

## 激光与光电子学进展

## GAZO/Ag/GAZO 透明导电薄膜的磁控溅射制备及光电性能优化

廖珺晨<sup>1</sup>, 钱芮<sup>2</sup>, 陈冬<sup>1</sup>, 陈海金<sup>1</sup>, 罗国平<sup>1\*</sup>, 朱伟玲<sup>1</sup><sup>1</sup>广东石油化工学院理学院, 广东 茂名 525000;<sup>2</sup>华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640

**摘要** 采用多源磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了 Ga、Al 共掺杂氧化锌(GAZO)/Ag/GAZO 透明导电薄膜。对比实验表明, 通入 O<sub>2</sub> 溅射 Ag 能够提高薄膜在 600~800 nm 波段的光透射率。进一步优化后, 发现在 O<sub>2</sub> 流量为 1.0 sccm 的条件下, 12 nm 的 Ag 获得连续结构, 提升了 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光电性能。在空气中经 150 °C 退火处理 1 h, GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光电性能和结构性能都得到提升。退火后薄膜方块电阻为 8.99 Ω/sq, 380~780 nm 可见光波段平均透射率为 98.17%, 品质因子高达 2260 Ω<sup>-1</sup>。该 GAZO/Ag/GAZO 透明导电薄膜显示出优异的光电性能, 有望替代锡锡氧化物薄膜用于光电器件领域。

**关键词** 薄膜; 掺杂; 磁控溅射; 退火; 光电性能

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP213361

## Magnetron Sputtering Preparation and Photoelectric Property Optimization of GAZO/Ag/GAZO Transparent Conductive Thin Films

Liao Junchen<sup>1</sup>, Qian Rui<sup>2</sup>, Chen Dong<sup>1</sup>, Chen Haijin<sup>1</sup>, Luo Guoping<sup>1\*</sup>, Zhu Weiling<sup>1</sup><sup>1</sup>School of Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China;<sup>2</sup>State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

**Abstract** Multisource magnetron sputtering technology was used to prepare Ga and Al co-doped zinc oxide (GAZO)/Ag/GAZO transparent conductive thin films on a glass substrate. Comparative experiments showed that sputtering Ag with oxygen can increase the optical transmittance of the thin films in the 600–800 nm spectral region. After further optimization, at an oxygen flow of 1.0 sccm, Ag films with a thickness of 12 nm obtained continuous structure, which improved the photoelectric properties of the GAZO/Ag/GAZO thin films. Subsequent annealing at 150 °C for 1 h under ambient pressure further improved the photoelectric and structural properties of GAZO/Ag/GAZO thin films. After annealing, the sheet resistance of the thin films is 8.99 Ω/sq, the average transmittance in the 380–780 nm visible region is 98.17%, and the figure of merit is as high as 2260 Ω<sup>-1</sup>. The prepared GAZO/Ag/GAZO transparent conductive thin films show excellent photoelectric properties and are expected to replace indium tin oxide films in the field of optoelectronic devices.

**Key words** thin films; doping; magnetron sputtering; annealing; photoelectric property

## 1 引言

随着材料学、光电技术的不断发展,透明导电薄膜在传感器、触摸屏、光电子、智能传感、有机太阳能电池

等现代先进科学领域中有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。如今,透明导电薄膜市场主要由锡锡氧化物(ITO)薄膜所占据。ITO薄膜在可见光波段具有优异的光电性能,其可见光波段平均透射率在85%以上,方块电阻为10~

收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-01-19; 录用日期: 2022-01-25; 网络首发日期: 2022-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(12074441)、广东省教育厅青年创新人才项目(2017KQNCX136)、广东石油化工学院科研基金(2017rc20)、广东石油化工学院2021年大学生创新创业训练计划项目(73321005)

通信作者: \*guopingluo@126.com

15  $\Omega/\text{sq}$ 。但是,以 ITO 薄膜作为透明导电薄膜在实际应用中还有许多的不足之处:首先,钢在地球上的储量较低,含有毒性,并且随着 ITO 薄膜的大量使用,钢的供应变得紧缺,导致钢的价格大幅上涨;其次,ITO 薄膜的脆性较大,易断裂,难以在柔性衬底上大范围沉积,在一定程度上限制了其广泛应用。因此,研制出能够替代 ITO 薄膜的新型高性能廉价透明导电薄膜具有重大的意义<sup>[3-4]</sup>。

氧化锌(ZnO)薄膜具有电阻率低、在可见光波段透射率高、禁带宽度达到 3.37 eV、价格低廉、无毒等优点<sup>[5-7]</sup>。但是,本征 ZnO 在空气或易腐蚀环境下不稳定,容易产生缺陷和空位<sup>[8-9]</sup>。有研究表明,Ga 与 Al 共掺杂 ZnO(GAZO)能改善薄膜的光电性能和化学稳定性,Ga-O 键(0.192 nm)与 Zn-O 键(0.197 nm)相近,Zn 原子被 Al 原子与 Ga 原子代替后,由于原子半径的差异限制了薄膜发生晶格畸变的程度,从而能改善薄膜整体的质量<sup>[10-12]</sup>。氧化物/金属/氧化物(O/M/O)多层透明导电薄膜被认为具有许多优势,由于中间金属层的引入使薄膜整体具有优良的导电性。此外,O/M/O 结构的减反射作用和 Ag 纳米结构的表面等离子体效应可以提高 O/M/O 多层薄膜的光透射率<sup>[13-17]</sup>。该结构的整体厚度相比于 ITO 薄膜更低,柔韧性更好,适用于大面积柔性衬底。O/M/O 多层薄膜结构的光电性能在很大程度上由中间金属层决定。相比其他金属,Ag 的电阻率较低,在可见光范围内有较低的光学损耗<sup>[18]</sup>。国内外许多学者对 O/M/O 结构薄膜的制备和优化展开了深入的研究<sup>[19-21]</sup>。Kwang 等<sup>[22]</sup>制备了 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> 薄膜并研究了中间金属层厚度对 O/M/O 结构薄膜光电性能的影响。Jo 等<sup>[23]</sup>通过制备 AZO/Ag/AZO 薄膜探究了 O/M/O 结构的优势。Wang 等<sup>[24]</sup>探究了氧化物层厚度对 ZnO/Cu/ZnO 薄膜的作用。如何通过简易的沉积方法,制备出光电性能优异且稳定的 O/M/O 结构透明导电薄膜成为该领域研究的重点,也是尚未解决的一大难题。

基于 GAZO 高透射率和 Ag 低电阻率的特性,本文采用多源磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了 GAZO/Ag/GAZO 多层薄膜。该结构的优势在于 GAZO 既充当 Ag 生长的种子层,又可以保护中间金属层,提升了薄膜的稳定性。本文实验研究了溅射 Ag 时通入气体种类对薄膜光电性能和结构性能的影响,其次深入研究了 O<sub>2</sub> 流量对薄膜光电性能的作用。通过改变沉积时间,探索 Ag 薄膜厚度与 GAZO/Ag/GAZO 薄膜光电性能之间的关联。此外还研究了退火处理对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜光电性能的影响。通过优化 O<sub>2</sub> 流量、Ag 薄膜厚度,经过退火处理,在玻璃衬底上成功制备出透射率高、导电性能好的 GAZO/Ag/GAZO 透明导电薄膜,该薄膜有望取代 ITO 薄膜并推动相关光电器件领域的发展。

## 2 实验

### 2.1 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的制备

以 0.7 mm 厚的钠钙玻璃作为薄膜沉积的衬底,依次在丙酮、洗涤剂、去离子水、无水乙醇中各超声清洗 15 min,随后放入 70 °C 的恒温真空烘箱中烘干。以纯度为 99.99 % 的 GAZO 陶瓷靶(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO=1.5:1.0:97.5,质量分数)和纯度为 99.99 % 的银靶作为原材料,采用 JRP450 多源磁控溅射系统,在本底真空达到  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa,通入高纯氩气( $\geq 99.999\%$ )后工作压强为 0.35 Pa 时溅射靶材,并通过循环水冷系统将衬底温度控制在室温。采用 200 W 射频功率将内外层 GAZO 薄膜溅射在 2 cm × 2 cm 的玻璃衬底上,GAZO 薄膜的厚度均为 40 nm,样品台以 20 r/min 的转速保证 GAZO 薄膜厚度的均匀。中间金属层 Ag 以 50 W 直流功率溅射,在恒定 40 r/min 转速下沉积,通入 N<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 后溅射厚度为 12 nm 的 Ag 薄膜。

### 2.2 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的表征

采用台阶仪(Dektak XT)测量薄膜的厚度。通过四探针测试仪(ST2253)测量薄膜方块电阻。基于霍尔效应测试系统(ET9002)测量薄膜载流子浓度、霍尔迁移率和电阻率等相关电学性能。利用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-2550)获得薄膜的吸收光谱和透射光谱。使用 X 射线衍射仪(XRD,Ultima IV)测试分析薄膜的结晶性和晶粒尺寸。通过扫描电子显微镜(SEM,Regulus 8220)和原子力显微镜(AFM,Innova)观测薄膜的微观结构和表面形貌。

## 3 分析与讨论

### 3.1 通入 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜性质的影响

首先对比通入 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜光电性能的影响。图 1(a)为通入 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 以及无通入气体的 GAZO/Ag/GAZO 薄膜透射光谱。样品 A(无通入 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) 在 496 nm 处的光透射率最大值为 98.45 %。随着波长的增加,透射率逐渐下降,在 800 nm 处透射率仅为 69.49 %。样品 B(通入 1.5 sccm N<sub>2</sub>) 在 400~800 nm 波段透射光谱较为平整,透射率约为 80 %。样品 C(通入 1.5 sccm O<sub>2</sub>) 在波长 600 nm 处透射率最大值为 95.28 %,相较于样品 A,样品 C 在 800 nm 处的透射率提升至 80.63 %。由此可见通入 O<sub>2</sub> 导致薄膜透射率峰值波长发生红移,能够提升长波长范围的透射率。GAZO/Ag/GAZO 薄膜在 380~780 nm 波段的平均透射率( $T_{av}$ )由如下公式<sup>[25]</sup>计算得到:

$$T_{av} = \frac{\int V(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{\int V(\lambda)d\lambda}, \quad (1)$$

式中: $T(\lambda)$  为 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的透射率; $V(\lambda)$  为明视发光效率函数。根据式(1)可计算得到样品 B 和样品 C 的平均透射率分别为 84.27% 和 94.11%。

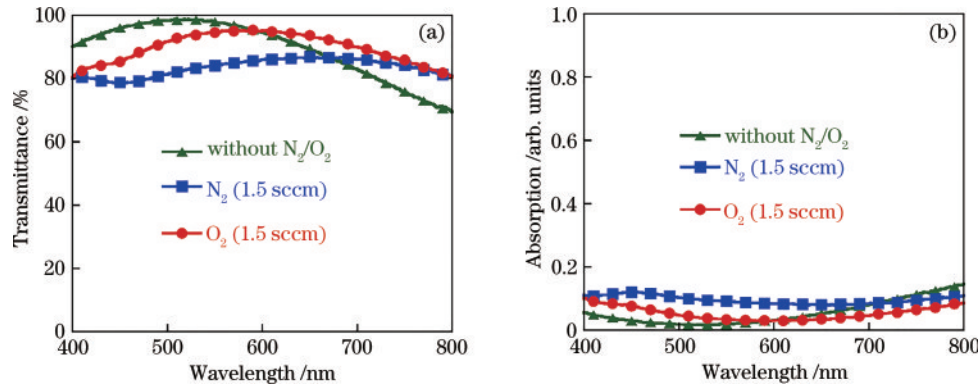


图1 通入 $N_2/O_2$ 对GAZO/Ag/GAZO薄膜光学性能的影响。(a)透射光谱;(b)吸收光谱

Fig. 1 Influence of  $N_2/O_2$  flows on optical properties of GAZO/Ag/GAZO thin films. (a) Transmittance spectra; (b) absorption spectra

样品C与样品A的平均透射率(96.53%)较为接近。图1(b)为相应GAZO/Ag/GAZO薄膜的吸收光谱。由此可知,样品C在600~800 nm波段具有更低的光吸收率,这与透射率更高是相一致的。而样品B呈现出较高的吸收率,因此相应的透射率较低。

样品A的方块电阻为 $6.45 \Omega/\text{sq}$ ,而样品B和样品C的方块电阻分别为 $13.40 \Omega/\text{sq}$ 和 $11.30 \Omega/\text{sq}$ ,说明通入 $N_2/O_2$ 均会增加GAZO/Ag/GAZO薄膜的电阻率。这可能是由于在Ag薄膜中引入了杂质原子,载流子散射概率增加、迁移率下降所导致的。 $N_2$ 在常温下难与Ag发生化学反应,但在溅射气体中通入 $N_2$ 会导致Ag化学性能的恶化<sup>[26]</sup>。样品的光电性能参数差异往往与薄膜的微观结构和形貌存在关联。图2为GAZO/Ag/GAZO薄膜的XRD图谱。所有样品都存在两个衍射峰,分别是ZnO(002)衍射峰和Ag(111)衍射峰,说明样品存在一定的结晶性,沿着特定方向生长。GAZO和Ag薄膜的晶粒尺寸由谢乐公式<sup>[27]</sup>计算:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

式中: $D$ 为薄膜的平均晶粒尺寸; $\lambda$ 为X射线波长

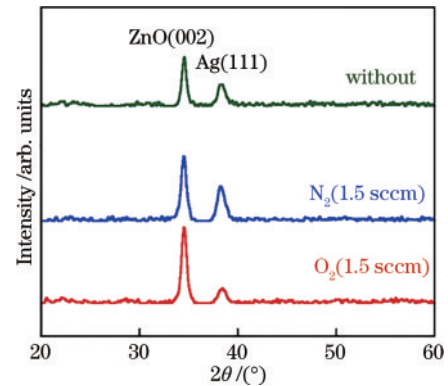


图2 GAZO/Ag/GAZO薄膜的XRD谱

Fig. 2 XRD spectra of GAZO/Ag/GAZO thin films

( $0.154 \text{ nm}$ ); $\beta$ 为衍射峰的半峰全宽; $\theta$ 为布拉格衍射角。根据式(2)计算得到各种样品中GAZO和Ag薄膜的晶粒尺寸如表1所示(表中 $R_{\text{rms}}$ 表示晶粒尺寸的均方根值),其中样品B中Ag薄膜的晶粒尺寸最小,表明 $N_2$ 的通入会降低Ag的晶粒尺寸,增加入射光散射损耗,这可能是导致薄膜透射率低的原因<sup>[26]</sup>。而电阻率增加可能是由于晶界处自由电子散射增强所导致。通入 $O_2$ 可能使Ag氧化为AgO,AgO促使Ag的二维生长,为提高薄膜的透射率和电导率提供极好的机会<sup>[28]</sup>。

表1 GAZO/Ag/GAZO薄膜结构形貌参数

Table 1 Structure and morphology parameters of GAZO/Ag/GAZO thin films

Sample	Gas	$2\theta / (^{\circ})$		$\beta / \text{nm}$		$D / \text{nm}$		$R_{\text{rms}} / \text{nm}$
		ZnO	Ag	ZnO	Ag	ZnO	Ag	
A	Without $N_2/O_2$	34.54	38.40	0.70	0.90	11.88	9.34	1.24
B	$N_2$ (1.5 sccm)	34.56	38.24	0.79	0.98	10.53	8.58	2.55
C	$O_2$ (1.5 sccm)	34.52	38.28	0.62	0.90	13.41	9.34	5.41

图3为GAZO/Ag/GAZO薄膜的截面SEM图像和表面AFM图像。GAZO/Ag/GAZO薄膜的截面SEM图像采用的是硅衬底,从截面SEM图像可以清晰地看到两层GAZO薄膜之间夹着Ag薄膜,薄膜生长较为连续和平整。如表1所示,由表面AFM图像可以得到样品B和样品C的表面粗糙度较大,这可能是

由于杂质原子与Ag原子碰撞发生反应后Ag原子能量下降,在GAZO表面的迁移扩散能力受到影响<sup>[29]</sup>。Ag晶粒中氧的存在可能降低了Ag原子间的强结合力,提高了Ag在GAZO表面的浸润性,使得整体薄膜更加光滑致密,降低了入射光的吸收损耗和散射损耗<sup>[28]</sup>。



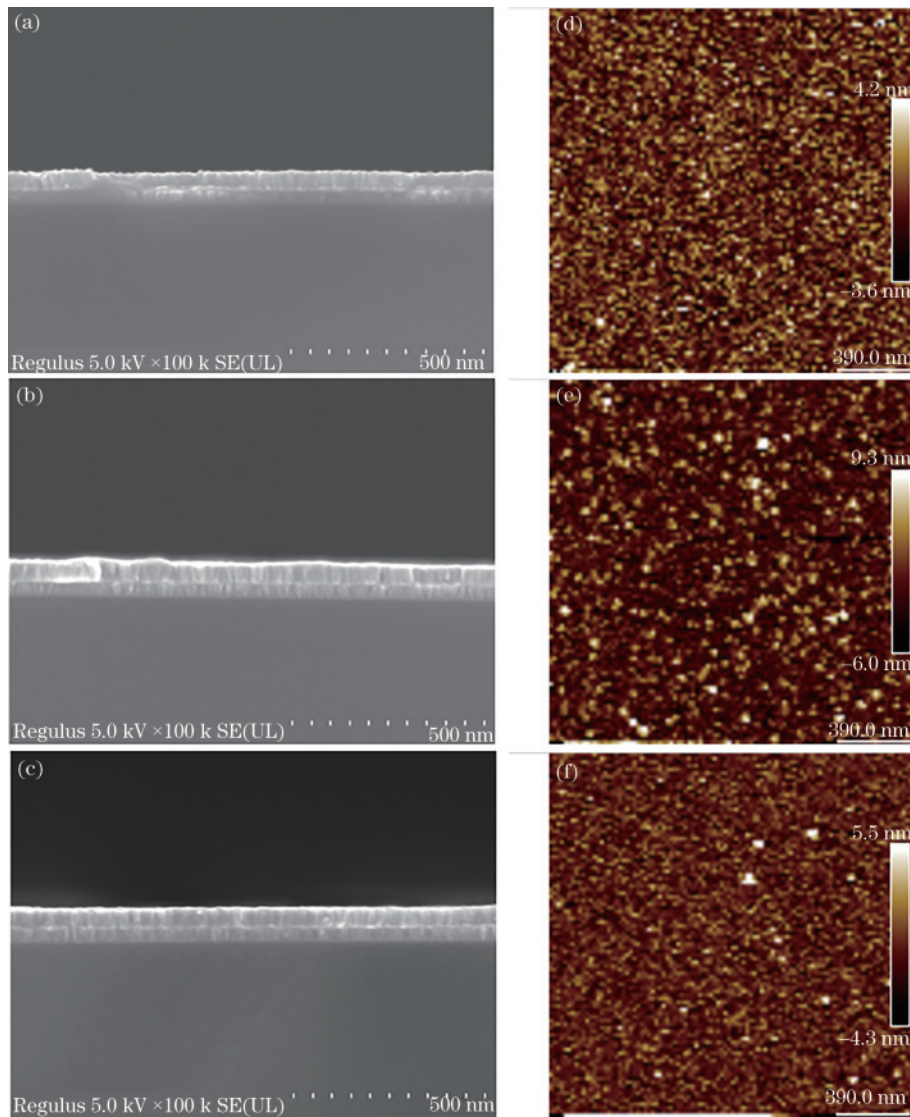


图3 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的截面SEM和表面AFM图像。(a)样品A、(b)样品B和(c)样品C的SEM图；(d)样品A、(e)样品B和(f)样品C的AFM图

Fig. 3 Cross-section SEM and surface AFM images of GAZO/Ag/GAZO thin films. SEM images of (a) sample A, (b) sample B, and (c) sample C; AFM images of (d) sample A, (e) sample B, and (f) sample C

**3.2 O<sub>2</sub>流量对GAZO/Ag/GAZO薄膜性质的影响**  
进一步分析不同O<sub>2</sub>流量对GAZO/Ag/GAZO薄

膜光电性质的影响。图4(a)为不同O<sub>2</sub>流量对应的GAZO/Ag/GAZO薄膜透射光谱。通入适当的O<sub>2</sub>有

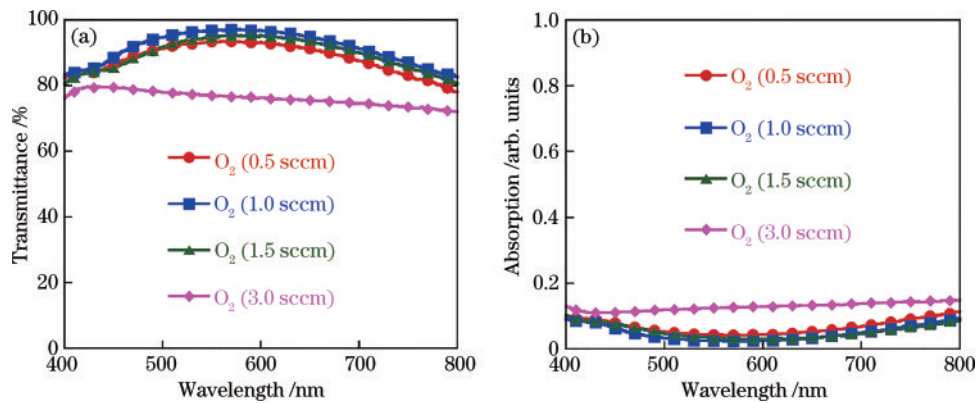


图4 GAZO薄膜光学性能与O<sub>2</sub>流量的关系曲线。(a)透射光谱；(b)吸收光谱

Fig. 4 Optical properties of GAZO/Ag/GAZO thin films as a function of O<sub>2</sub> flows. (a) Transmittance spectra; (b) absorption spectra

利于改善 Ag 薄膜的生长动力学过程,使其能够避免聚集<sup>[30]</sup>,从而生长成连续薄膜提升GAZO/Ag/GAZO薄膜的透射率。O<sub>2</sub>流量为 1.0 sccm 时,GAZO/Ag/GAZO薄膜在 578 nm 处的透射率极大值为 97.16%,在 800 nm 处的透射率则为 82.57%,平均透射率达到 96.20%。图 4(b)为GAZO/Ag/GAZO薄膜吸收光谱与O<sub>2</sub>流量的关系曲线。O<sub>2</sub>流量为 3.0 sccm 时的薄膜吸收率较高,而O<sub>2</sub>流量为 1.0 sccm 时的薄膜吸收率最低。O<sub>2</sub>流量较高时,在Ag薄膜中产生较多缺陷,增加入射光散射损耗,从而提高薄膜吸收<sup>[31]</sup>。

利用霍尔效应原理测量GAZO/Ag/GAZO多层复合薄膜的载流子浓度、霍尔迁移率和电阻率等相关电学性能参数。图 5(a)为GAZO/Ag/GAZO薄膜载流子浓度和载流子迁移率随O<sub>2</sub>流量变化的关系曲线。随着O<sub>2</sub>流量的增加,载流子迁移率几乎呈线性下降,这是由于Ag薄膜中杂质原子的增加引起载流子散射概率上升。O<sub>2</sub>流量为 1.0 sccm 时,薄膜的载流子浓度达到  $7.08 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,超过了无通入气体样品的数值 ( $7.03 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )。进一步增加O<sub>2</sub>流量,载流子浓度

随之下降。如图 5(b)所示,随着O<sub>2</sub>流量的增加GAZO/Ag/GAZO薄膜电阻率随之增大。图 5(b)同时给出了薄膜品质因子(FoM)与O<sub>2</sub>流量的变化关系。FoM( $P_{\text{FoM}}$ )用以表征透明导电薄膜的综合性能,定义<sup>[32]</sup>为

$$P_{\text{FoM}} = \frac{188.5}{\left(1/\sqrt{T_{\text{av}}} - 1\right)R_{\text{sh}}}, \quad (3)$$

式中: $R_{\text{sh}}$ 为薄膜方块电阻; $T_{\text{av}}$ 为根据式(1)计算得到的薄膜平均透射率。FoM是关于透射率和方块电阻的函数,FoM数值越大表明透明导电薄膜的综合光电性能越优越。根据式(3)可计算得到不同O<sub>2</sub>流量的GAZO/Ag/GAZO薄膜FoM,如表 2 所示(其中 $\rho$ 、 $n$ 、 $\mu$ 分别为GAZO/Ag/GAZO薄膜的电阻率、载流子浓度、载流子迁移率)。O<sub>2</sub>流量为 0.5 sccm 和 1.5 sccm 时,薄膜FoM非常接近  $550 \Omega^{-1}$ 。O<sub>2</sub>流量为 1.0 sccm 时,薄膜FoM高达  $957 \Omega^{-1}$ 。FoM的显著提高得益于平均透射率的提升。而O<sub>2</sub>流量为 3.0 sccm 时,薄膜FoM仅为  $30 \Omega^{-1}$ 。这是由于平均透射率的下降和方块电阻的增加所导致。

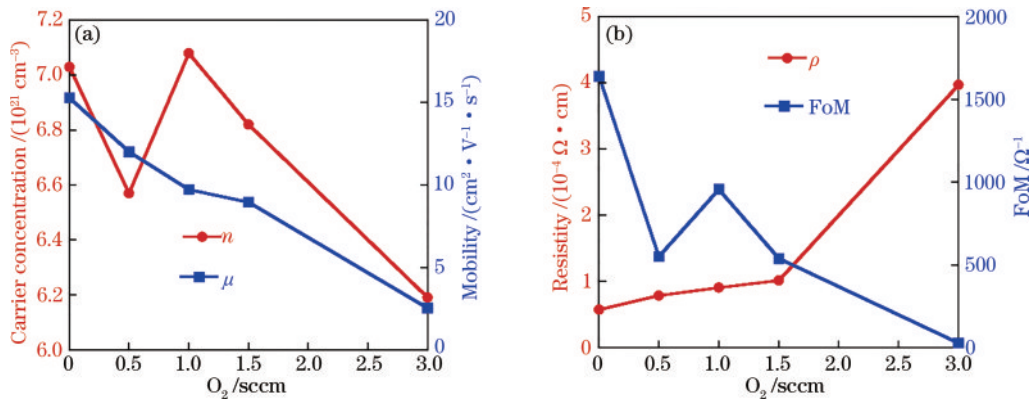


图 5 O<sub>2</sub>流量对GAZO/Ag/GAZO薄膜电学性能和FoM的影响。(a)载流子浓度和迁移率;(b)电阻率和FoM

Fig. 5 Influence of O<sub>2</sub> flows on electric properties and FoM of GAZO/Ag/GAZO thin films. (a) Carrier concentration and mobility; (b) resistivity and FoM

表 2 O<sub>2</sub>流量与GAZO/Ag/GAZO薄膜光电性能的关系

Table 2 Relationship between O<sub>2</sub> flows and photoelectric properties of GAZO/Ag/GAZO thin films

O <sub>2</sub> /sccm	R <sub>sh</sub> /( $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ )	T <sub>av</sub> /%	$\rho$ /( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )	n/( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu$ /( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	FoM/ $\Omega^{-1}$
0	6.45	96.53	0.58	7.03	15.30	1641
0.5	8.77	92.64	0.79	6.57	12.03	552
1.0	10.07	96.20	0.91	7.08	9.73	957
1.5	11.30	94.11	1.02	6.82	8.96	541
3.0	44.10	76.90	3.97	6.19	2.54	30

### 3.3 Ag厚度对GAZO/Ag/GAZO薄膜性质的影响

Ag厚度对GAZO/Ag/GAZO薄膜的光电性能有着重要的影响。由于O<sub>2</sub>流量为 1.0 sccm 时薄膜光学性能较优,FoM较高。因此,控制O<sub>2</sub>流量为 1.0 sccm,进一步分析GAZO/Ag/GAZO薄膜的光电性能与Ag厚度的关系。如图 6(a)所示,Ag厚度为 6 nm 时,平均透射率比较低,只有 80.88%。Ag厚度为 6 nm 时无法

形成连续的薄膜,导致透射率较低,同时限制了薄膜的导电性(见表 3)。增加Ag厚度有助于生长成连续完整的结构,因此透射率和导电性能都得到提升。而进一步增加Ag厚度会导致Ag吸收损耗增加以及反射率的增大,薄膜平均透射率反而下降。图 6(b)为相应GAZO/Ag/GAZO薄膜透射率对入射光能量的一阶导数( $dT/dE$ )与入射光能量的关系曲线。曲线凹谷所

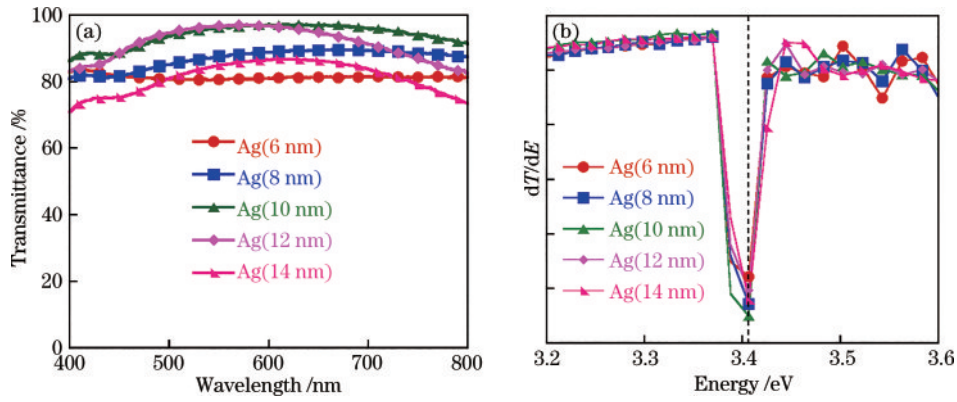


图 6 Ag 厚度对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜光学性能的影响。(a) 透射光谱; (b)  $dT/dE$  与入射光能量的关系曲线  
Fig. 6 Influence of Ag thickness on optical properties of GAZO/Ag/GAZO thin films. (a) Transmittance spectra; (b) relation curve between  $dT/dE$  and incident light energy

表 3 Ag 厚度与 GAZO/Ag/GAZO 薄膜光电性能的关系

Table 3 Relationship between Ag thickness and photoelectric properties of GAZO/Ag/GAZO thin films

Ag thickness /nm	$R_{sh}/(\Omega \cdot \text{sq}^{-1})$	$\rho/(10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$	$n/(10^{21} \text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_{av}/\%$	FoM/ $\Omega^{-1}$
6	40.59	3.49	4.00	4.47	80.88	41
8	20.82	1.83	5.07	6.72	87.58	132
10	14.40	1.29	6.20	7.79	95.93	624
12	10.07	0.91	7.08	9.73	96.20	957
14	7.03	0.66	7.86	12.02	84.67	309

对应的能量为 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光学禁带<sup>[33]</sup>。GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光学禁带几乎与 Ag 厚度无关联,主要取决于本征 ZnO 材料的禁带宽度( $\sim 3.4 \text{ eV}$ )。

图 7 为 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的电学性能参数和 FoM 与 Ag 厚度的关系曲线。载流子浓度和载流子迁移率几乎随着 Ag 厚度的增加而线性增加。由于 6 nm 的 Ag 没有形成连续的薄膜,导致薄膜电阻率较大,载

流子浓度、迁移率较低,其 FoM 只有  $41 \Omega^{-1}$ 。随着 Ag 厚度的增加, FoM 呈快速增加的趋势。但在 14 nm 时,薄膜的 FoM 有大幅度减小,这是由于平均透射率下降所致。实验结果表明,GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光电性能与 Ag 厚度有明显关联,合适厚度的 Ag 有助于 GAZO/Ag/GAZO 薄膜同时获得高透射率和低电阻率。

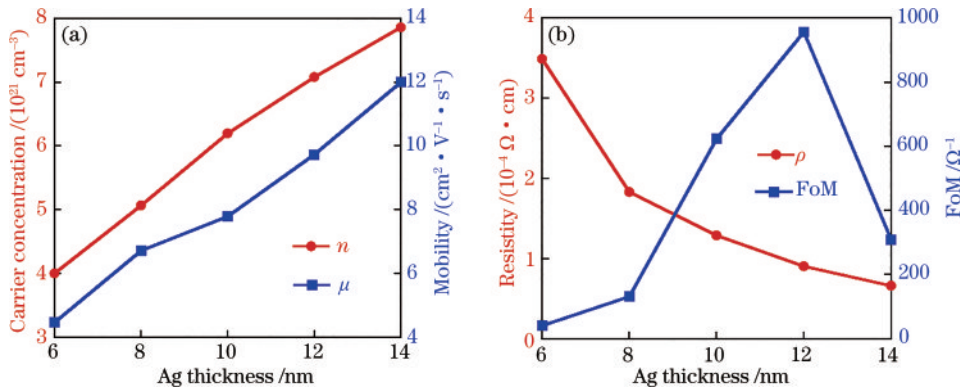


图 7 Ag 厚度对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜电学性能和 FoM 的影响。(a) 载流子浓度和迁移率; (b) 电阻率和 FoM  
Fig. 7 Influence of Ag thickness on electric properties and FoM of GAZO/Ag/GAZO thin films. (a) Carriers concentration and mobility; (b) resistivity and FoM

### 3.4 退火处理对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜性质的影响

退火处理被认为是有效改善薄膜结晶性和缺陷质量、提高透明导电薄膜抗氧化性和稳定性的方法之一<sup>[34-35]</sup>。图 8(a) 为不同退火温度的 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的透射光谱。在空气中经  $150^\circ\text{C}$  退火处理 1 h, 薄

膜的平均透射率提升至 98.17%。如表 4 所示,通过退火处理,GAZO/Ag/GAZO 薄膜的方块电阻下降至  $8.99 \Omega/\text{sq}$ ,品质因子增加至  $2260 \Omega^{-1}$ 。说明退火处理有助于提高 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光电性能。图 8(b) 为不同退火温度的 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的



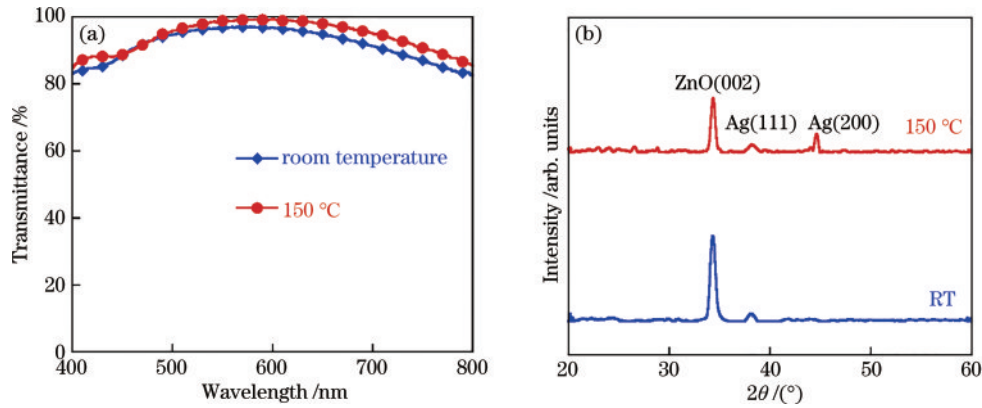


图 8 不同退火温度的 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的透射光谱和 XRD 谱。(a) 透射光谱;(b) XRD 谱

Fig. 8 Transmittance and XRD spectra of GAZO/Ag/GAZO thin films with different annealing temperatures. (a) Transmittance spectra; (b) XRD spectra

表 4 退火温度对 GAZO/Ag/GAZO 薄膜光电性能和结构性能的影响

Table 4 Influence of annealing temperature on photoelectric and structural properties of GAZO/Ag/GAZO thin films

Annealing	$R_{sh}/(\Omega \cdot \text{sq}^{-1})$	$n/(10^{21} \text{ cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_{av}/\%$	FoM/ $\Omega^{-1}$	$2\theta/(\circ)$	$\beta/\text{nm}$	$D/\text{nm}$
Room temperature	10.07	7.08	9.73	96.20	957	34.25	0.60	13.85
150 °C	8.99	6.77	11.20	98.17	2260	34.37	0.39	21.26

XRD 谱。150 °C 退火处理后,除了存在 ZnO(002) 衍射峰和 Ag(111) 衍射峰之外,还出现 Ag(002) 衍射峰,说明退火处理对薄膜的结晶性有一定的影响。表 4 列出了不同退火温度的薄膜晶粒尺寸。退火处理之后,薄膜的晶粒尺寸由 13.85 nm 增大为 21.26 nm,导致晶界散射减小,对薄膜的光透射率有一定的提升。出现 Ag(002) 衍射峰说明 Ag 不仅仅在(111)晶向生长,在(002)晶向上也有生长的趋势,使得薄膜的表面形态更加平整连续,薄膜缺陷态更少,有利于提高薄膜的载流子迁移率<sup>[36-37]</sup>。因此,退火处理能够提高 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光电性能。

## 4 结 论

采用多源磁控溅射技术以钠钙玻璃为衬底成功制备出高性能 GAZO/Ag/GAZO 透明导电薄膜。对比研究发现,通入  $\text{O}_2$  比通入  $\text{N}_2$  能够提高 GAZO/Ag/GAZO 薄膜在 380~780 nm 波段的平均可见光透射率。研究还发现,通入  $\text{O}_2$  流量为 1 sccm 时,沉积 12 nm 厚的 Ag 薄膜获得了比较高的 FoM。在空气中经 150 °C 退火处理 1 h,改善了薄膜结晶性和缺陷态质量,可进一步提高 GAZO/Ag/GAZO 薄膜的光电性能。退火后,薄膜的晶粒尺寸为 21.26 nm,方块电阻为 8.99  $\Omega/\text{sq}$ ,载流子浓度为  $6.77 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,载流子迁移率为  $11.20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,380~780 nm 可见光波段平均透射率为 98.17 %,FoM 高达  $2260 \Omega^{-1}$ 。该研究为开发高性能透明导电薄膜提供了新的方法和思路,制备的薄膜有望取代 ITO 薄膜应用在光电器件领域。

## 参 考 文 献

- [1] Bi Y G, Liu Y F, Zhang X L, et al. Ultrathin metal films as the transparent electrode in ITO-free organic optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(6): 1800778.
- [2] Yun J. Ultrathin metal films for transparent electrodes of flexible optoelectronic devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(18): 1606641.
- [3] 罗国平,张漫虹,梁铨斌,等. 射频功率和工作压强对 Ga、Al 共掺杂 ZnO 薄膜性能的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(12): 12020-12024.  
Luo G P, Zhang M H, Liang Q B, et al. Effect of radio frequency power and working pressure on characteristics of Ga and Al Co-doped ZnO thin films[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(12): 12020-12024.
- [4] Kim K H, Choi H W, Kim K H. Characteristics of Ga-Al doped ZnO thin films with plasma treatment prepared by using facing target sputtering method[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(9): 6293-6295.
- [5] 李佳,杨晔,朱科,等. ZnO 基透明导电膜研究热点与发展趋势分析[J]. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45(9): 941-950.  
Li J, Yang Y, Zhu K, et al. The research highlights and development tendencies of ZnO based transparent conductive films[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2015, 45(9): 941-950.
- [6] Jung Y S, Choi H W, Kim K H. Effects of intermediate GAZO layer thickness on the properties of GAZO/Ag/GAZO/Ag/GAZO film[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 549: 70-73.
- [7] Lung C, Toma M, Pop M, et al. Characterization of the structural and optical properties of ZnO thin films doped

- with Ga, Al and (Al+Ga) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 1238-1243.
- [8] 李霞. GZO 透明导电薄膜的制备及其应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 14-15.  
Li X. Preparation and application of GZO transparent conductive thin films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 14-15.
- [9] Sahoo S K, Gupta C A, Singh U P. Impact of Al and Ga co-doping with different proportion in ZnO thin film by DC magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(7): 7161-7166.
- [10] Ebrahimifard R, Golobostanfard M R, Abdizadeh H. Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: an optoelectronic study[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 252-259.
- [11] Muchuweni E, Sathiaraj T S, Nyakoty H. Low temperature synthesis of ZnO nanowires on GAZO thin films annealed at different temperatures for solar cell application[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 68: 80-86.
- [12] Ayachi B, Aviles T, Vilcot J P, et al. Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 53-58.
- [13] Ghosh D S, Liu Q, Mantilla-Perez P, et al. Highly flexible transparent electrodes containing ultrathin silver for efficient polymer solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(47): 7309-7316.
- [14] Kao P C, Hsieh C J, Chen Z H, et al. Improvement of MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> multilayer transparent electrodes for organic solar cells by using UV-ozone treated MoO<sub>3</sub> layer [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 186: 131-141.
- [15] Dhar A, Alford T L. Optimization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multilayers as transparent composite electrode on flexible substrate with high figure of merit[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(10): 103113.
- [16] 郭凯, 于涛, 宋斌斌, 等. 常温下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的制备及其光电特性[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(10): 103102.  
Guo K, Yu T, Song B B, et al. Fabrication and optoelectronic properties of ZnO/Ag/ZnO composite films at room temperature[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(10): 103102.
- [17] Lim J W, Oh S I, Eun K, et al. Mechanical flexibility of ZnSnO/Ag/ZnSnO films grown by roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51(11): 115801.
- [18] Zhang C, Zhao D W, Gu D E, et al. An ultrathin, smooth, and low-loss Al-doped Ag film and its application as a transparent electrode in organic photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(32): 5696-5701.
- [19] Yu S H, Zhao L, Liu R C, et al. Performance enhancement of Cu-based AZO multilayer thin films via graphene fence engineering for organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 183: 66-72.
- [20] Li Y T, Han C F, Lin J F. Effects of nitrogen/oxygen on the electrical and optical properties and microstructure of triple layer AZO/Ag/AZO thin films[J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(2): 249-267.
- [21] Park S H, Lee S M, Ko E H, et al. Roll-to-Roll sputtered ITO/Cu/ITO multilayer electrode for flexible, transparent thin film heaters and electrochromic applications[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33868.
- [22] Kim K D, Pfadler T, Zimmermann E, et al. Decoupling optical and electronic optimization of organic solar cells using high-performance temperature-stable TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> electrodes[J]. *APL Materials*, 2015, 3(10): 106105.
- [23] Jo H, Yang J H, Choi S W, et al. Highly transparent and conductive oxide-metal-oxide electrodes optimized at the percolation thickness of AgO<sub>x</sub> for transparent silicon thin-film solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 202: 110131.
- [24] Wang L W, Chen W D, Li L. Investigation of the optical and electrical properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer structure for transparent conductive electrodes by magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(4): 3458-3466.
- [25] Wang C F, Hu B, Chen L G, et al. The investigation of ZnS/Au/ZnS transparent conductive films with different Au layer thickness[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, 59(5): 055505.
- [26] Bulř J, Novotný M, Lančok J, et al. Nucleation of ultrathin silver layer by magnetron sputtering in Ar/N<sub>2</sub> plasma[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228: S86-S90.
- [27] Mendil D, Challali F, Touam T, et al. Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158470.
- [28] Wang W, Song M, Bae T S, et al. Transparent ultrathin oxygen-doped silver electrodes for flexible organic solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(11): 1551-1561.
- [29] Kong H, Lee H Y. High performance flexible transparent conductive electrode based on ZnO/AgO<sub>x</sub>/ZnO multilayer [J]. *Thin Solid Films*, 2020, 696: 137759.
- [30] Zhao G Q, Jeong E, Choi E A, et al. Strategy for improving Ag wetting on oxides: coalescence dynamics versus nucleation density[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145515.
- [31] Zhang J, Zhang R, Cui R J, et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag/ZnO multilayer electrodes with surface rearrangement of Ag deposited on flexible substrate[J]. *Vacuum*, 2018, 155: 439-444.
- [32] Hofmann A I, Cloutet E, Hadziioannou G. Materials for transparent electrodes: from metal oxides to organic alternatives[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4 (10): 1700412.



- [33] Yu S J, Xu W M, Zhu H, et al. Effect of sputtering power on structure and properties of ZTO films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160622.
- [34] Sun H T, Wang X P, Kou Z Q, et al. Optimization of  $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  multilayers as a transparent composite electrode deposited by electron-beam evaporation at room temperature[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(4): 047701.
- [35] 赵雯媛, 张梦瑶, 毕然, 等. 掺铪氧化锌红外透明导电薄膜[J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2031002.  
Zhao W Y, Zhang M Y, Bi R, et al. Infrared Hf-doped ZnO transparent conductive film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2031002.
- [36] Jeon J H, Gong T K, Kong Y M, et al. Effect of post-deposition annealing on the structural, optical and electrical properties of IGZO films[J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, 11(3): 481-484.
- [37] Song S M, Yang T L, Xin Y Q, et al. Effect of GZO thickness and annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of GZO/Ag/GZO sandwich films[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(2): 452-456.