

# ZnO:Si 透明导电薄膜厚度对其光电性能的影响

王洪森, 赵玉辉

(山东理工大学 电炉熔炼研究所, 山东 淄博 255049)

**摘要:** **目的** 研究 ZnO:Si 薄膜厚度对其生长速率、结晶度、光透率和电阻率的影响。**方法** 用直流磁控溅射系统在玻璃基片上沉积不同的时间, 获得 5 个厚度不同的 ZnO:Si 薄膜样品, 对比研究了其薄膜生长取向和结构特性、微观形貌、电学参数及透过率曲线。**结果** 5 个 ZnO:Si 薄膜样品都为多晶膜, 具有单一的(002)衍射峰, 沿垂直于基片的 c 轴方向择优生长。当薄膜厚度从 207.6 nm 增加到 436.1 nm 时, 薄膜的晶粒尺寸增大, 晶化程度提高, 电阻率变小; 膜厚增至 497.8 nm 时, 薄膜的晶化程度反而降低, 电阻率增加。在可见光范围内, 5 个薄膜样品的平均透过率都高于 91.7 %。**结论** 膜厚对 ZnO:Si 薄膜的电学性能有较大影响, 对光学性能的影响则较小。

**关键词:** 透明导电薄膜; ZnO:Si; 光电特性; 薄膜厚度

中图分类号: TG174.444; O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)01-0021-04

## Impact of Film Thickness on Photoelectric Properties of Transparent Conductive Silicon Doped ZnO Thin Films

WANG Hong-sen, ZHAO Yu-hui

(Institute of Furnace Smelting Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the effect of the film thickness on the growth rate, crystallinity, light transmission and resistivity of ZnO:Si films. **Methods** Five samples with different thicknesses of ZnO:Si films were obtained on glass substrates by means of direct current magnetron sputtering system with different deposition time. Comparatively studies were carried out on growth orientations, structural characteristics, surface morphologies, electrical parameters and light transmission curves of these films. **Results** The results showed that all 5 samples were polycrystalline films with preferred orientation of (002) along the c-axis perpendicular to the substrate. When the film thickness increased from 207.6 nm to 436.1 nm, the grain size of films increased, the level of crystallinity increased, and the resistivity decreased, however, when the film thickness further increased from 436.1 nm to 497.8 nm, the degree of crystallization decreased and the resistivity increased. The average transmittance of all 5 samples was higher than 91.7% in the visible light range. **Conclusion** Therefore, the film thickness strongly affected the electrical properties of ZnO:Si thin film, and had less impact on its optical transmittance.

**KEY WORDS:** transparent conducting films; silicon doped zinc oxide; optical and electrical properties; film thickness

收稿日期: 2013-09-29; 修订日期: 2013-11-19

Received: 2013-09-29; Revised: 2013-11-19

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012FM001)

Fund: Supported by the Natural Scientific Foundation of Shandong Province(ZR2012FM001)

作者简介: 王洪森(1964—), 男, 东营人, 高级工程师, 主要从事电镀、薄膜等方面的研究。

Biography: WANG Hong-sen (1964—), Male, from Dongying, Senior engineer, Research focus: electroplating and film studies.

透明导电氧化物是一类既有良好透光性能,又有优良导电性能的特殊材料,是有机太阳能光电板、有机发光二极管及平板显示器的重要组成部分<sup>[1-2]</sup>。早期的研究大多集中在锡掺杂氧化铟和氟掺杂氧化锡上,但铟、锡的价格昂贵,氟掺杂氧化锡所需的沉积温度较高,使得这两种氧化物的商用价值大大降低。ZnO以红锌矿石形式存在,在地球上蕴藏丰富,价格低廉且无毒,它还在可见光范围内有较好的透光性,所以掺杂 ZnO 透明导电薄膜最有可能成为具有极大商业价值的薄膜。

适当元素掺杂可以大幅度改善 ZnO 薄膜的光电特性。在 ZnO 材料中掺杂 B, Al, Ga(Ⅲ族), Sn(ⅣA族), Zr, Ti(ⅣB族)<sup>[3-7]</sup>等元素已有大量报道,但掺杂 Si 的报道较少。A. K. Das 等<sup>[8]</sup>采用连续激光脉冲沉积技术在蓝宝石基片上制备 ZnO:Si 薄膜,研究了 Si 掺杂浓度对薄膜光电性能的影响;J. Clatot 等<sup>[9]</sup>采用脉冲激光沉积技术,分别在低温(<150℃)的玻璃和聚对苯二甲酸乙二醇酯基片上制备了 ZnO:Si 薄膜,其电阻率最优值为  $7.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。关于 ZnO:Si 薄膜光电性能与其厚度的关系则报道更少,文中对此进行了相关研究。

## 1 实验

### 1.1 薄膜制备

薄膜的制备方法很多,如化学气相沉积<sup>[10]</sup>、物理气相沉积、溶胶-凝胶法、激光脉冲沉积、粒子辅助蒸发等,但这些制备方法大多需要适当的温度。直流磁控溅射法<sup>[11]</sup>则具有过程简单、无需基底加热的优点,它比激光脉冲沉积更容易制作出质量均匀的大面积薄膜,比溶胶-凝胶法制备的薄膜质量更高,因此研究磁控溅射法制备薄膜更具有实际意义。基于此,文中采用 JGP500C2 型直流磁控溅射仪制备薄膜。

在玻璃基片上制备含 Si 掺杂材料的薄膜时,由于薄膜和基底都含有 Si,能够阻止材料中 Si 的扩散,使得薄膜具有更高的稳定性和可靠性。因此,笔者选用 7059 玻璃作为沉积基片。基片尺寸为 60 mm×30 mm×0.15 mm,先经无水乙醇清洗,然后在 60℃丙酮溶液中超声清洗 10 min,再用蒸馏水反复冲洗 3 min,放在真空恒温干燥箱里于 50℃晾干,备用。

溅射室抽真空至  $3.5 \times 10^{-3}$  Pa,溅射功率设定为 90 W, ZnO:Si 靶材与基片之间的距离设定为 60 mm。

ZnO:Si 靶材为直径 75 mm、厚 3 mm 的圆块,用 ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 制成, SiO<sub>2</sub> 与 ZnO 摩尔比为 3:100,其纯度为 99.99%。溅射时,氩气(纯度 99.999%)以 30 cm<sup>3</sup>/min 的流量流进溅射室,使溅射室的压强保持在 4.0 Pa。改变溅射时间,分别溅射镀膜 5, 10, 15, 20, 25 min,得到 5 个厚度不同的薄膜样品,依次编号为 A, B, C, D, E。

### 1.2 表征及性能测定

1) 用 X 射线衍射仪研究薄膜生长取向和结构特性,射源为 CuK $\alpha$ 1,波长为 0.154 06 nm。

2) 用扫描电子显微镜观察薄膜表面的微观形貌。

3) 室温下,用四探针测试仪测定薄膜样品的方块电阻  $R_s$ ,并计算电阻率  $\rho$ ,计算公式为  $\rho = R_s l$  ( $l$  为薄膜厚度)<sup>[12]</sup>。

4) 室温下,利用 Van der Pauw 法测定霍尔迁移率和载流子浓度。

5) 用 SGC-10 型薄膜测厚仪测量薄膜厚度  $l$  (精度值 <1 nm)。

6) 用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测试样品的光透过率谱,测量波长范围为 300~900 nm。

## 2 分析与讨论

### 2.1 ZnO:Si 薄膜样品的结构

溅射 5, 10, 15, 20, 25 min 制得的薄膜样品厚度分别为 207.6, 238.9, 327.5, 436.1, 497.8 nm。图 1 是这 5 个薄膜样品的 XRD 图谱,可以看到,在衍射角  $2\theta \approx 33.3^\circ$  附近,5 个薄膜样品都存在(002)单一衍射峰。这些图谱都与没有掺杂的 ZnO 薄膜 XRD 图谱相似,表明薄膜的微观结构并没有因 Si<sup>4+</sup> 掺杂而改变, ZnO:Si 薄膜是高度 002 生长择优取向的多晶膜,而且还是六角纤锌矿结构。

从图 1 还可以看出,随着薄膜厚度的增加,(002)衍射峰的峰强不断增加,说明 5 个样品都具有垂直于基片的 c 轴方向择优生长特性,薄膜越厚,择优取向性就越强。相比于 ZnO 晶体(002)衍射峰的  $2\theta$  值( $\approx 34.45^\circ$ ), 5 个样品的  $2\theta$  值( $\approx 34.3^\circ$ )都略微减小,说明由于 Si 的掺杂,引起了 ZnO 晶体的晶格畸变。

由谢乐公式可算得薄膜的晶粒尺寸<sup>[13-14]</sup>:  $t =$

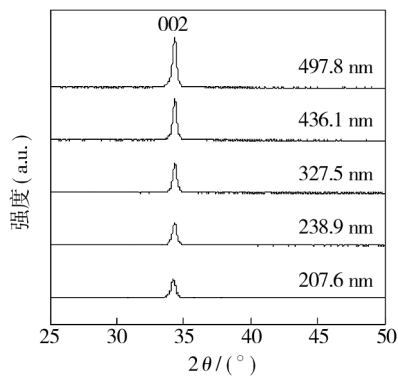


图 1 不同厚度 ZnO:Si 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of ZnO:Si thin films with different thicknesses

$C\lambda/(W\cos\theta)$ 。其中: $\lambda=0.154\,06\,\text{nm}$ ,为 X 射线波长; $C=0.89$ ,为形状因子; $\theta$  为衍射峰位; $W$  为衍射峰半高宽,可由 XRD 图谱测得。算得文中 5 个样品的晶粒尺寸在  $37\sim50\,\text{nm}$  之间,这与实测值基本相符。图 2 是 5 个 ZnO:Si 薄膜样品的表面 SEM 照片,图 2a 和图 2d 中给出了样品 A 和样品 D 的晶粒尺寸测量值,不过薄膜中晶粒的尺寸并不均匀,有的相差很大,而计算值是大量晶粒尺寸的平均值,所以有的实测值超出了计算值范围。SEM 照片中,5 个 ZnO:Si 薄膜样品表面都呈现出了比较清晰的晶粒,晶粒紧凑、致密,证实了所制备的 5 个薄膜样品都为六角纤锌矿结构的多晶膜。从图 2 还可以看出,从样品 A 到样品 E,膜厚增加,晶粒也随之变大。

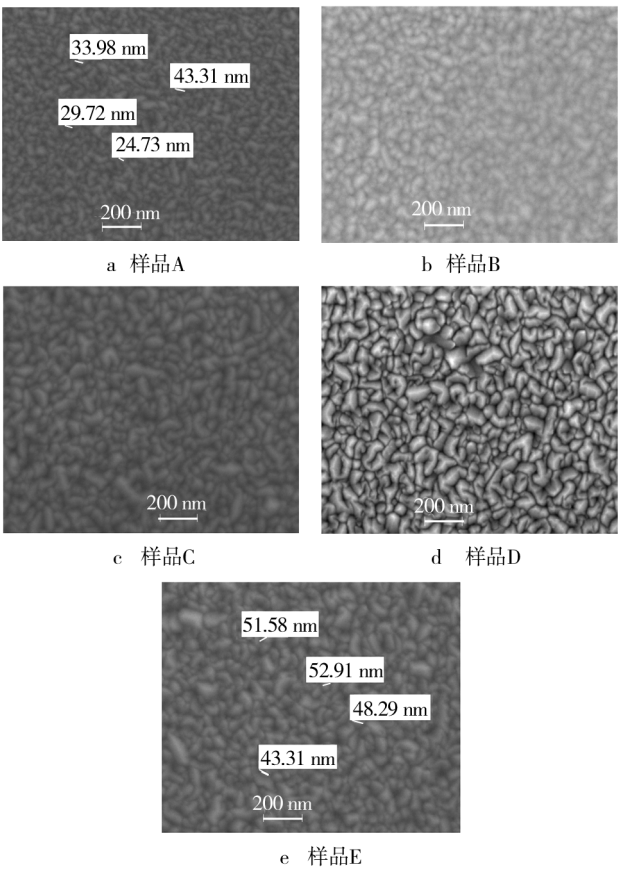


图 2 ZnO:Si 薄膜样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of 5 ZnO:Si film samples

2.2 ZnO:Si 薄膜电学性能随膜厚的变化

表 1 列出了 5 个薄膜样品的厚度及其电学参数。

表 1 ZnO:Si 薄膜样品的膜厚及电学参数

Tab.1 The thicknesses and electric parameters of ZnO:Si film samples

样品	薄膜厚度/ $\text{nm}$	方块电阻/ $(\Omega\cdot\text{sq}^{-1})$	电阻率/ $(\times10^{-4}\,\Omega\cdot\text{cm})$	载流子浓度/ $(\times10^{20}\,\text{cm}^{-3})$	霍耳迁移率/ $(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
A	207.6	59.0	12.25	1.52	33.8
B	238.9	28.1	6.69	2.93	31.5
C	327.5	16.0	5.24	4.12	29.1
D	436.1	12.6	4.92	4.75	27.1
E	497.8	7.5	7.47	3.98	21.2

由表 1 可以看出,薄膜厚度从  $207.6\,\text{nm}$  增加到  $436.1\,\text{nm}$  时,电阻率从  $12.25\times10^{-4}\,\Omega\cdot\text{cm}$  减小到  $4.92\times10^{-4}\,\Omega\cdot\text{cm}$ ,载流子浓度从  $1.52\times10^{20}/\text{cm}^3$  增加到  $4.75\times10^{20}/\text{cm}^3$ ,霍耳迁移率从  $33.8\,\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  减小到  $27.1\,\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。以上电学现象可以这样解释:薄膜厚度从  $207.6\,\text{nm}$  增加到  $436.1\,\text{nm}$  时,晶粒变大,晶粒间距越来越小,晶化程度提高,因此其质量密度增大,载流子浓度随之增大,但是电离杂质浓度

也随之增大,对载流子的散射和捕获作用也随之增加,致使载流子迁移率降低。根据薄膜的电阻率公式  $\rho=1/(en\mu)$  ( $e$  为电子电量, $n$  为薄膜的载流子浓度, $\mu$  为载流子的迁移率)可知,电阻率是迁移率和载流子浓度积的反函数,电阻率的变化由载流子浓度和迁移率的变化共同决定。

从表 1 还可以看到,薄膜从  $436.1\,\text{nm}$  继续增厚至  $497.8\,\text{nm}$  时,电阻率并没有继续减小,而是增大。

这是由于薄膜在厚度为 436.1 nm 时已经足够致密,再增厚时,晶粒无法继续横向生长,只能沿基底垂直方向生长,这一阶段主要是层状生长方式或者是层岛结合生长方式,这一层晶粒生长不完善,导致晶格结构完整性变差,表层晶粒间界增大,缺陷较多,对载流子的散射和捕获作用进一步增强,使得迁移率继续变小;而晶粒间界增大使氧原子更容易吸附在薄膜表面,吸附氧原子捕获导带中的电子,使得载流子浓度减小;因此薄膜继续增厚时,电阻率增大。

### 2.3 ZnO:Si 薄膜光学性能随厚度的变化

图 3 给出了 4 个膜厚不同的 ZnO:Si 薄膜样品在可见光及近紫外波段的透过率曲线,由图可见,4 个 ZnO:Si 薄膜样品的可见光(400~800 nm)平均透过率都超过 91.7%。此外,可见光区透过率出现震荡现象,薄膜越厚,震荡频率越大。其原因是膜厚影响薄膜的透射干涉,透射干涉使得透过率出现干涉加强或减弱,因此出现了透过率的周期震荡,薄膜越厚,震荡周期越小。干涉的出现还说明薄膜厚度均匀性较好,结晶质量较高<sup>[15]</sup>。

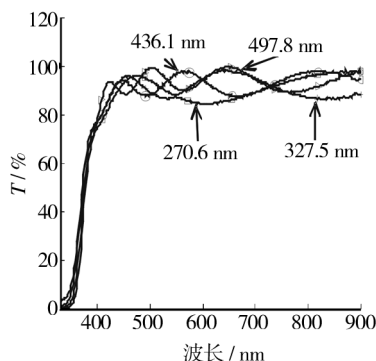


图 3 ZnO:Si 薄膜样品的光透过率随波长的变化

Fig. 3 Transmission spectra of 4 ZnO:Si film samples

吸收系数  $\alpha = (1/l) \ln(1/T)$ , 其中,  $l$  是薄膜的厚度,  $T$  是薄膜的透过率。吸收系数是光子能量  $h\nu$  的函数,  $\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$ , 其中,  $E_g$  是光学带隙, 一般通过  $\alpha^2-h\nu$  关系曲线的直线部分外推至横轴近似得到, 如图 4 所示, 外推直线与横轴交点的  $h\nu$  值即是  $E_g$ 。图 4 只给出了样品 D 的  $\alpha^2-h\nu$  关系曲线, 可以近似得出样品 D 的光学带隙为 3.47 eV 左右, 略高于氧化锌薄膜的光学带隙(3.37 eV)。其原因是 ZnO:Si 薄膜的导带最低能级被大量载流子占满, 相对于 ZnO, 吸收边出现了明显的蓝移现象, 即 Burstein-Moss 位移效应。

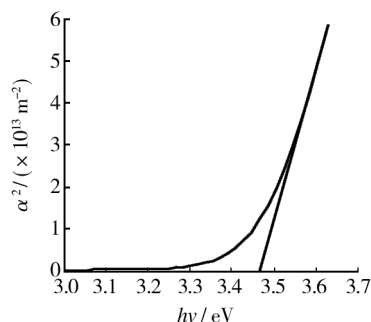


图 4 吸收系数的平方随光子能量的变化曲线

Fig. 4 Relationship between the square of absorption coefficient and photon energy

### 3 结论

1) 所制备的 5 个薄膜样品都为多晶膜, 具有(002)衍射峰, 沿垂直于基底的  $c$  轴方向择优生长。

2) 膜厚显著影响 ZnO:Si 薄膜的结构, 进而影响其电阻率。相比之下, 膜厚为 436.1 nm 的样品 D 的结构及光电特性最好, 其方块电阻为 12.6  $\Omega/\text{sq}$ , 电阻率为  $4.92 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可见光透过率大于 91.7%。

3) 在可见光范围内, 可见光区透过率随波长的增加近似呈周期震荡。这是由透射光干涉引起的, 干涉的出现说明膜厚均匀, 薄膜结晶度较高。

4) ZnO:Si 薄膜将成为透明导电薄膜中非常有前途的材料之一, 可用在液晶显示器、薄膜太阳能电池等微电子和光电子器件中。

### 参考文献

- [1] GINLEY D S, BRIGHT C. Transparent Conducting Oxides [J]. MRS Bulletin, 2000, 25(8): 15—18.
- [2] FORTUNATO E, GINLEY D, HOSONO H, et al. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics [J]. MRS Bulletin, 2007, 32(3): 242—247.
- [3] LIN Keh-moh, CHEN Yu-yu. Improvement of Electrical Properties of Sol-gel Derived ZnO:Ga Films by Infrared Heating Method [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2009, 51(2): 215—221.
- [4] IM H-J, HONG H-K, LEE J-A, et al. Structural and Electrical Properties of Al and B Co-doped ZnO Thin Films [J]. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2011, 6(3): 301—305.
- [5] NATH R K, NATH S S. Sn-doped Zinc Oxide Thin Films for Methanol [J]. Sensors & Transducers Journal, 2009, 108(9): 168—179.

- YU Hai-tao, MU Ren-de, XIE Min, et al. Evolution Status and Processing Technologies of Thermal Barrier Coatings [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(5): 83—87.
- [4] 高阳, 解仑, 佟百运, 等. 激光熔敷氧化锆热障涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(3): 1—4.
- GAO Yang, XIE Lun, TONG Bai-yun, et al. Study on Laser Clad Zirconia Thermal Barrier Coatings [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(3): 1—4.
- [5] 高阳, 潘峰, 梁勇, 等. 高温合金表面激光熔敷热障涂层组织结构与氧化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 4—7.
- GAO Yang, PAN Feng, LIANG Yong, et al. Structure and Oxidation Properties of Thermal Barrier Coatings by Laser Cladding on Superalloy Substrates [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(1): 4—7.
- [6] 王东生, 田宗军, 段宗银, 等. 压片预置式激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层结合性能[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 1—6.
- WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, DUAN Zong-yin, et al. Bonding Strength of Thick Nanostructured Ceramic Coating by Squash Presetting Type Laser Multi-Layer Cladding [J]. Chinese Journal of Laser, 2012, 39(2): 1—6.
- [7] 汪新衡, 匡建新. 激光熔覆 Ni 基 WC 金属陶瓷涂层组织与高温磨损性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36(10): 45—47.
- WANG Xin-heng, KUANG Jian-xin. Microstructure and Abrasive-wear Behavior under High Temperature of Laser Clad Ni-based WC Ceramic Coating [J]. Hot Working Technology, 2007, 36(10): 45—47.
- [8] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 爆炸喷涂 NiCoCrAlY 涂层的高温抗氧化行为[J]. 金属学报, 2003, 39(2): 189—192.
- ZHANG Yu-juan, SUN Xiao-feng, JIN Tao, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Ds NiCoCrAlY Coating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(2): 189—192.
- [9] 张世宏, 李明喜, 李辉生, 等. 纳米  $Y_2O_3$  弥散强化 Ni 基合金激光熔覆层[J]. 热加工工艺, 2006, 35(6): 17—19.
- ZHANG Shi-hong, LI Ming-xi, LI Hui-sheng, et al. Nano- $Y_2O_3$  Dispersion Strengthened Ni-based Alloy Laser Coating [J]. Hot Working Technology, 2006, 35(6): 17—19.
- [10] XU T, FAULHABER S, MERCER C, et al. Observations and Analyses of Failure Mechanisms in Thermalbarrier Systems with Two Phase Bond Coats Based on NiCoCrAlY [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 1439—1450.
- 
- (上接第 24 页)
- [6] 刘汉法, 张化福, 袁玉珍, 等. 玻璃衬底和硅衬底沉积 TZO 透明导电薄膜的对比研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(4): 486—489.
- LIU Han-fa, ZHANG Hua-fu, YUAN Yu-zhen, et al. Photo-electronic Properties of ZnO:Ti Films Deposited on Si and Glass Substrates [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2011, 32(4): 486—489.
- [7] LIN Ming-chih, CHANG Yao-jen, CHEN Miin-jang, et al. Characteristics of Zr-doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(6): D395—D398.
- [8] DAS A K, MISRA P, KUKREJA L M. Effect of Si Doping on Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sequential Pulsed Laser Deposition [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(16): 165405—165411.
- [9] CLATOT J, CAMPET G, ZEINERT A, et al. Low Temperature Si Doped ZnO Thin Films for Transparent Conducting Oxides [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(8): 2357—2362.
- [10] 周磊, 潘应君, 徐超, 等. PCVD 法制备 Fe-6.5% Si 高硅钢片的工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 88—90.
- ZHOU Lei, PAN Ying-jun, XU Chao, et al. Study on Fe-6.5% Si Steel Slice Prepared by PCVD [J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 88—90.
- [11] 张艳茹, 杭凌侠, 郭峰, 等. 直流反应磁控溅射制备 a-C:H 薄膜及其表面粗糙度研究[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 92—94.
- ZHANG Yan-ru, HANG Ling-xia, GUO Feng, et al. Study on Deposition of a-C:H Film by Reactive DC Magnetron Sputtering and Its Surface Roughness [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 92—94.
- [12] 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(12): 539—543.
- [13] 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.
- LIU Han-fa, ZHANG Hua-fu, YUAN Yu-zhen, et al. Deposition and Properties of Transparent Conducting Titanium-doped Zinc Oxide Films [J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(11): 1092—1095.
- [14] 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.
- YU Xu-hu, MA Jin, JI Feng, et al. Thickness Dependence of Properties ZnO:Ga Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(2): 241—243.
- [15] DEVIKAI M, KOTEESWARA R N, RAMESH K, et al. Influence of Annealing on Physical Properties of Evaporated SnS Films [J]. Semiconductor Science & Technology, 2006, 21: 1125—1131.