材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.20240923003

高真空退火处理超薄金属基透明电极性能研究

罗国平*，王国豪，黎　薇，王美珍，江静雯，罗苑幸，朱伟玲
（广东石油化工学院 理学院，广东 茂名 525000）

摘　要： 氧化物/金属/氧化物多层结构透明电极被认为是氧化铟锡的潜在替代品。采用磁控溅射法制备超薄金属基透明电极，研究高真空退火处理对多层透明电极微观结构、表面形貌和光电性能的影响。实验结果表明，高真空退火处理影响了透明电极的晶粒尺寸和表面形貌，使薄膜变得更加致密，对载流子散射损耗更低，进而提升了光电性能。在200℃高真空环境下退火处理1 h后，超薄金属基透明电极仍保持较好的光学性能和电学性能，方块电阻为8.34 Ω/□，平均可见光透射率接近96%，品质因子高达1 090.45 /Ω。经高真空退火处理后，超薄金属基多层透明电极具有良好的热稳定性和优异的光电性能。

关键词： 透明电极；多层结构；电学性能；光学性能；退火
中图分类号： TN304　**文章编号：** 1001－5868(2025)02－0313－05

Effect of High-Vacuum Annealing Treatment on the Performance of Ultra-thin Metal Film-based Transparent Electrodes

LUO Guoping, WANG Guohao, LI Wei, WANG Meizhen, JIANG Jingwen, LUO Yuanxing, ZHU Weiling
(**School of Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, CHN**)

Abstract: Oxide/metal/oxide multilayer-structured transparent electrodes are considered to be a promising alternative to indium tin oxide. In this research, ultra-thin metal-based transparent electrodes were deposited by a magnetron sputtering system to investigate the effect of high-vacuum annealing treatment on the microstructure, surface morphology, and optoelectronic properties of multilayer transparent electrodes. The experimental results showed that the high-vacuum annealing treatment affects the grain size and surface morphology of the films, which become denser, with lower losses to carrier scattering and improved optoelectronic performance of the transparent electrodes. After annealing at 200°C for 1 h under high vacuum, the ultra-thin metal-based transparent electrodes has better optical and electrical properties. The sheet resistance is 8.34 Ω/□, the average visible transmittance is nearly 96%, and the figure of merit is as high as 1 090.45 /Ω. The results show that ultra-thin metal-based transparent electrodes have good thermal stability and excellent optoelectronic performance.

Key words: transparent electrodes; multilayered structures; electrical properties; optical properties; annealing

收稿日期：2024－09－23.
基金项目：国家自然科学基金项目(12074441)；广东石油化工学院大学生创新创业训练计划项目(71013407189, 71013407080).
*通信作者：罗国平

0 引言

透明电极因具有高可见光透射率和高导电性而被广泛应用于发光二极管、平板显示、太阳电池和智能穿戴设备等领域[1-3]。氧化铟锡(ITO)薄膜因其优异的电学与光学性能,广泛应用于各类电子器件中。然而,由于铟是稀缺元素,其成本高且机械柔性差,因此研制新型透明电极替代ITO薄膜至关重要[4-6]。氧化物/金属/氧化物(O/M/O)多层结构透明电极综合运用氧化物层的高透射和金属层的高导电性,展现出比较优异的光电性能,成为潜在的ITO替代材料。常见的NiO,MoO_3和ZnO等宽带隙氧化物材料在可见光波段具有较高的透射率而用于O/M/O透明电极,掺杂ZnO由于导电性能优于本征材料也常用于这一类电极[7-12]。最常见的中间金属为高导电率的Ag和Cu。然而,超薄金属薄膜的沉积往往遵循三维岛状生长模式,厚度低于阈值的金属薄膜具有高粗糙度、低电导率和低透射率[13-15]。近年来,研究人员通过引入氧化物缓冲层、金属种子层、表面处理和掺杂等手段调控中间金属层的生长模式制备了超薄连续金属薄膜,进一步提升了多层薄膜的光学和电学性能[16]。退火处理也被认为是提升多层结构透明电极光电性能的有效方法[17-18]。本研究探讨高真空环境不同温度退火处理对镓铝共掺杂氧化锌(GAZO)/Ag(Cu)/GAZO多层结构透明电极微观结构、表面形貌和光电特性的影响。分析高真空退火处理提升多层结构透明电极光电性能的内在机制。

1 实验方法

采用尺寸为20 mm×20 mm×0.7 mm的钠钙玻璃作为衬底,依次用丙酮、洗涤剂、去离子水和无水乙醇各超声清洗15 min,然后放入70℃的真空干燥箱中干燥。使用纯度99.99%、直径60 mm、厚度3 mm的Ag靶,Cu靶和GAZO靶(Ga_2O_3:Al_2O_3:ZnO=1.5:1.0:97.5. wt%)作为制备透明电极的原材料。利用JRP450多源磁控溅射系统交替沉积GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极,本底真空为2×10^{-4} Pa,通入纯度大于等于99.999%的Ar作为工作气体,设置Ar流量为20 sccm,溅射工作压强为0.35 Pa。上下两层GAZO薄膜的射频溅射功率均为200 W,厚度均为50 nm。中间金属层Ag和Cu共溅射,直流溅射功率分别为60和15 W,总厚度为10 nm。在薄膜沉积过程中采用水冷循环控制衬底温度为室温(25℃)。薄膜沉积后立即在高真空环境退火处理1 h,退火温度为25,100和200℃。

利用台阶仪(Dektak XT)测量薄膜厚度,四探针测试仪(ST2253)测量透明电极方块电阻,霍尔效应测试系统(ET9002)测量透明电极载流子浓度、霍尔迁移率和电阻率等性能,紫外-可见-近红外分光光度计(UV-2550)测试透明电极透射率,原子力显微镜(AFM, Innova)和扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8220)对透明电极的微观结构和表面形貌进行分析。基于X射线衍射仪(XRD,Ultima IV)分析薄膜的结晶性,X射线光电子能谱(XPS)分析Ag和Cu的原子价态。

2 结果与讨论

图1所示为GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极经高真空退火处理后的XRD图谱。在所有透明电极的XRD谱图中最突出的为六方纤锌矿结构的ZnO(002)衍射峰,较小的衍射峰属于面心立方结构的Ag(111),表明超薄金属基多层透明电极具有结晶性[19]。随着退火温度的升高,ZnO(002)和Ag(111)衍射峰均向较大衍射角方向移动。这可能是由于经高真空退火处理后,薄膜发生致密化和晶面间距减小所致[20]。退火处理后Ag(111)衍射峰的峰值强度显著增强。这可能是由于薄膜结晶度提高所致[21]。根据Scherrer方程,随着退火温度的升高,Ag(Cu)的晶粒尺寸呈减小趋势,这与文献[19]中Ag(Ni)的研究结果一致。

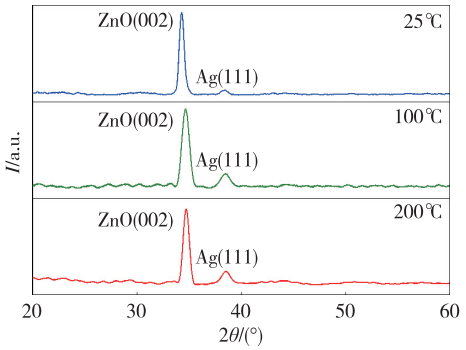
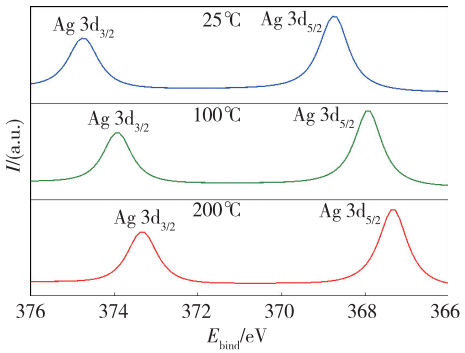


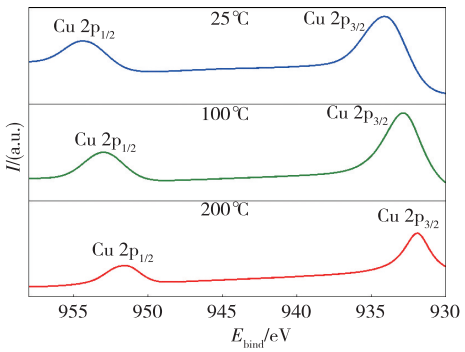
图1 高真空退火处理后GAZO/Ag(Cu)/GAZO薄膜的XRD图谱

图2(a)所示为GAZO/Ag(Cu)薄膜经高真空退火处理后Ag 3d的XPS图谱。GAZO/Ag(Cu)薄膜中的Ag 3d电子结合能为368.35 eV(Ag $3d_{5/2}$)和374.35 eV(Ag $3d_{3/2}$),这是由于金属Ag的自旋轨道

组成分离良好而产生[22]。高真空退火处理后GAZO/Ag(Cu)薄膜的Ag 3d结合能逐渐降低，相应Ag $3d_{5/2}$峰值分别出现在367.88和367.38 eV处，说明经高真空退火处理暴露大气后薄膜中部分Ag被氧化，但仍以金属态存在。图2(b)所示为GAZO/Ag(Cu)薄膜经高真空退火处理后Cu 2p的XPS图谱。Cu 2p的电子结合能随着退火温度的升高而降低，表明薄膜中部分Cu经高真空退火处理暴露大气后转变为氧化态[23]。



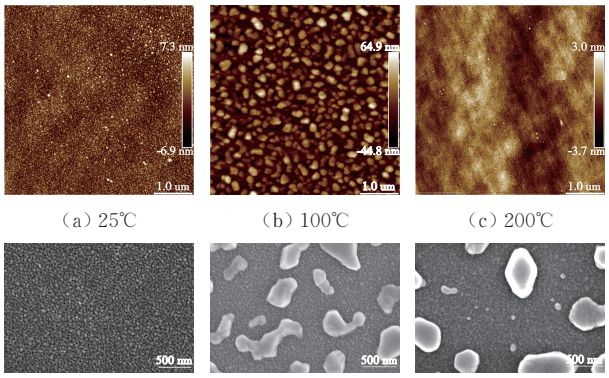
(a) Ag 3d的XPS图谱



(b) Cu 2p的XPS图谱

图2　GAZO/Ag(Cu)薄膜经高真空退火处理后Ag 3d和Cu 2p的XPS图谱

图3(a)～(c)所示为GAZO/Ag(Cu)薄膜经高真空退火处理后的AFM表面图像。未退火处理(25℃)薄膜的均方根粗糙度为仅为2.15 nm。经100℃高真空退火处理，GAZO/Ag(Cu)薄膜中Ag(Cu)原子聚集，薄膜表面变得粗糙，均方根粗糙度为17.8 nm。当退火温度升高到200℃时，均方根粗糙度下降至1.10 nm。这可能是由于表面未受保护的Ag(Cu)层发生聚集，进而分离成不连续的原子团簇。此时，相对较为平整的GAZO层表面被探测到，因此均方根粗糙度随退火温度的上升而下降[24]。图3(d)～(f)所示为GAZO/Ag(Cu)薄膜经高真空退火处理后的SEM表面图像。随着退火温度的升高，表面未受保护的Ag(Cu)层发生聚集，分离成不连续的原子团簇，退火温度越高，原子团簇尺寸越大。

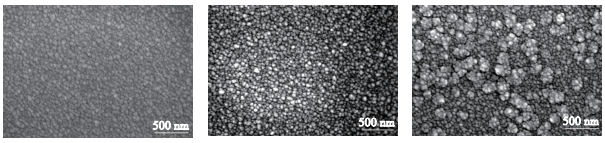


(a) 25℃　(b) 100℃　(c) 200℃

(d) 25℃　(e) 100℃　(f) 200℃

图3　高真空退火处理后GAZO/Ag(Cu)薄膜的AFM和SEM表面图像

图4所示为GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极经高真空退火处理后的SEM表面图像。在高真空退火过程中，上层的GAZO层起到了防止Ag(Cu)层聚集的保护作用，使中间金属层保持连续，保证了透明电极的完整结构，有助于透明电极维持较好的热稳定性。

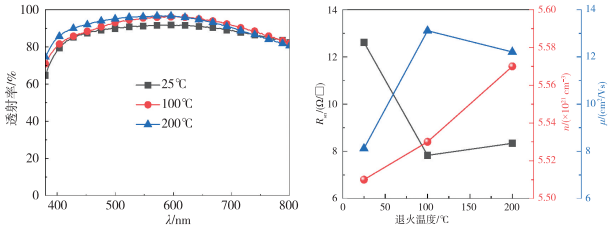


(a) 25℃　(b) 100℃　(c) 200℃

图4　高真空退火处理后GAZO/Ag(Cu)/GAZO薄膜的SEM表面图像

图5(a)所示为GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极经不同温度退火处理后的透射光谱。通过高真空退火处理，提高了GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极在可见光波段范围的透射率。在550 nm波长处透射率由91%提高到96%以上，可见光平均透射率从91.07%(25℃)提高至95.02%(100℃)和95.98%(200℃)。高真空退火处理后透射率的提升可能是由于Cu原子抑制了Ag层和GAZO层之间的相互扩散，保护Ag原子不被GAZO中的O原子所氧化。并且，退火处理为Ag原子提供了更高的能量，使其能迁移得更加致密连续，从而降低晶界散射损耗，减少入射光的散射和吸收，进而提高透射率[25]。图5(b)所示为GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极经不同温度退火处理后的电学性能。经100

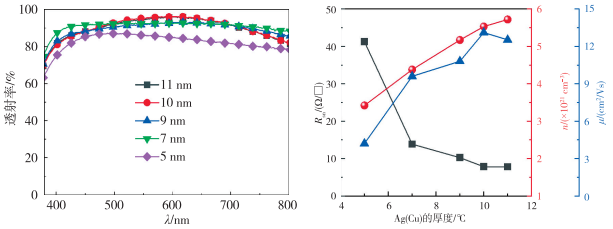
和200℃退火处理后透明电极的方块电阻(R_{sh})从12.62 Ω/□(25℃)分别下降至7.83和8.34 Ω/□,而载流子迁移率(μ)从8.12 $cm^2/(V\cdot s)$(25℃)分别提高至13.11和12.21 $cm^2/(V\cdot s)$。高真空退火处理对透明电极的载流子浓度(n)影响较小,说明中间金属层是连续的,提供了较高的载流子浓度。高真空退火处理减少了载流子散射损耗,从而提升透明电极的载流子迁移率和导电性能。为评估透明电极的综合光电性能,引入品质因子(FoM)进行表征,其定义式为 $FoM=188.5/\left[(1/\sqrt{T_{av}}-1)\cdot R_{sh}\right]$。其中 T_{av} 为透明电极在380~740 nm波段范围的平均可见光透射率,R_{sh} 为透明电极的方块电阻[26]。经100和200℃退火处理后透明电极的品质因子从311.95 /Ω(25℃)提高至930.57和1 090.45 /Ω。实验结果表明,真空退火处理可以有效提高超薄金属基透明电极的光电性能。



(a) 透射光谱 (b) 电学性能

图5 GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极的光电性能与退火温度的关系曲线

图6(a)所示为不同Ag(Cu)厚度所对应的GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极经100℃退火处理后的透射光谱。当Ag(Cu)厚度为5 nm时,透明电极可见光平均透射率仅为85.76%,这是由于金属层尚未形成连续薄膜,对入射光散射损耗较高,可见光波段的透射率均较低。当Ag(Cu)厚度为7 nm时,透明电极的可见光平均透射率超过90%,达92.44%,说明高真空退火处理降低了中间金属层的厚度阈值。进一步增加Ag(Cu)厚度至11 nm,透明电极的可见光平均透射率从95.02%(10 nm)下降至94.49%,这是中间金属层的光吸收增长而导致。图6(b)所示为GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极经100℃退火处理后的电学性能与Ag(Cu)厚度的关系曲线。当Ag(Cu)厚度从5 nm增至7 nm时,透明电极的方块电阻从41.26 Ω/□急剧下降至13.87 Ω/□。进一步增加Ag(Cu)厚度,透明电极的方块电阻缓慢下降。当Ag(Cu)厚度从10 nm增加至11 nm时,透明电极的方块电阻仅从7.83 Ω/□下降至7.82 Ω/□。随着Ag(Cu)厚度的增加,透明电极的载流子浓度和迁移率均有较为明显的提升,因而提高了透明电极的导电性能。综合而言,当Ag(Cu)厚度为10 nm时,透明电极的品质因子最高为930.57 /Ω,超薄金属基透明电极光电性能优异。



(a) 透射光谱 (b) 电学性能

图6 GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极的光电性能与Ag(Cu)厚度的关系曲线

3 结论

本研究表明经高真空退火处理后的GAZO/Ag(Cu)/GAZO多层结构透明电极具有优越的结构和光电性能。采用50 nm的GAZO氧化物层和10 nm的Ag(Cu)中间金属层,并在高真空环境200℃退火处理1 h,可以有效提高透明电极的透射率和导电性能。GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极的可见光平均透射率高达95.98%,方块电阻仅为8.34 Ω/□,品质因子高达1 090.45 /Ω。这表明该GAZO/Ag(Cu)/GAZO透明电极具有良好的热稳定性和优异的光电性能。

参考文献:

[1] Ellmer K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes [J]. Nature Photonics, 2012, 6(12): 809-817.

[2] Bi Y G, Liu Y F, Zhang X L, et al. Ultrathin metal films as the transparent electrode in ITO-free organic optoelectronic devices [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(6): 1800778.

[3] Yun J. Ultrathin metal films for transparent electrodes of flexible optoelectronic devices [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(18): 1606641.

[4] Liu Y, Zeng Q, Wang B, et al. Improved performance of transparent conductive Cu-based GZO multilayer thin films on flexible substrates via two Al_2O_3 layers and oxygen-containing atmosphere [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 874: 159949.

[5] Zhao G, Song M, Chung H S, et al. Optical transmittance enhancement of flexible copper film electrodes with a wetting

layer for organic solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(44): 38695-38705.

[6] Lu X, Zhang Y, Zheng Z. Metal-based flexible transparent electrodes: Challenges and recent advances[J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(5): 2001121.

[7] Kong H, Lee H Y. High performance flexible transparent conductive electrode based on ZnO/AgO_x/ZnO multilayer[J]. Thin Solid Films, 2020, 696: 137759.

[8] Zhao Z, Alford T L. The effect of hole transfer layers and anodes on indium-free TiO_2/Ag/TiO_2 electrode and ITO electrode based P3HT: PCBM organic solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 176: 324-330.

[9] Rabia D E, Blais M, Essaidi H, et al. Stabilisation of Cu films in WO_3/Ag/Cu: Al/WO_3 structures through their doping by Al and Ag[J]. Thin Solid Films, 2019, 669: 613-619.

[10] Jiang S, Feng L, Zhang W, et al. Indium-free flexible perovskite solar cells with AZO/Cu/Ag/AZO multilayer transparent electrodes[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 246: 111895.

[11] 高松华, 高立华, 陈礼炜. N/Al共掺ZnO透明导电薄膜的制备及光电性能研究[J]. 半导体光电, 2019, 40(6): 830.
Gao Songhua, Gao Lihua, Chen Liwei. Preparation and photoelectric properties of N/Al co-doped ZnO transparent conducting thin films[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2019, 40(6): 830.

[12] Lee S H, Kim G, Lim J W, et al. High-performance ZnO: Ga/Ag/ZnO: Ga multilayered transparent electrodes targeting large-scale perovskite solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 186: 378-384.

[13] Ying Z, Chen W, Lin Y, et al. Supersmooth Ta_2O_5/Ag/polyetherimide film as the rear transparent electrode for high performance semitransparent perovskite solar cells [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(4): 1801409.

[14] Zhang C, Zhao D, Gu D, et al. An ultrathin, smooth, and low-loss Al-doped Ag film and its application as a transparent electrode in organic photovoltaics[J]. Advanced Materials, 2014, 26(32): 5696-5701.

[15] Huang J, Liu X, Lu Y, et al. Seed-layer-free growth of ultra-thin Ag transparent conductive films imparts flexibility to polymer solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 184: 73-81.

[16] 许君君, 黄金华, 盛　伟, 等. 超薄金属透明导电膜及其应用研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1875-1881.
Xu Junjun, Huang Jinhua, Sheng Wei, et al. Research progress on ultrathin metal transparent conductive films and their applications[J]. Materials Reports, 2019, 33(11): 1875-1881.

[17] Hu E T, Wang M, Ni K, et al. Influence of thermal annealing on the optical and electrical properties of Ag-Al ultrathin film-based sandwich-like transparent conductor[J]. Thin Solid Films, 2022, 759: 139484.

[18] Chen T H, Su H D. Effect of annealing temperature on optical and electrical properties of ZnO/Ag/ZnO multilayer films for photosensor[J]. Sensors and Materials, 2018, 30(11): 2541.

[19] Jeong J W, Kong H, Lee H Y. Effect of Ni-doped Ag on the thermal stability of ZnO/Ag/ZnO multilayer thin films[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 133: 106187.

[20] Huo J Z, Wei M Z, Ma Y J, et al. The enhanced strength and electrical conductivity in Ag/Cu multilayers by annealing process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 772: 138818.

[21] Zulaika Bhari B, Sajedur Rahman K, Chelvanathan P, et al. Tailoring the structural and optical properties of MZO thin film[J]. Materials Letters, 2023, 339: 134097.

[22] Zhao G, Shen W, Jeong E, et al. Nitrogen-mediated growth of silver nanocrystals to form ultra thin, high-purity silver-film electrodes with broad band transparency for solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(47): 40901-40910.

[23] Chen N, Xu H, Jiang X, et al. Ultra-thin silver oxide/silver transparent anodes for high-efficiency organic light-emitting devices[J]. Applied Surface Science, 2022, 603: 154421.

[24] Song G, Wang Y, Tan D Q. A review of surface roughness impact on dielectric film properties[J]. IET Nanodielectrics, 2022, 5(1): 1-23.

[25] Zhang C, Zhao J, Wu H, et al. The enhancement of thermal endurance in doped low emissive ZnO/Ag/ZnO multilayer thin film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832: 154983.

[26] Yu Z, Leng J, Xue W, et al. Highly flexible transparent and conductive ZnS/Ag/ZnS multilayer films prepared by ion beam assisted deposition[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 2270-2274.

作者简介：

罗国平(1988—)，男，广东省韶关市人，博士，讲师，主要从事光电薄膜材料与器件的研究；

朱伟玲(1965—)，女，广东省高州市人，硕士，教授，主要从事光电信息功能材料的研究。