

Ag 层的厚度对 ZnO/Ag/ZnO 多层膜性能的影响*

李 俊[†] 闫金良 孙学卿 李科伟 杨春秀

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

摘要: 采用射频磁控溅射 ZnO 陶瓷靶、直流磁控溅射 Ag 靶的方法制备了不同厚度 Ag 夹层的 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)多层膜. 分别用 X 射线衍射仪、紫外可见分光光度计、四探针测试仪对样品的结构、光学性质、电学性质进行了研究. 结果表明: 随着 Ag 层厚度的增加, ZnO/Ag/ZnO 多层膜呈现多晶结构, Ag(111)衍射峰的强度增强. Ag 夹层厚度为 11nm 时, ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜在 554nm 处的透过率高达 92.3%. 随着 Ag 层厚度的增加, Ag 膜的特征吸收峰呈现红移和宽化, ZnO/Ag/ZnO 多层膜的面电阻先减小后趋于稳定.

关键词: 磁控溅射; 多层膜; 结构; 光电性质

PACC: 7340V; 7360D; 7300

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)09-1402-04

1 引言

近年随着大屏幕、高清晰显示器的迅速发展,传统的 ITO 薄膜已满足不了要求,更低电阻率和更高透过率的透明导电膜成了人们研究的焦点. 而金属介质多层膜的导电性能与单层金属基本相同^[1~4],金属两边的介质层除了保护金属膜外,还能起增透效果,使得金属介质多层膜有理由成为 ITO 薄膜的替代品.

由于 Ag 具有优良的导电性能,而且其带间跃迁始于 4eV 附近,在可见光区具有相对较低的光吸收系数^[5,6],所以我们常选用 Ag 作为中间的金属层. 有关 ITO, TiO₂ 等作为介质层, Ag 作为中间金属层的多层膜研究^[7~9]较为深入,而 ZnO 是一种宽带隙(室温下为 3.3eV) II-VI 族化合物半导体材料,具有优良的光电性能^[10],且无毒价廉,具有很高的化学和热稳定性^[11]. 可见研究 ZnO/Ag/ZnO 的光电性质有十分重要的意义,但目前国内有关 ZnO/Ag/ZnO 的研究极少.

在 ZnO/Ag/ZnO 多层膜中,若 Ag 膜太薄,则导电性较差;若 Ag 膜太厚,虽有利于降低其面电阻,但透光性急剧下降,可见透光性能与导电性能是一对矛盾,寻找最佳的 Ag 膜厚度是研究 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的关键. 本文研究了 Ag 层厚度对 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的结构、光学和电学性质的影响,从而研究出最佳透过率和导电性的 ZnO/Ag/ZnO 多层膜.

2 实验

采用 JPG-450H 型高真空多功能射频磁控溅射仪在室温条件下进行样品的制备. ZnO 陶瓷靶和 Ag 靶的纯度为 99.999%,溅射频率为 13.56MHz. 基片用秦宁玻璃公司生产的载物片,先后用丙酮、酒精和去离子水超声清洗,用恒温干燥箱烘干. 溅射前先将系统的真空度抽至 5.0×10^{-4} Pa,随后充入纯度为 99.99% 的氩气,溅射气体压强为 1.0Pa. 采用射频磁控溅射 ZnO 靶和直流磁控溅射 Ag 靶的方法制备了 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,射频溅射功率为 40W,直流溅射功率为 18W. 采用旋转基片的方法分别沉积了 ZnO 膜和 Ag 膜. 制备不同厚度的样品时,所用的溅射时间不同.

膜厚由 FTM-V 膜厚监控仪在线监控,用 Y-2000 型 X 射线衍射仪测量薄膜结构,用 TU-1901 紫外可见分光光度计测量薄膜光学透过率,用 SDY-4 型四探针测试仪测量薄膜方块电阻.

3 结果与分析

3.1 结构分析

图 1 是中间 Ag 层厚度不同时的 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的 XRD 图. 当 Ag 层的厚度为 4nm 时,Ag(111)衍射峰尚未出现;当 Ag 层的厚度为 8.5nm 时,Ag(111)衍射峰出现,随着 Ag 层厚度的

* 山东省教育厅科技基金资助项目(批准号:J04B01)

[†] 通信作者. Email:lijun_yt@sohu.com

2007-03-06 收到

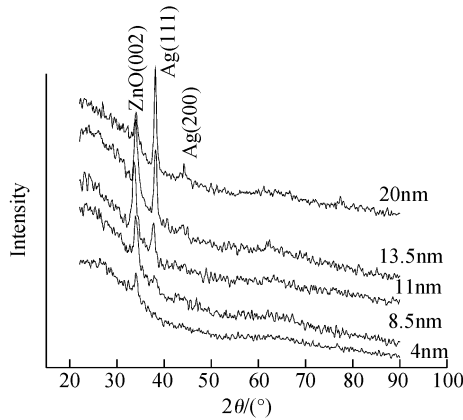


图 1 Ag 膜厚度不同时的 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜的 XRD 图

Fig.1 Dependence of XRD patterns of ZnO/Ag/ZnO multilayers on the thickness of Ag layer

增加,Ag(111)衍射峰的强度逐渐增加;继续增加 Ag 层厚度至 13.5nm 时,Ag(200)衍射峰也随之出现.ZnO(002)衍射峰随 Ag 层厚度的增加强度逐渐增强,在 11nm 时衍射强度达最大值,后逐渐减小.可见 ZnO/Ag/ZnO 多层膜呈现多晶结构.由谢乐公式可知,晶粒的直径 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$,其中 k 取 0.9, θ 为衍射角, λ 为 X 射线的波长, β 为峰的半高宽.从 XRD 图可以看出,随着 Ag 层厚度的增加,Ag(111)半高宽度减小,则中间 Ag 膜的平均晶粒尺寸增大.当 Ag 膜的厚度由 11 增至 20nm 时,Ag 的晶格常数由 0.40996 增大到 0.41051nm,与 Ag 粉末晶格常数标准值 0.40862nm 相比,Ag 膜的晶格常数均偏大.可以看出 Ag 膜的晶格常数随着厚度的增加而增大.

3.2 光学性质

图 2 是 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)多层膜

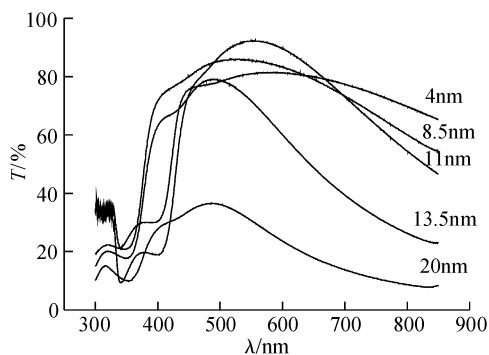


图 2 Ag 膜厚度不同时的 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜的光透过率曲线

Fig.2 Dependence of transmittance of ZnO/Ag/ZnO multilayers on the thickness of Ag layer

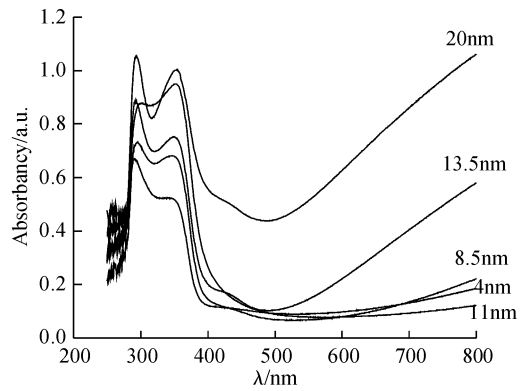


图 3 Ag 膜厚度不同时的 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜的光吸收曲线

Fig.3 Dependence of optical absorption spectra of ZnO/Ag/ZnO films on the thickness of Ag layer

在 Ag 厚度不同的光透过率曲线.当 Ag 膜的厚度为 4,11 和 20nm 时,ZnO/Ag/ZnO 膜在可见光区的最高透过率分别为 36.5%,92.3%和 81.5%.可见 Ag 膜的厚度达到 11nm 时,ZnO/Ag/ZnO 膜在可见光区的透过率最高.Ag 膜是以三维的 V-W 模式在 ZnO 膜上成长,Ag 膜的厚度为 4nm 时,还未形成连续结构,仍以岛状形式存在,界面处的粗糙度较大,入射光散射的几率大.当 Ag 膜的厚度为 11nm 时,Ag 刚好形成连续膜^[9],界面处的粗糙度减小,在可见光区的透过率提高;另外,Ag 膜厚度为 11nm 时,ZnO/Ag/ZnO 膜的 ZnO(002)衍射峰强度最大,ZnO 晶体结构有序性增强,这也是透射率高的原因之一.当 Ag 膜的厚度进一步增大,达到 20nm 时,透过率大幅度下降,因为随着 Ag 膜厚度的增加,反射和吸收明显增强.ZnO/Ag/ZnO 膜的透射峰随着 Ag 膜厚度的增加向短波方向移动.这主要是因为不同厚度的 Ag 膜的光学常数 n, k 值是不同的,并随着波长的变化而变化.在近红外区,随着 Ag 膜厚度的增加,ZnO/Ag/ZnO 膜的透过率下降.

图 3 是 Ag 膜在不同厚度时的 ZnO/Ag/ZnO 膜的吸收光谱.ZnO/Ag/ZnO 膜的吸收光谱是由 ZnO 膜和 Ag 膜的吸收光谱复合形成的,与 ZnO 膜和 Ag 膜的吸收光谱比较可知,293nm 处的吸收峰是 ZnO 膜的特征吸收峰,而 354nm 处的吸收峰是 Ag 膜的特征吸收峰.当 Ag 膜的厚度为 4nm 时,Ag 膜的特征吸收峰不明显.随着 Ag 膜厚度的增加,Ag 膜的吸收峰增强,峰的红移现象也随之出现.由前面的 XRD 分析结果可知,随着 Ag 膜厚度的增加,晶格常数变大,键长变大,其键的本征振动频率减小.同时发现 Ag 膜的特征吸收峰的宽度随厚度的增加而变大,这是由于随 Ag 膜厚度的增加,Ag

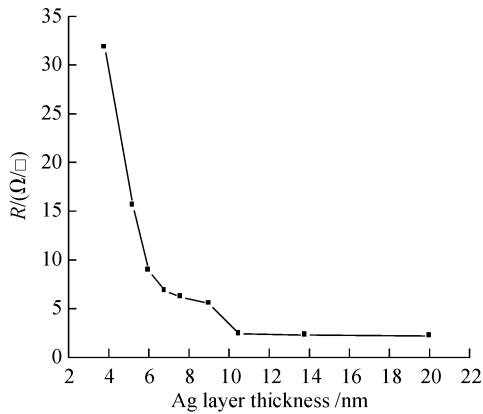


图 4 Ag 膜厚度不同时的 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜的面电阻

Fig.4 Dependence of sheet resistances of ZnO/Ag/ZnO films on the thickness of Ag layer

晶粒的平均尺寸变大,则 Ag 晶粒的尺寸分布范围变宽,导致 Ag 微粒键长的分布范围随之变宽.

根据直接带隙半导体的禁带宽度^[12]计算公式 $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中 $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$ 为吸收系数, d 为薄膜厚度, E_g 为薄膜的禁带宽度. 作 $\alpha^2-h\nu$ 图, 得到线性吸收边, 将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交, 即可得 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜在 Ag 膜的厚度为 4, 11, 13.5 和 20nm 时的光学带隙分别为 3.28, 3.25, 3.17 和 3.14eV. 可见随着 Ag 膜厚度的增加, ZnO/Ag/ZnO 膜的光学带隙减小, 吸收边红移.

3.3 电学性质

图 4 表征了中间 Ag 膜的厚度与 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)多层膜面电阻的关系. 当中间 Ag 膜的厚度从 4 增加到 8nm 时, ZnO/Ag/ZnO 多层膜的面电阻从 31.5 下降到 6Ω/□, 下降幅度较大. Ag 膜的厚度为 11nm 时, ZnO/Ag/ZnO 多层膜的面电阻为 2.4Ω/□; 继续增加 Ag 膜的厚度, 面电阻减小趋势越来越缓慢, 当 Ag 膜的厚度为 20nm 时, ZnO/Ag/ZnO 多层膜的面电阻为 2.2Ω/□. 可以看出 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的面电阻主要取决于中间 Ag 膜的厚度.

我们可以近似地认为, 多层膜的面电阻是由各层薄膜的面电阻并联而成, 则可得公式

$$\frac{1}{R_{ZAZ}} = \frac{1}{R_{Ag}} + \frac{2}{R_{ZnO}} \quad (1)$$

其中 R_{ZAZ} 为 ZnO/Ag/ZnO 膜的面电阻; R_{Ag} 为中间 Ag 层的面电阻; R_{ZnO} 为上层或下层的面电阻. 由于常温下制备的纯 ZnO 膜的面电阻远大于 Ag 膜的面电阻, ZnO/Ag/ZnO 多层膜的面电阻主要

取决于中间 Ag 膜的厚度.

4 结论

本文对 Ag 膜厚度不同时的 ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜的结构、光学和电学性质进行了研究. 随着 Ag 膜厚度的增加, ZnO/Ag/ZnO 膜呈现多晶结构, Ag 膜的特征吸收峰呈现红移和宽化, ZnO/Ag/ZnO 膜的面电阻减小, 后趋于稳定值. 中间 Ag 膜厚度为 11nm 时, ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm)膜在 554nm 处的透过率高达 92.3%, 面电阻为 2.4Ω/□.

参考文献

- [1] Bender M, Seelig W, Daube C, et al. Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers. *Thin Solid Films*, 1998, 326:67
- [2] Liu Xuanjie, Cai Xun, Mao Jifang, et al. ZnS/Ag/ZnS nanomultilayer films for transparent electrodes in flat display application. *Appl Surf Sci*, 2001, 183:103
- [3] Liu Xuanjie, Cai Xun, Qiao Jinshuo, et al. The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films. *Thin Solid Films*, 2003, 441:200
- [4] Pang Hongqi, Yuan Yongbo, Zhou Yufe, et al. ZnS/Ag/ZnS coating as transparent anode for organic light emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 2007, 122/123:588
- [5] Zhu Huiwen, Zhao Bairu, Liu Xiaoyan, et al. Fabrication and electrical properties of titanium oxide by thermally oxidizing titanium on silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(4):337
- [6] Zhang Qifeng, Wu Jinlei. Influence of light intensity on internal field-assisted photoemission characteristics of Ag-BaO thin film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(12):1184 (in Chinese) [张琦峰, 吴锦雷. 入射光强对 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性的影响. *半导体学报*, 2000, 21(12):1184]
- [7] Kloppel A, Kriegseis W, Meyer B K, et al. Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties. *Thin Solid Films*, 2000, 365:139
- [8] Leftheriotis G, Yianoulis P, Patrikios D. Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications. *Thin Solid Films*, 1997, 306:92
- [9] 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. *Thin Solid Films*, 1999, 341:152
- [10] Zhang Baoping, Kang Junyong, Yu Jinzhong, et al. Growth and optical properties of ZnO films and quantum wells. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(4):614
- [11] Ryu M K, Lee S H, Jang M S, et al. Postgrowth annealing effect on structural and optical properties of ZnO films grown on GaAs substrates by the radio frequency magnetron sputtering technique. *J Appl Phys*, 2002, 92(1):154
- [12] Fang Rongchuan. *Solid state spectroscopy*. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001 (in Chinese) [方容川. *固体光谱学*. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001]

Influence of Ag Layer Thickness on the Properties of ZnO/Ag/ZnO Films*

Li Jun[†], Yan Jinliang, Sun Xueqing, Li Kewei, and Yang Chunxiu

(School of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm) multilayer films with different Ag thicknesses were prepared by alternate RF magnetron sputtering of ZnO and DC magnetron sputtering of Ag. The structural, optical, and electrical properties of samples were studied with an X-ray diffractometer, a UV-vis spectrophotometer, and a four-point probe, respectively. The results indicate that increasing the thickness of the Ag layer enhances the polycrystalline structure of the ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm) and the intensity of the Ag (111) peak. When the thickness of the Ag film is 11nm, the ZnO(60nm)/Ag/ZnO(60nm) film has a high optical transmittance of 92.3% at 554nm. As the thickness of the Ag film increases, red shift and broadening effects of the characteristic absorption peak of Ag occur, and the sheet resistance of the multilayer film decreases and then levels off to a steady value.

Key words: magnetron sputtering; multilayer films; structure; optical and electrical properties

PACC: 7340V; 7360D; 7300

Article ID: 0253-4177(2007)09-1402-04

* Project supported by the Department of Education of Shandong Province (No. J04B01)

[†] Corresponding author. Email: lijun_yt@sohu.com

Received 6 March 2007