

doi: 10.3788/gzxb20124109.1086

# 氧氩比对 $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ 透明导电膜光电性能的影响

于仕辉, 丁玲红, 薛闯, 张伟风

(河南大学 物理与电子学院; 河南省光伏材料重点实验室, 河南 开封 475004)

**摘 要:**在室温及不同的氧氩比条件下,采用射频磁控溅射 Ag 层和直流磁控溅射  $\text{SnO}_2$  层,在载玻片衬底上制备出了  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  多层薄膜.用霍尔效应测试仪、四探针电阻测试仪和紫外-可见-近红外光谱仪等表征了薄膜的电学性质和光学性质.实验结果表明:当氧氩比为 1:14 时,所制得的薄膜的光电性质优良指数最大,为  $1.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ ;此时,薄膜的电阻率为  $9.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,方电阻为  $9.68 \Omega/\text{sq}$ ,在 400~800 nm 可见光区的平均光学透射率达 85%;并且,在氧氩比为 1:14 时,利用射频磁控溅射 Ag 层和直流磁控溅射  $\text{SnO}_2$  层在 PET 柔性衬底上制备出了光电性质优良的柔性透明导电膜,其在可见光区的平均光学透过率达 85% 以上,电阻率为  $1.22 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ,方电阻为  $12.05 \Omega/\text{sq}$ .

**关键词:**磁控溅射;  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ ; 氧氩比; 透明导电薄膜

**中图分类号:** TN305.05

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2012)09-1086-4

## 0 引言

透明导电薄膜因其具有较高的载流子浓度和光学禁带宽度,因而表现出低的电阻率和高可见光透过率等优良的光电性能,在平板显示器、太阳能电池、电磁防护屏以及建筑玻璃的红外放射涂层等光电薄膜器件中有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>.目前应用的透明导电膜主要有 ITO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )、AZO( $\text{ZnO}:\text{Al}$ )和 FTO( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )等金属氧化物透明导电薄膜<sup>[5-7]</sup>.但是这些薄膜材料的电阻率仍不是很低,且光学性质也有待提高.为了提高其光电性质,新结构的透明导电薄膜需要被尝试研究.

众所周知,金属有非常好的导电性,但是其光学透过率却非常差,基于此,最近一些研究者设计出了 TCO/金属/TCO 结构的透明导电薄膜.这些薄膜具有低的电阻率和方电阻,在可见光区还具有高的光学透过率,且比单金属层薄膜有相对好的化学稳定性.K. H. Choi<sup>[8]</sup>等人研究了 ITO/Ag/ITO 多层透明导电膜,Y. S. Kim<sup>[9]</sup>等人研究了 ITO/Au/ITO 多层透明导电膜,其光电性能优于 ITO 透明导电膜和 FTO 等透明导电薄膜.但是 ITO 中含贵金属铟,应用成本较高,铟有毒且资源匮乏<sup>[10]</sup>,相比 ITO 薄膜和 ZnO 薄膜而言, $\text{SnO}_2$  具有好的化学稳定性和热稳定性、材料来源丰富、价格低廉、无毒<sup>[7]</sup>等优点.本

文研究了  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  的多层膜结构的光电性能.

本文采用了磁控溅射的方法,用直流溅射沉积 Ag 层,用射频溅射沉积  $\text{SnO}_2$  层.用相同溅射功率和沉积厚度在不同的氧氩比下制备  $\text{SnO}_2$  层,研究了其对  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  多层膜结构光电性能的影响.

## 1 实验过程

采用 JGP-450A 型高真空多功能射频磁控溅射仪进行样品的制备,基底采用飞舟玻璃有限公司生产的载玻片.镀膜前分别用丙酮、酒精和去离子水对基底超声清洗,用氮气吹干.靶材采用直径 50 mm,纯度为 99.5% 的  $\text{SnO}_2$  陶瓷靶和纯度为 99.99% 的 Ag 靶.溅射所采用的气体是 99.999% 的高纯氩气和 99.99% 的氧气,溅射温度是室温.中间的 Ag 层所用的溅射功率是 30 W,用高纯氩气溅射,溅射压强是 1 Pa,沉积厚度是 5 nm.顶部和底部的  $\text{SnO}_2$  层所用的溅射功率都是 50 W,上下两层的沉积厚度都是 50 nm,用氧气和氩气混合气体溅射,溅射压强是 1 Pa,氧氩比通过调节氩气和氧气的流量控制,以制备不同氧氩比的薄膜样品.

薄膜的电学性质用 Ecopia HMS 3000 型霍尔效应测试仪和 SX1934 型四探针进行了测量,薄膜

**基金项目:**河南省高校科技创新团队计划(No. 2012IRTSTHN004)支持和河南省教育厅自然科学基金(No. 2009B48003)资助

**第一作者:**于仕辉,(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为透明导电薄膜材料. Email: yash728@126.com

**导师(通讯作者):**张伟风(1965-),男,教授,博导,主要研究方向为氧化物材料物理研究. Email: wfzhang@henu.edu.cn

**收稿日期:**2012-05-07; **修回日期:**2012-06-10

的光学性质用 Varian Cary 5000 型紫外-可见-近红外光谱仪进行了测量。

## 2 结果分析与讨论

Ag 的功函数为  $W_M = 4.3 \text{ eV}^{[11]}$ , SnO<sub>2</sub> 的功函数为  $W_S = 4.7 \text{ eV}^{[12]}$ , 因此 Ag 层和 SnO<sub>2</sub> 层的接触是一个欧姆接触。Ag 层和 SnO<sub>2</sub> 层在接触前的能带图如图 1(a) 所示, 接触后的能带图如图 1(b) 所示。刚形成接触后, 电子从低功函数的 Ag 层流向高功函数的 SnO<sub>2</sub> 层, 此时电子堆积在靠近接触面附近的一个非常狭窄的区域内, 这将使 Ag 和 SnO<sub>2</sub> 的费米能级达到同一水平。由于电子的传输, SnO<sub>2</sub> 的导带和价带向下弯曲(如图 1(b)), 直到达到一个热力学平衡。又由于 Ag 的功函数和 SnO<sub>2</sub> 的功函数相差很大, 这将导致大量的载流子进入到 SnO<sub>2</sub> 层, 宏观表现为薄膜的具有很低的电阻率和方电阻。

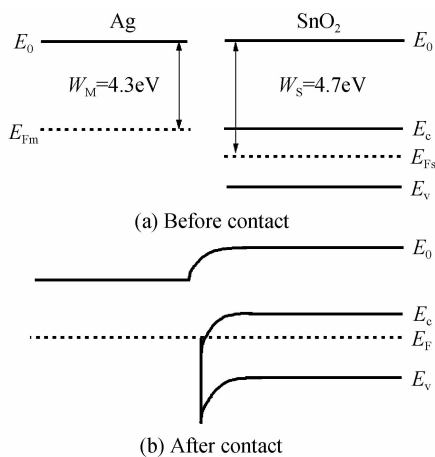


图 1 SnO<sub>2</sub> 和 Ag 的能带图

Fig. 1 Schematic energy band diagrams of SnO<sub>2</sub> and Ag

图 2 为不同氧氩比下沉积得到的 SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率和方电阻图。由图 1 可以看出, 在纯氩气氛中溅射下, 薄膜的电阻率和方电阻最小, 其值分别为  $6.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  和  $6.3 \Omega/\text{sq}$ 。随着溅射气体中氧气和氩气比率的变化, 薄膜的电阻率和方电阻逐渐升高, 氧氩比为 1 : 14 时, 电阻率为  $9.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方电阻为  $9.68 \Omega/\text{sq}$ 。当氧氩比为 1 : 5 时, 电阻率和方电阻分别达到了  $1.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  和  $12.3 \Omega/\text{sq}$ 。当溅射气体中氧气和氩气的比率继续增加到 1 : 2 时, SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> 薄膜的导电类型由 n 型变为 p 型, 电阻率为  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这可能是由于高的氧气含量容易把 Ag 氧化为 Ag<sub>2</sub>O, 从而导致薄膜的方电阻和电阻率升高, 当氧气含量高到一定程度时, 由于中间的 Ag 层很薄, 导致了 Ag 全部被氧化, 并且一部分 Ag 原子进入 SnO<sub>2</sub> 层, Ag<sup>+</sup> 离子替代了 Sn<sup>4+</sup> 离子的位置, 导致了空穴的产生, 从而导致了 p 型 SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> 薄膜的形成。

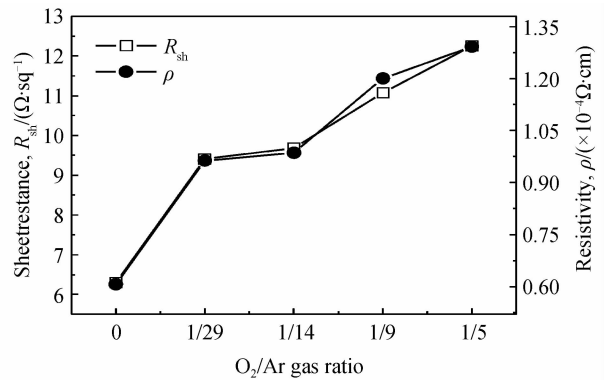


图 2 SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> 多层薄膜的方电阻和电阻率随不同氧氩比的变化

Fig. 2 Sheet resistance and resistivity of the SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> tri-layer films as a function of O<sub>2</sub>/Ar ratio

图 3 为不同氧氩比下透过率随波长的变化情况。由图 3 可以看出, 整体趋势是可见光区(400 ~ 800 nm)的透射率随着氧氩比先增大后渐少。当氧氩比在 1 : 29 以下时, 薄膜在可见光区的短波长范围内具有较低的透射率, 这主要是由于 SnO<sub>2</sub> 层的影响。当氧气较少的情况下, SnO<sub>2</sub> 薄膜内部有很多缺陷, 由于晶体缺陷的存在使得薄膜内存在折射率和消光系数的不统一。折射率的突变会造成在晶体内出现光的反射, 将入射光反射回大气; 消光系数的不统一会造成晶体光吸收的变化, 这两方面都有可能造成光透过率的降低<sup>[13]</sup>, 导致了 SnO<sub>2</sub> 层低的透射率。当溅射气体中氧氩比增为 1 : 14 时, SnO<sub>2</sub> 层内部的缺陷渐少, 因此在可见光区的透射率增加, 这时薄膜的透射率最大, 为 85%。随着溅射气体中氧含量的继续增大, 一部分 Ag 被氧化为 Ag<sub>2</sub>O, Ag 层变得不连续, 不连续的 Ag 层会导致光的散射增强, 因此薄膜的透射率下降。

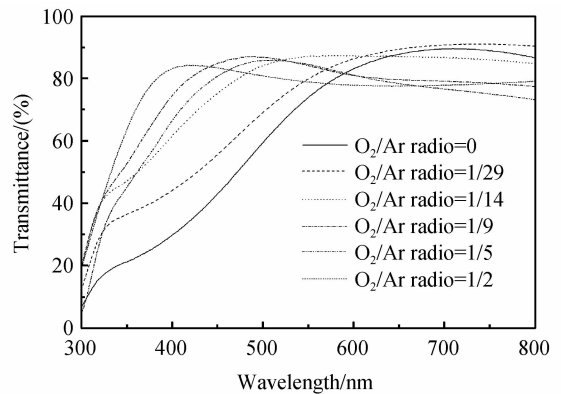


图 3 SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> 多层薄膜的透射谱随不同氧氩比的变化

Fig. 3 Optical transmittance spectra of SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> tri-layer films as a function of O<sub>2</sub>/Ar ratio

利用透过率和波长之间的关系可以计算出薄膜光学带隙。根据吸收系数( $\alpha$ )和吸收边附近光子能量( $h\nu$ )的关系, 它们应满足<sup>[14]</sup>

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

式中,  $E_g$  和  $A$  分别为光学带隙和一个常量. 通过  $\alpha^2$  的直线在  $\alpha^2 = 0$  时与通过  $h\nu$  直线的交点值既是带隙值. 如图 4, 本文所制备出  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  薄膜在氧氩比为 0、1/29、1/14、1/9、1/5、1/2 的时候, 薄膜的带隙分别为 2.75 eV、3.0 eV、3.65 eV、3.78 eV、3.80 eV、3.70 eV、3.81 eV.

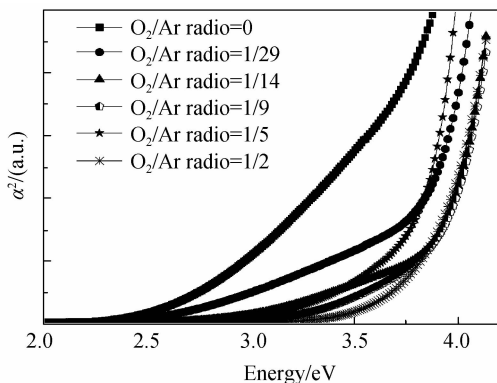


图 4  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  多层薄膜的光学带隙随不同氧氩比的变化

Fig. 4 Optical band gap of  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  tri-layer films as a function of  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio

在透明导电薄膜的各种各样的应用中, 光学性质和电学性质都是非常重要的, 并且这两种性质同等重要. 去评价一种导电薄膜性质的好坏, 用以下的方程<sup>[13]</sup>去计算薄膜光学性质和电学性质之间的优劣指数  $\varphi_{\text{TC}}$ .

$$\varphi_{\text{TC}} = T_{\text{av}}^{10}/R_{\text{sh}} \quad (2)$$

式中  $T_{\text{av}}$  是透射率,  $R_{\text{sh}}$  是方电阻. 考虑到在显示器件方面的应用, 本文使用在可见光区 (400~800 nm) 的平均透射率  $T_{\text{av}}$  可由式 (3)<sup>[13]</sup> 计算出

$$T_{\text{av}} = \frac{\int V(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{\int V(\lambda)d\lambda} \quad (3)$$

式中  $T(\lambda)$  是透射率,  $V(\lambda)$  是比视感度. 如图 5 所示,  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  薄膜在氧氩比为 0、1/29、1/14、

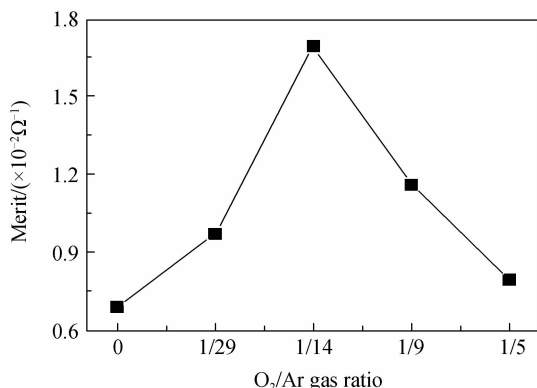


图 5  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  多层薄膜的优良指数随不同氧氩比的变化

Fig. 5 The figures of merit of  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  tri-layer films as a function of  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio

1/9、1/5 的时候, 薄膜光学性质和电学性质的优良指数  $\varphi_{\text{TC}}$  分别为  $6.9 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 、 $9.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 、 $1.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 、 $1.16 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 、 $7.9 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ . 本文在氧氩比为 1/14 时获得最好的优良指数为  $1.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ . 这个值是高于  $\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{ZnO}$ <sup>[15]</sup>、 $\text{ITO}/\text{Au}/\text{ITO}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{ITO}/\text{Ag}/\text{ITO}$ <sup>[8]</sup> 等 TCO 薄膜的.

与硬质材料衬底上沉积的 TCO 膜相比, 在有机柔性基片上制备的透明导电薄膜不仅具有玻璃基片透明导电膜的光电特性, 而且具有许多独特优点, 如: 可挠曲、重量轻、不易破碎、易于大面积生产等. 随着电子器件的小型化和轻便化, 柔性衬底的透明导电薄膜的研究引起了人们的广泛关注, 有望成为硬质衬底透明导电薄膜的更新换代产品. 因此在溅射气体中氧氩比为 1:14 的情况下, 在 PET 柔性衬底上沉积了  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  薄膜, 其电阻率为  $1.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方电阻为  $12.05 \Omega/\text{sq}$ . 其透射光谱随波长的变化如图 6 所示. 计算得, 薄膜在可见光区的平均透过率达到 85% 以上, 其光学带隙为 3.41 eV. 由此可见, 这是一种可在柔性衬底上沉积的性质很好的透明导电膜.

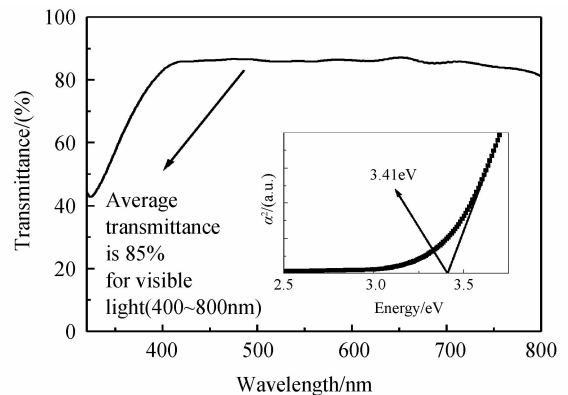


图 6 氧氩比为 1:14 时, 沉积在 PET 衬底上的  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  多层薄膜的透射谱和带隙

Fig. 6 Optical transmittance spectra and optical band gap of  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  tri-layer films, while  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio is 1:14

### 3 结论

采用射频磁控溅射和直流磁控溅射的方法制备了不同氧氩比下的  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  多层薄膜. 实验研究表明, 在制备  $\text{SnO}_2$  层时用 1:14 的氧氩比获得了最大光电优良指数的透明导电薄膜, 最优值为  $1.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ , 此时薄膜的电阻率为  $9.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方电阻为  $9.68 \Omega/\text{sq}$ . 除此之外, 在 PET 柔性衬底上制备出了透过率达 85% 以上, 电阻率为  $1.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方电阻为  $12.05 \Omega/\text{sq}$  的透明导电膜, 这种薄膜有望用在各种柔性器件中.

## 参考文献

- [1] WONG L M, CHIAM S Y, HUANG J Q, *et al.* Role of oxygen for highly conducting and transparent gallium-doped zinc oxide electrode deposited at room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(2): 022106-022106-3.
- [2] ZHAO J, ZHAO X J, NI J M, *et al.* Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO<sub>2</sub>: Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO<sub>2</sub>/Al multilayer thin films[J]. *Acta Materialia*, 2010, **58**(19): 6243-6248.
- [3] NI J, ZHAO X, ZHENG X, *et al.* Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO<sub>2</sub> thin films[J]. *Acta Materialia*, 2009, **57**(1): 278-285.
- [4] WANG Feng, ZHANG Zhi-yng, YAN Jun-feng, *et al.* Preparation and characterization of ZnO-SnO<sub>2</sub> transparent and conducting thin film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(12): 3121-3125.  
王峰,张志勇,严军峰,等. ZnO-SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜的制备及性能研究[J]. 光子学报, 2009, **38**(12): 3121-3125.
- [5] LEE S H, HAN S H, JUNG H S, *et al.* Al-doped ZnO thin film: a new transparent conducting layer for ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(15): 7185-7189.
- [6] PARTHIBAN S, ELANGOVAN E, RAMAMURTHI K, *et al.* Investigations on high visible to near infrared transparent and high mobility Mo doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis technique [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**(3): 406-412.
- [7] KIM H, AUYEUNG R C Y, PIQUE A, *et al.* Transparent conducting F-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(15): 5052-5056.
- [8] SONG Chun-yan LIU Xing-yuan. Transparent conducting film in visible region based on ZnSe/Ag/ZnSe[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(6): 857-859.  
宋春燕,刘星元. 基于 ZnSe/Ag/ZnSe 可见光驱透明导电薄膜[J]. 光子学报, 2011, **40**(6): 857-859.
- [9] KIM Y S, PARK J H, CHOI D H, *et al.* ITO/Au/ITO multilayer thin films for transparent conducting electrode applications [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **254**(5): 1524-1527.
- [10] GONG L, LU J, YE Z. Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by RF magnetron sputtering on polycarbonate substrates [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**(9): 937-941.
- [11] HO W C, SOO Y K, KIBEOM K, *et al.* Enhancement of hole injection using O<sub>2</sub> plasma-treated Ag anode for top-emitting organic light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(1): 012104-012104-3.
- [12] HOEFER U, FRANK J, FLEISCHER M. High temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gas sensors and SnO<sub>2</sub>-gas sensors: a comparison [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2001, **78**(1-3): 6-11.
- [13] 陈肖静,朱拓,李果华,等. 氩气压强对 ZnO 薄膜的性质影响 [C]. 第十届中国太阳能光伏会议论文集: 迎接光伏发电新时代, 2008.
- [14] MAROTTI R E, GUERRA D N, BELLO C, *et al.* Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **82**(1-2): 85-103.
- [15] SIVARAMAKRISHNAN K, ALFORD T L. Metallic conductivity and the role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(5): 052104-052104-3.

## Influence of O<sub>2</sub>/Ar Ratio on the Properties of Transparent Conductive SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> Tri-layer Film

YU Shi-hui, DING Ling-hong, XUE Chuang, ZHANG Wei-feng

(Key Laboratory of Photovoltaic Materials of Henan Province; School of Physics and Electronics, Henan University, Kai feng, Henan 475004, China)

**Abstract:** SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> tri-layer thin films were prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering of SnO<sub>2</sub> with different O<sub>2</sub>/Ar ratio and DC magnetron sputtering of Ag. Several analytical tools such as Hall measurements, four-point probe and ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) spectrophotometer were used to explore the causes of the changes in electrical and optical properties. When O<sub>2</sub>/Ar ratio is 1 : 14, the film had a figure of merit of  $1.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ , the resistivity is  $9.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , and the sheet resistance is  $9.68 \Omega/\text{sq}$ , while the average transmittance is still as high as 85% in the visible light region. In addition, when O<sub>2</sub>/Ar ratio is 1:14, The flexible SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> tri-layer thin films with excellent photoelectric performance can be obtained by magnetron sputtering on PET substrates, the average transmittance is above 85%, the resistivity is  $1.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , and the sheet resistance is  $12.05 \Omega/\text{sq}$ .

**Key words:** Magnetron sputtering; SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub>; Oxygen-Argon ratio; Transparent conductive film