

文章编号: 1000-7032(2012)09-0934-05

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

张仕凯¹, 张宝林¹, 史志锋¹, 王 辉¹,
夏晓川^{1,2}, 伍 斌¹, 蔡旭浦¹, 高 榕¹, 董 鑫^{1*}, 杜国同^{1,2}

(1. 集成光电子学国家重点联合实验室 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术在蓝宝石衬底上制备出晶体质量较好的透明导电的 ZnO/Au/ZnO(ZAZ)多层膜,其中,Au 夹层是通过射频磁控溅射的方法获得。通过对 Au 夹层进行不同温度的退火处理,研究了 Au 层退火温度对 ZAZ 多层膜的结构特性、电学性能和光学特性的影响。利用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪、霍尔效应测试和透射谱分析等测试手段对 ZAZ 多层膜的性质进行了分析。测试结果表明,在 200 °C 下对 Au 夹层进行快速退火处理,多层膜的结构、电学和光学性质达到最优,表面等离子体效应也更明显。其中,XRD(002)衍射峰的半高宽为 0.14°,电阻率为 $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $1.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,可见光区平均透过率为 75.3%。

关键词: MOCVD; ZnO/Au/ZnO(ZAZ)多层膜; 射频磁控溅射; 退火温度

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123309.0934

Effect of Au Interlayer Annealing Temperature on Structural, Electrical and Optical Properties of ZnO/Au/ZnO Films

ZHANG Shi-kai¹, ZHANG Bao-lin¹, SHI Zhi-feng¹, WANG Hui¹, XIA Xiao-chuan^{1,2},
WU Bin¹, CAI Xu-pu¹, GAO Rong¹, DONG Xin^{1*}, DU Guo-tong^{1,2}

(1. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,

Jilin University, Changchun 130012, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

* Corresponding Author, E-mail: dongx@jlu.edu.cn

Abstract: The transparent and conductive ZnO/Au/ZnO (ZAZ) multilayer films were deposited on the sapphire substrates by MOCVD and RF magnetron sputtering. All the ZnO films were fabricated by MOCVD, and the thickness of each ZnO film was approximately 150 nm. The Au interlayers were fabricated by RF magnetron sputtering, annealed at room temperature, 200 and 300 °C. The thickness of each Au interlayer was 2 nm. The effects of the annealing temperature on structural, electrical and optical properties of ZAZ films were investigated. When the annealing temperature was 200 °C, the FWHM of ZAZ films were 0.14°, which exhibited the better crystal quality and *c*-axis preferential orientation. Moreover, the lowest resistivity was $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ with a carrier concentration of $1.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and the visible transmittance was 75.3%. This indicated the multilayer

收稿日期: 2012-05-22; 修订日期: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(60976010,61006006); 国家“973”计划(2011CB302005)资助项目

作者简介: 张仕凯(1987-),男,吉林松原人,主要从事 ZnO 薄膜材料的生长及器件的研究。

E-mail: zhangshikai615@gmail.com, Tel: (0431)85168240-8441

films had the best properties when the annealing temperature was 200 °C.

Key words: MOCVD; ZnO/Au/ZnO multilayer films; RF sputtering; annealing temperature

1 引言

透明导电氧化物(TCO)半导体薄膜由于其独特的电学和光学特性,被广泛应用于液晶显示器(LCD)、有机发光二极管(OLED)和太阳能电池等领域^[1-3]。技术应用上的需求也促进了对成本更低、效率更高、性质更优的 TCO 薄膜的研究。钢锡氧化物(ITO)薄膜一直被认为是透明导电薄膜的理想材料,但是钢元素在自然界储量极低且具有很强的毒性。近些年来,宽禁带半导体 ZnO 材料已经成为半导体光电领域的研究热点,尤其是比 ITO 薄膜电阻率更低、透射率更高的 Al 掺杂透明导电膜(AZO)和 Ga 掺杂透明导电膜(GZO),渐有取代 ITO 薄膜的趋势^[4]。然而采用传统的磁控溅射方法制备的 AZO 和 GZO 薄膜的晶体质量较差,受衬底的温度和退火条件的影响很大,很难满足高质量透明导电薄膜的要求^[5-6]。

本文针对 GaN 基和 ZnO 基发光二极管所需要的导电光学窗口,利用 ZnO/Au/ZnO 结构产生的表面等离子体效应来提高光学透过率^[7],同时纳米级 Au 夹层的引入亦能影响薄膜的晶体质量和电学性质。实验采用 MOCVD 技术生长 ZnO 薄膜,利用射频磁控溅射生长 Au 夹层,并研究了 Au 夹层退火温度对薄膜电学、光学性质的影响,成功制备出低电阻率、高结晶质量和光学性能的 ZAZ 多层膜。

2 实验

实验中采用等离子增强型 MOCVD 系统制备 ZnO 薄膜,二乙基锌(DEZn)和高纯氧气作为反应源,高纯氩气(99.999 9%)作为载气,c 面蓝宝石作为衬底。样品被分为 a、b、c、d 4 组。首先,利用 MOCVD 技术在所有的蓝宝石衬底上外延一层约 150 nm 的 ZnO 薄膜,生长过程中反应室压强为 120 Pa,生长温度为 400 °C。然后,利用射频磁控溅射技术在 b、c、d 组的 ZnO 薄膜上溅射厚度 $T_{Au} = 2$ nm 的 Au 夹层。其中,b 组样品不做退火处理,c 组样品在 200 °C 氮气氛围下退火 2 min,d

组样品在 300 °C 氮气氛围下退火 2 min。最后再将 a、b、c、d 4 组样品置入 MOCVD 生长系统中,在反应室温度为 400 °C 条件下生长厚度为 150 nm 的 ZnO 薄膜,从而获得 4 组样品:(a) $T_{Au} = 0$ nm;(b) $T_{Au} = 2$ nm;(c) $T_{Au} = 2$ nm,200 °C 退火;(d) $T_{Au} = 2$ nm,300 °C 退火。通过 AFM 分析薄膜的表面形貌,利用 SEM 表征多层膜的断面结构,利用 Siemens D5005 型 XRD (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射线,波长为 0.154 nm) 分析薄膜的结晶特性,通过霍尔测试系统(HL5500PC)测量了样品的电学特性,采用分光光度计测量样品在可见光区的透过率。

3 结果与讨论

图 1 为 a、b、c 和 d 4 组样品的 AFM 照片。对比发现,样品 a(无 Au 夹层)具有最大的表面粗糙度(RMS)为 4.69 nm,引入 Au 夹层后,ZAZ 膜(样品 b)的 RMS 值下降为 4.48 nm,同时其晶粒尺寸开始变大。对于样品 c, Au 夹层经过 200 °C 退火

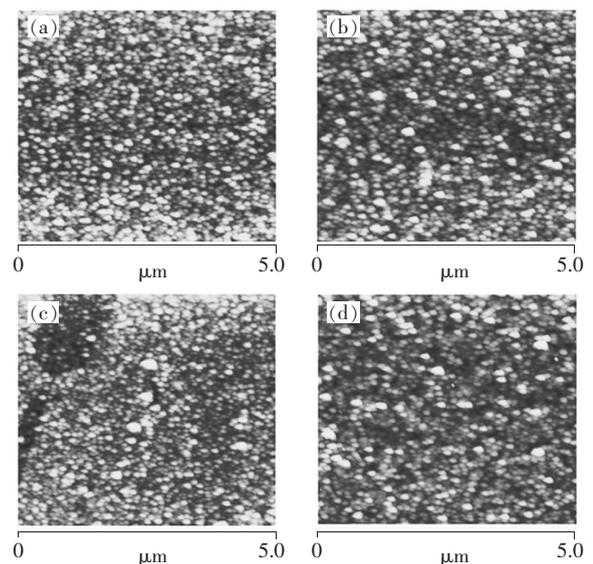


图 1 不同条件下 ZAZ 多层膜的 AFM 照片。(a) $T_{Au} = 0$ nm;(b) $T_{Au} = 2$ nm;(c) $T_{Au} = 2$ nm, 200 °C 退火;(d) $T_{Au} = 2$ nm, 300 °C 退火。

Fig. 1 AFM images of ZAZ multilayer films with different preparation conditions. (a) $T_{Au} = 0$ nm;(b) $T_{Au} = 2$ nm;(c) $T_{Au} = 2$ nm, annealed at 200 °C;(d) $T_{Au} = 2$ nm, annealed at 300 °C.

后,其 RMS 值下降到 4.24 nm,晶粒尺寸进一步增大,并能够观察到部分晶粒聚集成较大颗粒的现象。退火温度达到 300 °C 时,粗糙度开始增大(4.37 nm),晶粒尺寸变小,但晶粒的聚集程度加深。相比于样品 a、b、c 和 d 3 组样品的表面均可以观察到尺寸较大的 ZnO 纳米柱,这是纳米级的 Au 粒对薄膜产生的影响^[8-9],在 ZnO 成核过程中,Au 粒对成核分子起到吸附作用,从而使 Au 粒上的 ZnO 结晶速率高于其它区域,在图中就表现为颗粒较大的纳米柱^[10-11]。

为了研究 Au 夹层退火温度对结晶特性的影响,我们利用 XRD 对薄膜的晶体特性进行了表征。图 2 为 4 组样品的 XRD 谱,在 41.6° 附近为蓝宝石衬底的衍射峰。在图中 4 组样品均能看到明显的 ZnO (002) 衍射峰,峰位分别为 34.41°、34.42°、34.49° 和 34.44°,说明所制备的样品具有很好的 c 轴择优取向生长特性^[12]。实验中比较了 4 组样品的 XRD (002) 衍射峰的半高宽。样品 a 的半高宽为 0.19°。引入 Au 夹层之后,ZAZ 薄膜(样品 b)的 (002) 衍射峰的半高宽下降为 0.18°。当 Au 夹层经过 200 °C 退火处理后(样品 c),半高宽明显降低,为 0.14°。然而,对于 300 °C 退火处理的样品 d,(002) 衍射峰的半高宽增至 0.44°。在晶粒尺寸小于 100 nm 的条件下,可由 Scherrer 公式^[13]计算晶粒的平均尺寸:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B}$$

式中 λ 为入射 X 射线的波长, B 为衍射峰的半高宽(单位采用弧度制), θ_B 为 X 射线与相应晶面之间的夹角。计算可得,a、b、c 和 d 4 组样品的 ZnO 晶粒尺寸分别为 43,45,58,18 nm。结合 ZAZ 多层膜的生长机制进行分析,200 °C 条件下退火处理,使得纳米级的 Au 粒尺寸增大,同时其吸附能力得到增强,原子、原子团或分子更容易在其基础上形成小岛,并进一步产生小岛并联现象。这样一来,ZnO 的晶粒尺寸变大,这和 XRD 图谱中较小的半高宽、较强的衍射峰是对应的^[14]。插图 of c 组样品的断面 SEM 照片,从图中也可看出,ZAZ 多层膜的平均厚度在 300 nm 左右,上层 ZnO 纳米柱径向尺寸在 50 nm 左右,局部 ZnO 纳米柱阵列发生聚集,在纳米柱的顶端有较大晶粒,这与 AFM 照片相吻合,也印证了 Au 诱导生长机制的存在。然而,当退火温度升高至 300 °C 时,纳米级

的 Au 粒并联程度加剧,Au 粒尺寸增大。从 d 组的 AFM 照片可以发现,局部 ZnO 纳米柱阵列发生了很大程度的并联,使得晶粒之间的间隙增大,晶界增多,劣化了 ZnO 薄膜的结构特性。

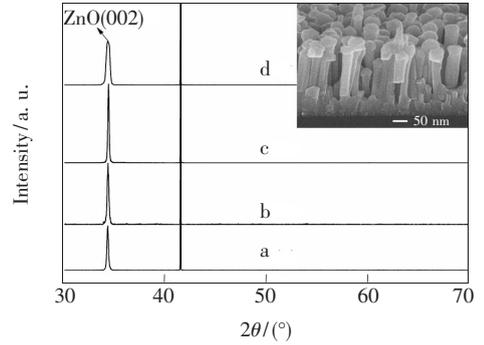


图 2 不同条件下 ZAZ 多层膜的 XRD 谱图。(a) $T_{Au} = 0$ nm;(b) $T_{Au} = 2$ nm;(c) $T_{Au} = 2$ nm, 200 °C 退火;(d) $T_{Au} = 2$ nm, 300 °C 退火。插图为(c)组 $T_{Au} = 2$ nm, 200 °C 退火时的断面 SEM 照片。

Fig. 2 XRD patterns of ZAZ multilayer films fabricated in different conditions. (a) $T_{Au} = 0$ nm;(b) $T_{Au} = 2$ nm;(c) $T_{Au} = 2$ nm, annealed at 200 °C;(d) $T_{Au} = 2$ nm, annealed at 300 °C. The section SEM image of sample c showed in the illustration.

我们利用霍尔测试系统分析了 4 组样品的电学特性。测试结果如表 1 所示,可以看到 Au 夹层的引入使 ZnO 薄膜的电阻率下降,方块电阻随之下降,载流子浓度大幅增加。200 °C 退火条件下,ZAZ 膜的电阻率达到最小值 $2.74 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度达到最大值 $1.07 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。当 Au 夹层的退火温度升高至 300 °C 时,电阻率开始增加,载流子浓度降低。4 组样品的电学参数的变化和 ZnO 的晶粒尺寸有关,Au 夹层的引入导致晶粒尺寸变大,晶粒的增大减弱了晶界散射作用,使得电子在膜中的平均自由程增加^[14]。因此,

表 1 不同条件下 ZAZ 多层膜的电学特性

Table 1 Electrical properties of the ZAZ films prepared in different conditions

样品类型	电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	方块电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	迁移率/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	载流子浓度/ (cm^{-3})
a	3.19×10^{-1}	7.96×10^3	3.79	5.17×10^{18}
b	4.78×10^{-2}	9.56×10^2	9.89	1.31×10^{19}
c	2.74×10^{-3}	5.48×10^1	21.2	1.07×10^{20}
d	8.50×10^{-2}	1.70×10^3	4.24	1.72×10^{19}

具有 Au 夹层的 ZAZ 薄膜有更高的迁移率,更低的电阻率和方块电阻。

通过透射谱对 4 组样品的光学特性进行了分析,如图 3 所示。引入 Au 夹层后(样品 b)薄膜的平均透射率由 72.9% 下降到 64.6%,而对于样品 c($T_{\text{Au}} = 2 \text{ nm}$, 200 °C 退火),薄膜的平均透过率却达到了 75.3%,稍高于样品 a($T_{\text{Au}} = 0 \text{ nm}$)。虽然 Au 夹层的引入对可见光起到一定程度的反射作用,但是 ZnO/metal/ZnO 的多层结构具有表面等离子体效应,使薄膜的光学透过率得到很大提高^[7-15]。对于未退火的样品,由于 Au 直接长在 ZnO 薄膜表面,达不到非常平整的效果,降低了薄膜的平均透过率。结合 AFM 测试结果也可以发现,Au 夹层经过 200 °C 退火后,样品表面平整度

得到改善,表面等离子体效应得到增强,使得薄膜在可见光区的透过率得到改善。值得注意的是,Au 夹层经过 300 °C 退火后,样品的透射率降低到 51.7%,这是由于较高的退火温度严重影响了 Au 纳米层的结构,极大削弱了表面等离子体效应。同时 Au 粒聚集变大,增强了对可见光的散射作用,也在一定程度上影响了其光学透过率。

4 结 论

采用 MOCVD 生长系统和射频磁控溅射技术成功制备出结构、电学及光学性质良好 ZnO/Au/ZnO 多层膜结构,研究了 Au 夹层退火温度对 ZnO/Au/ZnO 多层膜结构、电学和光学性质的影响。实验结果表明,Au 夹层的引入对 ZnO 薄膜结构、电学和光学性质产生了较大影响。Au 夹层进行 200 °C 快速退火处理后,ZAZ 薄膜获得了较好的表面形貌,同时薄膜的电学性质也得到了极大改善。其中,薄膜电阻率为 $2.74 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $1.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,电子迁移率为 $21.2 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,保障了 ZnO 及 GaN 基激光器的光学导电窗口所需的良好的导电性。此外,该条件下制备的 ZAZ 膜在可见光区平均透过率达到 75.3%,也证实利用 ZnO/Au/ZnO 结构产生的表面等离子体效应可以改善多层膜的光学特性。

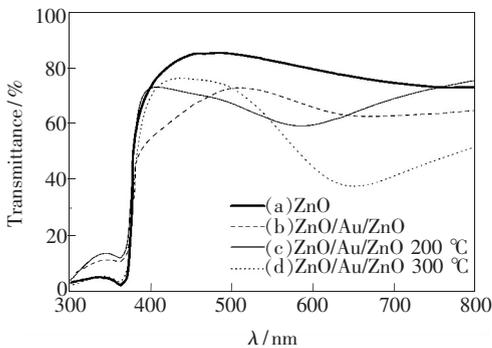


图 3 不同条件下 ZAZ 多层膜的透射谱

Fig. 3 The optical transmittance of the ZAZ multilayer films fabricated in different conditions

参 考 文 献:

- [1] Gadisa A, Svensson M, Andersson M R, *et al.* Influence of buffer layers on the performance of polymer solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(19):3906-3909.
- [2] Adachi C, Nagai K, Tamoto N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(20):2679-2681.
- [3] Minami T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for indium-tin-oxide (ITO) substitute [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(17):5822-5828.
- [4] Lv Y M, Cao P J, Jia F, *et al.* Optical and electrical properties of heavy-doped AZO transparent conducting thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):307-312 (in Chinese).
- [5] Suzuki S, Miyata T, Ishii M, *et al.* Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 434(1-2):14-19.
- [6] Gong L, Lu J, Ye Z. Room-temperature growth and optoelectronic properties of GZO/ZnO bilayer films on polycarbonate substrates by magnetron sputtering [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(7):1282-1285.
- [7] Zhang D Y, Wang P P, Murakami R, *et al.* Effect of an interface charge density wave on surface plasmon resonance in ZnO/Ag/ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(23):233114-1-3.
- [8] Chan Y F, Xu H J, Cao L, *et al.* ZnO/Si arrays decorated by Au nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering study [J]. *Appl. Phys.*, 2012, 111(3):033104-1-5.

- [9] Jiang X J, Zhang L L, Wang T, *et al.* High surface-enhanced Raman scattering activity from Au-decorated individual and branched tin oxide nanowires [J]. *Appl. Phys.*, 2009, 106(10):104316-1-5.
- [10] Wang X T, Shi W S, She G W, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering (SERS) on transition metal and semiconductor nanostructures [J]. *Chem. Phys.*, 2012, 14(17):5891-5901.
- [11] Tian M M, Fan Y, Liu X Y. Fabrication and characteristics of transparent conducting bismuth-doped thin indium oxide Film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):605-608 (in Chinese).
- [12] Lee J, Li Z, Metson J, *et al.* Structural electrical and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Current Applied Physics*, 2004, 4(2-4):398-401.
- [13] Cullity B D. *Elements of X-ray Diffractions* [M]. MA, USA: Addison-Wesley, 1978.
- [14] Yu X H, Ma J, Ji F, *et al.* Thickness dependence of properties of ZnO: Ga films deposited by r. f. magnetron sputtering [J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2005, 36(2):241-243 (in Chinese).
- [15] Lin Y S, Tseng W C. Effect of Al nanoparticles on the microstructure, electrical and optical properties of AZO/Al/AZO Trilayer thin film [J]. *Electronic Materials*, 2012, 41(3):437-441.

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/04

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com