

# 常温下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的制备及其光电特性

郭凯<sup>1,2</sup>, 于涛<sup>1,2</sup>, 宋斌斌<sup>1,2</sup>, 李新连<sup>1,2</sup>, 赵树利<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211

<sup>2</sup>北京市纳米结构薄膜太阳能电池工程技术研究中心, 北京 102211

**摘要** 采用射频磁控溅射与电子束蒸发的方式,制备了 ZnO/Ag/ZnO 三层复合薄膜,研究了 Ag 薄膜厚度以及电子束蒸发的沉积速率对复合薄膜光电性能的影响。实验结果表明,当 Ag 薄膜厚度为 8 nm、电子束蒸发的沉积速率为  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  时,复合薄膜的性能最优,其方块电阻为  $6.01 \Omega$ ,波长 400~800 nm 范围内的光平均透过率为 91.39%。优化后的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜具有良好的光电特性。

**关键词** 薄膜; ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜; 电子束蒸发; 射频磁控溅射; 光电特性

**中图分类号** TN304.2+1 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.103102

## Fabrication and Opto-Electronic Properties of ZnO/Ag/ZnO Composite Films at Room Temperature

Guo Kai<sup>1,2</sup>, Yu Tao<sup>1,2</sup>, Song Binbin<sup>1,2</sup>, Li Xinlian<sup>1,2</sup>, Zhao Shuli<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China;

<sup>2</sup>Beijing Engineering Research Center of Nano-Structured Thin Film Solar Cell, Beijing 102211, China

**Abstract** ZnO/Ag/ZnO three-layer composite films are fabricated by means of radio frequency magnetron sputtering and electron beam evaporation. The influences of Ag film thicknesses and electron beam evaporation deposition rates on the opto-electronic properties of composite films are investigated. The experimental results show that, when the thickness of Ag films is 8 nm and the deposition rate of electron beam evaporation is  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , the properties of composite films are optimal. The square resistance is  $6.01 \Omega$  and the average transmissivity of light whose wavelength is at range of 400 nm and 800 nm is 91.39%. The ZnO/Ag/ZnO composite films have good opto-electronic properties after optimization.

**Key words** thin films; ZnO/Ag/ZnO composite films; electron beam evaporation; radio frequency magnetron sputtering; opto-electronic properties

**OCIS codes** 310.4165; 160.6000; 310.6860; 310.6870

## 1 引言

随着太阳能电池、平板显示及 LED 等技术的发展,透明导电氧化物(TCO)薄膜备受关注<sup>[1-4]</sup>。TCO 薄膜要求具有较高的光透过率及较低的电阻率,其中氧化铟锡(ITO)薄膜具有良好的光透过率和电学性能,但其制备价格一直偏高<sup>[1]</sup>。氧化锌(ZnO)具有无毒、价格低廉的优点,同时 ZnO 薄膜具有多种制备方法,包括热蒸发、化学气相沉积、溶胶凝胶法、激光脉冲沉积及溅射等方法<sup>[5-7]</sup>,这些制备工艺成熟且可以制备大面积薄膜,因此 ZnO 薄膜受到了广泛关注。

为了提高 ZnO 薄膜的电学性能,OMO(oxide metal oxide)结构被提出<sup>[8-9]</sup>,即在两层 ZnO 薄膜中间插入一层薄的金属薄膜。三层复合薄膜的电阻相当于三层薄膜的电阻并联,由于中间层金属薄膜方块电阻明显低于金属氧化物薄膜电阻,因此三层复合薄膜的电阻主要受中间金属薄膜方块电阻的影响。同时,金属薄膜的引入会增加光的反射和吸收,故金属薄膜的厚度对复合薄膜的光电性能也会有明显的影响<sup>[8]</sup>。文献[5]

收稿日期: 2017-04-05; 收到修改稿日期: 2017-05-28

作者简介: 郭凯(1984—),男,博士,工程师,主要从事薄膜太阳能电池前电极方面的研究。E-mail: guokai@nicenergy.com

中 ZnO/Ag/ZnO 三层复合薄膜的光透过率可以达到 90%，与普通 ZnO 薄膜的光透过率相当，而其方块电阻可以达到  $3 \Omega$ ，明显低于常规单层 TCO 薄膜的，故这种复合薄膜具有良好的应用前景。目前，OMO 结构中的 ZnO 多采用掺铝氧化锌 (AlZnO) 或者 ZnO，OMO 中的金属元素主要有银 (Ag)、铜、金、钼等<sup>[10-13]</sup>。金属氧化物薄膜厚度和 Ag 薄膜厚度对复合薄膜的影响得到了广泛研究<sup>[5,8,14-15]</sup>。但是，关于金属生长速度对薄膜性能的影响研究鲜有报道。

本文采用射频磁控溅射的方法制备了 ZnO 薄膜，Ag 薄膜则是采用电子束蒸发的方式生长。在玻璃衬底上依次生长形成 ZnO/Ag/ZnO 三层薄膜。对 Ag 薄膜的厚度进行了研究并优化，同时研究了 Ag 的沉积速率对薄膜参数的影响，进而优化了沉积速率，最终得到高透过率、低电阻率的 TCO 薄膜。

## 2 实 验

ZnO/Ag/ZnO 薄膜被沉积在厚度为 28 mm 的钠钙玻璃上。ZnO 薄膜是用射频磁控溅射的方法制备，上下两层的厚度均为 50 nm，采用的 ZnO 靶材纯度(质量分数，下同)为 99.95%，直径为 4 inch(10.16 cm)，厚度为 3 mm，且有 3 mm 铜背板。本底真空为  $1.2 \times 10^{-5}$  Pa，工作压力为 0.2 Pa，靶基距为 10 cm，溅射时衬底旋转速度为  $10 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。银薄膜采用电子束蒸发的方法制备，采用的银粒的纯度为 99.999%。本底真空为  $1.2 \times 10^{-5}$  Pa，沉积速率为  $0.02 \sim 1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

ZnO 薄膜的厚度用台阶仪 (DektakXT, 布鲁克公司, 美国) 测量, Ag 薄膜的厚度按照石英晶体微天平显示数据进行计算。方块电阻用四探针测阻仪 (RM3000, Bridge Technology 公司, 美国) 测量。光透过率采用紫外可见近红外分光光度计 (UV-3600, 日本岛津, 日本) 测量, 测量波长范围为 400~800 nm。扫描电镜 (SEM) 数据采用扫描电镜 (Nova NonaSEM 450, FEI 公司, 美国) 测量。

## 3 结果与讨论

Ag 薄膜不同厚度情况下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的光电参数以及薄膜的品质因数 (FOM) 见表 1。图 1 所示为不同厚度 Ag 薄膜的 SEM 图及能量色散谱 (EDS 见表 1) 图。品质因数  $F_{\text{FOM}} = T^{10} / R_{\text{sh}}$ ，其中  $T$  为波长在 400~800 nm 范围内的平均光透过率， $R_{\text{sh}}$  为 ZnO/Ag/ZnO 的方块电阻。FOM 是由 Haacke 等<sup>[16]</sup>提出的反应薄膜光电性能的综合指标参数，FOM 值越高，薄膜性能越好。本组实验中 Ag 薄膜的沉积速率为  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，ZnO 薄膜上下层的厚度均为 50 nm。可以看出，随着 Ag 薄膜厚度的增加，方块电阻呈明显的减小趋势，说明 ZnO/Ag/ZnO 薄膜的方块电阻主要受 Ag 薄膜厚度的影响。但是，透过率并不是随着 Ag 薄膜厚度的增加而单调减小，这个结果与文献[5]的结果一致。文献[5]的解释是银薄膜厚度较小时，无法形成连续的薄膜，如图 1 所示。当 Ag 薄膜厚度小于某一个值时，Ag 薄膜的吸收率会增加，从而造成透过率减小。从图 2 的透过率图谱可以看出，当 Ag 薄膜厚度分别为 4 nm 和 6 nm 时，Ag 薄膜均不连续，波长 450~630 nm 范围内的光透过率明显减小，这是不连续薄膜造成的反射率增大引起的。Ag 薄膜厚度增加到 8 nm 后，可以形成连续但不够致密的薄膜；当 Ag 薄膜厚度达到 10 nm 和 12 nm 时，薄膜足够致密且晶粒较大。形成连续薄膜后，Ag 薄膜厚度的继续增加会明显增大长波长的吸收率，从而降低薄膜的透过率，如图 2 所示。本实验中 Ag 薄膜厚度为 8 nm 时透过率最高。通过计算，当 Ag 薄膜厚度为 8 nm 时，薄膜的 FOM 值最高，表明此时 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的质量最好。

表 1 不同 Ag 薄膜厚度下的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜参数

Table 1 Parameters of ZnO/Ag/ZnO composite films under different thicknesses of Ag films

ZnO thickness /nm	Ag thickness /nm	$R_{\text{sh}}/\Omega$	$T/\%$	FOM /( $10^{-2} \Omega^{-1}$ )	Carrier concentration /( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )	Mobility /( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
50	4	22.70	75.83	0.277	7.33	3.76
50	6	10.18	87.50	2.580	7.48	8.20
50	8	6.01	91.39	6.760	9.83	10.60
50	10	5.01	87.94	5.520	10.40	11.90
50	12	3.69	82.47	3.940	14.30	11.80

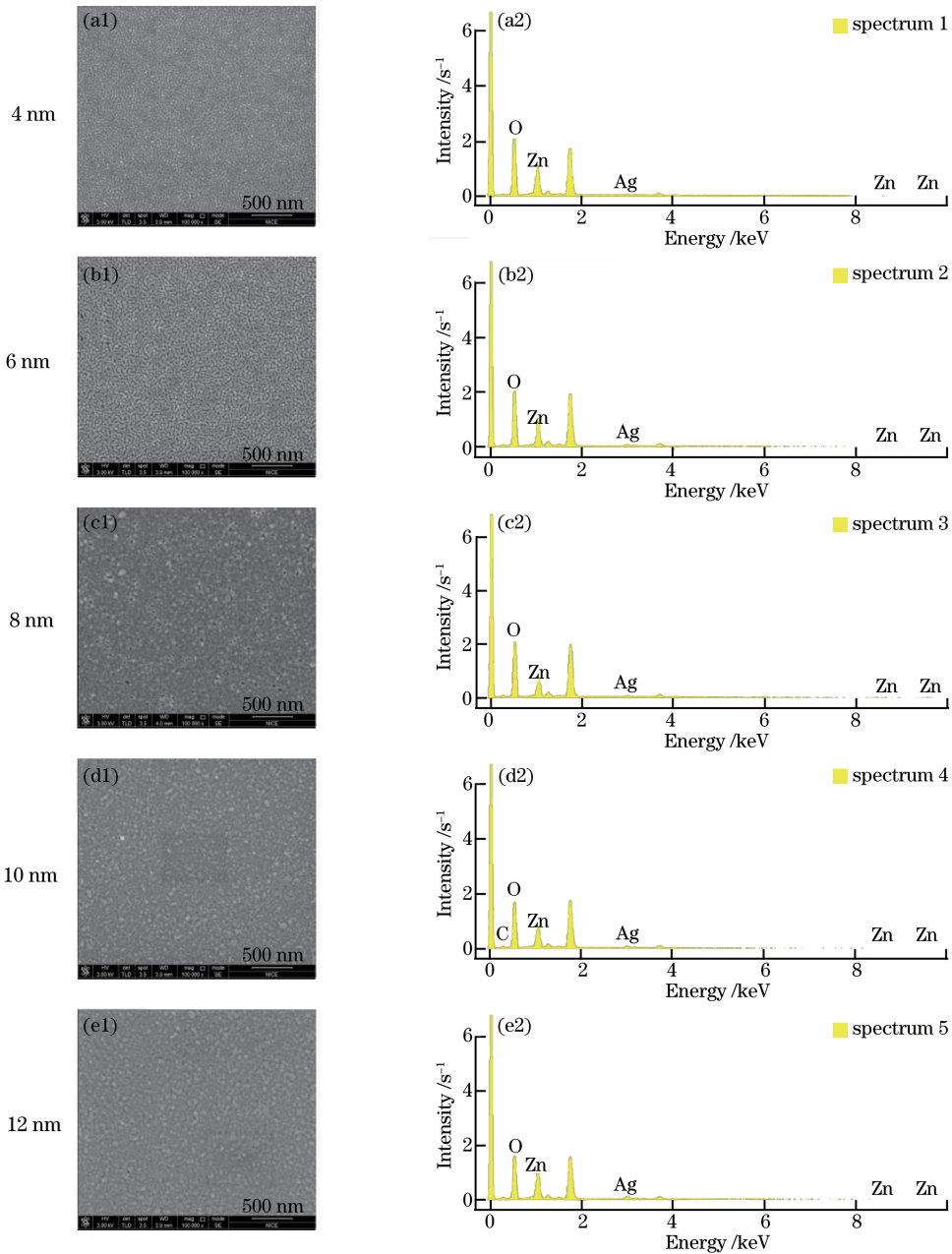


图 1 不同厚度 Ag 薄膜的 (a1)(b1)(c1)(d1)(e1) SEM 图及 (a2)(b2)(c2)(d2)(e2) EDS 图

Fig. 1 (a1)(b1)(c1)(d1)(e1) SEM images and (a2)(b2)(c2)(d2)(e2) EDS diagrams of Ag films with different thicknesses

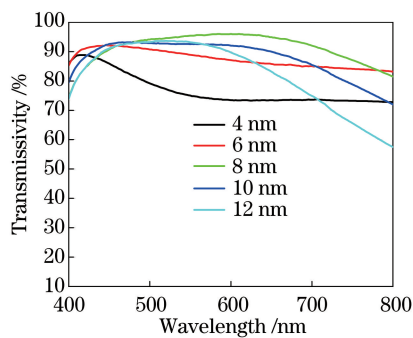


图 2 不同 Ag 薄膜厚度下的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜透过率谱

Fig. 2 Transmission spectra of ZnO/Ag/ZnO composite films under different thicknesses of Ag films

Ag 薄膜的性能不仅受厚度的影响,电子束蒸发的沉积速率对 Ag 薄膜的形貌和性能也有明显的影响。在 Ag 薄膜不同沉积速率下形成的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的光电参数见表 2。可以发现,随着沉积速率的提高,相同厚度 Ag 薄膜的方块电阻减小,这可能是由于随着蒸发速率的提高,蒸发过程中 Ag 粒子的能量增加,从而导致生长的 Ag 薄膜更致密,方块电阻更小。

图 3 所示为不同沉积速率下 Ag 薄膜的 SEM 图和 EDS 图。可以看出,在沉积速率小于  $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  时,

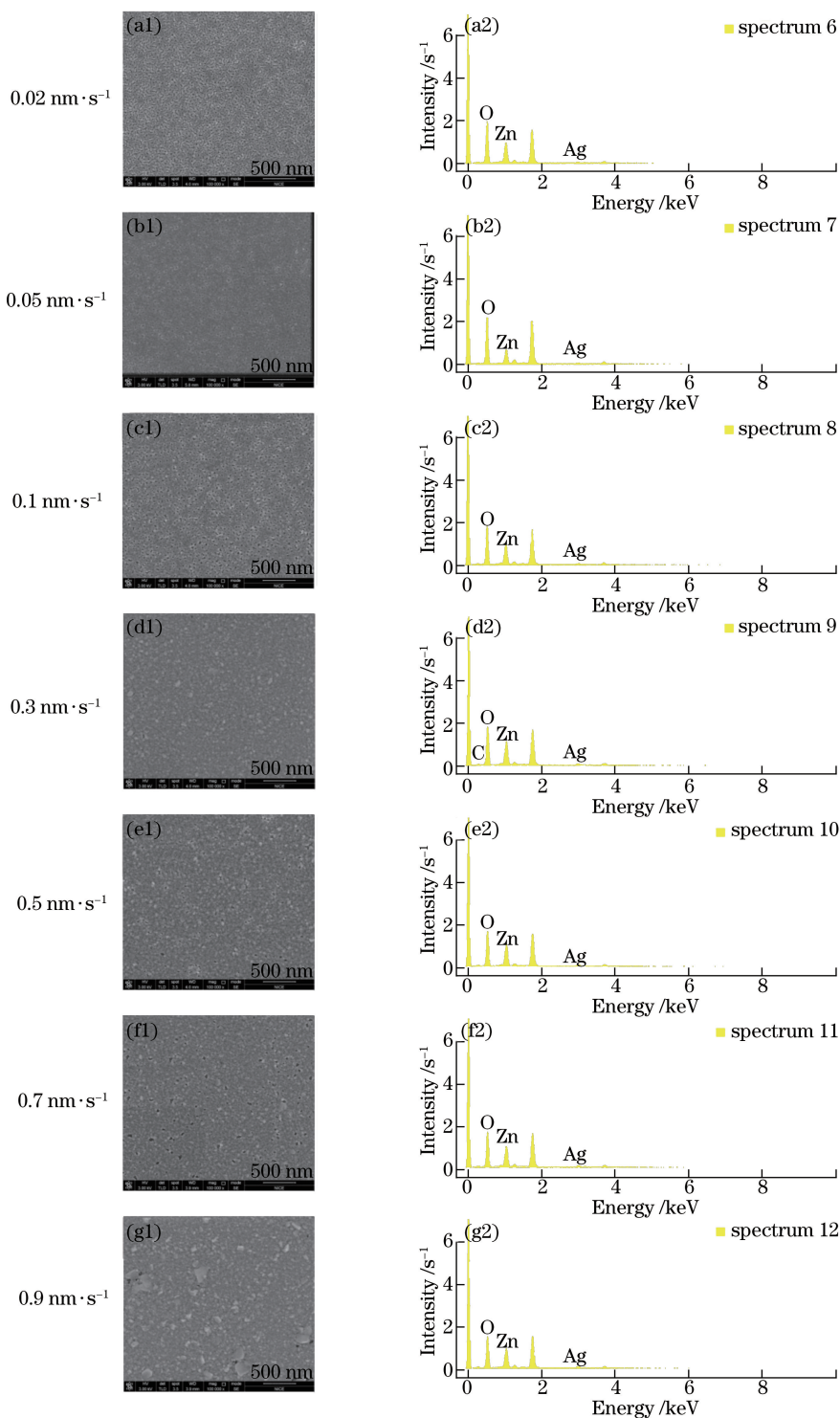


图 3 不同沉积速率下 Ag 薄膜的(a1)(b1)(c1)(d1)(e1)(f1)(g1) SEM 图及(a2)(b2)(c2)(d2)(e2)(f2)(g2) EDS 图

Fig. 3 (a1)(b1)(c1)(d1)(e1)(f1)(g1) SEM images and (a2)(b2)(c2)(d2)(e2)(f2)(g2) EDS diagrams

of Ag films under different deposition rates



生长的 Ag 薄膜比较疏松,有较多空隙且不连续,从而导致 Ag 薄膜的电阻偏大。这种疏松结构可能是由于蒸发温度低,蒸发出来的 Ag 粒子能量偏低,因此到达基片后缺乏足够的能量进行扩散。随着沉积速率的增加,Ag 薄膜越来越致密且晶粒越来越大,Ag 薄膜的方块电阻也明显减小。从图 4 所示 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的 X 射线衍射(XRD)图可以看出,随着沉积速率的增加,同样厚度的 Ag 薄膜的结晶性越来越好,这个结果与 SEM 图一致。随着沉积速率的增加,结晶性变好,Ag 薄膜的方块电阻减小。

表 2 Ag 薄膜不同沉积速率下的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜参数

Table 2 Parameters of ZnO/Ag/ZnO composite films under different deposition rates of Ag thin films

ZnO thickness /nm	Ag thickness /nm	Ag deposition rate /( $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$R_{\text{sh}}/\Omega$	$T/\%$	FOM / ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ )	Carrier concentration / ( $10^{21} \text{cm}^{-3}$ )	Mobility / ( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
50	8	0.02	52.51	62.62	0.177	8.54	1.39
50	8	0.05	15.52	75.08	3.670	14.30	2.82
50	8	0.10	11.48	81.87	11.800	9.42	5.78
50	8	0.30	7.28	91.29	55.200	11.30	7.61
50	8	0.50	6.01	91.39	67.600	11.30	9.24
50	8	0.70	5.35	89.82	63.900	12.20	9.60
50	8	0.90	4.95	87.98	56.200	10.90	11.50

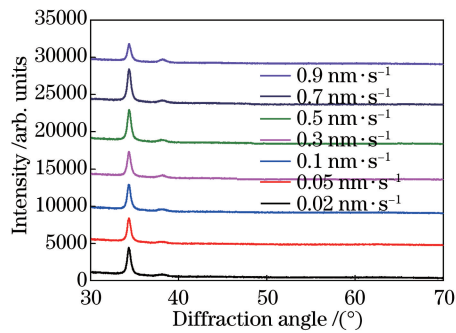


图 4 不同沉积速率下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的 XRD 图

Fig. 4 XRD images of ZnO/Ag/ZnO composite films under different deposition rates

图 5 所示为在 Ag 薄膜不同沉积速率下的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜透过率谱。参考表 2 可以发现,随着 Ag 薄膜的沉积速率从  $0.02 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  增加到  $0.9 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的透过率呈先升后降的趋势,在  $0.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  时达到最大值 91.39%。当蒸发速率小于  $0.1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  时,透过率较低,从 SEM 图可以看出,此时薄膜不连续,这与前文 Ag 薄膜厚度低于 6 nm 时薄膜不连续的现象类似。从图 5 还可以看出,在几乎整个可见光范围内,透过率都低于连续薄膜的透过率,且沉积速率越低,透过率越低。当沉积速率大于  $0.1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  时,从 SEM 图可以看出,此时可以形成连续的 Ag 薄膜,Ag 薄膜的反射减小,复合薄膜的透过率也有了明显的增加。继续增加沉积速率,透过率略有减小,从 SEM 图可以看出,此时 Ag 晶粒较大,这种大晶粒的存在使薄膜的吸收率增大,减小了透过率,图 5 也验证了这个观点。通过计算不同沉积速率下 ZnO/

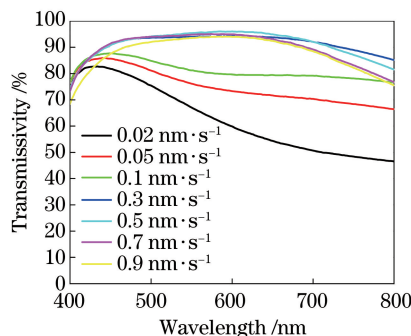


图 5 Ag 薄膜不同沉积速率下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜透过率谱

Fig. 5 Transmission spectra of ZnO/Ag/ZnO composite films under different deposition rates of Ag films

Ag/ZnO 复合薄膜的 FOM 值可知,在 Ag 薄膜沉积速率为  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  时制备的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的 FOM 值最高,达到  $6.76 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ ,综合性能最佳。实验结果说明,过高和过低的沉积速率都不利于形成高质量的 Ag 薄膜,进而影响 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的性能。

## 4 结 论

制备了 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜,研究了 Ag 薄膜厚度以及 Ag 薄膜的沉积速率对 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜光电性能的影响。实验结果表明,复合薄膜的性能与 Ag 薄膜的厚度和沉积速率有明显关系。优化生长条件,可得到方块电阻为  $6.01 \Omega$ 、波长  $400 \sim 800 \text{ nm}$  范围内的光平均透过率为  $91.39\%$ 、FOM 值为  $6.76 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  的 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜。

## 参 考 文 献

- [1] Liu Xiaofei, 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] Chen J, Sun Y H, Lü X, *et al.* Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 1000-1003.
- [3] Wang Hua, Feng Xiang, Xu Jiwen, *et al.* Frontier of p-type transparent conductive thin films and devices[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(9): 40-47.  
王华, 冯湘, 许积文, 等. p 型透明导电材料及器件应用研究[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(9): 40-47.
- [4] Chen Xinliang, Wang Fei, Yan Congbo, *et al.* Research on the fabrication technology and characteristics for TCO thin films applied in thin film solar cells[J]. Materials Review, 2011, 25(9): 73-77.  
陈新亮, 王斐, 闫聪博, 等. 薄膜太阳能电池用 TCO 薄膜制造技术及其特性研究[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 73-77.
- [5] Sahu D R, Huang J L. High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(3): 876-879.
- [6] Wang Xiaojin, Zeng Xiaobin, Huang Diqiu, *et al.* Structural, electrical and optical properties of aluminum-doped zinc oxide deposited on glass and polyimide by RF magnetron sputtering method[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(4): 043102.  
王小锦, 曾祥斌, 黄迪秋, 等. 玻璃和聚酰亚胺衬底上磁控溅射沉积的 ZnO:Al 透明导电膜的结构、电学和光学性能[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(4): 043102.
- [7] He Hongbo, Fan Zhengxiu. The influence of dopant Ag to optical properties of ZnO gas sensing thin films[J]. Acta Optica Sinica, 1998, 18(12): 1676-1680.  
贺红波, 范正修. 杂质银对氧化锌薄膜气敏光学特性的影响[J]. 光学学报, 1998, 18(12): 1676-1680.
- [8] Fahland M, Karlsson P, Charton C. Low resistivity transparent electrodes for displays on polymer substrates[J]. Thin Solid Films, 2001, 392(2): 334-337.
- [9] Yang T L, Zhang Z S, Song S M, *et al.* Structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films prepared by radio frequency magnetron sputtering and ion-beam sputtering[J]. Vacuum, 2008, 83(2): 257-260.
- [10] Li F S, Zhang Y Z, Wu C X, *et al.* Improving efficiency of organic light-emitting diodes fabricated utilizing AZO/Ag/AZO multilayer electrode[J]. Vacuum, 2012, 86(12): 1895-1897.
- [11] Wu H W, Chu C H. Structural and optoelectronic properties of AZO/Mo/AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. Materials Letters, 2013, 105: 65-67.
- [12] Tak Y H, Kim K B, Park H G, *et al.* Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode[J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1): 12-16.
- [13] Sivaramakrishnan K, Theodore N D, Moulder J F, *et al.* The role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(6): 063510.
- [14] Theuring M, Vehse M, von Maydell K, *et al.* AZO-Ag-AZO transparent electrode for amorphous silicon solar cells[J]. Thin Solid Films, 2014, 558: 294-297.
- [15] Jung Y S, Park Y S, Kim K H, *et al.* Properties of AZO/Ag/AZO multilayer thin film deposited on polyethersulfone substrate[J]. Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2013, 14(1): 9-11.
- [16] Haacke G. New figure of merit for transparent conductors[J]. Journal of Applied Physics, 1976, 47(9): 4086-4089.