

柔性 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明 导电玻璃结构对性能的影响

姚婷婷^{1,2}, 王天齐^{1,2}, 王伟³, 汪冰洁¹, 李刚¹, 甘治平²

(1. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233018; 2. 硅基材料安徽省实验室, 安徽 蚌埠 233018;
3. 中国建材国际工程集团有限公司, 上海 200063)

摘要: **目的** 室温制备柔性透明导电玻璃并提高其光电性能。**方法** 采用直流磁控溅射法, 以柔性玻璃为基底, 在室温下沉积 (Aluminum-doped ZnO, AZO) /NiCr/Ag/NiCr/AZO 多层结构透明导电玻璃。通过探针轮廓仪测试、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测试、拉曼光谱仪测试、分光光度计测量、四探针测试和霍尔效应测试, 分别获得了样品的各层薄膜厚度、X 射线衍射图谱、拉曼光谱、透光率、方块电阻和电学性能。经过参数优化, 选取 Ag 膜厚度为 3~15 nm 的样品, 研究 Ag 膜厚度对玻璃样品的结构特征及光电性能的影响。**结果** 样品光电性能与 Ag 层厚度密切相关, 随着中间 Ag 层厚度的增加, 样品在 380~760 nm 波长范围内的平均光透光率先增加后降低, 吸收边依次发生了红移, 样品的方块电阻则随着 Ag 层厚度的增加单调减小。Ag 膜厚度为 12 nm 的样品综合光电性能最佳, 其平均透光率为 82.4%, 载流子浓度为 $8.32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $8.21 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 电阻率为 $9.15 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 方块电阻为 $8.8 \Omega/\text{sq}$, 品质因子可达 $16.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。**结论** 说明可以通过透明导电薄膜结合金属薄膜在室温下获得柔性透明导电玻璃, 并具有较好的透光性能和导电性。

关键词: 柔性; 透明导电玻璃; AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO; Ag 厚度; 透光率; 品质因子

中图分类号: O484.4; TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)12-0449-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.12.039

Effect of Flexible AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO Transparent Conductive Glass Structure on Properties

YAO Ting-ting^{1,2}, WANG Tian-qi^{1,2}, WANG Wei³, WANG Bing-jie¹, LI Gang¹, GAN Zhi-ping²

(1. CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd, State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Anhui Bengbu 233018, China; 2. Silica-Based Materials Laboratory of Anhui Province, Anhui Bengbu 233018, China; 3. China Triumph International Engineering Co., Ltd., Shanghai 200063, China)

ABSTRACT: In recent years, flexible electronic products, flexible transparent organic solar cells, large size flexible flat panel display, energy-saving infrared reflection film, intelligent color changing window, etc., the demand for flexible

收稿日期: 2022-10-13; 修订日期: 2023-02-27

Received: 2022-10-13; Revised: 2023-02-27

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划项目 (202004b11020020); 上海市“科技创新行动计划”启明星项目 (22QB1406600)

Fund: Anhui Province Key Research and Development Program (202004b11020020); Shanghai Rising-Star Program (22QB1406600)

引文格式: 姚婷婷, 王天齐, 王伟, 等. 柔性 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃结构对性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 449-455.

YAO Ting-ting, WANG Tian-qi, WANG Wei, et al. Effect of Flexible AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO Transparent Conductive Glass Structure on Properties[J]. Surface Technology, 2023, 52(12): 449-455.

transparent conductive glass is increasing. Due to the requirements of high resolution, energy saving, low cost, bending resistance and strong adhesion, flexible transparent conductive glass needs to be obtained at room temperature with high light transmittance, low resistivity and strong adhesion. Therefore, it has become a research hotspot to prepare flexible transparent conductive glass at room temperature and the improve its photoelectric properties.

In this study, AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO multilayer transparent conductive glass was deposited on flexible glass substrate by DC magnetron sputtering at room temperature. The film thickness, X-ray diffraction pattern, Raman spectrum, square resistance and electrical properties of the samples were obtained by probe profilometer test, X-ray diffractometer (X-ray diffraction, XRD) test, Raman spectrometer test, spectrophotometer test, four-probe test and Hall effect test. After the matching study of the multilayer composite film, it is found that the light transmittance of the multilayer transparent conductive glass with interfacial layer NiCr film is better. Therefore, AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO transparent conductive glass samples with 3-15 nm Ag film thickness were selected to study the effects of Ag film thickness on the structural characteristics and optoelectronic properties of the glass samples. The results show that the photoelectric properties of AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO transparent conductive glass are closely related to the thickness of Ag layer. When the thickness of Ag film is 3 nm, it is a discrete island structure growth mode, and the thickness of Ag film increases gradually. According to the experimental results and the research of other teachers, it is inferred that the critical thickness of Ag film is about 9 nm. With the continuous increase of the thickness of the intermediate Ag layer, the Ag layer becomes a continuous film, and the internal defects of the sample are reduced. The average light transmittance of the sample in the wavelength range of 380 to 760 nm increases at first and then decreases. The absorption edge of the sample is red-shifted in the range of 320-400 nm, indicating that the optical band gap of transparent conductive glass decreases with the increase of the thickness of Ag film. The square resistance of the sample decreases monotonously with the increase of the thickness of Ag layer, and the quality factor increases at first and then decreases. The sample with 12 nm Ag film thickness has the best comprehensive optoelectronic properties, with an average light transmittance of 82.4%, a carrier concentration of $8.32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, a carrier mobility of $8.21 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, a resistivity of $9.15 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, a square resistance of $8.8 \Omega/\text{sq}$, and a quality factor of $16.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

The results show that the flexible transparent conductive glass can be obtained by combining transparent conductive film with metal film at room temperature. the film structure and thickness matching have a direct influence on the light transmittance and conductivity of flexible transparent conductive glass. The experimental results show that the flexible transparent conductive glass with comprehensive optoelectronic properties can be obtained through the design of the film and the study of preparation technology. In the future research, the matching and technical optimization of multilayer composite films will continue to be carried out to find the composite structure with better performance.

KEY WORDS: flexible; transparent conducting glasses; AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO; Ag film thickness; transmittance; Haacke figure of merit

透明导电玻璃作为电极材料在信息显示、光伏太阳能电池、生物医学、智能工业、智能交通、智能家居等领域有着十分广泛的应用^[1-3]。但传统的 ITO 薄膜存在成本高、材料硬脆、耐弯折性差、稳定性差的缺点^[4-7], 不能满足目前市场急需便携灵活且能适应各种应用场景的柔性电极材料的要求^[8-11]。因此, 研究人员和厂商研究了包括金属网格、金属纳米线、石墨烯以及 ZnO 基掺杂透明导电膜等^[12-16]。金属网格的优点是可卷曲、低方阻, 缺点是金属线宽较难控制, 容易出现摩尔纹效应, 即图像上出现波纹, 为降低摩尔纹效应, 要尽可能地降低金属网格的线宽 (3 μm 以下), 从而对工艺制程带来了更高的要求, 也大幅提升了成本。金属纳米银线的线宽非常小, 因而不存在莫瑞干涉问题, 且相比于金属网格薄膜具有更高的

透光率, 金属纳米银线薄膜相比于金属网格薄膜具有较小的弯曲半径, 且在弯曲时电阻变化率较小, 但金属纳米银线并非是网格状而是呈现不规则的分布, 沾满整个玻璃基板表面。相比较而言, 纳米银线薄膜会有更严重的漫反射, 即雾度问题, 屏幕的雾度问题会导致在室外场景光线照射的情况下, 屏幕反射光强烈, 严重的时候会使用户看不清屏幕。石墨烯的厚度仅为一般纸张的十万分之一, 裸眼几乎看不到, 且比铜导电性好, 但现在石墨烯的使用仍是受限于资料出产, 价格较贵, 且被发现可能有潜在的毒性等缺点也导致其使用受限^[17-18]。ZnO 基掺杂透明导电膜, 其资源丰富, 价格低廉, 但低温制备时光电性能较差, 因此, 在柔性透明导电领域应用需改进工艺, 提高性能^[19-21]。

研究者们探究了 DMD 透明导电结构的光电性能

与金属及介质层厚度的关系, 主要由于金属岛状生长模式和不同金属介质层之间的表面等离子效应不同。Acosta 等^[22]室温下制备了不同银层厚度的 AZO/Ag/AZO 透明电极, 发现当 Ag 的厚度由 2 nm 增至 9 nm 时, 独立的 Ag 小岛逐渐减少, 膜层连续性增强, 对光和电子的散射均减少, 透光性和导电性得到优化。Kermani 等^[23]采用热蒸发法在玻璃衬底上制备了 ZnS/Ag/ZnS/Ag/ZnS 薄膜, 在 300 °C 下进行退火处理, 薄膜方块电阻低至 2.7 Ω/□, 可见光波段最高透过率为 75.5%。张昕宇等^[24]研究了 AZO/Ni/Ag/AZO 结构的透明导电薄膜, 结果发现 AZO/Ni/Ag/AZO 薄膜的光电性略优于 AZO/Ag/AZO 薄膜, AZO/Ni/Ag/AZO 薄膜由于 Ni 层的存在, 即使经过高温处理, 依然能够有效阻止银的扩散和氧化, 在空气气氛中 500 °C 仍然可以保持优异的高温稳定性, 品质因数无明显变化; 在氮气中 400 °C 处理后其光电性能更是大幅提升, 品质因数增大到 $36.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。研究者们研究了多种复合结构, 但光学性能还需增强, 稳定性也是急需解决的问题。

DMD 结构中最常用的金属夹层是银, 但经多方研究表明, 以 Ag 作为金属夹层的 DMD 结构薄膜在所处环境温度高于一定值时, 即使环境为无氧环境, 光电性能也会在短时间内发生明显下降^[25-26], 这是因为介质层对 Ag 膜的保护不彻底, 在实际使用时不能抑制长期或高温条件下 Ag 原子的扩散、团聚和 Ag 层的氧化, 因而薄膜的光电性能会发生劣化^[27]。因此为提高薄膜的稳定性, 限制 Ag 原子扩散, 可以采用阻隔层或掺杂的方法^[28], 通过选用高温稳定性和抗氧化性优异, 可以在保证薄膜导电性的同时, 防止 Ag 原子发生在高温下的扩散、与邻近氧化物或环境中氧气的反应而导致光电性能下降。这个过程可能会带来透光性的下降, 需要通过结构优化和介质层厚度的调节来实现尽可能充分的干涉相消, 保证更多的光透过。

本研究以透明薄膜结合金属薄膜为基本组成, 借鉴低辐射 Low-E 玻璃的膜系结构, 在内部添加界面层, Low-E 玻璃内银层上下的界面膜通常由 NiCr 或不完全氧化的 Al、Ti、Zn、Pb 等材料构成, 界面层都很薄, 可以保护银层, 防止它前面、后面沉积覆盖膜的氧化镀膜过程以及可能的后续热处理过程中发生氧化; 另外, 界面膜还可以防止银膜受到腐蚀^[29-30]。

本研究中采用磁控溅射法在硬质基底或柔性基底上室温制备, 引入界面层 NiCr 使其保护银层, 防止界面层前面、后面沉积覆盖膜对 Ag 膜造成氧化、腐蚀, 同时尝试使其起到缓冲、连接的作用。同时, Yun 等^[31]研究发现降低超薄金属膜的阈值厚度是获得低电阻和高透光金属薄膜的关键, 可以通过引入氧化物缓冲层改善金属薄膜在基底的润湿性能, 是目前制备超薄金属薄膜最普遍的方法, 通常以高透明度的导体或半导体作为缓冲层, 如 ITO、ZnO、MoO₃、WO₃ 以及 ZnS 等。本研究中尝试引入极薄的底层 NiCr 薄膜同时作为预制金属种子层, 获得阈值厚度较低、连续成膜较快的超薄金属 Ag 膜, 通过调节顶层、底层介质的厚度来调节透明导电玻璃的透光率, 界面层的引入可以使金属 Ag 层尽快地连续成膜, 并使得金属膜良率提高, 这种结构使透明导电层的低电阻化和采用独有光学调整层来实现的高光学特性得到两全。

1 实验

1.1 透明导电玻璃样品制备

为满足目前市场上柔性透明导电膜的需求, 本研究借助 Ag 薄膜良好的导电性和延展性, AZO 的高折射特性, 通过 AZO 薄膜来抑制 Ag 层的反射, 使其对整个膜系有增透效果, 形成 AZO/Ag/AZO 三明治结构, 并进行了前期实验, 多层结构的设计参数见表 1。但在实验中发现单层 12 nm 的 Ag 膜可见光平均透光率为 56.4%, 制备成 AZO/Ag/AZO 结构后, 平均透光率为 70.7%, 有效提高了可见光平均透光率, 但增透效果与实际应用的需求有差距, 考虑有可能 AZO 层与 Ag 层存在部分氧化。因此, 借鉴 Low-E 玻璃结构增加 NiCr 薄膜, 引入界面层阻止 Ag 层发生氧化, 较薄的 NiCr 层也有助于 Ag 层附着力增强, 并阻挡 Ag 向外析出。张昕宇等^[24]研究了 Ni/Ag 薄膜的光电性能, 发现 Ni/Ag 界面对光的作用使得整体薄膜的透过性变优, 但 Ni 层厚度过度增加会使得 Ni/Ag 薄膜的透光性下降。本研究中, 经实验也发现厚度极薄 (1 nm) 的 NiCr 薄膜形成的 NiCr/Ag/NiCr 结构光电性能与 Ag 单层薄膜的光电性能差别不大, 继续增加 NiCr 薄膜厚度则会使得样品的光电性能下降。因此, 本研究中均采用 1 nm 厚度的 NiCr 薄膜。

表 1 前期多层结构的设计参数
Tab.1 Design parameters of early multilayer structure

Sample	AZO thickness/nm	NiCr thickness/nm	Ag thickness/nm	NiCr thickness/nm	AZO thickness/nm	T/%	Sheet resistance/Ω
Ag			12			56.4	6.6
AZO/Ag/AZO	45		12		45	70.7	8.6
NiCr/Ag/NiCr		1	12	1		58.6	7.5
NiCr/Ag/NiCr		2	12	2		51.3	7.9

本研究中透明导电玻璃由 5 层薄膜构成, 采用垂直连续式磁控溅射系统, 室温由下至上依次生长底层 AZO 薄膜、NiCr 薄膜、Ag 薄膜、NiCr 薄膜、顶层 AZO 薄膜, 即 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 结构。靶材为北京天琦新材料公司生产的尺寸为 500 mm×125 mm×8 mm 的靶材, 分别为 AZO 陶瓷靶, $m(\text{ZnO}):m(\text{Al}_2\text{O}_3)=98:2$; NiCr 靶材, $m(\text{Ni}):m(\text{Cr})=80:20$; Ag 靶材, 纯度 99.99%。基片为 0.1 mm 的超薄玻璃。首先采用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗, 基片接地, 本底真空为 4×10^{-6} Torr, 溅射气体为 5 N 高纯 Ar 气, 通入 200 mL/min 的高纯 Ar 气; 通过前期实验, 底层、顶层 AZO 薄膜均优选直流磁控溅射, 功率 2 000 W; NiCr 薄膜采用直流磁控溅射, 功率 200 W; Ag 薄膜采用直流磁控溅射, 功率 500 W, 通过调整溅射时间来控制 Ag 膜厚度, 分别为 10、20、30、40、50 s。靶材均预溅射 30 min, 腔室内压力为 0.44 Pa, 各膜层厚度均通过调控沉积时间来控制, 多层结构的设计参数如表 2 所示。

表 2 透明导电玻璃样品的设计参数
Tab.2 Design parameters of transparent conductive glass sample structure

Sample No.	AZO thickness	NiCr thickness	Ag thickness	NiCr thickness	AZO thickness
T1	45	1	3	1	45
T2	45	1	6	1	45
T3	45	1	9	1	45
T4	45	1	12	1	45
T5	45	1	15	1	45

1.2 分析和测试

AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电薄膜厚度由 KLA-Tencor 生产的探针轮廓仪 (D-300) 测试, 使用 D8 Advance X 射线衍射仪测试得到其 X 射线衍射图谱, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 步长 0.02° , 时间 0.01 s。使用 RENISHAW 生产的 inVia Qontor 型共焦显微拉曼光谱仪测试透明导电玻璃得到其拉曼光谱图, 激发光的波长为 532 nm, 测试范围为波数 $200\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 。样品光学特性采用日立公司生产的 U-4100 型紫外-可见分光光度计进行测量分析。样品的方块电阻采用 M-3 型手持式数字四探针测试仪测量, 电学性能由 Swin HALL8800 霍尔效应测试仪测试。

2 结果与讨论

2.1 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃晶体结构分析

图 1 为 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃样

品的 XRD 图谱。透明导电玻璃均出现属于 ZnO 六方纤锌矿结构, 通过与标准卡片 JCPDS 36-1451 对比, 样品具有明显的 c 轴择优取向 (002) 面衍射峰, 由于 AZO 薄膜厚度均为 45 nm, 衍射峰强度相对不高, 不同的 Ag 层厚度的样品 (002) 衍射峰强度随 Ag 层厚度的增加略有增强, 增幅较小。同时, 没有发现金属 Ag 的衍射峰, 说明可能 Ag 析出量较低, XRD 未能探测到, 或者没有 Ag 元素析出至样品表面。整体来讲, 未有大量的 Ag 元素析出至样品表面。

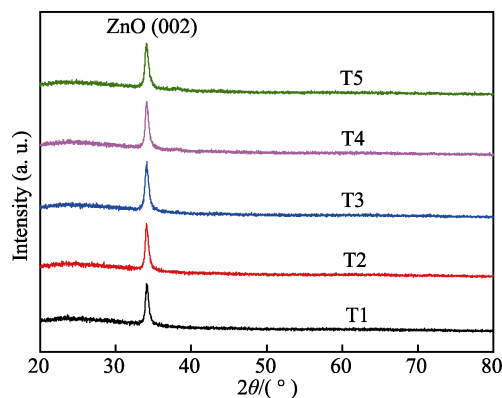


图 1 不同 Ag 厚度柔性透明导电玻璃 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectra of flexible transparent conductive glasses with different Ag thickness

图 2 为 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃样品的拉曼光谱图, 在 $200\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内有 2 个较为明显的拉曼峰, 一个在 $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 另一个位于 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近。根据 ZnO 标准拉曼峰振动模式^[32], 574 cm^{-1} ($A_1(\text{LO})$ 模式)、 583 cm^{-1} ($E_1(\text{LO})$ 模式)、 $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰与 $A_1(\text{LO})$ 和 $E_1(\text{LO})$ 非常接近, 对于一般的用可见光作为激发光源的拉曼, 这 2 个峰通常都会合并成为 1 个比较宽的峰, 尤其是在晶体结构有序性比较差的材料中, 称为 LO 峰^[33], 这和实验结果是一致的。 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰是布里渊区 H 到 K 之间的 2LO 的倍频模式^[34], 结合 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右拉曼峰与 $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰变化趋势相同, 即 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右拉曼峰可看作 $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的二阶峰。 $E_1(\text{LO})$ 振动模式和材料中的固有缺陷以及空位或间隙原子等产生的点缺陷有关, 分析发现不同 Ag 层厚度的样品的拉曼光谱图中 LO 峰强度随 Ag 层厚度的增加先逐渐减弱至 12 nm 后趋于稳定, 结合金属 Ag 膜层的生长模式, T1 样品 Ag 层厚度是 3 nm, Ag 在 AZO 薄膜上为离散的岛状生长, 对在其上层的 AZO 原子连续成膜存在一定的消极影响, T4 样品 Ag 层厚度增加至 12 nm 时其膜层已形成连续薄膜, Ag 层厚度的增加使得其上层的 AZO 原子相对更容易长成晶粒, 缺陷减少, 促进结晶质量上升, 变化趋势与 Raman、XRD 实验结果相一致, 这表明中间 Ag 层的微结构会影响上层 AZO 层的微结构。

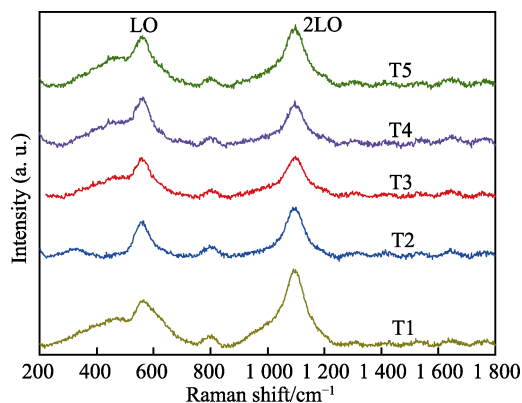


图 2 不同 Ag 厚度柔性透明导电玻璃拉曼光谱
Fig.2 Raman spectra of flexible transparent conductive glasses with different Ag thickness

2.2 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃电学性能分析

图 3 为不同 Ag 层厚度 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃样品的电阻率、霍尔迁移率和载流子浓度。从图中可以看出,随着 Ag 厚度由 3 nm 增加至 15 nm 时,透明导电玻璃的霍尔迁移率和载流子浓度先是急剧增加,9 nm 之后增加逐渐减缓。具体来说,随着 Ag 厚度由 3 nm 增加至 9 nm 时,电阻率由 $365 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 大幅下降至 $15.54 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,Ag 厚度为 12 nm 和 15 nm 时,电阻率分别下降至 9.15×10^{-5} 、 $6.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。根据透明导电玻璃样品的导电性能可以看出,3 nm 厚的 Ag 薄膜是分立的岛状结构,电阻率较高,导电性能很差,Ag 薄膜超过 9 nm 后,导电性能得到很大提升,进一步增加 Ag 薄膜厚度时,导电性能变为缓慢提升,可推测出 Ag 薄膜的成膜临界厚度在 9 nm 附近,与郑树刚老师的研究结果一致^[35]。这主要是由于连续成膜前,Ag 薄膜为离散状态,界面区域相对占比大,造成界面散射很强,且此时晶粒

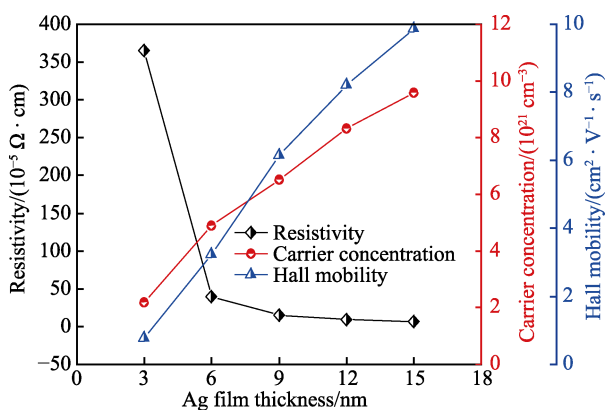


图 3 柔性透明导电玻璃的电阻率、霍尔迁移率及载流子浓度和 Ag 厚度的关系

Fig.3 Plot of the resistivity, Hall mobility, and carrier concentration of flexible transparent conductive glasses as a function of Ag thickness

尺寸也较小,晶粒散射也较强,因此,载流子迁移率非常低 $0.78 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$;随着 Ag 厚度的增加,界面区域相对占比逐渐变小,界面散射也逐渐变少,晶粒逐渐变大,结晶度提高,对载流子造成的散射减少,霍尔迁移率逐渐提高到 $9.86 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,相比最低点提升了接近 12 倍,说明透明导电玻璃内部带电粒子的运动能力大幅增强;载流子浓度也从 $2.18 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 提高到中间 Ag 膜厚度为 12 nm 的 $8.32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,Ag 膜厚度为 15 nm 的 $9.59 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,提升了接近 4 倍,所以透明导电玻璃的导电性能会随着 Ag 厚度的增加而大幅提升,主要归结于霍尔迁移率的提高,载流子浓度的提高起到了有限的作用,这也是希望得到的结果,因为高的载流子浓度会对红外区域的光造成强烈的反射,影响透光性能。

2.3 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃光学性能分析

图 4 为不同 Ag 层厚度 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃样品 300~800 nm 的透射光谱。从图中可以看出,界面层 NiCr 薄膜的引入使得 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃的透光率远高于 AZO/Ag/AZO 结构,说明界面层有效地解决了金属薄膜与介质层之间的氧化问题。同时,随着 Ag 厚度由 3 nm 增加至 12 nm,透光率逐渐增大,归因于 Ag 为岛状生长分布状态时,由于金属纳米颗粒的局域表面等离子体激元效应^[36],金属团簇对光有着极强的吸收和散射作用,因此玻璃样品透光率较低,Ag 薄膜厚度增加形成连续薄膜时,局域表面等离子体激元效应消失,玻璃样品透光率得到提升;Ag 厚度为 15 nm 时,透光率有所下降,尤其是长波波段 600~800 nm 有大幅下降,根据金属薄膜的特性,这主要由于 Ag 薄膜连续成膜后,继续增加厚度,其反射和吸收也会相应增加,导致透光率下降。同时,可以看到所有透明导电玻璃在 320~400 nm 都存在一个陡峭的吸收边,且吸收边随着 Ag 厚度的增加依次逐渐向长波方向移动,根据直接带隙半导体的禁带宽度计算公式 (1)^[37],利用光学吸收边,可以推测出,随着 Ag 膜厚度的增加,AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃的光学带隙减小,吸收边发生了红移。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中: α 是光学吸收系数, $h\nu$ 是光子能量, E_g 为半导体禁带宽度。为了对 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃的光电性能进行综合评价,引入了品质因子作为评价指标,Haacke^[38]提出用公式 (2) 来定义品质因子 F , T 为薄膜样品可见光区域 (380~780 nm) 平均透光率; R_s 为样品的方块电阻。相关数据如表 3 所示。从表中可以看出, AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 多层复合透明导电玻璃的平均透光率和方块电

阻均受到 Ag 膜厚度的影响, 当 Ag 膜厚度大于 9 nm 后, 样品的导电性能转变为较好的状态, 本组实验中 Ag 膜厚度为 12 nm 时, T4 样品平均透光率为 82.4%, 方块电阻为 8.8 Ω/sq , 品质因子达到最高 $16.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 说明 T4 具有相对最优的综合光电性能。

$$F = T^{10} / R_s \quad (2)$$

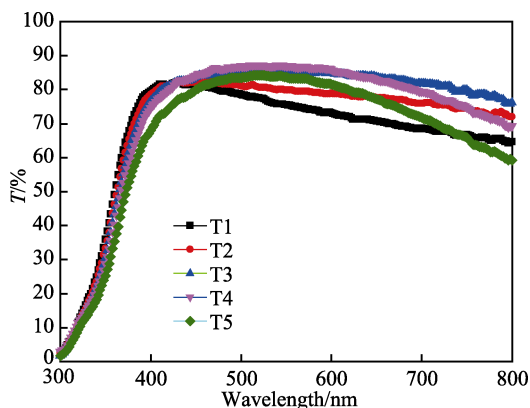


图 4 柔性透明导电玻璃的透射光谱
Fig.4 Transmission spectra of flexible transparent conductive glasses

表 3 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃样品的平均透射率 (380~760 nm)、方阻、品质因子

Tab.3 The average transmittance (380~760 nm), square resistance, and quality factor of AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO transparent conductive glass samples

Sample No.	Ag thickness/nm	$T/\%$	$R_s/(\Omega \cdot \text{sq}^{-1})$	$F/(10^{-3} \Omega^{-1})$
T1	3	73.1	388.0	0.11
T2	6	79.0	40.1	2.36
T3	9	82.0	15.4	8.93
T4	12	82.4	8.8	16.4
T5	15	76.2	6.2	10.6

3 结论

本文利用磁控溅射技术在柔性玻璃基底上室温制备了 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 结构的透明导电玻璃, 研究了中间 Ag 膜厚度对样品的结构特征及光电性能的影响。研究发现, 界面层 NiCr 薄膜的引入使得 AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 透明导电玻璃的透光率远高于 AZO/Ag/AZO 结构, 说明界面层有效地解决了金属薄膜与介质层之间的氧化问题。随着中间 Ag 层厚度由 3 nm 增加至 15 nm, Ag 膜由离散的岛状结构变为连续薄膜, 样品的内部缺陷减少, 样品在 380~760 nm 光波长范围内的平均透光率先增加后降低, 吸收边依次发生了红移, 样品的方块电阻则随着 Ag 层厚度的增加单调减小。对于中间 Ag 膜厚度为 12 nm 的样品综合光电性能最佳, 其平均光透过率为 82.4%, 载流子浓度为 $8.32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为

$8.21 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 电阻率为 $9.15 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 方块电阻为 $8.8 \Omega/\text{sq}$, 品质因子可达 $16.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。结果表明, 样品光电性能与 Ag 层厚度密切相关, AZO/NiCr/Ag/NiCr/AZO 结构的透明导电玻璃经过工艺优选后可以获得优异的综合光电性能, 界面层的引入为柔性透明导电膜的研究提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] YANG Shu-min, SUN Ben-shuang, LIU Yang, et al. Effect of ITO Target Crystallinity on the Properties of Sputtering Deposited ITO Films[J]. Ceramics International, 2020, 46(5): 6342-6350.
- [2] FERHATI H, DJEFFAL F, BENHAYA A. Optimized High-Performance ITO/Ag/ITO Multilayer Transparent Electrode Deposited by RF Magnetron Sputtering[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 129: 176-184.
- [3] VAN EEK S, YAN Xia, LI Wei-min, et al. Investigation of Material Properties and Thermal Stabilities of Magnetron-Sputter-Deposited ZnO: Al/Ag/ZnO: Al Transparent Conductive Coatings for Thin-Film Solar Cell Applications[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(8S2): 08MA12-1-6.
- [4] KIM D H, LEE W H, JESURAJ P J, et al. Improved Charge Balance in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes by Different Ultraviolet Ozone Treatments on Indium Tin Oxide[J]. Organic Electronics, 2018, 61: 343-350.
- [5] ELLMER K. Past Achievements and Future Challenges in the Development of Optically Transparent Electrodes[J]. Nature Photonics, 2012, 6(12): 809-817.
- [6] HECHT D S, HU Liang-bing, IRVIN G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures[J]. Advanced Materials, 2011, 23(13): 1482-1513.
- [7] LI Yong-xi, JI Chen-gang, QU Yue, et al. Enhanced Light Utilization in Semitransparent Organic Photovoltaics Using an Optical Outcoupling Architecture[J]. Advanced Materials, 2019, 31(40): 1903173.1-1903173.8.
- [8] SHI Jue-li, ZHANG Jia-ye, YANG Lu, et al. Wide Bandgap Oxide Semiconductors: From Materials Physics to Optoelectronic Devices[J]. Advanced Materials, 2021, 33(50): 2006230.
- [9] JANG J S, KIM J, GHORPADE U, et al. Comparison Study of ZnO-Based Quaternary TCO Materials for Photovoltaic Application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 793: 499-504.
- [10] FANG Yuan-xing, COMMANDEUR D, LEE W C, et al. Transparent Conductive Oxides in Photoanodes for Solar Water Oxidation[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(2): 626-632.
- [11] PONJA S D, SATHASIVAM S, PARKIN I P, et al. Highly Conductive and Transparent Gallium Doped Zinc Oxide Thin Films via Chemical Vapor Deposition[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 638.

- [12] ROGUAI S, DJELLOUL A. A Structural and Optical Properties of Cu-Doped ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(2): 1-8.
- [13] TANG Li-dan, WANG Bing, WANG Jian-zhong. Effect of Post-Annealing Ambient on Electrical Structural Properties and Optical Properties of ZnO: Al Transparent Films[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 299-300: 675-678.
- [14] KINNER L, BAUCH M, WIBOWO R A, et al. Polymer Interlayers on Flexible PET Substrates Enabling Ultra-High Performance, ITO-Free Dielectric/Metal/Dielectric Transparent Electrode[J]. *Materials & Design*, 2019, 168: 107663.
- [15] LONG Juan, HUANG Zeng-qi, ZHANG Jia-qi, et al. Flexible Perovskite Solar Cells: Device Design and Perspective[J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2020, 5(1): 013002.
- [16] TORRISI G, CRUPI I, MIRABELLA S, et al. Robustness and Electrical Reliability of AZO/Ag/AZO Thin Film after Bending Stress[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 165: 88-93.
- [17] ZHAO Li, RUI Qi, WANG Da-yong. Molecular Basis for Oxidative Stress Induced by Simulated Microgravity in Nematode *Caenorhabditis Elegans*[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607-608: 1381-1390.
- [18] ZHAO Li, WAN Han-xiao, LIU Qi-zhan, et al. Multi-Walled Carbon Nanotubes-Induced Alterations in MicroRNA Let-7 and Its Targets Activate a Protection Mechanism by Confering a Developmental Timing Control[J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2017, 14(1): 1-11.
- [19] JEONG E, BAE S, PARK J B, et al. Pinhole-Free TiO₂/Ag(O)/ZnO Configuration for Flexible Perovskite Solar Cells with Ultralow Optoelectrical Loss[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(16): 9160-9170.
- [20] LEE S Y, PARK Y S, SEONG T Y. Optimized ITO/Ag/ITO Multilayers as a Current Spreading Layer to Enhance the Light Output of Ultraviolet Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776: 960-964.
- [21] REN Ning-yu, SHI Peng-fei, SHENG Zi-lun, et al. Up to 98.2% Super Transmittance and Precise Modification of Wavelength Band in Vein-Like Ag in ITO/Ag/AZO Sandwich Structure[J]. *Solar Energy*, 2020, 203: 240-246.
- [22] ACOSTA M, MENDEZ-GAMBOA J, RIECH I, et al. AZO/Ag/AZO Multilayers Electrodes Evaluated Using a Photonic Flux Density Figure of Merit for Solar Cells Applications[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 127: 49-53.
- [23] KERMANI H, FALLAH H R, HAJIMAHMOODZADEH M, et al. Design and Construction of an Improved Nanometric ZnS/Ag/ZnS/Ag/ZnS Transparent Conductive Electrode and Investigating the Effect of Annealing on Its Characteristics[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 539: 222-225.
- [24] 张昕宇. AZO/Ni/Ag/AZO 薄膜的光电性能及其稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020: 9-49.
ZHANG Xin-yu. The Study on Photoelectric Performance and Stability of AZO/Ni/Ag/AZO Films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020: 9-49.
- [25] ZHU Ke, YANG Kai-wei, TAN Hai-xiong, et al. Effects of Oxygen Ambient on the Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of AZO/Ag/AZO Transparent Electrodes[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127(7): 1-4.
- [26] CRUPI I, BOSCARINO S, STRANO V, et al. Optimization of ZnO: Al/Ag/ZnO: Al Structures for Ultra-Thin High-Performance Transparent Conductive Electrodes[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(13): 4432-4435.
- [27] ZHOU Lin, CHEN Xiao-hong, ZHU Feng, et al. Improving Temperature-Stable AZO-Ag-AZO Multilayer Transparent Electrodes Using Thin Al Layer Modification[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(50): 505103.
- [28] 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.
- [29] 牛晓. 在线低辐射(Low-E)玻璃生产,性能以及应用[J]. *建筑玻璃与工业玻璃*, 2011(8): 19-21.
NIU Xiao. Production, Properties and Application of In-line Low-Radiation (Low-E) Glass[J]. *Glass in Building and Industrial Glass*, 2011(8): 19-21.
- [30] GLASER H J. 大面积玻璃镀膜[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2006.
GLASER H J. Large Area Glass Coating[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2006.
- [31] YUN J. Ultrathin Metal Films for Transparent Electrodes of Flexible Optoelectronic Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(18): 1606641.
- [32] RUSSO V, GHIDELLI M, GONDONI P, et al. Multi-Wavelength Raman Scattering of Nanostructured Al-Doped Zinc Oxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(7): 073508.
- [33] BERGMAN L, CHEN Xiang-bai, HUSO J, et al. Raman Scattering of Polar Modes of ZnO Crystallites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(9): 093507.
- [34] CUSCÓ R, ALARCÓN-LLADÓ E, IBÁÑEZ J, et al. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO[J]. *Physical Review B*, 2007, 75: 165202.
- [35] 蒋树刚, 路万兵, 汪鑫, 等. 基于无钢 AZO/Ag/AZO 多层透明电极的柔性钙钛矿太阳能电池[J]. *科学通报*, 2020, 65(32): 3602-3609.
JIANG Shu-gang, LU Wan-bing, WANG Xin, et al. Flexible Perovskite Solar Cells Based on Indium-Free AZO/Ag/AZO Multilayer Transparent Electrodes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(32): 3602-3609.
- [36] BULÍŘ J. Preparation of Nanostructured Ultrathin Silver Layer[J]. *Journal of Nanophotonics*, 2011, 5(1): 051511.
- [37] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1966, 15(2): 627-637.
- [38] HAACKE G. New Figure of Merit for Transparent Conductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(9): 4086-4089.