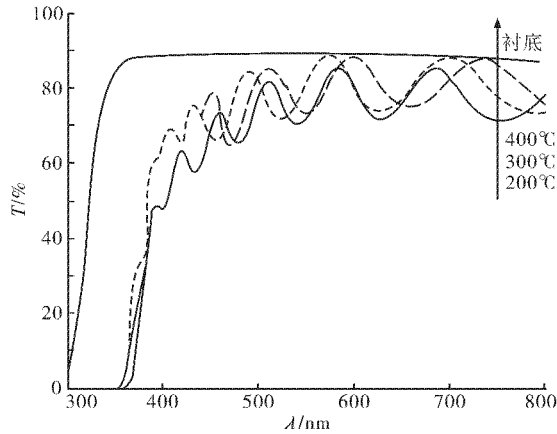


图 3 TZO 样品和玻璃衬底的透射谱

Fig. 3 Transmission spectra of TZO samples and glass substrate

率随波长增大而单调减小,表现出正常的色散关系特性,同时生长温度对薄膜折射率的影响不明显.对于不同的生长温度,当波长为 550 nm 时,折射率 n 的值分别为 2.16(200 °C), 2.17(300 °C) 和 2.14(400 °C).图 5(b)为所有 TZO 样品消光系数 k 随波长 λ 而变化的曲线,从图中可以看出,在可见光波段,所有 TZO 样品的消光系数 k 几乎不受生长温度的影响并且其数值都非常小,说明了 TZO 薄膜在可见光范围内是透明的.而在紫外光区域,消光系数 k 随波长 λ 减小而明显增大.当波长为 350 nm 时, TZO 样品的消光系数 k 分别为 0.17(200 °C), 0.20(300 °C) 和 0.25(400 °C),可见,生长温度对 TZO 薄膜紫外区消光系数具有一定的影响.

对于直接能隙的半导体材料 ZnO 薄膜,在基本吸收区域,其透过率 T 与吸收系数 α 之间的关系如下:

$$T = A_0 e^{-\alpha t}, \quad (2)$$

公式(2)中, A_0 为常数, t 为薄膜厚度^[25].在吸收边缘附近 A_0 的值取 1,故由(2)式可得 $\alpha = -\ln T/t$,薄膜的吸收系数 α 可以通过膜厚 t 和吸收边附近的透过率 T 计算获得.根据 Tauc 公式^[26-27],在吸收边附近,薄膜的吸收系数 α 、光学能隙 E_g 以及入射光子能量 E 之间的关系可以表示为:

$$\alpha E = \alpha_0 (E - E_g)^p \quad (3)$$

公式(3)中, α_0 为常数,指数 p 的取值由跃迁类型所决定,其中当 $p = 1/2$ 时为直接跃迁,而当 $p = 2$ 时则为间接跃迁.由于 TZO 薄膜属于直接跃迁的半导体材料,所以取 $p = 1/2$ 作 α^2 与 E 之间的关系曲线图,利用外推法^[28]得到横轴(E)上的交点之后,即可计算出薄膜的光学能隙 E_g 值.图 6 为不同生长温度时所制备 TZO 样品的 α^2 - E 关系曲

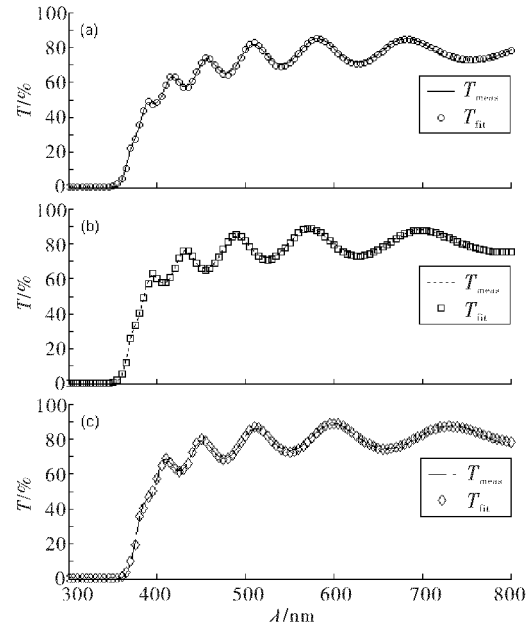
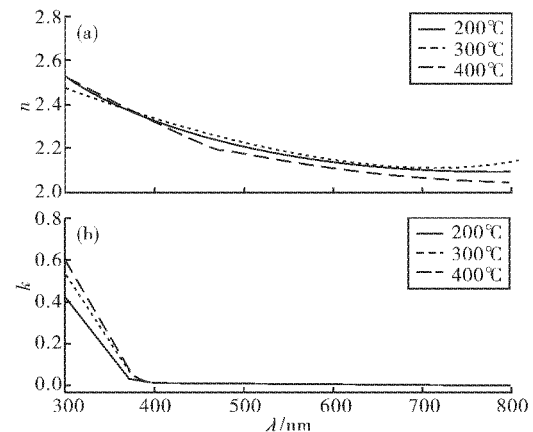


图 4 TZO 样品透射谱的拟合结果

Fig. 4 Fitting results of transmission spectra of TZO samples

图 5 TZO 样品折射率 n 和消光系数 k 随波长 λ 的变化Fig. 5 Variation in n and k as a function of wavelength λ of TZO samples

线,根据外推法可以获得 TZO 薄膜的光学能隙 E_g 分别为 3.45 eV(200 °C), 3.43 eV(300 °C) 和 3.38 eV(400 °C),它们的 E_g 值均大于标准 ZnO 薄膜的光学能隙(3.27 eV),这是由于 Burstein-Moss(B-M)效应^[29-31]所引起的. B-M 效应引起的能隙增加(ΔE_g^{BM})与载流子浓度(n_e)之间的关系为:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

公式(4)中, h 为普朗克常量, m_e^* 为电子的有效质量^[30-31].对于 TZO 薄膜,每一个 Ti 原子替代一个 Zn 原子时,将产生 2 个自由电子,从而提高了薄膜中的载流子浓度,由公式(4)可知, TZO 薄膜中载流子浓度的增大必将导致其光学能隙的增加,类

似的结果在其它掺杂 ZnO 薄膜中亦有报道^[17-19,26].

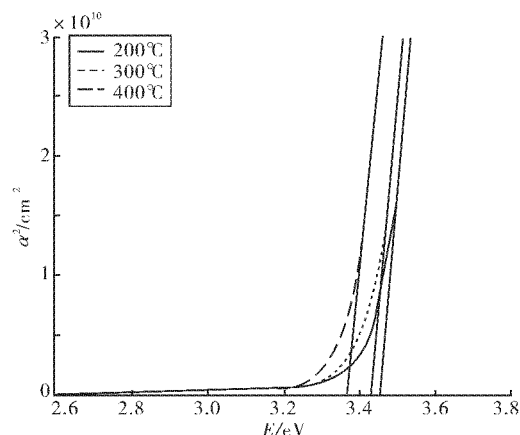


图6 TZO 样品的 α^2 -E 关系曲线

Fig. 6 α^2 as a function of E of TZO samples

3 结 语

以普通玻璃作为衬底材料,采用高密度氧化锌钛陶瓷靶作为溅射源,利用射频磁控溅射技术制备了 TZO 透明导电薄膜,研究了不同生长温度时 TZO 薄膜的微观结构和光学性质.结果表明:所制备 TZO 样品为多晶薄膜,具有六角纤锌矿结构和垂直于衬底的(002)方向的择优取向.生长温度对薄膜晶体结构和光学透过率具有较大的影响,但对其折射率和光学能隙的影响不明显,当生长温度为 200 °C 时,TZO 薄膜的平均晶粒尺寸最大,可见光范围内的平均透过率(含衬底)为 76.1%,其直接光学能隙为 3.45 eV.

参考文献:

- [1] Kim J Y, Lee K, Coates N E, et al. Tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing [J]. Science, 2007, 317 (5835): 222-225.
- [2] Zhong Z Y, Jiang Y D. Surface treatments of indium-tin oxide substrates for polymer electroluminescent devices [J]. Phys Status Solidi A, 2006, 203 (15): 3882-3892.
- [3] 陈首部, 韦世良, 何翔, 等. 改性方法对氧化铜锡衬底表面形貌和化学组分的影响 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 28 (4): 43-46.
- [4] Minami T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes [J]. Thin Solid Films, 2008, 516 (17): 5822-5828.
- [5] You Z Z, Hua G J, Lou S F. Optoelectrical characteristics of organic light-emitting devices fabricated with different cathodes [J]. Int J Electron, 2011, 98 (1): 129-135.
- [6] 李襄宏, 胡玉梅. 一种绿色磷光铽配合物的合成、表征及发光性质 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2010, 29 (3): 6-9.
- [7] Chung S M, Shin J H, Cheong W-S, et al. Characteristics of Ti-doped ITO films grown by DC magnetron sputtering [J]. Ceram Int, 2012, 38 (S1): S617-S621.
- [8] 钟志有, 顾锦华, 何翔, 等. 有机太阳能电池无铜透明电极的光电性能研究 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 30 (1): 64-69.
- [9] Zhong Z Y, Gu J H, He X, et al. Properties of indium tin oxide films prepared by RF magnetron sputtering at different substrate temperatures [J]. Adv Mater Res, 2012, 502 (1): 77-81.
- [10] Chen H, Guo W, Ding J, et al. Ti-incorporated ZnO films synthesized via magnetron sputtering and its optical properties [J]. Superlattice Microsc, 2012, 51 (4): 544-551.
- [11] Jiang M, Liu X, Chen G, et al. Preparation and photoelectric properties of Ti doped ZnO thin films annealed in vacuum [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2009, 20 (12): 1225-1228.
- [12] Tseng Y-C, Lin Y-J, Chang H-C, et al. Effects of Ti content on the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles [J]. J Lumin, 2012, 132 (2): 491-494.
- [13] Gui Y, Li S, Xu J, et al. Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature [J]. Microelectron J, 2008, 39 (9): 1120-1125.
- [14] Yao Q, Li S, Zhang Q. Study of Ti addition in channel layers for In-Zn-O thin film transistors [J]. Appl Surf Sci, 2011, 258 (11): 1460-1463.
- [15] Zheng K, Gu L, Sun D, et al. The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods [J]. Mater Sci Eng B, 2010, 166 (1): 104-107.
- [16] Mulato M, Chambouleyron I, Birgin E G, et al. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77 (14): 2133-2135.
- [17] 钟志有, 周金, 杨玲玲. 溅射时间对掺镓氧化锌透明导电薄膜特性的影响 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 30 (3): 34-37.
- [18] Ma Q-B, Ye Z-Z, He H-P, et al. Effects of deposition pressure on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering [J]. Mat Sci Semicon Proc, 2007, 10 (4-5): 167-172.
- [19] Yang W, Liu Z, Peng D-L, et al. Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO

- films by RF magnetron sputtering method [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255 (11): 5669-5673.
- [20] Zhang H-F, Liu R-J, Liu H-F, et al. Mn-doped ZnO transparent conducting films deposited by DC magnetron sputtering [J]. Mater Lett, 2010, 64 (5): 605-607.
- [21] 江吉周, 邹菁, 黄蕾, 等. 纳米 Fe_3O_4 类酶催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化降解对硝基酚 [J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32 (12): 23-26.
- [22] 陈栋华, 李秋霞, 黄佳平. 一种新型的蓝光激发白光 LED 用荧光粉 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MoO}_4:0.02\text{Pr}^{3+}$ [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2010, 29 (3): 14-17.
- [23] 吕建国, 叶志镇, 黄靖云, 等. 退火处理对 ZnO 薄膜结晶性能的影响 [J]. 半导体学报, 2003, 24 (7): 729-736.
- [24] 钟志有, 顾锦华, 何翔, 等. 沉积温度影响有机太阳能电池阳极薄膜结晶性能 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 28 (3): 33-37.
- [25] Ratana T, Amornpitoksuk P, Ratana T, et al. The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating [J]. J Alloys Compd, 2009, 470 (3): 408-412.
- [26] 孙奉娄, 惠述伟. 衬底温度对射频溅射沉积 ZAO 透明导电薄膜性能的影响 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 28 (2): 10-13.
- [27] 鲍善永, 董武军, 徐兴, 等. 氧分压对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜结晶质量和光学特性的影响 [J]. 物理学报, 2011, 60 (3): 036804-1-036804-7.
- [28] 顾锦华, 钟志有, 何翔, 等. 真空退火处理对光敏薄膜及聚合物太阳能电池性能的影响 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 28 (3): 30-33.
- [29] Prepelita P, Medianu R, Sbarcea B, et al. The influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256 (9): 1807-1811.
- [30] Shukla R K, Srivastava A, Srivastava A, et al. Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition [J]. J Cryst Growth, 2006, 294 (2): 427-431.
- [31] Fallah H R, Ghasemi M, Hassanzadeh A, et al. The effect of deposition rate on electrical, optical and structural properties of tin-doped indium oxide (ITO) films on glass at low substrate temperature [J]. Phys B, 2006, 373 (1): 274-279.

Effect of growth temperature on optical properties of Ti-doped zinc oxide thin films

ZHONG Zhi-you^{1,2}, WANG Hao^{1,2}, ZHANG Teng^{1,2}, ZHOU Jin¹

(1. College of Electronic Information Engineering, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2. Plasma Research Institute, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: Ti-doped zinc oxide (TZO) thin films were deposited by radio-frequency magnetron sputtering method using a sintered ceramic target. The effect of growth temperature on structure and optical properties of TZO thin films was investigated by X-ray diffraction, UV-visible spectrophotometer and whole optical spectrum fitting. The results show that all the obtained films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and grow preferentially in the (002) direction. The growth temperature significantly affects the grain size and optical transmittance of the TZO thin films, but slightly influences the refractive index, extinction coefficient and optical bandgap of the deposited films. The TZO thin film prepared at growth temperature of 200 °C possesses the maximum grain size, an average transmittance of 76.1 % in the visible light range, and an optical bandgap of 3.45 eV.

Key words: Ti-doped zinc oxide thin films; magnetron sputtering; microstructure; optical constraints

本文编辑: 龚晓宁