

粉末靶磁控溅射制备 AZO/Ag/AZO 透明导电薄膜的特性

刘思宁, 周艳文, 吴川, 吴法宇

(辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 室温下采用射频磁控溅射粉末靶, 在玻璃基底上制备了掺铝氧化锌/银/掺铝氧化锌 (AZO/Ag/AZO) 三层透明导电薄膜。通过优化中间银层厚度, 优化了三层透明导电薄膜的光电性能。采用原子力显微镜和 X 射线衍射仪分别对薄膜的形貌和结构进行检测分析; 采用紫外可见分光光度计和霍尔效应仪分别对薄膜的光电性能进行检测分析。结果表明, 所制备的三层膜表面平整, 颗粒大小错落均称; 三层膜呈现多晶结构, AZO 层薄膜具有 (002) 择优取向的六方纤锌矿结构, Ag 层薄膜具有 (111) 择优取向的立方结构; 当三层薄膜为 AZO (20 nm) /Ag (12 nm) /AZO (20 nm) 时, 在 550 nm 处的透光率为 88%, 方块电阻为 $4.3 \Omega/\square$, 电阻率为 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $2.8 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, 迁移率为 $10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 品质因子为 $3.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 。

关键词: AZO/Ag/AZO; 多层透明导电薄膜; 六方纤锌矿结构; 粉末靶; 射频磁控溅射

中图分类号: TN305.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2015) 12-0937-07

Properties of the AZO/Ag/AZO Transparent Conductive Films Prepared by Magnetron Sputtering Using Powder Targets

Liu Sining, Zhou Yanwen, Wu Chuan, Wu Fayu

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: The tri-layer transparent conductive films composed of aluminum doped zinc oxide (AZO) /silver (Ag) /aluminum doped zinc oxide (AZO) films were prepared by RF magnetron sputtering using the powder targets at room temperature. The optical and electrical properties of the tri-layer films were optimized by optimizing the middle Ag layer thickness. The morphology and crystallinity, as well as the optical and electrical properties of the as-deposited films were examined by using a range of techniques, including atomic force microscopy, X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometer and the Hall-effect measurement. The results show that the morphology of the films exhibit smooth surface, uniform grain size and defect-free structure. The XRD patterns indicate the existence of the polycrystalline structure in the tri-layer films. The each AZO films is (002) preferred orientation hexagonal wurtzite structure, the Ag films is (111) preferred orientation cubic structure. When the thicknesses of the films are AZO (20 nm) /Ag (12 nm) /AZO (20 nm), the transmittance of the tri-layer films at 550 nm is 88%, and the sheet resistance, resistivity, carrier concentration, mobility and figure merit of the multilayer film are $4.3 \Omega/\square$, $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, $2.8 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, $10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and $3.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$, respectively.

Key words: AZO/Ag/AZO; transparent conductive multilayer film; hexagonal wurtzite structure; powder target; RF magnetron sputtering

EEACC: 0520B

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51172101, 51372109); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助项目 (LR2012009)

通信作者: 周艳文, E-mail: zhouyanwen@ustl.edu.cn

0 引言

随着电子器件的飞速发展,人们对透明导电薄膜的性能要求越来越高,不断追求更高透过率和更低电阻率。尽管掺杂氧化物薄膜的研究取得了很大进展,但因其半导体导电机制的限制^[1],达不到金属一样的导电性能;单一的金属薄膜由于光学透过率较差,难以作为透明导电薄膜应用。物质的透光性和导电性是一对矛盾体。金属复合多层膜系优点在于利用在可见光区高反射、低吸收且导电性好的金属层来保证其良好的导电性,用适当厚度的高折射率的电介质膜消减反射作用来获得在可见光区高透光率,这样就将金属的导电性与消反增透膜的透光性有机统一起来,获得了很好的透光性与导电性匹配。同时,金属两边的介质层还能起到保护金属膜的作用^[2]。

金属复合多层膜为降低薄膜的电阻率提供了可能性。国内外众多研究者采用各种制备方法来研究金属复合多层膜,如张仕凯等人^[3]采用金属有机化学气相沉积技术和射频磁控溅射技术制备出晶体质量较好的 ZnO/Au/ZnO 多层膜,可见光区平均透过率为 75.3%,电阻率为 $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; S. M. Song 等人^[4]采用射频磁控溅射技术和离子束溅射法制备出高质量 AZO/Cu/AZO 多层膜,可见光区平均透过率为 84%,电阻率为 $7.92 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$; K. H. Choi 等人^[5]采用磁控溅射技术研究了 ITO/Ag/ITO 多层膜,其电学和光学性能均优于单层的掺锡氧化铟 (tin doped indium oxide, ITO) 和掺铝氧化锌 (aluminum doped zinc oxide, AZO) 透明导电薄膜。虽然用不同方法对金属复合多层膜进行的研究很多,但与目前商用 ITO 薄膜相比,其研究相对要少得多,还需进一步认清其机理,发展其多功能性来满足不同电子器件的需求。

磁控溅射法是最成熟的可工业应用的镀膜方法之一,研究者用磁控溅射法通过设置各种工艺参数,研制 Ag 基复合多层薄膜^[6-8]。在以往的磁控溅射制膜工艺中,多数透明导电薄膜以陶瓷为溅射用靶材^[9-11]。但高质量陶瓷靶需要进口,价格高;自己制作的陶瓷靶要经过高温烧结,制作工艺复杂,成本高;陶瓷靶有固定的刻蚀范围,击穿开裂后不能重复使用,利用率不高。P. J. Kelly 等人^[12-14]采用粉末靶磁控溅射制备了高质量无缺陷

的 AZO 薄膜。因此,本实验采用粉末靶磁控溅射来替代低成本和低利用率的陶瓷靶。

本实验在室温下用射频磁控溅射 AZO 粉末靶和 Ag 靶,在玻璃基底上制备了 AZO/Ag/AZO 三层透明导电薄膜。通过改变中间 Ag 层厚度,在形貌、结构和光电性能方面,探讨所制备的三层膜随 Ag 层由不连续膜生长变为连续膜时的变化规律,研究了用粉末靶制备三层透明导电薄膜的特性。

1 实验

1.1 膜层厚度设计

通过设计上、中、下层膜的厚度,可以减少反射率使透光率提高。一般连续 Ag 膜的厚度为 12 nm^[2];当 Ag 膜厚度大于 20 nm 时,可见光透过率很低^[15];Ag 膜厚度在 12~20 nm 时,易获得良好的导电率和透光率。本实验选择 Ag 层的厚度为 8, 11, 12, 14 和 15 nm。氧化物的厚度一般为 18~60 nm^[16-18]时,氧化物的折射率才能与金属膜的反射率相匹配,使多层膜具有好的透光性。本实验选择 AZO 膜上下层的厚度均为 20 nm。

1.2 制膜过程

磁控溅射粉末靶镀膜机为大连远东定制,在镀膜时使用 AE600X 型射频电源。用质量分数为 99.99% 的氧化铝 (Al_2O_3) 与质量分数为 99.99% 的氧化锌 (ZnO) 粉末按原子百分比 2% 掺杂后,将均匀混合的粉末铺于磁铁上的铜托盘上,轻压成粉末靶,再在铜托盘上罩上一个 10 mm 高的铜套,然后进行镀膜。镀 Ag 层时,Ag 靶被铜套压上,直接镀 Ag 不需更换粉末靶。SAIL7101 型载玻片作为基体,先用丙酮、酒精和去离子水超声清洗,氮气吹干后放入镀膜机真空腔内。将真空抽至 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$,再充入质量分数为 99.99% 的氩气,工作压力为 0.3 Pa。室温下在载玻片上制备了中间 Ag 层厚度分别为 8, 11, 12, 14 和 15 nm,两侧 AZO 层厚度均为 20 nm 的 AZO/Ag/AZO 三层膜。为了探讨三层膜中间 Ag 层变化规律,在载玻片上制备了厚度分别为 8, 11, 12, 14 和 15 nm 的单层 Ag 薄膜,进行比较。

1.3 表征方法

用 CSPM 5500 原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 分析薄膜形貌。用 X'Pert Pro X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 的小角衍射

模块分析薄膜物相结构。用 Lambda 900 紫外 - 可见分光光度计测试薄膜透光率。用 Hall 8800 霍尔效应仪测试薄膜电学性能。测量薄膜厚度时采用 Alpha-step 台阶仪。镀膜所需准确膜厚用沉积时间来控制,磁控溅射设备上有自动计时器,可精准记录沉积时间。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是 Ag 膜厚度分别为 8, 11, 12, 14 和 15 nm 时,玻璃/Ag 薄膜的 AFM 二维表面形貌图,扫描范围为 $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ 。图 1 (a) 中的 Ag 膜厚度为 8 nm,岛状结构比较明显,有很多孔洞和沟渠;图 1 (b) 中的 Ag 膜厚度为 11 nm,网状膜结构比较明显,岛与岛之间还有沟道和孔洞存在,薄膜处于半连续状态;图 1 (c), (d) 和 (e) 中的 Ag 膜厚度分别为 12, 14 和 15 nm,岛与岛之间的沟道和孔洞被后来沉积的原子所填充,薄膜表面比较平坦,薄膜处于连续状态。

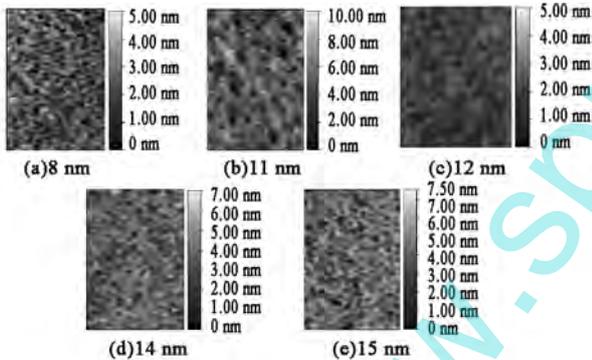


图 1 玻璃衬底上沉积不同厚度的 Ag 薄膜的 AFM 二维表面形貌图

Fig. 1 AFM two-dimensional morphologies of Ag films with various thicknesses deposited on glass substrates

磁控溅射银薄膜的形成和成长是以岛状模式进行的,Ag 薄膜的生长类型属于核生长型。在 Ag 薄膜生长初期阶段,独立的晶核逐渐过渡到小岛阶段,薄膜呈岛状结构,薄膜处于不连续状态;随着薄膜的生长,经过小岛长大和岛的联并形成网状结构薄膜,此时岛之间还有沟道和孔洞存在,薄膜处于半连续状态,当薄膜继续生长到一定厚度时,岛之间的沟道和孔洞被后来沉积的原子所填充,最终形成连续薄膜。即随着 Ag 膜厚度的增加,Ag 膜的生长经历了薄膜结构由不连续膜到连续膜的四个阶

段:临界核的形成、岛状膜、网状膜、连续膜。

图 2 是中间 Ag 层厚度分别为 8, 11, 12, 14 和 15 nm 的 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜的 AFM 三维表面形貌图。从图 2 中可以看到,这五个薄膜表面连续完整,没有孔洞缺陷,颗粒都是沿垂直于衬底呈柱状生长,大小错落匀称,表明所制备的薄膜质量较好。从图 2 (a) 和 (b) 中可以看到,当 Ag 层厚度分别是 8 和 11 nm 时,由于 Ag 膜是不连续膜,有沟道和孔洞的存在,当 AZO 沉积在 Ag 层上面时,AZO 原子对这些沟道和孔洞要有个填充转变的过程,所以 Ag 层上的 AZO 晶粒来不及长大,生长不完善、晶粒较小。因此,中间 Ag 层厚度为 8 和 11 nm 时,三层膜表面颗粒比较纤细。从图 2 (c) ~ (e) 中可以看到,当中间 Ag 层厚度从 12 nm 增至 15 nm 时,由于 Ag 膜是连续膜,Ag 层结晶质量好、晶粒完善,AZO 直接长在 Ag 的格点上,很容易长成晶体,其结晶质量在逐渐变好。因此中间 Ag 层厚度从 12 nm 增至 15 nm 时,三层膜表面的颗粒在逐渐增大并且颗粒变得圆滑饱满。

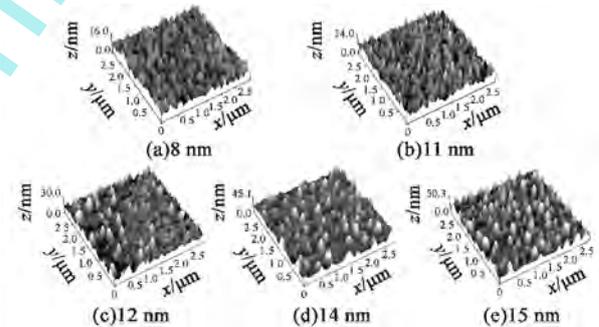


图 2 Ag 层厚度不同的 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜的 AFM 三维表面形貌

Fig. 2 AFM three-dimensional morphologies of AZO(20 nm) /Ag/AZO(20 nm) films with different thicknesses of Ag layer

2.2 结构分析

图 3 是 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 多层膜随 Ag 层厚度变化的 XRD 图。由图 3 可知,所有多层膜都出现了 Ag 的 (111), (200), (220) 和 (311) 衍射峰,ZnO 的 (002), (102) 和 (103) 衍射峰,表明制备的 AZO/Ag/AZO 膜呈现多晶结构;Ag 的 (111) 峰具有较大的相对强度,表明 Ag 层是具有 (111) 择优取向的面心立方结构;AZO 的 (002) 峰强度具有最大的相对强度,表明 AZO 层是具有 C 轴 (002) 方向择优取向的六方纤锌矿结构。

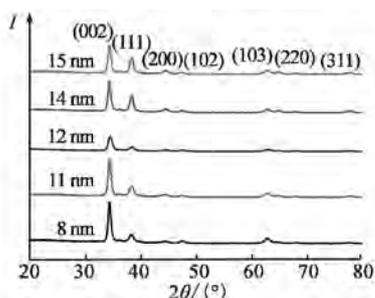


图3 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜随 Ag 层厚度变化的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) films with different Ag layer thicknesses

表 1 是不同 Ag 层厚度 AZO/Ag/AZO 多层膜的 Ag (111) 和 AZO (002) 的半高宽及与标准卡片 (Ag: 01-087-0719 和 ZnO: 00-036-1451) 的衍射峰位置差。衍射峰的半高宽与晶粒尺寸呈反比。峰位差代表了晶格的应变量, 峰位差绝对值越小, 晶格应变越小, 受力越小; 当峰位差为负时, 晶格受拉力, 反之受压应力。由表 1 可知, 在 Ag 层为不连续膜和连续膜时, 三层膜的结构所表现出来的变化规律是不同的。由于厚度为 8 和 11 nm 的 Ag 膜不连续, 晶格有缺陷、有缝隙, 生长的 AZO 晶粒先要填充这些缝隙, 所以 AZO 晶粒大小基本不变, 只是 AZO 晶格所受应力在变化, 由拉力变为压应力。当 Ag 层厚度为 12 nm 时, Ag 膜刚形成连续膜, Ag 层的晶格应变最大, 受压应力最大, Ag 层晶粒较小, AZO 层应变较小、晶粒较大。当 Ag 层厚度为 14 和 15 nm 时, 其晶体结构逐渐完善, Ag 晶格应变在减小, 受压应力减小, 晶粒逐渐长大。以上分析表明, 刚形成连续 Ag 膜的 12 nm 是三层膜结晶状况的转折点。中间 Ag 层结晶状况影响 AZO 层结晶状况, 导致虽然两侧 AZO 层厚度相同, 由于中间 Ag 层厚度不同, 三层膜的结晶状况不同。

表 1 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜半高宽及衍射峰位置差 (Δ)

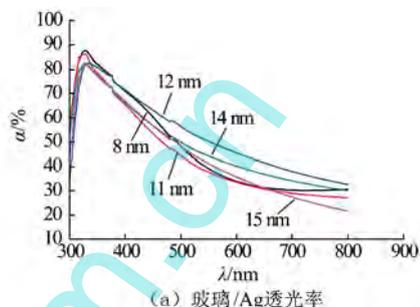
Tab.1 FWHM and diffraction peak position error of AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) films

结晶状况	Ag(111) 衍射峰		AZO(002) 衍射峰	
	$\Delta/(^\circ)$	FWHM/($^\circ$)	$\Delta/(^\circ)$	FWHM/($^\circ$)
AZO/Ag(8 nm)/AZO	-0.07	0.79	-0.08	0.49
AZO/Ag(11 nm)/AZO	0.01	0.34	0.02	0.49
AZO/Ag(12 nm)/AZO	0.14	0.69	-0.02	0.44
AZO/Ag(14 nm)/AZO	0.12	0.49	-0.05	0.49
AZO/Ag(15 nm)/AZO	0.06	0.39	-0.08	0.54

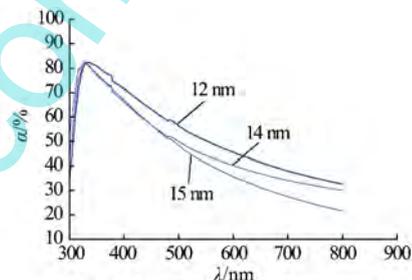
注: Δ = 实际峰位角度 - 标准峰位角度, 负值时衍射峰向低角度方向移动

2.3 光学性质

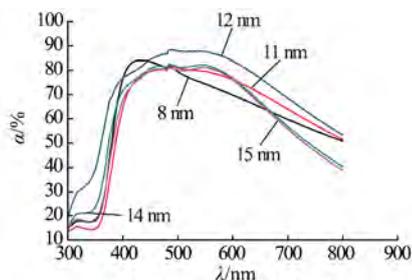
图 4 是 Ag 厚度不同的玻璃/Ag 薄膜及玻璃/AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜的透光率 (α) 曲线。由图 4 (a) 可知, 当玻璃基体上的 Ag 膜厚度为 8 和 11 nm 时, Ag 膜在 550 ~ 650 nm 的波段出现了吸收并且透光率较 Ag 膜厚度为 12, 14 和 15 nm 时低。这是由于 8 和 11 nm 厚 Ag 膜为不



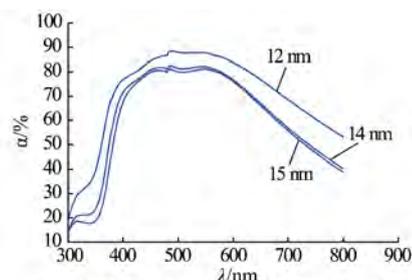
(a) 玻璃/Ag透光率



(b) 玻璃/Ag(12 nm,14 nm,15 nm)透光率



(c) AZO/Ag/AZO透光率



(d) AZO/Ag(12 nm,14 nm,15 nm)/AZO透光率

图 4 玻璃/Ag 薄膜透光率曲线及 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜透光率曲线

Fig.4 Transmittance curves of glass/Ag films and AZO(20 nm) /Ag/AZO (20 nm) films

连续结构, 光波在不连续膜中传输时, 岛状结构以及薄膜的缺陷、空隙等微观结构都会引起光散射^[19], 从而对光波产生强烈的吸收。随着 Ag 膜厚度增加到 12, 14 和 15 nm 时, Ag 膜中的空隙和缺陷减少, Ag 膜逐渐从不连续膜向连续膜过渡, 膜的致密度增加, 光在薄膜中传输时的能量损耗降低, Ag 膜的透光率便提高。当玻璃基体上的 Ag 膜厚度为 8 和 11 nm 时, Ag 膜在 650 ~ 800 nm 波段的透光率较 Ag 膜厚度为 12, 14, 和 15 nm 时有提高趋势。这是因为在长波段, Ag 膜透光率主要受 Ag 膜反射强度的影响^[20]。由于 Ag 膜厚度为 8 和 11 nm 时, Ag 膜尚未连续, 膜中的空隙和缺陷多, 对入射光的散射作用强, 导致光在薄膜中发生多次反射的次数减少和光从膜入射到空气中的光强减少, 从而降低了薄膜的总反射强度, 增加了透射光强度, 所以在长波段, 8 和 11 nm 厚的 Ag 膜的反射强度要低于 12, 14 和 15 nm 厚的 Ag 膜。因此在 650 ~ 800 nm 波段, 8 和 11 nm 厚的 Ag 薄膜的透光率相比 Ag 膜厚度为 12, 14 和 15 nm 时又有提高趋势。但是, 在整个可见光波段, 由于连续 Ag 膜结构的完善, 连续 Ag 膜的透光率要好于不连续 Ag 膜。由图 4 (b) 可知, Ag 膜厚度为 12, 14 和 15 nm 时, 随着 Ag 薄膜厚度的增加, 其透光率下降。原因是当形成连续膜之后, 对透光率起主导作用的是膜厚, 所以随着 Ag 膜厚的增加, 其透光率下降。

图 4 (a) 和 (b) 与图 4 (c) 和 (d) 比较可知, 所有 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 三层薄膜的透光率都要比玻璃/Ag 膜的透光率高, 这说明 Ag 膜两侧的 AZO 层起到了减少 Ag 层反射的作用。图 4 (c) 中, Ag 层厚度为 8 ~ 11 nm 时, AZO/Ag/AZO 多层膜透光率较低; 当 Ag 层厚度为 12 nm 时, 在 550 nm 处的透过率最高, 达到了 88%; 当 Ag 层厚度从 12 nm 增至 15 nm 时, 多层膜的透过率在降低。这说明 Ag 层对多层膜的透过率有一个最佳厚度, 就是 Ag 层刚形成连续膜时的厚度。在该最佳厚度时, 虽然 Ag 层会对入射光产生反射作用, 但是多层膜的结构会起到减弱 Ag 层的反射作用, 反射光干涉相消从而使薄膜获得较大的透过率。

由图 4 (d) 可知, 随着 Ag 层厚度增加, 透射峰的特征位置不变, 透光率逐渐减小, 透过范围变窄。这是因为在短波长区域 400 ~ 650 nm 内, 薄膜

的反射相对较弱, 透光率主要受光吸收影响, 随 Ag 层厚度增加, 更多的电子为实现带间跃迁而吸收更多的光, Ag 层本身对光的吸收增强, 因而可见光区透光率降低。当波长大于 650 nm 时为长波长区域, Ag 层薄膜反射较强, 薄膜透光率主要受 Ag 层反射率影响, 并且随波长增加 Ag 层反射现象显著。因此当波长大于 650 nm, Ag 层厚度由 12 nm 增加至 15 nm 时, 随着 Ag 层厚度增加, Ag 层反射性增强, 透光率开始降低, 随着波长的增加透过范围变窄。

2.4 电学性质

多层膜的方块电阻可以近似地认为是各层薄膜方块电阻并联而成, 根据电阻的并联模式, 多层膜方块电阻可近似表达为 $1/R = 1/R_{Ag} + 2/R_{AZO}$ ^[21], 其中 R 为 AZO/Ag/AZO 薄膜的方块电阻, R_{Ag} 为中间 Ag 层的方块电阻, R_{AZO} 为 AZO 的方块电阻。由于 AZO 薄膜是半导体薄膜, 其导电性能不如金属 Ag 薄膜, AZO 膜的方块电阻远大于 Ag 膜的方块电阻。所以 AZO/Ag/AZO 多层膜的方块电阻主要取决于中间 Ag 膜。金属层是影响多层膜电学性能的关键因素。

图 5 是 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜方块电阻、电阻率 (ρ) 随 Ag 层厚度 (d_{Ag}) 变化曲线图。从图 5 (a) 中可以看出, 随 Ag 层厚度增加, 薄膜方块电阻和电阻率变化趋势基本一致, 呈非线性减小。当 Ag 层厚度从 8 nm 增加到 12 nm 时, 多层膜方块电阻和电阻率迅速下降。表明厚度低于 12 nm 时 Ag 原子还未形成连续优良的金属膜层, 影响了多层膜中电子的传输。Ag 层由岛状结构生长为连续薄膜的过程会提供更多的导电电子^[22], 从而使方阻和电阻率大幅度降低。当 Ag 层厚度从 12 nm 增加到 15 nm 时, 连续薄膜已形成, 厚度增加会为导电提供更多电子, 但方块电阻和电阻率变化程度减缓, 略有下降。

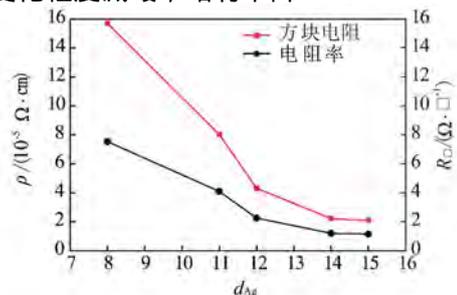


图5 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜方阻和电阻率随 Ag 层厚度变化图

Fig. 5 Sheet resistance and resistivity of AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) films as a function of Ag layer thickness

图 6 是 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜载流子浓度 (n)、迁移率 (μ) 随 Ag 层厚度变化曲线图。从图中可以看到, 随 Ag 层厚度的增加, AZO/Ag/AZO 薄膜载流子浓度变化不大, 保持在 $2.6 \times 10^{22} \sim 4.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。随 Ag 层增厚, 迁移率逐渐增加。

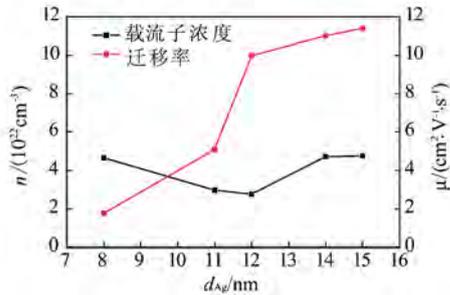


图 6 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜载流子浓度和迁移率随 Ag 层厚度变化图

Fig. 6 Carrier concentration and mobility of AZO(20 nm) /Ag/AZO(20 nm) films as a function of Ag layer thickness

由表 1 可知, 对 Ag 层而言, 不连续的 Ag 膜 (8, 11 nm), Ag 衍射峰的角度位置与标准卡片 (01-087-0719) 相比, 随 Ag 层厚度增加而减小, 但半高宽下降。说明 Ag 层厚度增加时, 不连续薄膜的岛状颗粒不断生长、长大, 连续性增加, 且此过程中晶格变形及应力下降, 所以电子迁移率升高。长成连续 Ag 膜 12 nm 时, 衍射峰的角度位置与标准差值最大, 说明薄膜的应力及晶格变形最大; 同时薄膜的半高宽较高, 晶粒度较小。此时薄膜的缺陷度较高, 使一部分载流子不能以自由电子形式活动, 所以载流子浓度最低。较低的载流子浓度减少了它们之间的散射, 加之连续薄膜的形成, 有利于使其迁移率提高。随着 Ag 层厚度的继续增加, 衍射峰的角度与标准偏差减小, 半高宽下降, 晶粒长大, 晶格缺陷减少, 晶界阻碍作用下降。因此载流子浓度有所增加的同时, 迁移率也有小幅增加。

从 AZO 来看, 刚形成 Ag 的连续薄膜 12 nm 时, AZO 的衍射峰位置与标准卡片 (00-036-1451) 偏差最小, 晶格变形最小; 半高宽最小, 晶粒最大。应该此时薄膜的载流子浓度最高, 迁移率最大, 但事实正相反。因为三层薄膜的电学性能主要由 Ag 的导电性能决定, Ag 层的结构变化才是影响三层薄膜电学性能的最关键因素, AZO 层对三层膜的电学性能影响不大。

2.5 品质因子分析

透明导电膜的导电性和透光性是相互制约的, 这样就必须找到一个折中的参数作为判断 AZO/Ag/AZO 薄膜质量优劣的手段。为了综合衡量薄膜的光电性质, 引入品质因子 φ_{TC} 来表征 AZO/Ag/AZO 薄膜在光学和电学方面的整体性能, φ_{TC} 表达式为 $\varphi_{TC} = T_m^{10}/R_s^{[23]}$, 其中 T_m , R_s 分别为 AZO/Ag/AZO 薄膜在可见光范围内的平均透过率和方块电阻。 φ_{TC} 值越大, 说明 AZO/Ag/AZO 薄膜的光电性能越好。

图 7 是 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜的品质因子 φ_{TC} 随 Ag 层厚度变化关系图。从图中可以看出, 随着 Ag 层厚度的增加, φ_{TC} 的基本变化趋势为先增后减。 φ_{TC} 的最大值出现在 Ag 层厚度为 12 nm 时, 说明 Ag 层厚度为 12 nm 时, AZO/Ag/AZO 薄膜的光学和电学性能最佳。此时的 AZO/Ag/AZO 薄膜的方块电阻为 $4.3 \Omega/\square$, 550 nm 处透光率为 88%。

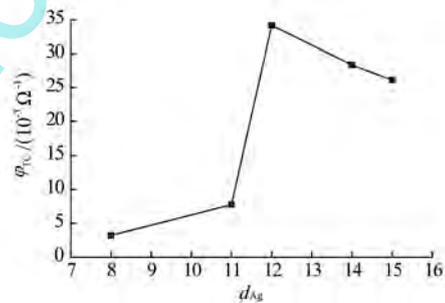


图 7 AZO (20 nm) /Ag/AZO (20 nm) 薄膜的品质因子 φ_{TC} 随 Ag 层厚度变化图

Fig. 7 φ_{TC} variation curve of AZO (20 nm) /Ag/AZO(20 nm) films with different Ag layer thicknesses

3 结论

采用射频磁控溅射粉末靶在玻璃衬底上制备出了具有低方阻和高透光率的 AZO/Ag/AZO 多层薄膜。AZO (20 nm) /Ag (12 nm) /AZO (20 nm) 这组薄膜在 550 nm 处的光学透光率达 88%, 方块电阻低至 $4.3 \Omega/\square$, 电阻率达 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 品质因子达 $3.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 。Ag 层厚度是影响多层膜结构和光电学性能的关键因素, 随 Ag 层厚度增加, 多层膜的方块电阻和电阻率在减小, 光学透过率和透过范围先增后减。本实验符合从高温向低温发展的趋势, 并且粉末靶具有成本低、无污染的特点, 是具有发展前景的生产工艺。

参考文献:

- [1] 蔡珣, 王振国. 透明导电薄膜材料的研究与发展趋势 [J]. 功能材料, 2004, 35 (S1): 76-81.
- [2] 蔡珣. 可调的透明导电膜研究进展 [J]. 功能材料, 2007, 38 (S1): 1-3.
- [3] 张仕凯, 张宝林, 史志锋, 等. Au 层退火温度对 ZnO/Au/ZnO 多层膜的结构、光学及电学性质的影响 [J]. 发光学报, 2012, 33 (9): 934-938.
- [4] SONG S M, YANG T L, LV M S, et al. Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films [J]. Vacuum, 2010, 85 (1): 39-44.
- [5] CHOI K H, KIM J Y, LEE Y S, 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.
- [6] 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.
- [7] 于仕辉, 丁玲红, 薛闯, 等. 氧氟比对 SnO₂/Ag/SnO₂ 透明导电膜光电性能的影响 [J]. 光子学报, 2012, 41 (9): 1086-1089.
- [8] 贾芳, 乔学亮, 陈建国, 等. 磁控溅射制备透明导电膜的性能研究 [J]. 光电工程, 2007, 34 (12): 38-41.
- [9] 李俊, 闫金良, 杨春秀, 等. 多层膜的制备和性质研究 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26 (3): 52-54.
- [10] 吕坤, 祝柏林, 李珂, 等. 氢气与 Cu 中间层对 GZO 薄膜光电性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2014, 29 (5): 493-497.
- [11] 李镇涛, 王振家, 赵大庆. ZAO/metal/ZAO 透明导电薄膜的特性研究 [J]. 太阳能学报, 2004, 25 (6): 811-815.
- [12] KELLY P J, ZHOU Y W, POSTILL A. A novel technique for the deposition of aluminium-doped zinc oxide films [J]. Thin Solid Films, 2003, 426 (1/2): 111-116.
- [13] KELLY P J, ZHOU Y W, POSTILL A, et al. The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets [J]. Thin Solid Films, 2004, 447 (4): 33-39.
- [14] KELLY P J, ZHOU Y W. Zinc oxide-based transparent conductive oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets: process features and film properties [J]. J Vac Sci Technol: A, 2006, 24 (5): 1782-1789.
- [15] 姜辛, 孙超, 洪瑞江, 等. 透明导电氧化物薄膜 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 5-6.
- [16] 贾芳, 乔学亮, 陈建国, 等. 金属基复合透明导电膜的研究 [J]. 稀有金属, 2006, 30 (4): 505-509.
- [17] SAHU D R, LIN S Y, HUANG J L. ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (20): 7509-7514.
- [18] 和晓晓, 王文军, 李淑红, 等. ZnO 基透明导电薄膜的制备与特性研究 [J]. 中国激光, 2014, 41 (6): 165-168.
- [19] 钟迪生, 真空镀膜-光学材料的选择与应用 [M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001: 22-22.
- [20] 孙喜莲, 洪瑞金, 齐红基, 等. 磁控溅射不同厚度银膜的微结构及其光学常数 [J]. 物理学报, 2006, 55 (9): 4923-4927.
- [21] DAUBE C, FRANKENBERGER H, OCKER B, et al. Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers [J]. Thin Solid Films, 1998, 326 (1/2): 67-71.
- [22] FAHLAND M, KARLSSON P, CHARTON C. Low resistivity transparent electrodes for displays on polymer substrates [J]. Thin Solid Films, 2001, 392 (2): 334-337.
- [23] HAACKE G. New figure of merit for transparent conductor [J]. Journal of Applied Physics, 1976, 47 (9): 4086-4089.

(收稿日期: 2015-08-05)

作者简介:

刘思宁 (1990—), 女, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 主要从事透明导电薄膜材料制备及性能的研究;



周艳文 (1966—), 女, 辽宁鞍山人, 教授, 硕士生导师, 主要从事薄膜材料 (金属、非金属及有机金属材料) 制备及性能和应用的研究;

吴法宇 (1974—), 男, 辽宁鞍山人, 副教授, 硕士生导师, 主要从事金属基复合材料、纳米碳管及其复合物的微观结构与运输性能的研究。