

# ZnO 基透明导电薄膜的制备与特性研究

和晓晓<sup>1,2</sup> 王文军<sup>1,2\*</sup> 李淑红<sup>1,2</sup> 刘云龙<sup>1,2</sup> 史强<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)  
(<sup>2</sup> 山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059)

**摘要** 透明导电薄膜被广泛应用于平板显示, 太阳能电池等发光行业。透明导电薄膜厚度的减少将导电薄膜的用途大为拓展, 目前该薄膜的制备仍然是研究热点。采用激光分子束外延(LMBE)镀膜系统在  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 的高真空下制备了不同厚度、不同氧压下的 ZnO 单层膜以及 ZnO/Au/ZnO 三明治结构薄膜, 并进行了光谱及电阻率的测试, 运用控制变量法得到 ZnO 和 Au 的最优膜层厚度。制备出通透性好(可见光透射率 80% 以上)、电阻率低( $6.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )厚度均匀的透明导电薄膜。

**关键词** 薄膜; ZnO/Au/ZnO; 低电阻率; 机理分析

**中图分类号** O433.1; O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0607001

## Design and Properties Analogy of ZnO-Based Multilayer Transparent Conducting Film

He Xiaoxiao<sup>1,2</sup> Wang Wenjun<sup>1,2</sup> Li Shuhong<sup>1,2</sup> Liu Yunlong<sup>1,2</sup> Shi Qiang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China

<sup>2</sup> Shandong Provincial Key Laboratory of Optical Communication Science and Technology & School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China

**Abstract** Transparent conducting films are widely used in flat panel display, photo voltaic solar cell and other lighting industries. The decreasing thickness of transparent conducting film expands the application of those films. The different thicknesses of single ZnO film and ZnO/Au/ZnO structure films are deposited by laser molecular beam epitaxy system at a pressure  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa. A high quality transparent electrode with resistivity as low as  $6.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and high transmittance of 80% in visible region is obtained.

**Key words** thin films; ZnO/Au/ZnO; low resistivity; theory analyze

**OCIS codes** 310.6188; 310.6860; 160.2100; 240.0310; 300.6170

## 1 引言

透明导电薄膜被广泛应用于照明, 平板显示, 太阳能电池等行业。透明导电薄膜主要通过把金属元素掺杂到氧化物中得到, 例如 ZnO 中掺入(Al, Ag, Ga 等)<sup>[1-5]</sup>,  $\text{In}_2\text{O}_3$  掺入 Sn(ITO)等<sup>[6]</sup>。它们具有较高的透射率和较低的电阻率( $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), 厚度一般在 150~250 nm 甚至更厚。这样的厚度对于某

些光电子器件来说是很厚的, 但是这个厚度对于掺杂型的透明导电薄膜来说已经是极限, 进一步减小薄膜厚度其电阻率会急剧增加, 降低透明导电薄膜的厚度成为目前较为热的课题。为了解决透明导电薄膜随厚度减少电阻率升高的问题, 有人提出了 ITO/Ag/ITO 结构来降低薄膜电阻率<sup>[7-8]</sup>。经过测试拥有此种结构的薄膜可以做的很薄, 并且具有较

**收稿日期**: 2013-12-24; **收到修改稿日期**: 2014-01-10

**基金项目**: 国家自然科学基金(61275147)、山东省科技攻关计划(2010GGX10127)、山东省自然科学基金(ZR2012AL11, ZR2013EML006)、山东省“泰山学者”建设工程专项经费和聊城大学重点科研基金

**作者简介**: 和晓晓(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事非线性光学及有机电致发光器件等方面的研究。

E-mail: h15535923721@163.com

**导师简介**: 王文军(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事非线性光学及有机电致发光器件等方面的研究。

E-mail: phywwang@163.com(通信联系人)

低的电阻率。但是 ITO 的制备材料铟,资源相对短缺造成了 ITO 价格昂贵,需要用更好的材料来代替。ZnO 是天然的 n 型半导体,具有较好的导电特性,价格低廉,成为  $\text{In}_2\text{O}_3$  理想的替代品。为了制备厚度薄、导电率低的薄膜,人们又通过 ZnO/Ag/ZnO 结构制备较薄透明导电薄膜并且取得了较好的结果<sup>[9-11]</sup>。此外还有人做了 ZnO/Al/ZnO<sup>[12]</sup>, ZnO/Cu/ZnO<sup>[13]</sup> 导电薄膜,其性能上均有很大提升。但是目前关于 ZnO/Au/ZnO 三明治结构薄膜的报道还比较少,而 Au 的功函数和 ZnO 的功函数接近,有利于电子进入半导体,因此可以用此结构来制备透明导电薄膜,并对其物理机制给出理论分析。

## 2 实验部分

使用激光分子束外延镀膜系统制备 ZnO 薄膜及 ZnO/Au/ZnO 结构薄膜。靶材选用纯度为 99.999% 的 ZnO 和纯度 99.999% 的 Au,在常温下淀积到玻璃基底上。玻璃基底先在酒精和丙酮混合溶液(3:1)中超声清洗 60 min,然后用去离子水清洗,在真空中  $\text{Ar}^+$  (600 V)轰击 5 min 以达到深层清洗的目的。通过离子轰击还可以降低基底的表面势提高薄膜的附着力。

薄膜厚度采用美国 J. A. WOOLLAM 公司的 M-2000VI 光谱型椭偏仪测定。透射谱采用日本 U-3310 紫外-可见分光光度计测量。电阻率使用 KE2400 测

量。并用俄罗斯 NT-MDT Co 型原子力显微镜对样品表面形貌进行表征。

## 3 实验结果与讨论

在  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 真空下制备了厚度分别为 20, 40, 60, 80, 100 nm 的单层 ZnO 薄膜并对其进行了透射谱和电阻率测量。

如图 1(a)所示,厚度为 20 nm 的纯 ZnO 薄膜在可见光波段的透射率均在 90% 以上,在波长为 400 nm 的时候其透射率达到 97%。随着 ZnO 厚度的增加,薄膜的透射率有所降低。总体来看,100 nm 以下的纯 ZnO 薄膜在可见光波段的透射率均在 80% 以上。由图 1(b)可看出,纯 ZnO 薄膜电阻率随 ZnO 厚度的增加而降低。40 nm 厚 ZnO 薄膜的电阻率为  $1.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,大约为 20 nm 厚度时电阻率  $3.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  的 0.5 倍。但是继续增加 ZnO 厚度,薄膜电阻率变化不明显,最后将趋向于稳定值,因此单纯通过增加 ZnO 厚度来制备导电性较好的薄膜并不理想,反而会降低薄膜的透光性。ZnO 为天然 n 型半导体,主要通过氧空位和锌间隙导电。随着 ZnO 薄膜厚度的增加,氧空位和锌间隙数量增加导致载流子浓度增加,因此薄膜导电性增强电阻率下降。同时由于缺陷的增加,导致薄膜对光的吸收、散射增强,因此透光性降低。

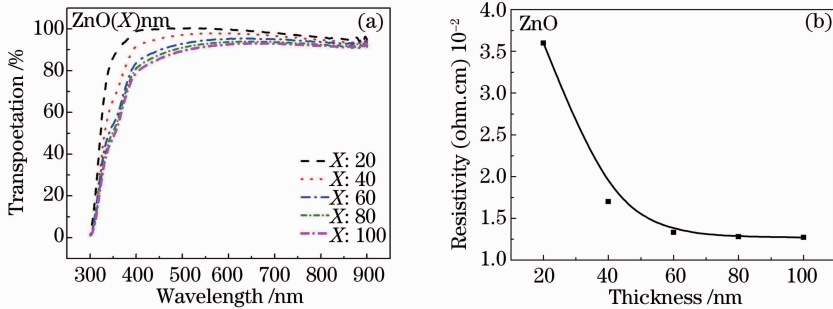


图 1 不同厚度单层 ZnO 薄膜的透射谱(a)和电阻率(b)

Fig. 1 Image of transmittance and resistivity of single ZnO layer of different oxygen pressures

在相同的本底真空下,制备了不同氧压下 ZnO/Au/ZnO 三明治结构薄膜,保持 ZnO 薄膜的厚度为 21.6 nm, Au 薄膜的厚度为 6nm 不变,对其光电特性进行了测量。

如图 2 所示,随着氧气压强的增加薄膜透射率增加,电阻率减少。当气压为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 时三明治结构薄膜电阻率为  $6.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,但是当氧

压为 5 pa 时,薄膜电阻率为  $4.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,大约升高一个数量级。由于氧气浓度的增加 ZnO 中的氧空位、锌间隙随之减少,对电磁波散射、吸收减少透射率增强,薄膜的电阻率升高。可见氧压对薄膜电阻率影响较大,在后续实验中将尽可能采用高真空。

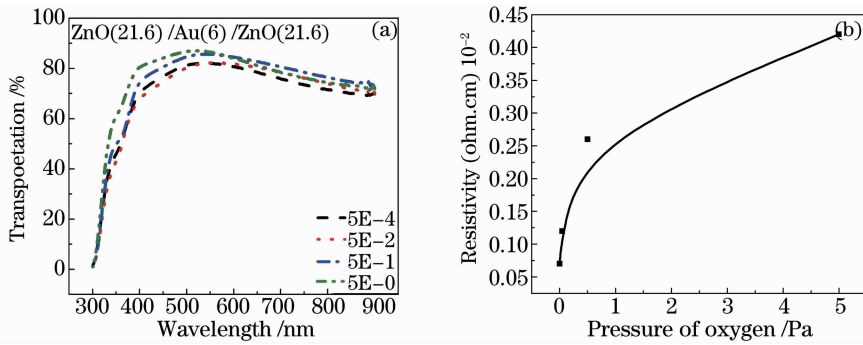


图 2 ZnO/Au/ZnO 结构透射谱(a)和电阻率(b)随氧气压强变化

Fig. 2 Image of transmittance and resistivity of ZnO/Au/ZnO structure of different oxygen pressures

在保持氧压为  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 高真空下通过控制变量法制备不同厚度的 ZnO/Au/ZnO 薄膜并对其进行光电学特性的测量。保持 ZnO 薄膜的厚度为 17 nm 不变,改变 Au 薄膜的厚度,得到的导电薄膜的透射谱、电阻率如图 3(a)、(b)所示。图 3(a)可以看出,随着 Au 薄膜厚度的增加,薄膜的透射率逐渐降低。图 3(b)表明,薄膜的电阻率随 Au 薄膜厚度的增加先是迅速降低,最后达到一个稳定的值。当 Au 厚度为 6 nm 厚时,薄膜的电阻率达到了较低

的状态。图 3(c)和(d)是保持 Au 为 6 nm 的厚度不变,改变 ZnO 薄膜的厚度时得到的透射谱和电阻率。当 ZnO 的厚度为 21.6 nm 时,其电阻率为  $6.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,达到了较低的状态。而纯的 ZnO 薄膜厚度为 60 nm 时的电阻率为  $1.33 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,即采用三明治结构后其电阻率降低了近两个数量级。可见采用三明治结构后薄膜的导电特性有了很大的提高,可以很好满足透明导电薄膜的要求。

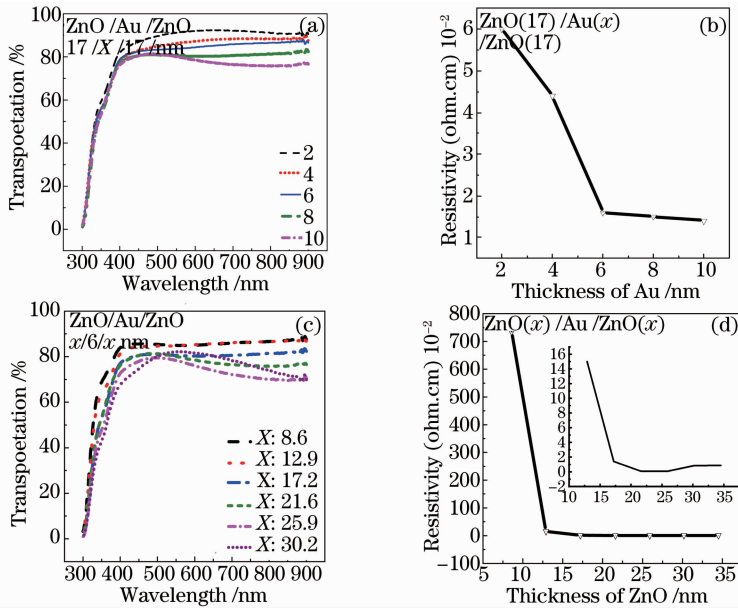


图 3 不同厚度 ZnO/Au/ZnO 结构透射谱和电阻率

Fig. 3 Image of transmittance and resistivity of ZnO/Au/ZnO structure of different thicknesses

ZnO/Au/ZnO 三明治结构薄膜电阻率远小于单层 ZnO 薄膜,原因可能是当金属和半导体接触时,由于金属中存在大量可以自由运动的电子,电子会以几种方式进入半导体:1) 热电子发射<sup>[14-16]</sup>,当金属中电子在垂直于金属表面的动能大于金属逸出功时,电子会逸出金属表面进入半导体;2) 隧穿理论<sup>[17]</sup>。电子能量小于逸出功,以势垒贯穿的形式进

入半导体;3) 扩散作用<sup>[16]</sup>。金属中自由电子的浓度高于半导体,形成浓度梯度,扩散进入半导体。

薄膜表面的平整度是衡量导电薄膜质量的重要指标,当薄膜厚度较厚时薄膜本身可以很好的填充薄膜表面凹坑,当厚度很薄时难形成平整度较好的薄膜,图 4 是对制备的 ZnO/Au/ZnO 三明治结构薄膜表面形貌的原子力学显微镜 (AFM) 表征图。由

图 4 可以看出,制备的导电薄膜较为平整。测得薄膜平均粗糙度  $R_s=1.42\text{ nm}$ ,表面平整度较好,完全达到透明导电薄膜的要求。

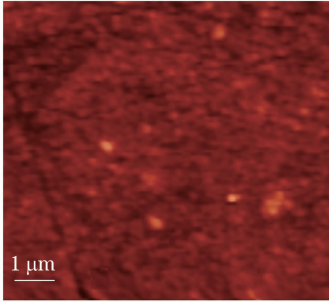


图 4 薄膜的 AFM 形貌表征( $R_s=1.42\text{ nm}$ )

Fig. 4 Atomic force microscope (AFM) image of ZnO/Au/ZnO. ( $R_s=1.42\text{ nm}$ )

## 4 结 论

利用激光分子束外延薄膜沉积系统制备了 ZnO 单层导电薄膜,及 ZnO/Au/ZnO 三明治结构导电薄膜,并对其光电特性进行了测试。研究发现:随着氧气压强的减少,ZnO 薄膜中氧空位和锌间隙增加,从而导致薄膜的导电性能大幅提升。ZnO/Au/ZnO 三明治结构透明导电薄膜较相同厚度的纯 ZnO 薄膜的电导率得到很大提高。制备出了电阻率达到  $6.89 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ ,厚度只有 50 nm 的 ZnO/Au/ZnO 透明导电薄膜。此结构中金属的自由电子会注入到 ZnO 薄膜中,从而达到增加 ZnO 膜载流子浓度的目的,增强该薄膜的导电性。“氧化物/金属/氧化物”三明治结构薄膜可以显著减小薄膜的电阻率,具有很好的发展潜力。

## 参 考 文 献

- 1 Liu Xiaofeng, Wang Xiaoping, Wang Lijun, *et al.*. Research progress in transparent conducting films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(10): 100003.  
刘晓菲,王小平,王丽军,等.透明导电薄膜的研究进展[J].*激光与光电子学进展*, 2012, 49(10): 100003.
- 2 W F Yang, Z G Liu, D L Peng, *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.
- 3 S Liang, X F Bi. Structure, conductivity, and transparency of Ga-doped ZnO thin films arising from thickness contributions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(11): 113533.
- 4 H Gomez, A Maldonado, M D L L Olvera, *et al.*. Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, 87(1): 107-116.

- 5 Liu Yunyan, Cheng Chuanfu, Song Hongsheng, *et al.*. Morphology analysis of ZnO:Ga thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(1): 0131003.  
刘云燕,程传福,宋洪胜,等.激光溅射沉积制备的 ZnO:Ga 薄膜表面形貌分析[J].*光学学报*, 2011, 31(1): 0131003.
- 6 Zhang Weiqiang, Yao Jianke, He Hongbo, *et al.*. Influence of substrate temperature on the properties of tint doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering[J]. *Chinese J Lasers*, 2008, 35(12): 2031-2035.  
曾维强,姚建可,贺洪波,等.基底温度对直流磁控溅射 ITO 透明导电薄膜性能的影响[J].*中国激光*, 2008, 35(12): 2031-2035.
- 7 K H Choi, J Y Kim, Y S Lee, *et al.*. ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 341(1): 152-155.
- 8 Jin A Jeong, Han Ki Kim. Low resistance and highly transparent ITO-Ag-ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 90(10): 1801-1809.
- 9 D R Sahu, Jow Lay Huang. High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 515(3): 876-879.
- 10 D R Sahu, Shinyuan Lin, Jowlay Huang. ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 252(20): 7509-7514.
- 11 Li Jun, Yan Jinliana, Yang Chunxiu, *et al.*. Preparation and property of ZnO/Ag/ZnO multilayer films [J]. *Electronic Components and Materials*, 2007, 26(3): 52-54.  
李俊,闫金良,杨春秀,等. ZnO/Ag/ZnO 多层膜的制备和性质研究[J].*电子元件与材料*, 2007, 26(3): 52-54.
- 12 Y M Hu, C W Lin, J C A Huang. Dependences of the Al thickness and annealing temperature on the structural, optical and electrical properties in ZnO/Al multilayers[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 497(2): 130-134.
- 13 K Sivaramakrishnan, T L Afford. Metallic conductivity and the role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(5): 052104.
- 14 Qu Xixin, Guo Bijun. *Thin Film Physics (1st Edition)* [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1994. 226-227.  
曲喜新,过壁君.《薄膜物理》(第一版)[M].北京:电子工业出版社,1994. 226-227.
- 15 Qian Youhua, Xu Zhizhong. *Semiconductor Physics(1st Edition)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1996. 294-296.  
钱佑华,徐至中.《半导体物理》(第一版)[M].北京:高等教育出版社,1996. 294-296.
- 16 Huang Kun. *Solid-State Physics (2nd Edition)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988, 275; 296.  
黄昆.《固体物理学》(第二版)[M].北京:高等教育出版社,1988, 275; 296.
- 17 Zhou Shixun. *Quantum Mechanics Tutorial (2nd Edition)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. 37-39.  
周世勋.《量子力学教程》(第二版)[M].北京:高等教育出版社,2009. 37-39.

栏目编辑:张浩佳