

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.008

ZnO 透明导电薄膜制备及紫外辐照处理特性研究

李玉芳 金磊 王威 沈鸿烈

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要: ZnO 作为一种典型的透明导电氧化物(Transparent conductive oxide, TCO)材料,具有同氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)相比拟的光电性能,其原料丰富、绿色环保、易于制备、生成成本低等优点使 ZnO 成为最有希望替代 ITO 的材料。本文以玻璃为衬底,利用量子点种子层作为缓冲层,采用传统水热方法制备了低成本 ZnO 透明导电薄膜,采用特殊的紫外光辐照工艺对薄膜进行后处理,探索薄膜生长参数和紫外光辐照处理工艺对其透光率和导电性的影响。结果表明,紫外辐照处理不影响薄膜的透光性能,而使材料的方块电阻降低 3 个数量级,数值从没处理时的 $1.5 \times 10^5 \Omega/\square$ 降低到 $150 \Omega/\square$,极大地提高了薄膜的电导率,为 ZnO 薄膜材料电导率的提高提供了一个简单高效的途径。

关键词: ZnO 纳米结构;水热法;透明导电薄膜;紫外辐照处理;电学性能

中图分类号:TB383

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0678-05

Hydrothermal Growth and Subsequent UV Treatment for Transparent Conductive ZnO Films

Li Yufang, Jin Lei, Wang Wei, Shen Honglie

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of
Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: As a typical transparent conductive oxide (TCO) material, ZnO not only has similar optical and electrical properties with indium tin oxide (ITO), but also has other advantages such as abundant in serves, friendly environment, easy preparation, and low cost, etc. Therefore it is the promising material to replace ITO. In this paper, the transparent conductive film of ZnO is prepared by the traditional hydrothermal method. In this process, the quantum dot seed layer is used as the buffer layer on the glass substrates. The effect of film growth parameters and ultraviolet rays (UV) irradiation treatment on the transmittance and conductivity of the film is explored. The results show that, after UV treatment, the electric resistivity of the ZnO nanostructure film is improved by three orders of magnitude, from $1.5 \times 10^5 \Omega/\square$ to $150 \Omega/\square$, which provides a simple and efficient way to improve the conductivity of ZnO thin films, and other metal oxides.

Key words: ZnO nanostructure; hydrothermal method; transparent conductive film; UV treatment; electrical properties

透明导电薄膜作为一种重要的光电材料,不仅具有高的导电性,而且在可见光范围内具有很高的透光性,且在红外光范围具有很高的反射性。透明

导电薄膜主要用于光电器件如智能手机和液晶显示器的透明电极、触摸屏、薄膜太阳能电池的透明电极等,也可用于飞机和汽车用导热玻璃(防雾化、

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-05;修订日期:2015-08-10

通信作者:李玉芳,女,副教授,E-mail: lyf_msc@nuaa.edu.cn。

防结冰)、飞行器隐身涂层等方面^[1-3]。

目前,氧化锌基透明导电膜的研究进展迅速,材料性能已可与氧化铟锡(Indium tin oxide,ITO)相比拟,而且具有几个方面的突出优势^[4-5]。实际上,在太阳能薄膜电池领域,由于成本在产品竞争中的重要性,比 ITO 更便宜的 ZnO 基透明导电氧化物已经开始使用。而且太阳能薄膜电池对膜层表面并不要求均匀光滑,而是需要一定的凹凸来提高对透射光的散射能力。ZnO 比 ITO 有更好的光散射能力,加上激光刻蚀比 ITO 更容易,因此正逐渐取代 ITO 在太阳能薄膜电池领域中的应用。

透明导电膜的性能指标主要有两个:透光度和导电性。透明导电薄膜的方块电阻(γ)、膜厚(d)以及电阻率(ρ)之间的关系是 $\gamma = \rho/d$,只需要其中的两个参数就可以计算出第 3 个参量。在电阻率一定的情况下,膜越厚其导电性越好。然而这又会导致透光性下降,反之亦然;在磁控溅射等其他制备技术中,可以通过改变沉积时间、沉积温度以及功率来调节薄膜的厚度^[6-7],以获得比较好的透光性和导电性。但这种方法制备成本较高,不适用于大规模生产应用。另一方面,ZnO 基薄膜的透光性和导电性能与薄膜的制备和后处理工艺有着密切的联系^[8]。基于上述考虑,本文利用传统的水热方法,在玻璃衬底上以量子点作为缓冲层制备了 ZnO 薄膜,采用特殊的紫外光(Ultraviolet rays,UV)辐照的工艺对薄膜进行后处理,探索紫外光辐照处理工艺对其透光率和导电性的影响。

1 实验方法

1.1 ZnO 量子点溶液的配制及缓冲层的制备

首先,将 0.82 g 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (分析纯 99%)溶解在 43 mL 的甲醇溶液中,同时加入 250 μL 去离子水,将上述溶液至于三口烧瓶中均匀混合搅拌溶解。然后,将 0.49 g KOH 加入 23 mL 甲醇中,通过超声波震荡使其充分溶解。当 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 的甲醇溶液充分溶解之后,将 KOH 甲醇溶液置于三口烧瓶侧壁的恒压漏斗中,逐滴均匀滴入上述溶液中混合搅拌。整个滴入过程维持在 15 min。待 KOH 溶液滴入完毕后,整个溶液在 60 $^\circ\text{C}$ 保持搅拌 2 h,得到 ZnO 量子点溶液^[9]。

以玻璃基片为衬底,将每片玻璃切割成 20 mm \times 20 mm \times 1 mm 的薄片,经一系列清洗后密封保存在分析纯的无水乙醇中备用。由于 ZnO 的晶格常数与玻璃衬底表面存在较大晶格失配,ZnO 缓冲层可以减缓生长过程中晶格失配引起的

点阵畸变。为了后续水热方法过程中透明导电薄膜的顺利生长,在玻璃基板上生长一层 ZnO 量子点的种子层。实验采用旋涂的方法在干净的玻璃基板上旋涂 2 层 ZnO 量子点种子层,旋涂的具体转速和时间分别为 3 000 r/min 和 30 s,旋涂后保温处理以增强种子层与玻璃基板之间的附着力。

1.2 ZnO 透明导电薄膜的水热生长

以硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为原料^[10],二水柠檬酸钠作为形貌控制剂。将 0.2 g 硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 0.05 g 二水柠檬酸钠溶于 200 mL 去离子水并搅拌均匀。将氨水逐滴加入上述均匀搅拌的溶液中并利用 pH 计实时监测溶液的 pH 值,当溶液的 pH 计为 10.8 时停止滴入。然后用移液器将上述溶液转移到已放置沉积有 ZnO 量子点缓冲层的玻璃衬底的反应釜中。将密封的反应釜置于烘箱中并在 90 $^\circ\text{C}$ 下保温 4 h。反应完成后,取出衬底用去离子水反复地冲洗并烘干,得到生长在玻璃基板上的 ZnO 薄膜。

采用 X 射线衍射仪 ADVANCE D8 对样品进行晶体结构分析。采用日立超高分辨场发射扫描电子显微镜 SU8010 对获得的样品的形貌进行表征。采用 Hitachi U-4000 紫外可见光谱仪和 RTS-9 型四探针测试仪分别研究 ZnO 薄膜的透光率以及方块电阻。利用 UV 紫外清洗仪紫外辐照处理。

2 实验结果与讨论

2.1 水热反应时间对 ZnO 透明导电薄膜透光率和导电性的影响

为了制备出理想的 ZnO 透明导电薄膜,选择水热反应时间分别为 1,2,4,6 h,研究反应时间对水热法制备的 ZnO 透明导电薄膜的透光率和导电性的影响。

图 1 给出了传统水热制备的 ZnO 薄膜的透光率和电阻随反应时间的变化关系曲线。从图 1(a)中可以看出,水热反应 1 h 时,得到的薄膜的透过率在可见光区超过 90%,这是由于水热反应时间太短,原材料还未来得及反应与行核,测试得到的是玻璃基板的透过率。延长反应时间到 2,4 h,薄膜的透光率降低到 70%,主要由于薄膜的厚度增大。继续延长反应时间到 6 h,薄膜厚度剧增导致薄膜的透光率急剧下降。同时也发现,当反应时间达到 2 h 以上时,薄膜透过光谱在可见光区存在明显的 Fabry-Perot 震荡,说明薄膜表面的平整性较好且存在一定厚度。由图 1(b)可知,随着水热

反应时间的延长,方块电阻逐渐降低,当反应时间为4 h时,方块电阻达到最小值 $150 \text{ k}\Omega/\square$ 。继续延长反应时间,薄膜的方块电阻又开始增加。

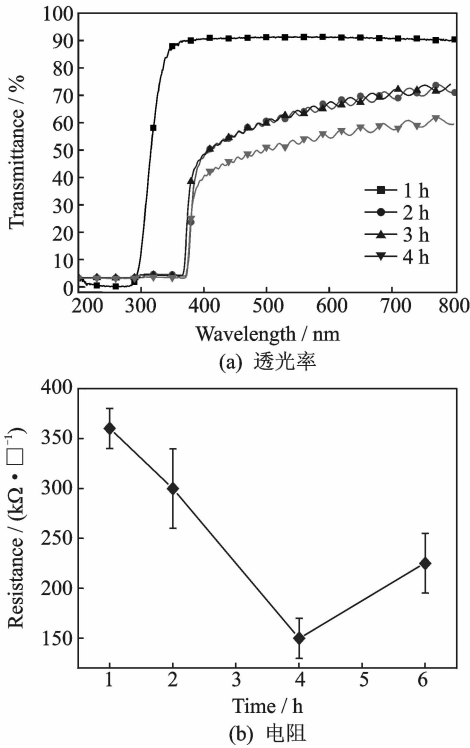


图1 薄膜的透光率和电阻与水热反应时间之间的变化关系

Fig. 1 Relationship between transmittance and resistance of thin film and time of water heat reaction

2.2 水热法制备的 ZnO 薄膜的形貌表征

由前面讨论可知,水热反应4 h时,ZnO薄膜的性能最佳。因此,本文对该条件下的薄膜进行了晶体结构、表面形貌和截面厚度进行了表征分析。

图2为反应4 h所制备薄膜的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。由图2可知,制备的ZnO薄膜为六方的纤锌矿结构,具有很好的结晶性。与块体结构标准的ZnO XRD衍射图谱相比,合成样品的(101)晶面衍射峰强度(100)和(002)衍射峰晶面的强度。

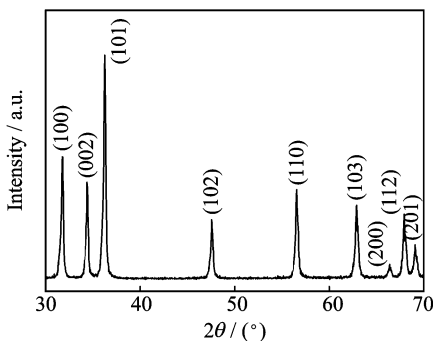


图2 ZnO薄膜的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZnO thin film

图3为制备的样品薄膜的表面形貌。从图3(a)低倍照片可以看出,薄膜的表面比较粗糙,同时表面很不平整。薄膜的表面还存在少量疏松,可能是调节溶液pH值时,ZnO薄膜在附有ZnO量子点缓冲层的玻璃基板上生长的过程中,由所滴入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中释放的气体所致。由表面形貌高倍照片(图3(b))可以明显看出薄膜的表面不平整,表面基本是由六方形的纳米棒紧密排列而成。

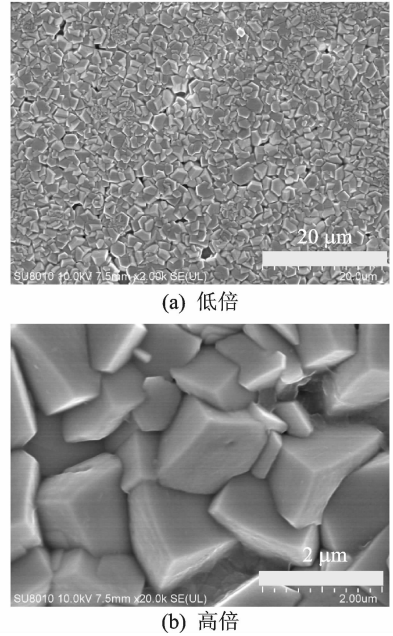


图3 ZnO薄膜的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of ZnO thin films

图4是水热法制备的ZnO薄膜的截面形貌图。很明显,在纳米棒底部可以看到一层白色的部分,即为ZnO量子点缓冲层,其厚度大约为50 nm。ZnO薄膜的厚度大约为 $2 \mu\text{m}$,薄膜整体比较致密。

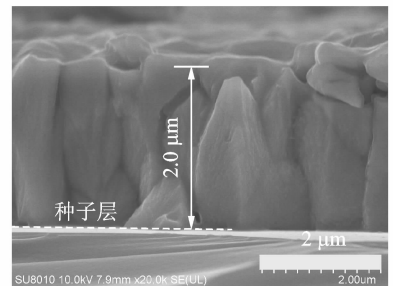


图4 ZnO薄膜的截面图

Fig. 4 Cross-sectional SEM image of ZnO thin film

2.3 紫外辐照时间对 ZnO 透明导电薄膜的透光率和导电行为的影响

传统的制备透明导电薄膜的后处理工艺都是基于气氛以及两种或者两种以上的混合气体(如空

气、氢气、氩气、氮气)保护环境条件下进行高温(300 ℃)退火处理。这种后处理方式很明显的弊端就是能耗高、时间周期长、效率低,而且会使薄膜的方块电阻提高 1~3 个数量级,电导率降低。因而,迫切需要寻找一种新的、高效率、能耗低的薄膜后处理工艺。本实验采用新兴的紫外光照辐照处理的方式对传统水热方法制备的 ZnO 薄膜进行处理^[11],考察了辐照时间对 ZnO 透明导电薄膜的透光率及导电性能的影响。

图 5 给出了不同辐照时间下,在 300~800 nm 波长范围的薄膜的透光率及方块电阻值。由图 5 可见,薄膜在可见光区域(400~800 nm)的透过率在 60%左右(图 5(a)),薄膜的透光率基本不随辐照时间的变化而变化。所制备薄膜的透光谱中同样存在 Fabry-Perot 震荡现象,说明采用紫外辐照得到的薄膜表面也较为平整。由图 5(b)看出,未经过紫外辐照处理的薄膜的方块电阻为 150 kΩ/□,而利用紫外光辐照处理了 0.5 h 之后,薄膜的方块电阻发生了明显的变化,电阻降低接近 3 个数量级,其值变为 150 Ω/□。延长辐照时间到 1 h,薄膜的方块电阻不是继续降低,而是增加到 250 Ω/□。继续延长辐照处理时间到 24 h,薄膜的方块电阻变化不大,总体表现为增加的趋势,变化到 300 Ω/□。接着延长辐照处理时间 48 h,方块电阻变化到 400 Ω/□。显然,紫外辐照处理有利于降低 ZnO 基透明导电薄膜的方块电阻。虽然随着辐照时间增加,薄膜的方块电阻略有增加,但与未经过紫外辐照的样品相比,辐照以后薄膜的方块电阻极大降低。

尽管紫外辐照提高 ZnO 透明导电薄膜的导电性能的机制还不是很清楚,但紫外辐照处理已经用来提高薄膜的导电性能,薄膜的电学性能可表示为^[12]

$$\sigma = ne\mu$$

式中: σ 为薄膜材料的电导率; n 为载流子浓度; e 为电荷电量; μ 为载流子的迁移率。由此可知,载流子浓度和迁移率的提高可以提高 ZnO 薄膜的导电性能。

ZnO 薄膜中自由载流子主要来源于氧空位和锌间隙,氧空位和锌间隙能带结构引入缺陷能级,它们都是处于导带以下 30 meV 的浅施主能级^[13]。为了解释紫外辐照处理提高 ZnO 薄膜的导电性能的机制,对未经过紫外辐照处理的薄膜和经过 0.5 h 处理的薄膜进行 X 射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析,图 6 给出了两种薄膜 O1s XPS 谱图。由图 6 可知,在 ZnO 薄膜中存在多态的氧,最小键合能位置的峰(530.0 eV)主要是由于生成 ZnO 时与 Zn^{2+} 键合

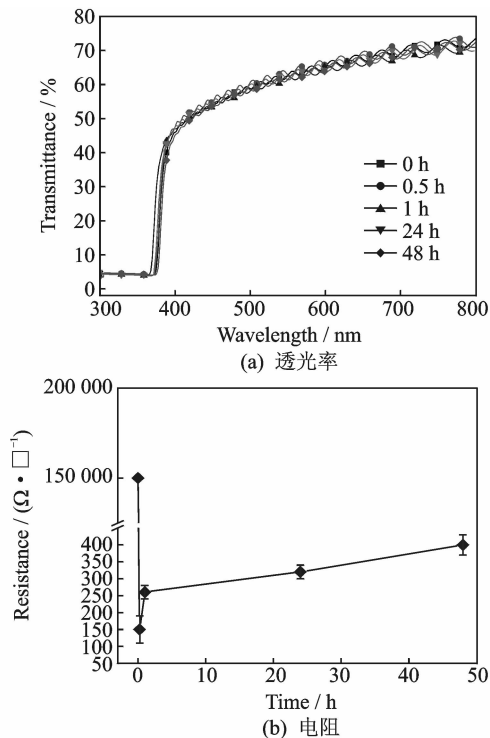


图 5 薄膜透光率与电阻与紫外辐照时间的关系曲线
Fig. 5 Relationship between transmittance and resistance of thin film and time of UV irradiation

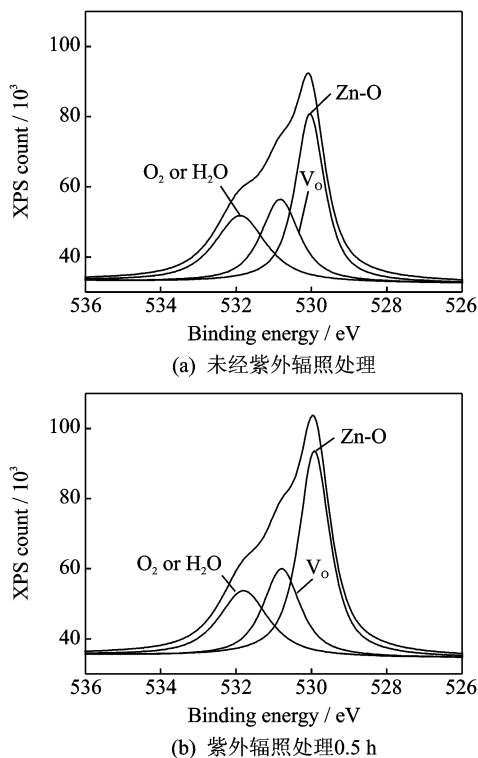


图 6 ZnO 薄膜的 O1s XPS 谱图
Fig. 6 O1s XPS spectra of ZnO thin film before and after UV treatment

的 O^{2-} 产生;531.1 eV 位置的峰主要是由于氧空

位产生;532.1 eV的峰主要来自于一些松散的氧键,如环境中吸附的氧或水气。相对于未经处理的 ZnO 薄膜,紫外辐照处理过的 ZnO 薄膜中与氧空位相关的缺陷态含量增加了 8%左右,这说明紫外辐照处理在一定程度上增加了氧空位和载流子的浓度,从而提高了薄膜的导电性^[14-17],这是薄膜电导率提高的一个主要原因。

另一方面,紫外辐照使得薄膜中存在于表面和晶界处的对电子有散射和捕获作用的有机物(比如二水柠檬酸钠)分解,从而降低了薄膜的方块电阻^[15],这一解释需要进一步实验验证。基于以上分析认为:紫外辐照处理为何可以导致薄膜中的有机物发生光催化分解,从而引入有机物中的碳、氢和 ZnO 晶体中的氧缺陷等,这能够很好地解释紫外辐照处理可以降低薄膜方块电阻的原因。尽管紫外辐照处理提高 ZnO 薄膜电导率的机理不能明确给出,但为 ZnO 薄膜电导率的提高提供了一条简单有效的途径。

3 结 论

本文采用非传统的紫外光辐照后处理方法,对传统水热方法制备的 ZnO 基的透明导电薄膜进行后续处理,考察了紫外光辐照时间对薄膜的透光率及导电性能的影响。主要的结论如下:

(1)利用量子点种子层作为缓冲层,采用传统水热方法制备了低成本 ZnO 透明导电薄膜。

(2)紫外光辐照时间对 ZnO 基透明导电薄膜的透光率基本没有影响,薄膜的透光率基本不变,约 60%左右。

(3)紫外光辐照处理时间对 ZnO 基透明导电薄膜的方块电阻具有显著影响。经过紫外光辐照处理,薄膜的方块电阻与未经过处理的样品相比变化显著,导电性能提高了 3 个数量级。

参考文献:

- [1] 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.
Jiang Xin, Sun Chao, Hong Ruijiang, et al. Transparent conductive oxide film [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008.
- [2] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 041301-041402.
- [3] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [M]. Materials Science and Engineering: B, 2001, 80(1/2/3): 380-381.
- [4] Wan D Y, Huang F Q, Wang Y M, et al. Highly surface-textured ZnO: Al films fabricated by controlling the nucleation and growth separately for solar cell applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2007, 2(7): 2147-2152.
- [5] Wu Z W, Song T, Xia Z H, et al. Enhanced performance of polymer solar cell with ZnO nanoparticle electron transporting layer passivated by in situ cross-linked three-dimensional polymer network [J]. Nanotechnology, 2013, 24(48): 484012-484019.
- [6] Kim K, Park S Y, Lim K-H, et al. Low temperature and solution-processed Na-doped zinc oxide transparent thin film transistors with reliable electrical performance using methanol developing and surface engineering [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(43): 23120-23128.
- [7] Yang W J, Tsao C C, Hsu C Y. Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO: Al thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(7): 2140-2147.
- [8] Pearton S, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(3): 293-340.
- [9] Wen J, Hu Y H, Zhu K J, et al. High-temperature-mixing hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals with wide growth window [J]. Current Applied Physics, 2014, 14: 359-365.
- [10] Podlogar M, Richardson J J, Vengust D, et al. Growth of transparent and conductive polycrystalline (0001)-ZnO films on glass substrates under low-temperature hydrothermal conditions [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22: 3136-3145.
- [11] Wagata H, Ohashi N, Katsumata b Ken-ichi, et al. An aqueous solution process and subsequent UV treatment for highly transparent conductive ZnO films [J]. Journal of Material Chemistry, 2012, 22: 20706-20712.
- [12] King P D C, Veal T D. Conductivity in transparent oxide semiconductors [J]. J Phys Condens Mat, 2011, 23(33): 334214.
- [13] Ni H Q, Lu Y F, Ren Z M. Ab initio pseudopotential calculations of electronic structure of off-stoichiometric ZnO [J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2001, 40(6A): 4103-4108.
- [14] Pan H, Yi J B, Shen L, et al. Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO [J]. Physical Review Letters, 2007, 99: 127201-127204.
- [15] Naoki O, Wang Y-G, Takamasa I, et al. Lowered stimulated emission threshold of zinc oxide by hydrogen doping with pulsed argon-hydrogen plasma [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 306(2): 316-320.
- [16] Chris G, Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in Zinc oxide [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(5): 1012-1015.
- [17] Nakajima T, Shinoda K, Tsuchiya T. UV-assisted nucleation and growth of oxide films from chemical solutions [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 2027-3187.