

文章编号:1004-4213(2011)06-0857-3

## 基于 ZnSe/Ag/ZnSe 可见区透明导电薄膜

宋春燕<sup>1,2</sup>, 刘星元<sup>1</sup>

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 长春 130033)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:**利用红外光学材料 ZnSe 和金属 Ag 在室温下采用电子束蒸发镀膜技术研制了透明导电薄膜 ZnSe/Ag/ZnSe, 该薄膜的电子浓度为  $1.208 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 电子迁移率和电阻率分别为  $17.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  和  $2.867 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , 功函数达到 5.13 eV, 在可见区的平均透过率理论模拟值超过 80%, 而测量结果为 63.8%, 测量的最高透过率为 83%。结果表明, 该透明导电薄膜具有良好的光学和电学性能, 可作为透明电极应用于发光二极管等光电子器件中。

**关键词:**透明导电薄膜; ZnSe; Ag; 功函数

**中图分类号:** O484.1

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3788/gzxb20114006.0857

### 0 引言

透明导电薄膜(Transparent Conducting Film, TCF)具有良好的导电性能和较高的可见光透光率, 作为电极材料, 在光伏电池、液晶显示器、有机发光二极管等光电功能器件中得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。常见的 TCF 有掺锡氧化铟( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ , ITO), 掺氟氧化锡( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ , FTO)和掺铝氧化锌( $\text{ZnO} : \text{Al}$ , AZO)等。TCF 在光电子器件中通常作为阳极, 功函数是其非常重要的一个指标。高功函数的阳极更容易与半导体材料的空穴输运能级匹配<sup>[3]</sup>。在 TCF 中 ITO 的功函数较高, 一般在 4.6~4.8eV 之间。由于受材料本身等因素的限制, 更高功函数 TCF 的研究进展相当缓慢。为了进一步提高 TCF 的导电性能, 人们提出了介质膜/金属/介质膜(Dielectric/Metal/Dielectric, DMD)结构的 TCF, 它是由两层介质膜中间夹一层金属组成<sup>[4-5]</sup>。介质膜可以是半导体材料(如  $\text{TiO}_2$ , ZnS)或者 ITO, 金属多用可见区吸收较小的金属 Ag, Au 或者 Cu。三层膜在物理意义上是并联关系的, 因此它比较突出的优点是容易实现低电阻, 沉积温度较低, 比商品化的 ITO 制作工艺简单。

ZnSe 在 0.65~18  $\mu\text{m}$  光谱区域几乎无任何光吸收<sup>[6]</sup>, 不易潮解, 在宽光谱范围内具有较高的折射率和高透射特性, 因而被广泛地用于各种红外光学

元件的制备, 如红外波段的透镜增透膜和分束镜等<sup>[7]</sup>。而 ZnSe 薄膜在可见光波段有较大的吸收, 尽管有高于大多数光学介质膜折射率的优越光学性能, 仍鲜用于可见光区, 严重制约了其应用范围<sup>[6]</sup>。本文采用红外光学材料 ZnSe 作为介质层, 在室温条件下研制出了 ZnSe/Ag/ZnSe(ZAZ)结构的 TCF 薄膜, 在合理的膜层厚度组合下实现了可见区平均透过率为 63.8%、最高透过率为 83%的低电阻透明导电薄膜。实验结果表明 ZAZ 薄膜的功函数高达 5.13 eV, 可以与高功函数的金属“金”相媲美。

### 1 实验

样品蒸镀是在电子束镀膜机中进行的, ZnSe 和 Ag 源材料分别放入铜坩埚和钼坩埚中。衬底为抛光玻璃, 经洗洁剂、丙酮和去离子水清洗干净后, 放入样品架内。工作真空为  $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 衬底无需加热。第一层材料 ZnSe 的电子束流加到 8~11 mA, 第二层 Ag 的电子束流加到 10~18 mA, 把材料充分预熔以后开始蒸镀。之后再镀一层 ZnSe, 条件及方法同第一层。各层膜厚均用晶控仪监控。镀完三层膜之后无需任何处理, 直接取出。透射率、霍尔效应、功函数分别用岛津 Shimadzu UV-3101PC、霍尔效应测试系统 HMS-3000、开尔文探针系统测试, 薄膜厚度用 Ambios XP-1 测试。

**基金项目:**中国科学院知识创新工程项目(No. 20060615A)和吉林省科技发展计划项目(No. 20090346, No. 20100570)资助

**第一作者:**宋春燕(1983-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为透明导电薄膜。Email: songchunyan170@126.com

**导师(通讯作者):**刘星元(1970-), 男, 研究员, 主要研究方向为薄膜光电子技术。Email: xingyuanliu@hotmail.com

**收稿日期:** 2010-09-26; **修回日期:** 2011-01-12

## 2 结果与讨论

### 2.1 透射光谱的模拟方法

本文计算模拟了 ZAZ 在玻璃上的透射谱,特征矩阵为

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^3 \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i\eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ -\eta_4 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\eta_j = \begin{cases} n_j / \cos \theta_j & \text{P Polarized} \\ n_j \cos \theta_j & \text{S Polarized} \\ n_j & \text{Vertical incident} \end{cases} \quad (2)$$

式中  $j=0$  (代表入射介质);  $j=1, 2, 3$  (代表 ZAZ 各层);  $j=4$  (代表衬底), 薄膜的层状结构如图 1,  $\theta_j$  是 Snell 入射角.

Air $n_0=1$	
ZnSe	$n_1=2.4$
Ag	$n_2, k_2$
ZnSe	$n_3=2.4$
Class	$n_4=1.52$

图 1 ZAZ 薄膜的层状结构

Fig. 1 The layer structure of ZAZ films

只考虑光垂直入射的情况, 反射相移为

$$\delta_j = (2\pi/\lambda)n_j d_j$$

此时, 透过率可由式(3)计算

$$T = 4\eta_0 \eta_4 / (\eta_0 B + C)^2 \quad (3)$$

### 2.2 结果与分析

本文制备了膜层厚度为 40 nm/18 nm/38 nm 的 ZAZ 薄膜. 理论计算和实际测量的 ZAZ 薄膜的透射光谱见图 2. 模拟的 ZAZ 薄膜在可见区的平均透过率超过 80%, 而测量的 ZAZ 薄膜的平均透过率在光谱区 400~500 nm 之间为 35.6%, 在 500~600 nm 之间为 74%, 在 600~700 nm 之间为 82%, 而在整个可见光谱区(400~700 nm)的平均透过率为 63.8%. 最高透过率位于 654 nm, 为 83%. 由于薄膜是室温制备的, 所以 ZnSe 薄膜的实际折射率会偏小, 从而导致测量的薄膜透过率小于计算值. 此外, 和计算的透射光谱相比较, 短波区域透过率的下降是由 ZnSe 的吸收引起的. 在后续工作中, 通过优化膜层中各层的厚度并提高衬底的温度可进一步提高 ZAZ 薄膜的可见区透过率, 并可能使其最高透过率向短波区域偏移. 利用霍尔效应设备测试了 ZAZ 薄膜的电学特性, 其电子迁移率为  $17.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 电子浓度为  $1.208 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , 电阻率为  $2.867 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方块电阻为  $6 \Omega/\square$ . 表明 ZAZ 薄膜比目前广泛应用的透明导电薄膜<sup>[1,8-9]</sup>具有更优越的电学性能.

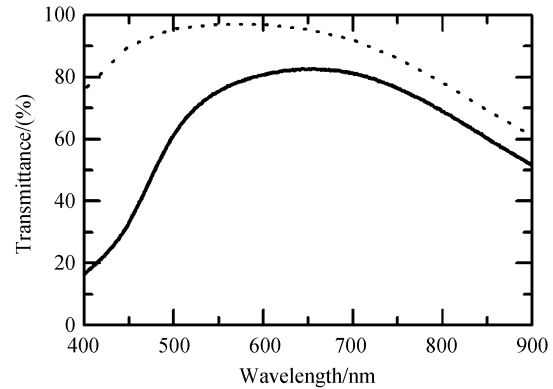


图 2 模拟(点)和测量(线)的 ZAZ 薄膜透射光谱  
Fig. 2 The simulated (dot) and measured (line) transmittance spectra of ZAZ film

对于有机光电子器件来说, 透明导电膜的功函数是关键参量之一<sup>[3,10]</sup>. 较高的功函数可以与有机材料最高未占分子轨道 (Highest Unoccupied Molecular Orbital, HUMO) 能级匹配, 可有效降低空穴注入势垒, 提高器件性能. 而与大多数有机材料的 HUMO 能级比较, ITO 的功函数较低, 不利于空穴注入. 图 3 是测量的 ZAZ 薄膜的功函数. 由图可知 ZAZ 薄膜具有高达 5.13 eV、可以与 Au 相媲美的功函数, 这意味着以其为阳极用于有机电致发光二极管等光电子器件中, 可有效地提高空穴注入效率.

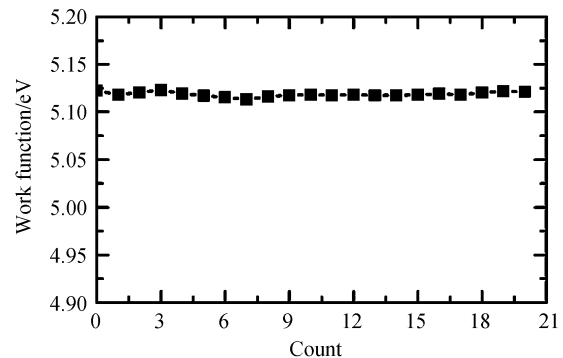


图 3 ZAZ 薄膜的功函数

Fig. 3 Work function of ZAZ film

## 3 结论

本文研制了 ZAZ 新型透明导电薄膜, 它具有可见光区域较高的透过率、低电阻、高功函数、且衬底无需加温、制作工艺简单易重复、环境友好等特征, 可作为太阳能电池和平板显示器等光电子器件的透明导电电极. 结果表明, ZnSe 作为优秀的红外光学材料, 其应用范围可进一步拓展到可见光谱区域.

### 参考文献

- [1] WANG Feng, ZHANG Zhi-yong, YAN Jun-feng, *et al.* Preparation and characterization of ZnO-SnO<sub>2</sub> transparent and conducting thin film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38** (12): 3121-3125.

王峰, 张志勇, 闫军锋, 等. ZnO-SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜的制备及

- 性能研究[J]. 光子学报, 2009, **38**(12): 3121-3125.
- [2] XU Ying, GAO Jin-song, WANG Xiao-yi, *et al.* Antireflective thin film design using ITO material[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(8): 1187-1189.  
徐颖, 高劲松, 王笑夷, 等. ITO 材料在减反射膜设计中的应用[J]. 光子学报, 2005, **34**(8): 1187-1189.
- [3] WANG Ning, LIU Xiao-xin, LIU Xing-yuan. Ultraviolet luminescent, high-effective-work-function LaTiO<sub>3</sub>-doped indium oxide and its effects in organic optoelectronics[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(19): 2211-2215.
- [4] GUILLEN C, HERRERO J. ITO/metal/ITO multilayer structures based on Ag and Cu metal films for high-performance transparent electrodes[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, **92**(8): 938-941.
- [5] SAHU D R, HUANG J L. Properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering at different substrate temperatures[J]. *Microelectron J*, 2007, **38**(3): 299-303.
- [6] YAO Yan-ping, LIU Jing-he. Property and fabrication of ZnSe Infrared window material[J]. *J Synth Cryst*, 2006, **35**(1): 183-187.
- 么艳平, 刘景和. ZnSe 红外窗口材料的性能及其制备[J]. 人工晶体学报, 2006, **35**(1): 183-187.
- [7] AZZAM R M A. Infrared broadband 50% ~ 50% beam splitters for s-polarized light[J]. *Appl Opt*, 2006, **45**(19): 4572-4575.
- [8] ZHOU Ping, HUANG Yi-yong, LIN Yu-xiang, *et al.* Characteristics analyze of ITO thin films developed by two methods in infrared band [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(8): 985-988.  
周平, 黄昱勇, 林宇翔, 等. 两种方法制备 ITO 薄膜的红外特性分析[J]. 光子学报, 2002, **31**(8): 985-988.
- [9] HOSONO H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(15): 6000-6014.
- [10] TSENG C T, CHENG Y H, LEE M C M, *et al.* Study of anode work function modified by self-assembled monolayers on pentacene/fullerene organic solar cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(23): 233510-1-233510-3.

## Transparent Conducting Film in Visible Region Based on ZnSe/Ag/ZnSe

SONG Chun-yan<sup>1, 2</sup>, LIU Xing-yuan<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Under room temperature, ZnSe/Ag/ZnSe transparent conducting film was fabricated by electron beam evaporation based on infrared material ZnSe and metal Ag. The ZnSe/Ag/ZnSe film has the electron density of  $1.208 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , the electron mobility of  $17.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , the resistivity of  $2.867 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , and the work function is 5.13 eV. The ZnSe/Ag/ZnSe film shows an average visible transmittance of more than 80% by theoretical modeling and 63.8% by measurement. The maximum measured transmittance of 83% can be obtained. The results indicates that ZnSe/Ag/ZnSe film has good optical and electrical properties that can be used as transparent electrode in optoelectronic devices.

**Key words:** Transparent conducting film; ZnSe; Ag; Work function