

退火对 ZnO/Cu/ZnO 透明导电薄膜性能的影响

Effects of Annealing on Properties of ZnO/Cu/ZnO Transparent Conductive Film

李文英¹, 钟建², 张柯², 汪元元², 尹桂林², 何丹农^{1,2}

(1 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240;

2 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

LI Wen-ying¹, ZHONG Jian², ZHANG Ke²,

WANG Yuan-yuan², YIN Gui-lin², HE Dan-nong^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai

Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2 National Engineering

Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China)

摘要: 室温下利用磁控溅射制备了 ZnO/Cu/ZnO 透明导电薄膜, 采用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、霍尔效应测量仪和紫外-可见分光光度计研究了薄膜的结构、形貌、电学及光学等性能与退火温度之间的关系。结果表明: 退火前后薄膜均具有 ZnO(002)择优取向, 随着退火温度的升高, 薄膜的晶化程度、晶粒粒径及粗糙度增加, 薄膜电阻率先降低后升高, 光学透过率和禁带宽度先升高后降低。150℃ 下真空退火的 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的性能最佳, 最高可见光透光率为 90.5%, 电阻率为 $1.28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $4.10 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。

关键词: 退火; ZnO; Cu; 透明导电薄膜

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.01.008

中图分类号: TN304; O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)01-0044-05

Abstract: ZnO/Cu/ZnO transparent conductive thin film was prepared by magnetic sputtering deposition at room temperature. The relationships between post-annealing and the structure, morphology, electrical and optical properties of the multilayer film were investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), Hall effect measurement system and UV-Vis spectrophotometer. The results indicate that ZnO films have (002) preferential orientation before and after annealing. With the increase of annealing temperature, the crystallization, grain size and surface roughness increase. The resistivity decreases at first and then increases, while the optical transmittance and band gap energy increase at first and then decrease. ZnO/Cu/ZnO film annealed at 150℃ has the best performance with the highest transmittance of 90.5% in the visible range, a resistivity of $1.28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and a carrier concentration of $4.10 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$.

Key words: annealing; ZnO; Cu; transparent conductive film

ZnO 是一种 II-VI 族宽禁带半导体, 在可见光范围内具有高的透过率^[1,2]。作为一种透明导电氧化物, ZnO 在平板显示器^[3]、太阳能电池^[4]、有机发光二极管^[5]、液晶显示器^[6,7]等领域有着广泛的应用前景。透明导电薄膜要求在可见光范围内具有高透过率和低电阻率, 然而, 纯 ZnO 具有高的电阻率, 因此, 有必要引入一种方法来降低其电阻率。半导体-金属-半导体(D-M-D)结构将金属与半导体相结合, 中间层的金属可以提供导电电子, 提高薄膜的导电性^[8,9], 同时, 上

下两层的半导体, 又可以抵消中间层对光的散射作用, 从而保证其透光性。常用的金属有 Au, Ag 和 Cu, 因为它们具有高的导电性^[8-10], 但是, Au 和 Ag 的价格比较昂贵, 不利于大规模使用, 而 Cu 与 Ag 相比具有相当的电导率($\approx 1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$); 另一方面, Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 的离子半径较为接近, Cu^{2+} 更可能替代 Zn^{2+} 的位置而存在于 ZnO 晶格中, 在 Cu 层与 ZnO 层的界面处不会产生较大的晶格畸变, 从而减少界面对光子的散射, 因此选用 Cu 作金属层。ZnO 的高透光性、资

源广泛、绿色无污染等优点使其成为半导体层的最佳选择。但是 ZnO 的表面和晶界处会存在氧的化学吸附,从而导致更高的电阻率,因此,纯 ZnO 的电性能不稳定。为解决这个问题,通常对 ZnO 膜进行退火后处理,通过释放应变能,提高晶型来提高膜的稳定性^[11]。Lee 等^[12]和 Fang 等^[13]的研究显示退火对 ZnO 薄膜的形貌具有明显的影响,其退火气氛为氮气-氢气混合气和空气,但未研究真空退火对薄膜结构与性能的影响;Sahu 等^[9]对 ZnO/Cu/ZnO 薄膜进行了退火后处理的研究,但未对退火机理进行详细的分析,特别是缺乏对薄膜性能与形貌、结构之间关系的分析,因此,有必要研究真空退火对薄膜结构与性能的影响,并对薄膜性能与形貌、结构之间关系进行分析,得出三者之间的关系,从而为进一步提高薄膜性能提供理论依据。

本实验通过改变不同退火温度,探究退火温度对 ZnO/Cu/ZnO 透明导电薄膜的影响,通过对薄膜的形貌、结构、光学和电学性能进行表征,确定薄膜性能与形貌、结构之间的关系,并获得使薄膜综合性能达到最优的实验条件。

1 实验

采用 MS500B 型超高真空多靶磁控溅射仪制备 ZnO/Cu/ZnO 薄膜。选用普通载玻片为基片,依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 10min,之后用纯氮气(99.99%)吹干,置于超高真空 MS500B 磁控溅射仪的沉积室内。溅射的本底压强为 5×10^{-4} Pa,工作压强为 0.8Pa,溅射气体为高纯氩气(99.999%)。ZnO/Cu/ZnO 膜为上下对称结构,上下两层 ZnO 厚度均为 50nm 左右,Cu 厚度为 10nm。选用的靶材是 ZnO 靶(纯度为 99.99%)和 Cu 靶(纯度为 99.99%),二者直径均为 7.6cm。ZnO 采用射频溅射,射频功率为 30W,氩气流量为 40sccm;Cu 采用直流溅射,功率为 80W,氩气流量为 50sccm。溅射前对靶材均进行 10min 的预溅射,以去除靶材表面的污染物。溅射过程中基片温度均为室温。溅射后,将样品转移到管式炉内,分别于 150,300,450℃ 下真空退火 1h。

薄膜的厚度用 OPTREL multiscop 型椭偏仪测量,薄膜的结构用 D/max-2006/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)表征,薄膜的形貌用 Multimode Nanoscope 3D 原子力显微镜(AFM)和 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)测试分析,薄膜的光学和电学性能分别用 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计和 Accent HL5500 型霍尔测试仪测试分析。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构与形貌

图 1 所示为不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的 XRD 图谱。图 1 中 $2\theta=43.3^\circ$ 对应的是 Cu(111) 晶相,未出现其他 Cu 相。 $2\theta=34.4^\circ$ 对应的是 ZnO 的(002)衍射峰,未出现 ZnO 其他晶相,表明 ZnO 为多晶纤锌矿结构且具有高度的 c 轴择优取向。这是因为与其他晶面如(110),(100)相比,ZnO(002)晶面的表面能最低,为 9.9eV/nm^2 ^[14],因此 ZnO 通常具有 c 轴择优取向,这种现象也存在于 Ag 掺杂 ZnO 薄膜中^[15]。经 150,300,450℃ 退火后,ZnO(002)和 Cu(111)衍射峰明显增强,半峰宽不断减小,(002)衍射峰向高角度偏移,且其对应的 2θ 角越来越接近 PDF 标准谱图中(002)衍射角(34.4°),以上表明随着退火温度的升高,ZnO 晶粒逐渐长大,晶化程度提高。

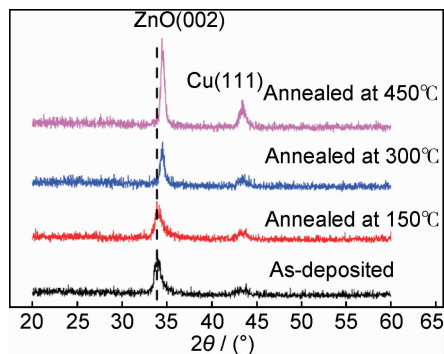


图 1 不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO/Cu/ZnO films annealed at various temperatures

根据 X 射线衍射理论,对于六方晶系,晶面间距与晶格常数的关系式为

$$d_{hkl}^2 = \left[\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1} \quad (1)$$

式中: d 为晶面间距; a, c 为晶格常数; h, k 和 l 为密勒指数。根据 Bragg 方程

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

式中: λ 为 X 射线的波长; θ 为布拉格衍射角。图 1 显示 θ 值随着退火温度的升高而变大,因此,由式(1),(2)可得(002)晶面的晶格常数随着退火温度的升高而减小。较高的退火温度会加速 ZnO/Cu 界面处的原子扩散迁移。

图 2 为不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的 AFM 形貌,所选区域为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 。由图 2 可知,随着退火温度的升高,ZnO 薄膜的粒径逐渐增大,150℃

时粒径变化不大,温度升高到 300,450℃时粒径显著增大。粗糙度分析显示,退火前,150,300,450℃退火

后的粗糙度分别为 (1.18 ± 0.02) , (1.25 ± 0.03) , (3.07 ± 0.18) , (5.24 ± 0.53) nm,粗糙度逐渐升高。

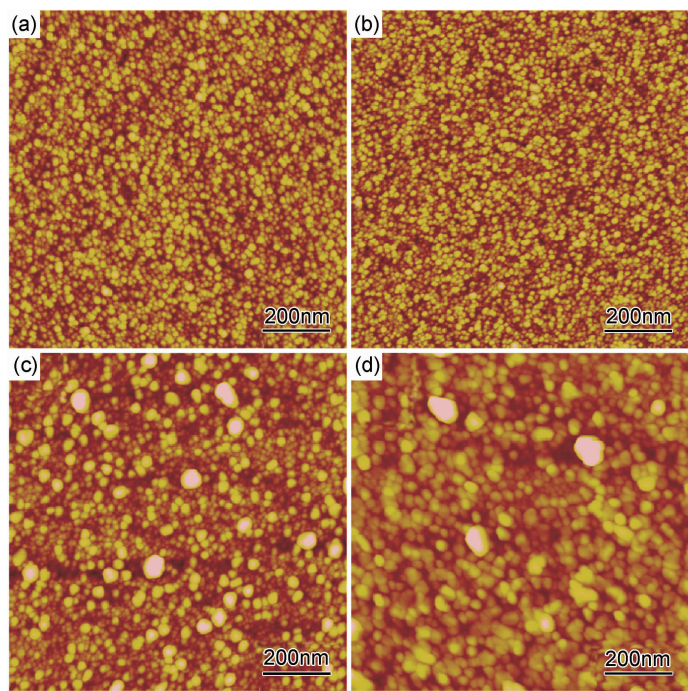


图 2 不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜 AFM 形貌 (a)无退火处理;(b)150℃;(c)300℃;(d)450℃
Fig. 2 AFM morphologies of ZnO/Cu/ZnO films annealed at various temperatures
(a) as-deposited; (b) 150 °C; (c) 300 °C; (d) 450 °C

此外,图 1 中 XRD 结果显示(002)面衍射峰的半峰宽值随退火温度的升高而减小,也表明 ZnO 晶粒尺寸逐渐增大,与 AFM 结果相一致。这是因为退火温度升高,提供给原子迁移的能量也增加,晶界更容易迁移,从而使 ZnO 晶粒长大。

2.2 薄膜的电学和光学特性

图 3 为 ZnO/Cu/ZnO 薄膜在不同退火温度下的电学性能变化曲线。可以看出,与未退火薄膜相比,随着退火温度的升高,退火后薄膜的电阻率先降低后升高,载流子浓度先升高后降低,霍尔迁移率持续升高。

在 150℃时电阻率最低,为 $1.28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度最高,为 $4.10 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

退火温度的升高有利于薄膜晶化程度的提高(见图 1),从而降低对自由电子的散射而提高了载流子浓度及其迁移率,使薄膜的电阻率降低。然而,温度大于 150℃后,纳米材料粒径显著增大(见图 2),由于薄膜的量子尺寸效应,反而显著降低了载流子浓度,从而使薄膜的电阻率开始持续升高。

图 4(a)给出了不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜透光率随波长的变化曲线。可以看出,随着退火温度的升高,薄膜的透光率先升高后降低,150℃时透光率最高,为 90.5%。这是因为在 150℃退火时提高了薄膜晶化程度(如图 1 所示),减少了晶格缺陷,对光的散射和吸收作用减弱,从而提高了透光率^[16];但是随着退火温度的提高,更多的 Cu 原子扩散到 ZnO 层,由于 Cu 原子对光子的吸收,降低了 ZnO 层的减反射效应,同时薄膜表面粗糙度升高,增强了对光的散射作用,导致薄膜透光率反而降低,这与之前的文献报道相似^[17]。

图 4 中小图是薄膜紫外吸收边的放大图,可以看出,相对于未退火的薄膜,150℃下退火的薄膜紫外吸收边出现“蓝移”现象,禁带宽度变大;300℃和 450℃

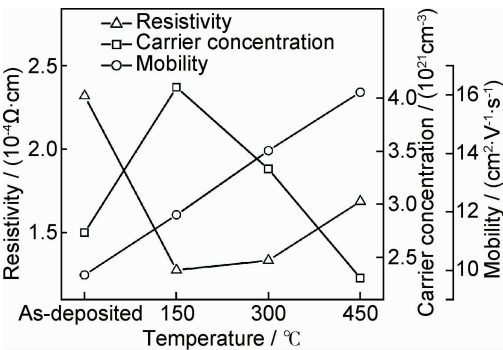


图 3 不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜电性能的变化曲线
Fig. 3 Electrical properties of ZnO/Cu/ZnO films annealed at various temperatures

退火后薄膜的紫外吸收边出现“红移”现象,禁带宽度变小。

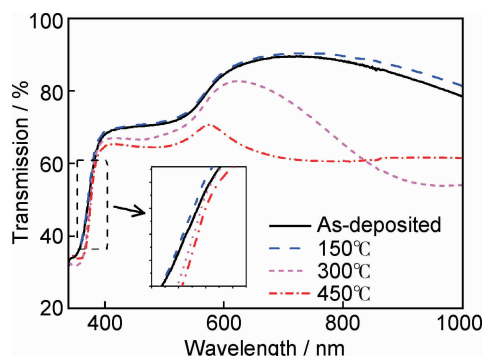


图 4 不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的紫外-可见光透射光谱图(内图为薄膜紫外吸收边的放大图)

Fig. 4 Ultraviolet-visible transmittance spectra of ZnO/Cu/ZnO films at various temperatures (the inset figure is the enlarged view of ultraviolet absorption edge)

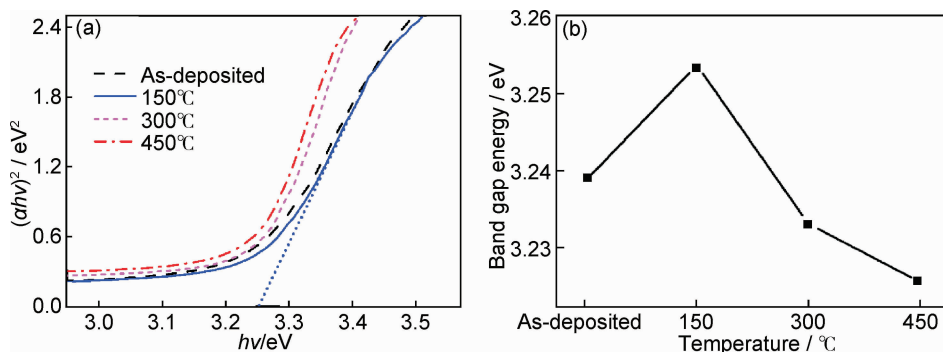


图 5 不同退火温度下 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的禁带宽度

(a) $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线; (b) 禁带宽度随退火温度的变化曲线

Fig. 5 Plots of band gap energy of ZnO/Cu/ZnO films at various temperatures

(a) plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$; (b) plots of band gap energy versus annealing temperature

3 结论

(1) 退火前后薄膜均具有 ZnO(002) 择优取向。

(2) 随着退火温度的升高,薄膜的晶化程度、晶粒粒径及粗糙度增加,薄膜电阻率先降低后升高,光学透过率和禁带宽度先升高后降低。

(3) 退火温度为 150℃ 时,薄膜性能主要受晶化程度影响,薄膜的电阻率减小,光学透过率和禁带宽度升高。

(4) 退火温度在 300℃ 以上时,薄膜性能主要受晶粒粒径和粗糙度影响,薄膜的电阻率升高,光学透过率和禁带宽度减小。

(5) 150℃ 下真空退火的 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的性能最佳,最高透光率为 90.5%,电阻率为 $1.28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $4.10 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。

根据图 4 的透射光谱可以得到薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线(其中, α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量),如图 5(a) 所示。对于 ZnO/Cu/ZnO 薄膜材料,其 α 和 $h\nu$ 满足关系式^[18]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: A 为常数, E_g 为禁带宽度。将图 5(a) 中曲线的直线部分外推至 $h\nu$ 轴(虚线所示)可得禁带宽度 E_g 值,如图 5(b) 所示,可以看出,与未退火薄膜相比,随着退火温度的升高,薄膜的禁带宽度先增大后减小,在 150℃ 退火后 E_g 最大,为 3.25 eV。150℃ 退火后禁带宽度的增大是由 Burstein-Moss 迁移效应^[19] 引起的,与薄膜中载流子浓度的增加(图 3) 有关。增加的载流子填充导带中较低的能级,使价带电子跃迁到导带中的较高能级,从而使禁带宽度变大^[20]。然而,退火温度继续升高到 300℃ 和 450℃,薄膜的粒径增大,其量子尺寸效应使得载流子浓度降低,带隙变窄。

参考文献

- [1] LIANG Y C. Growth and characterization of nonpolar a-plane ZnO films on perovskite oxides with thin homointerlayer[J]. J Alloys Compd, 2010, 508(1): 158–161.
- [2] CHEN Y J, SHIH Y Y, HO C H, et al. Effect of temperature on lateral growth of ZnO grains grown by MOCVD[J]. Ceram Int, 2010, 36(1): 69–73.
- [3] 刘心宇,江民红,周秀娟,等. Al 掺杂 ZnO 薄膜的射频磁控溅射工艺与光电性能研究[J]. 材料工程, 2008, (10): 215–218. LIU X Y, JIANG M H, ZHOU X J, et al. RF magnetron sputtering process and photoelectric property of Al doped ZnO films [J]. Journal of Materials Engineering, 2008, (10): 215–218.
- [4] ZHANG F L, GADISA A, INGANAS O, et al. Influence of buffer layers on the performance of polymer solar cells[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(19): 3906–3908.
- [5] ADACHI C, NAGAI K, TAMOTO N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic elec-

- photoluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(20): 2679—2681.
- [6] 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.
- [7] CHO H J, LEE S U, HONG B, et al. The effect of annealing on Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering method for transparent electrodes[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(11): 2941—2944.
- [8] SONG C, CHEN H, FAN Y. High-work-function transparent conductive oxides with multilayer films[J]. Appl Phys Express, 2012, 5(4): 041101—041103.
- [9] SAHU D R, HUANG J L. The properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer films before and after annealing in the different atmosphere[J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2—4): 208—211.
- [10] LEE S, BANG S, PARK J, et al. AZO/Au/AZO multilayer as a transparent conductive electrode[J]. Physica Status Solidi A, 2012, 209(4): 698—701.
- [11] LEE J H, PARK B O. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2003, 426(1): 94—99.
- [12] LEE J H, YEO B W, PARK B O. Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 2004, 457(2): 333—337.
- [13] FANG Z B, YAN Z J, TAN Y S, et al. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films[J]. Applied Surface Science, 2005, 241(3—4): 303—308.
- [14] TRAN N H, HARTMANN A J, LAMB R N. Structural order of nanocrystalline ZnO films[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(21): 4264—4268.
- [15] CHO H J, PARK K W, AHN J K, et al. Nanoscale silver-based Al-doped ZnO multilayer transparent-conductive oxide films[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(8): J215—J220.
- [16] KERMANI H, FALLAH H R, HAJIMAHMOODZADEH M. Design and fabrication of nanometric ZnS/Ag/MoO₃ transparent conductive electrode and investigating the effect of annealing process on its characteristics[J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2013, 47: 303—308.
- [17] LEE H M, LEE Y J, KIM I S, et al. Annealing effect of ZnO/Au/ZnO transparent conductive films[J]. Vacuum, 2012, 86(10): 1494—1498.
- [18] MOHAMED S H. Effects of Ag layer and ZnO top layer thicknesses on the physical properties of ZnO/Ag/ZnO multilayer system[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(10): 2378—2384.
- [19] LEE G H, YAMAMOTO Y, KOUROGI M, et al. Blue shift in room temperature photoluminescence from photo-chemical vapor deposited ZnO films[J]. Thin Solid Films, 2001, 386(1): 117—120.
- [20] 马瑞新, 李士娜, 锁国权, 等. 偏压对 ITO 薄膜生长模式和光电性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2012, 20(4): 65—69.
- MA R X, LI S N, SUO G Q, et al. Effects of sputtering bias-voltage on ITO thin films growth modes and photoelectric properties[J]. Materials Science and Technology, 2012, 20(4): 65—69.

基金项目: 科技部国际合作项目(2011DFA50530); 上海市纳米专项(12nm0504800)

收稿日期: 2013-06-08; 修订日期: 2014-07-24

通讯作者: 何丹农(1956—), 男, 教授, 研究方向: 纳米功能材料及其应用, 联系地址: 上海市闵行区东川路 800 号上海交通大学材料科学与工程学院(200240), E-mail: hdnbill@163.com