

文章编号: 1006-4710(2011)02-0214-05

透明导电 GZO/Cu/GZO 多层薄膜 的室温生长及性能研究

别勋, 王钰萍, 吕建国, 叶志镇

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 研究 Ga 掺杂 ZnO(GZO)和 Cu 薄膜形成的 GZO/Cu/GZO 多层薄膜体系,以期提高透明导电薄膜的综合性能。GZO/Cu/GZO 多层薄膜由直流磁控溅射技术在室温下制备,研究 Cu 层厚度对多层薄膜结构、电学和光学性能的影响。结果表明 GZO/Cu/GZO 多层薄膜具有较好的结晶性能。随着 Cu 层厚度的增加,多层薄膜的可见光透射率有所降低,同时电学性能大幅度提升。在 Cu 层厚度为 7.5 nm 时,GZO/Cu/GZO 多层薄膜获得最优的光电综合性能指标,且相对于单层 GZO 薄膜 Φ_{rc} 因子从 $7.65 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 增加到 $1.48 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

关键词: ZnO; 多层薄膜; 透明导电; 磁控溅射

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A

Room-Temperature Growth and Properties of Transparent Conductive GZO/Cu/GZO Multilayer Thin Films

BIE Xun, WANG Yuping, LÜ Jianguo, YE Zhizhen

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The multilayer thin film system consisting of Ga-doped ZnO (GZO) and Cu layers is studied to improve the transparent-conductive properties. The GZO/Cu/GZO multilayer thin films are prepared by DC magnetron sputtering at room temperature. Effects of Cu layer thickness on the structural, electrical, and optical properties are investigated in detail. The results indicate that the GZO/Cu/GZO multilayer films are of acceptable crystal quality. With an increase in the Cu layer thickness, the visible transmittance of films decreases slightly, while the electrical properties show an evident improvement. When the Cu layer thickness is 7.5 nm, the GZO/Cu/GZO multilayer films can reach the optimal optoelectronic properties. The figure of merit (Φ_{rc}) increases from $7.65 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ for the single-layer GZO film to $1.48 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ for the GZO/Cu/GZO multilayer film with the Cu layer thickness of 7.5 nm.

Key words: ZnO; multilayer thin films; transparent conductive property; magnetron sputtering

透明导电薄膜将透明与导电两种性质结合在一起是一种特殊的光电信息材料,在平板显示器、太阳能电池、红外反射膜等领域有广泛的应用前景。在相当长的时间里对透明导电薄膜的研究主要集中并针对于 ITO(In₂O₃:Sn)薄膜。ITO 具有优异的光电

性能,但是也存在不足,如:In 储量很少,价格高,有毒性,不够稳定,等等。与 ITO 相比,ZnO 基透明导电薄膜具有原料丰富、价格低廉、无毒等优点,最有可能替代 ITO,近年来成为研究的热点^[1]。目前,Al 掺杂 ZnO(AZO)薄膜的研究和应用较为广泛,但是

收稿日期: 2010-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(青年科学)基金资助项目(51002131);国家教育部留学回国人员启动基金资助项目(2009-1001);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(200803351004)。

作者简介: 别勋(1985-),男,湖北襄阳人,硕士生,研究方向为半导体薄膜与器件。E-mail: batigol0310@zju.edu.cn。
吕建国(1978-),男,山东滕州人,博士,副研究员,研究方向为半导体薄膜与器件、纳米功能材料及应用。
E-mail: lujianguo@zju.edu.cn。

也有其不足之处。Al 是一种活性很强的元素,在薄膜生长时 Al 掺杂容易出现 Al_2O_3 相。与 Al 相比, Ga 的活性较弱, Ga 掺杂时不容易生成 Ga_2O_3 相, 且可以获得更高的载流子浓度。另外, Ga 的原子半径 (0.126 nm) 与 Zn 的原子半径 (0.135 nm) 接近, Ga - O 键 (0.192 nm) 与 Zn - O 键 (0.197 nm) 键长也相差不多, Ga 掺杂可以降低薄膜因高掺杂浓度引起的晶格畸变, 从而改善薄膜的晶体质量。基于这些考虑, ZnO:Ga (GZO) 薄膜近年来成为研究的焦点^[2-5]。

为了进一步提高导电性能, 人们在 ZnO 基单层膜中引入具有优良导电性的金属薄膜, 开展了 ZnO 多层结构薄膜的研究。常见的引入金属包括 Ag^[6-8]、Cu^[9-10]、Al^[11-12]、Fe^[13-14] 等。金属 Cu 具有优异的导电性能, 且价格相对 Ag 有明显的优势。本研究将金属 Cu 层引入到 GZO 薄膜中, 利用溅射方法在室温下制备出 GZO/Cu/GZO 透明导电多层薄膜, 旨在通过优化 Cu 层厚度的方法获取室温条件下光电性能优异的透明导电薄膜。

1 实验

1.1 薄膜生长

图 1 为室温条件下采用直流磁控溅射方法制备的 GZO/Cu/GZO 多层薄膜结构示意图。GZO 层和 Cu 层按图 1 所示的顺序交替地沉积在玻璃衬底上。GZO 薄膜的制备工艺是以 99.999% 纯度的 Zn-Ga 合金为靶材, 其中 Ga 的原子百分含量为 4%。以高纯 Ar 和 O_2 (Ar 和 O_2 的纯度均为 99.999%) 的混合气体作为工作气体, 气体总压强为 1.0 Pa, 分压比为 Ar: O_2 = 10:1。溅射功率固定在 140 W。在多层薄膜中有上下两层 GZO 层, 每层 GZO 薄膜的溅射时间都为 1 min, 每层厚度大约在 30 nm。Cu 层的制备以纯度为 99.99% 的金属 Cu 为靶材, 溅射气氛为高纯 Ar 气, 气体压强为 1.0 Pa, 溅射功率固定在 120 W。Cu 层厚度由溅射时间决定, 通过控制溅射时间使 Cu 层厚度分别达到 2.5 nm、5 nm、7.5 nm 和 10 nm。

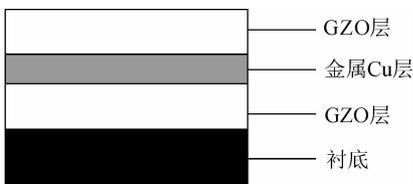


图 1 透明导电 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of transparent conductive GZO/Cu/GZO multilayer films

1.2 性能表征

利用 Bede D1 型 x 射线衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构和结晶性能进行测试, x 射线源为 Cu ($K\alpha = 0.154\ 06\ \text{nm}$)。利用 HL-5500 型霍耳测试仪对样品进行电阻率、载流子浓度和迁移率的测试。利用 Lambda20 型紫外-可见-红外分光光度计对薄膜样品进行光谱测试。

2 实验结果与讨论

2.1 结构特性

图 2 为 Cu 层厚度不同的 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的 XRD 图谱。从图中可以清晰地观察到 ZnO 的 (002) 衍射峰, 这表明在 GZO/Cu/GZO 多层薄膜中, ZnO 为六方纤锌矿结构, 其 c 轴方向垂直于衬底表面。在 XRD 的检测极限内笔者没有观察到 Ga_2O_3 的衍射峰。当 Cu 层厚度为 10 nm 时, 观察到了 Cu(111) 峰, 其强度随 Cu 层厚度的增加而逐渐增强。

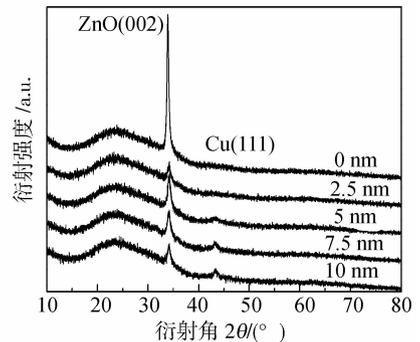


图 2 不同 Cu 层厚度的 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of GZO/Cu/GZO multilayer films with different thicknesses of Cu layer

ZnO(002) 峰的变化规律是, 当引入 2.5 nm 厚的 Cu 层时, ZnO 的 (002) 峰强减弱; Cu 层厚度增加至 5 nm 时, (002) 峰逐渐增强; 然后随着 Cu 层厚度增加, (002) 峰逐渐减弱。ZnO(002) 峰强变化受 Cu 层厚度影响较大。当 Cu 层较薄 (如 2.5 nm) 时薄膜不连续, 呈类似岛状结构, 对上层 ZnO 的结晶生长不利。当 Cu 层厚度增加到 5 nm 时, 薄膜变得连续或呈准连续状态, 在内应力作用下, ZnO 层和 Cu 层可以形成较好的匹配, 上层 GZO 具有较好的晶体质量, (002) 择优取向相对明显。但是随着 Cu 层厚度进一步增加, Cu 层内部缺陷增多, 从而导致了在其上生长的 GZO 薄膜晶体质量降低, (002) 峰峰强降低。

2.2 电学特性

图 3 为 GZO/Cu/GZO 多层薄膜电阻率与 Cu 层

厚度之间的关系。为了比较笔者在室温下制备了同样厚度(约 60 nm)的单层 GZO 薄膜,其电阻率为 $3.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。随着 Cu 层厚度增加至 5 nm, GZO/Cu/GZO 多层薄膜的电阻率急剧降低至 $2.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,其后随 Cu 层厚度进一步增加,薄膜的电阻率缓慢降低,当 Cu 层厚度为 10 nm 时, GZO/Cu/GZO 多层薄膜的电阻率为 $7.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

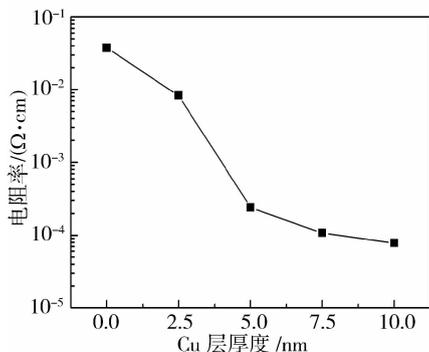


图3 GZO/Cu/GZO 多层薄膜电阻率与 Cu 层厚度的关系

Fig. 3 Variation of resistivity of GZO/Cu/GZO multilayer films with respect to the thickness of Cu layer

图4为 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的载流子浓度和霍尔迁移率与 Cu 层厚度的关系。

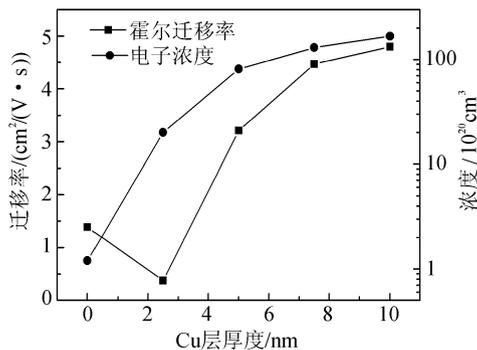


图4 GZO/Cu/GZO 多层薄膜载流子浓度和霍尔迁移率与 Cu 层厚度的关系

Fig. 4 Variation of electron concentration and Hall mobility of GZO/Cu/GZO multilayer films with respect to the Cu layer thickness

当 Cu 层厚度很薄(如 2.5 nm)时, Cu 层为孤立的岛状结构,此时大部分电流从 GZO 层流过,而 Cu 层岛状结构作为不连续的散射中心存在,使薄膜的霍尔迁移率从 $1.39 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 降低到 $0.378 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。其后,随着 Cu 层厚度的增加, Cu 层呈近似连续状态,大部分电流开始从 Cu 层流过,此时的迁移率为 ZnO 层较低的迁移率和 Cu 层较高的迁移率的净值,因而多层薄膜综合的霍尔迁移率相应上升。当 Cu 层厚度增加到 10 nm 时, Cu 层薄膜已完全连续,几乎所有电流都从低电阻的 Cu 层流过,此

时多层薄膜的霍尔迁移率增加到 $4.8 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

金属 Cu 的功函数为 4.5 eV ^[15],明显的小于 ZnO 的功函数($\Phi = 5.16 \text{ eV} - 5.3 \text{ eV}$)^[16]。

ZnO 和金属 Cu 的能带结构示意图如图 5 所示,当 Cu 与 ZnO 接触后,电子很容易的从 Cu 层注入 ZnO 层。随着 Cu 层厚度的增加, GZO/Cu/GZO 多层薄膜的载流子浓度急剧增加。

单层 GZO 薄膜的载流子浓度为 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。当 Cu 层的厚度增加到 10 nm 时,多层薄膜的载流子浓度增加了近两个数量级,达到 $1.67 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。

GZO/Cu/GZO 多层薄膜电子浓度增加的原因,一方面可归因于 ZnO 层电子浓度因 Cu 层电子的注入而急剧增加,另一方面 Cu 层薄膜电子浓度也有很大的贡献。

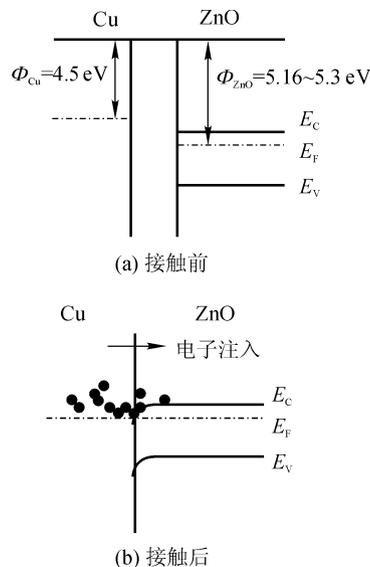


图5 ZnO 和金属 Cu 的能带结构示意图

Fig. 5 Schematic of band gap energies of ZnO and Cu

2.3 光学特性

图6是不同 Cu 层厚度的 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的可见光透射谱。单层 GZO 薄膜的可见光平均透射率大约在 90%。Cu 层的引入降低了多层薄膜的平均可见光透光率。

由图 6 可见,多层薄膜的可见光透射率在短波区域和长波区域具有不同的性质。当波长从 400 nm 增加到 600 nm 时对任一薄膜而言透射率变化不大。但随 Cu 层厚度增加,透射率逐渐减小,这主要是因为短波区域透射率主要受光吸收影响,随 Cu 层厚度增加更多的电子为实现带间跃迁而吸收更多的光,因而可见光透射率降低。对于不同 Cu 层厚度的薄膜,透射最大值一般出现在波长为 600 nm 左

右。当波长大于 600 nm 时随着波长的增加透射率开始降低, 主要是因为长波区域, 薄膜透射率主要受反射率影响, 随波长增加反射现象显著。同时, 当波长大于 600 nm 时, Cu 层厚度由 5 nm 增加至 10 nm, 透射率逐渐减小, 这也是由于具有较大 Cu 层厚度的多层薄膜反射性较强的缘故。在 Cu 层太薄(如 2.5 nm)时, 薄膜透射率较低, 这是因为 Cu 膜不连续, 呈岛状结构, 对光的散射和吸收严重, 因而薄膜透射率降低。

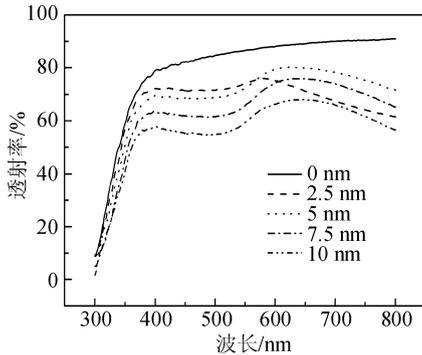


图 6 不同 Cu 层厚度 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的可见光透射谱

Fig. 6 Optical transmission spectra in the visible region for GZO/Cu/GZO multilayer films with different Cu layer thicknesses

2.4 光电性能综合指标

对 ZnO 基多层结构透明导电薄膜而言, 金属层的厚度是一个决定性的因素。GZO/Cu/GZO 多层薄膜的导电性能随金属层厚度的增加而增强, 然而随着厚度的增加多层薄膜的透光性将显著降低。为了综合衡量透明导电薄膜的光电性质, 定义了性能指数 Φ_{TC} ^[17], 表示为:

$$\Phi_{TC} = \frac{T_{av}^{10}}{R_{sh}} \quad (1)$$

其中, T_{av} 是平均透光率, R_{sh} 是方块电阻。性能指数 Φ_{TC} 被广泛的应用于评价不同材料、具有不同厚度的透明导电薄膜的性能。

图 7 是不同 Cu 层厚度的 GZO/Cu/GZO 多层结构薄膜的性能指数 Φ_{TC} 的变化情况。随着 Cu 层厚度的增加, Φ_{TC} 的基本变化趋势为先增后减, 在 Cu 层厚度为 7.5 nm 时取得最大值 $1.48 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 相对于单层 GZO 薄膜 ($7.65 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$) 增加了 2 个数量级, 表明此时 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的综合光电性能较好。此时获得的 GZO/Cu/GZO 多层结构薄膜的方块电阻为 $15.33 \Omega/s^2$, 平均可见光透过率为 68.47%, 载流子浓度和霍尔迁移率分别为 $1.30 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.47 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

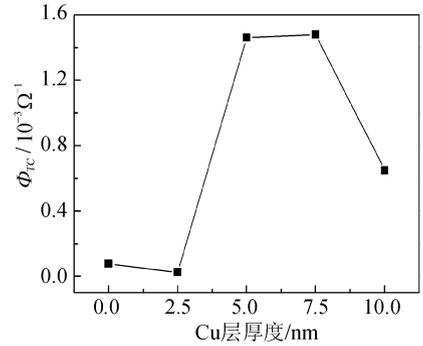


图 7 不同 Cu 层厚度的 GZO/Cu/GZO 多层薄膜性能指数 Φ_{TC} 变化关系

Fig. 7 Figure of merit (Φ_{TC}) of GZO/Cu/GZO multilayer films with different Cu layer thicknesses

3 结论

本研究利用直流磁控溅射技术在室温条件下制备了不同 Cu 层厚度的透明导电 GZO/Cu/GZO 多层薄膜。研究表明, Cu 层的存在在一定程度上降低了薄膜可见光透过率, 但与此同时却极大程度地提高了薄膜的电学性能, 因而 Cu 层的引入能显著改善多层薄膜的性能指标 Φ_{TC} 。最优的 Cu 层厚度为 7.5 nm, 此时 GZO/Cu/GZO 多层薄膜的电阻率相对单层 ZnO 掺杂薄膜降低了近三个数量级, 性能指数 Φ_{TC} 相对于单层 GZO 薄膜从 $7.65 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 增加到 $1.48 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。本研究在室温条件下制备的透明导电 GZO/Cu/GZO 多层薄膜具有优异的光电综合性能, 可以广泛应用于镀膜玻璃、太阳能电池、柔性显示器等领域。

参考文献:

- [1] Meyer K, Alves H, Hofmann D M, et al. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO [J]. Physica Status Solidi B, 2004, 241 (2): 231-236.
- [2] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, et al. Highly near-infrared reflecting and transparent conducting ZnO:Ga films: substrate temperature effect [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41 (5): 055302-055304.
- [3] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, et al. Structural, electrical and optical properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 304 (1): 64-68.
- [4] Yu X H, Ma J, Ji F, et al. Preparation and properties of ZnO:Ga films prepared by r. f. magnetron sputtering at low temperature [J]. Applied Surface Science, 2005, 239 (2): 222-226.
- [5] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, et al. Influence of Ar/O₂ ratio on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films

- prepared by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Materials Letters*, 2007, 61 (11-12): 2460-2463.
- [6] Han H, Theodore N D, Alford T L. Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103 (1): 013708-0137111.
- [7] Sahu D R, Lin S Y, Huang J L. Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516 (15): 4728-4732.
- [8] Sahu D R, Lin S Y, Huang J L. Deposition of Ag-based Al-doped ZnO multilayer coatings for the transparent conductive electrodes by electron beam evaporation [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91 (9): 851-855.
- [9] Sivaramakrishnan K, Alford T L. Metallic conductivity and the role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94 (5): 052104-052108.
- [10] 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*, 2009, 83 (2): 257-260.
- [11] Lee W, Dwivedi R P, Hong C, et al. Enhancement of the electrical properties of Al-doped ZnO films deposited on ZnO-buffered glass substrates by using an ultrathin aluminum underlayer [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43 (3): 1159-1161.
- [12] Hu Y M, Lin C W, Huang J C A. 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 (1-2): 130-134.
- [13] Wang L S, Chen Y Z, Yue G H, et al. Study of ferromagnetic, transparent and conductive AZO/Fe/AZO composite films [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 2545-2549.
- [14] Wang H, Xu J W, Ren M F, et al. Room temperature deposition and properties of ZnO:Al thin films by nonreactive DC magnetron sputtering [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 19 (11): 1135-1139.
- [15] Dose V, Altmann W, Goldmann A, et al. Image-potential states observed by inverse photoemission [J]. *Physics Review Letters*, 1984, 52 (21): 1919-1921.
- [16] Yadav H K, Sreenivas K, Gupta V. Enhanced response from metal/ZnO bilayer ultraviolet photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (17): 172113-172116.
- [17] Haacke G. New figure of merit for transparent conductors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47 (9): 4086-4089.

(责任编辑 李虹燕)

简讯

依托西安理工大学建设的陕西省腐蚀与防护重点实验室通过验收

近日,陕西省科技厅组织有关专家对依托西安理工大学建设的陕西省腐蚀与防护重点实验室进行了验收。专家组听取了实验室建设、运行情况汇报,进行了质询和现场考察。一致认为,陕西省腐蚀与防护重点实验室围绕陕西省地方工业的发展需求,开展腐蚀与防护技术研究和服务,研究目标明确,定位合理,特色鲜明,注重产学研用结合,为地方经济建设做出了突出贡献。实验室形成了以学科带头人和中青年研究人员为骨干力量的研究团队,组织机构完备,制度健全,开放运行良好。依托单位为实验室建设提供了有力的政策支持和建设经费保障,能够满足科学研究、技术服务和人才培养的要求。完成了建设目标任务,同意通过验收。

(摘自西安理工大学新闻网 2011-06-08)