

文章编号: 1000-324X(2008)02-0361-03

柔性衬底 PET 上低温沉积 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 透明导电薄膜季振国¹, 陈敏梅¹, 张 品², 周 强²

(1. 杭州电子科技大学 电子信息学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 利用直流反应磁控溅射在柔性衬底 (聚乙烯对苯二甲酸酯, PET) 上低温沉积了对可见光透明的低电阻率的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜, 并研究了 Zn 含量 x 对 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的结晶性能、电学性能及光学性能的影响. XRD 分析结果表明, 当 $x < 0.65$ 时, 薄膜为 CdO 结构, 但 $x > 0.65$ 时, 薄膜为高度取向的 ZnO 结构. Hall 效应测试显示, 当 $x \leq 0.5$ 时, 薄膜的载流子浓度很高, 电阻率为 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 的数量级; 迁移率随 x 增加先增大, 在 $x=0.5$ 处达到极大值, 然后随 x 的增加而降低. 紫外可见透射谱表明, 掺 Zn 后的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜在整个可见光波段内的透过率远远高于纯 CdO 薄膜的透过率. 综合分析结果表明, $x=0.5$ 是低温制备的低阻、高透光性能薄膜的最佳 Zn 含量.

关 键 词: 直流磁控溅射; 柔性衬底; ZnCdO 薄膜; 透明导电膜

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Deposition of Low Resistive Transparent Conducting $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ Films on Flexible PET Substrate at Low TemperatureJI Zhen-Guo¹, CHEN Ming-Mei¹, ZHANG Pin², ZHOU Qiang²

(1. Institute of Electronic Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. State Key Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Low resistivity transparent conducting $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films were deposited on flexible Polyethylene Terephthalate(PET) substrates by DC magnetron sputtering. Structural, electrical, and optical properties of the films with different Zn concentrations were investigated. XRD results show that for $x \leq 0.5$, the structure of the film is in CdO phase, while for $x > 0.5$, oriented ZnO phase is dominant. Hall results shows that the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films has very high carrier concentration when $x \leq 0.5$, and the electrical resistivity of the films is at the order of $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$. Carrier mobility shows a maximum value at $x=0.5$. The transmittance of the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films in the visible range is much higher than that of pure CdO film. It's concluded that $x=0.5$ is the optimal value at which low electrical resistive, high visible transmittance $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films can be deposited at low temperature on flexible substrates.

Key words: DC magnetron sputtering; flexible substrate; ZnCdO films; transparent conductive films

1 引言

透明导电氧化物 (TCO) 薄膜, 如 ITO、ATO、FTO、AZO 等, 由于高的透过性、高的导电性等特点, 已广泛应用于太阳能电池、液晶显示器、光探测器、透明导电薄膜等领域^[1-5]. 传统的 TCO 薄膜所选用的衬底材料都是玻璃、石英等熔点较高的透明材料, 但存在机械强度差、质量重、不易加

工成形等缺点. 近几年来, 随着有机光电器件的不断发展, 在有机柔性材料上沉积透明导电薄膜受到人们的关注. 虽然有机柔性衬底可进行弯曲甚至折叠、不易破碎、质量轻、易于加工成型, 但耐高温性能差, 一般不能在超过 200°C 以上的温度进行各种处理. 目前几乎所有的高质量透明导电薄膜的沉积都必须在 350°C 以上的高温下进行, 无法满足

收稿日期: 2007-04-06, 收到修改稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家自然科学基金 (60576036); 教育部博士点基金 (20050335036)

作者简介: 季振国 (1961-), 男, 研究员. E-mail: jizg2@zju.edu.cn

有机柔性衬底的低温加工要求, 所以有关 TCO 薄膜在有机柔性衬底上沉积的报道不多^[6-12].

周强等报道了室温下在 PET 衬底上沉积低电阻率的 CdO 薄膜^[13], 制备的薄膜具有良好的结晶性能和电学性能, 但是薄膜的短波长的透过性能非常差, 使得薄膜无法应用在全色显示或发光器件中. 为了既能保持低温沉积薄膜良好的电学性能, 又能透过短波长可见光, 本工作研究了 Zn 对 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜光电性能的影响. 实验结果表明, 掺入适量的 Zn 既可增大薄膜的禁带宽度, 优化 CdO 薄膜的短波长透过特性, 又能保持 CdO 薄膜可低温沉积的优点, 获得了可在柔性衬底上低温沉积的低电阻率、高透射率的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 透明导电薄膜.

2 实验

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜由反应直流磁控溅射方法制得, 靶材为 Zn/Cd 比例不同的 ZnCd 合金, Zn 和 Cd 的纯度均为 99.99% 以上, 由真空熔炼法制作. 共制作了五个 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}$ 合金靶, Zn 的含量 x 分别为 0.20、0.35、0.50、0.65 和 0.80. 衬底为复印用的 PET 薄片, 沉积薄膜之前先利用超声波乙醇清洗 10min, 再在去离子水中超声清洗 10min, 最后用氮气吹干. 沉积时 PET 衬底的温度为 150°C , 沉积室的背景压强 $< 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, Ar、 O_2 流量分别为 100sccm 和 20sccm, 沉积室压强为 1.5Pa, 溅射电压为 400V, 溅射电流为 50mA, 沉积时间为 15min.

依次对 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的结构、光学和电学性能进行了表征. 用英国 Bede plc 的 D1 system 高分辨 X 射线衍射仪对薄膜进行了晶体结构测试, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$. 用 PERKIN ELMER 公司的 Lambda 20 型分光光度计测试了 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜在紫外-可见光区 (UV-Vis) 的吸收特性, 光源为 150W 的氙灯. 用 Bio-Rad 公司的 HL5500PC 型霍尔效应测试仪测试了薄膜的电阻率、方块电阻、载流子浓度及其迁移率.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构分析

图 1 为不同 Zn 含量 x 的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可以看出当 x 比较小时 ($x \leq 0.5$), 图谱中只有 CdO 对应的衍射峰, 而且很弱, 这与文献报道的纯 CdO 薄膜的结晶性相比要差很多^[10]. 随着 x 的增加, ZnO 对应的衍射峰逐渐增强, 取向性也越来越明显. 当 $x > 0.50$ 时, 衍射谱中只有位于 34.3° 的 ZnO(002) 峰, 说明薄膜已经从 CdO 结

构转变为 ZnO 结构.

3.2 电学性能分析

图 2 为 PET 衬底上沉积的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的载流子浓度和迁移率随 x 的变化结果. 从图中可以看出, 载流子浓度随 x 的变化比较单调. 当 x 由 0.20 增加到 0.50 时, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜中的载流子浓度变化不大, 为 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的数量级, 但当 x 超过 0.65 时, 载流子浓度迅速下降, 这是因为形成了导电性能较差的 ZnO 相.

与载流子浓度的变化趋势不同, 迁移率随 x 的变化情况比较复杂, 先是随着 x 的增加而增大, 在 x 为 0.50 附近达到最大值, 此后当 x 继续增加时, 迁移率反而下降, 但总的来说迁移率变化不是太大. 这是因为当 Zn 含量较少时, 薄膜的结晶性能较差, 加上 CdO 内施主型缺陷比较多, 因此迁移率较小, 随着 Zn 含量的增加, 薄膜的晶体结构得

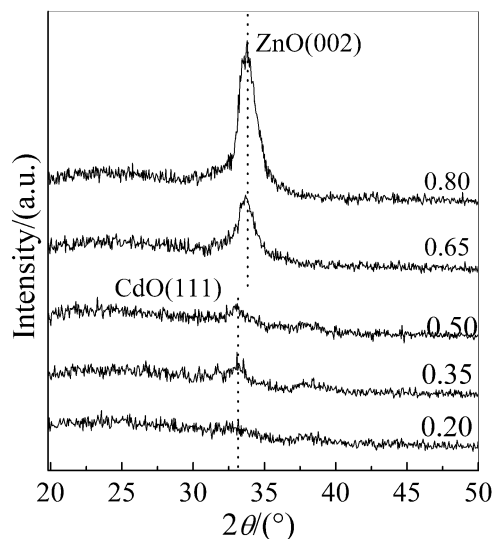


图 1 不同 Zn 含量的薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films with different Zn concentrations

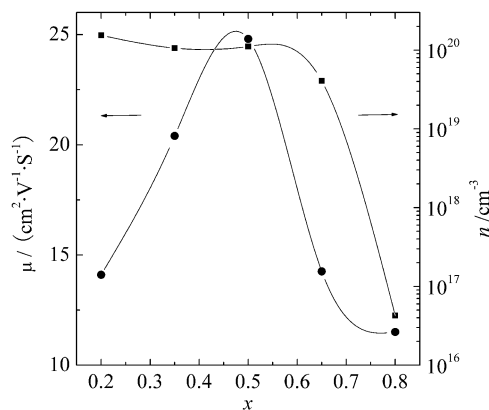


图 2 载流子浓度和迁移率随 Zn 含量 x 的变化曲线

Fig. 2 Dependence of carrier concentration and mobility on Zn concentration

到改善, 因而迁移率提高. 但 Zn 含量进一步增加时, 薄膜转变为 ZnO 结构, 由于取向度很高, ZnO 晶粒呈柱状垂直于衬底表面, 因此横向迁移率因晶界散射而降低.

PET 衬底上沉积的不同 Zn 含量 x 的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的电阻率变化情况如图 3 所示. 可见当 $x=0.50$ 是电阻率的极小值, 这是因为此时载流子浓度和迁移率均较高, 所以电阻率最小, 最小电阻率为 $2.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 此外, 从图 3 还可以看出, 要使低温沉积的薄膜有较低的电阻率, Zn 含量应小于 0.65, 即不能使薄膜转变为 ZnO 相.

3.3 光学性能分析

PET 衬底上沉积的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的紫外可

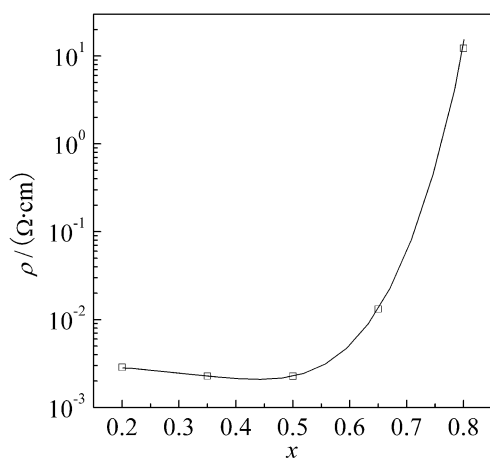


图 3 电阻率随 Zn 含量 x 的变化

Fig. 3 Dependence of electrical resistivity on Zn concentration

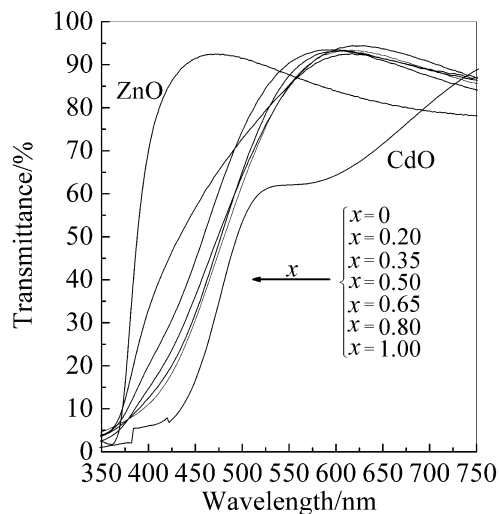


图 4 透射特性随 Zn 含量 x 的变化

Fig. 4 Dependence of optical transmittance on Zn concentration

见透射谱如图 4 所示. 从图中可以看出, 随着 x 的增加, 薄膜的吸收边向短波长方向移动, 这是因为 ZnO 的禁带宽度较宽, 因此 Zn 的掺入使得 CdO 薄膜的禁带宽度增大, 透射谱线蓝移. 同时, 也可以看出, 与纯 CdO 相比, 整个可见波段 (450~750nm) 的透过率明显增大. 例如波长为 550nm 处的透过率从纯 CdO 薄膜的 62% 增加到 80% 以上.

4 结论

研究了不同 Zn 含量 x 对低温沉积 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的综合光电性能的影响. 发现当 Zn 含量 x 接近 0.50 时, 薄膜的电阻率具有极小值, 电阻率为 $2.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 紫外可见透射谱显示, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 ($x \leq 0.5$) 在整个可见波段范围内的透过率明显高于纯 CdO 薄膜的透过率, 而且透过光谱的短波线发生蓝移. 综合上述结果, 发现 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 ($x \sim 0.50$) 不但比 CdO 薄膜有更高的可见光透过率、更宽的透过波长范围, 而且能保持 CdO 低电阻率、低温沉积的优点, 是一种较好的可在柔性衬底上低温沉积的透明导电薄膜.

参考文献

- [1] Shan F K, Yu Y S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24** (6): 1869–1872.
- [2] Schmid W, Barsan N, Weimar U. *Sensors and Actuators B*, 2003, **89** (3): 232–236.
- [3] Lee Seung-Chul, Lee Jae-Ho, Oh Tae-Sung, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **75** (3-4): 481–487.
- [4] Raghunath Reddy S, Mallik A K, Jawaleker S R. *Thin Solid Films*, 1986, **143** (2): 113–118.
- [5] 李巍, 靳正国, 刘志锋, 等 (LI Wei, et al). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 473–480.
- [6] de Carvalho CN, Luis A, Lavareda G, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **151**: 252–256.
- [7] Wonsuk Chung, Michael O. Thompson. *Thin Solid Films*, 2004, **460** (1-2): 291–294.
- [8] Yang T L, Zhang D H, Ma J, et al. *Thin Solid Films*, 1998, **326** (1-2): 60.
- [9] Fortunato E, Nunes P, Costa D, et al. *Vacuum*, 2002, **64** (3-4): 233–236.
- [10] Nomura K, Ohta H, Takagi A, et al. *Nature*, 2004, **432** (7016): 488–492.
- [11] Lee J G, Seol Y G, Lee N E. *Thin Solid Films*, 2006, **515** (2): 805–809.
- [12] Grego Sonia, Lewis Jay, Vick Erik, et al. *Thin Solid Films*, 2007, **515** (11): 4745–4752.
- [13] Zhou Qiang, Ji Zhenguo, Hu Binbin, et al. *Materials Letters*, 2007, **61** (2): 531–534.