

多层复合 ZnS/Cu/Ag/ZnS 透明导电薄膜的 磁控溅射制备及性能研究

陶凯^{1,2}, 李豫博³, 王煜昊¹, 郭凯洋¹, 李青萍¹, 丁海^{1,2}

(1. 河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003; 2. 河南省金属材料改性技术工程技术研究中心, 河南 新乡 453003;
3. 宇通客车股份有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要: 采用磁控溅射法制备 ZnS/Cu/Ag/ZnS 多层复合透明导电薄膜, 并对其微观结构和光电性能进行研究。选用纯度 > 99.99% 的 ZnS、Cu 和 Ag 靶材, 分别利用射频和直流溅射电源, 在玻璃衬底上逐层溅射沉积了不同膜层参数的 ZnS/Cu/Ag/ZnS 结构薄膜。利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射仪、紫外可见分光光度计和四探针测试仪等对复合薄膜的形貌、物相、透光性和导电性进行测试。优化后的复合薄膜显示出均匀的界面组织, 优良的透光性和导电性, 400—800 nm 可见光波段的平均透射率为 87.47%, 表面电阻为 $6.74 \Omega/\text{sq}$, 品质因子达 $38.91 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。该复合透明导电薄膜具有优良的综合光电性能, 为无铟透明导电膜的产业应用和拓展提供了更多选项。

关键词: 透明导电薄膜; 多层结构; 磁控溅射; 介质层; 种子层

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2024)04-0013-07

0 引言

透明导电薄膜 (TCF) 作为一类重要的光电材料, 广泛应用于平板显示、光伏发电、发光二极管、防电磁干扰透明窗、低辐射玻璃等领域^[1-3]。其中透明导电氧化物 (TCO) 材料中的铟锡氧化物 (ITO) 具有优异的透光性和导电性, 是目前应用最为广泛的一种 TCF 材料^[4, 5]。但由于铟资源有限, 价格日趋昂贵, 且有环境污染等原因, 已不能满足电子产业快速发展的需求^[6], 所以迫切需要开发替代铟的 TCF 材料。

对于单一的 TCO 材料, 减少薄膜厚度可以提升透光性, 但导电性会降低, 因此可考虑采用复合技术加入高导电性物质, 如纳米银线、纳米碳管、石墨烯、金属网格或超薄金属膜 (UTM) 等。其中以 UTM 为中间层的多层复合 TCF 具有良好的透光性、导电性、延展性和可定制性, 显示出替代 ITO 类材料的巨大潜力^[4, 7]。该类薄膜多为介质/金属/介质 (D/M/D) 结构, 其导电性能主要取决于中间金属层, 通常表现优秀; 两侧的介质层可以有效抑制在可见光波段来自

金属薄膜的反射效应和金属/介质界面处的表面等离子 (SP) 效应, 使多层复合结构 TCF 在可见光区具有良好的透光性。此外由于金属层材料良好的延展性, 即使在介质层被弯折破裂的情况下, 复合薄膜仍可保持良好的导电性和一定的功能性^[5, 8]; 相比于单层 TCO 薄膜, 其机械稳定性也明显增强。

多层复合 TCF 中的金属层应具有高导电性和低消光系数, 由于 Ag 在金属中导电性最好, 在可见光波段光吸收系数较小, 因此应用最广泛。引入 Cu 种子层 (形核层)^[9-11] 的 Ag-Cu 复合金属中间层可降低获得连续性 Ag 层的临界厚度值, 比单一 Ag 层具有更好的综合性能。

ZnS 是一种较常用的镀膜材料 [12-14], 具有良好的工艺性和经济性, 在可见光区具有高折射率 (550 nm 波长时, 折射率 $n=2.35 \pm 0.05$) 和光透过率, 可提升复合膜的光学性能, 还可改善 TCF 与衬底的结合状况, 提升薄膜稳定性。此外, ZnS 还具有促进 Cu 膜均匀沉积的作用。

目前采用真空蒸镀方法制备 ZnS 基多层 TCF 的

收稿日期: 2024-06-12

基金项目: 河南省科技攻关项目 (232102231016); 河南工学院博士科研基金项目 (KQ1851)

第一作者简介: 陶凯 (1981—), 男, 河南新乡人, 副教授、高级工程师, 博士, 主要从事金属材料及表面工程研究。

研究较多^[15,16],而采用磁控溅射法的较少。本文基于超薄 Cu/Ag 双金属层的优良光电和机械性能,以及 ZnS 作为介质层材料表现出的良好工艺性和综合光电性能,采用磁控溅射技术在玻璃衬底上制备 ZnS/Cu/Ag/ZnS 结构多层复合透明导电薄膜,并对其结构参数、显微形貌和光电性能进行测试分析。

1 实验方法

选用直径 76.2 mm 纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Cu 和 Ag 靶材作为中间金属层的原料,纯度 $\geq 99.99\%$ 的 ZnS 靶材作为两侧介质层的原料(靶材均购自中诺新材公司)。选用钙钠电子玻璃作为衬底,尺寸为 $20 \times 20 \times 1.1$ mm,沉积前依次浸入丙酮和无水乙醇溶液中,用超声波清洗 10 min,之后用去离子水冲洗并用高纯 N_2 吹干。

复合膜层制备设备为 JSD-500 型 4 靶位磁控溅射仪。底层和顶层 ZnS 薄膜采用射频电源(13.56 MHz)进行溅射沉积,功率为 50 W;中间金属(Cu、Ag)层在非破空状态下切换至相应靶位的直流电源进行沉积,功率分别为 10 W 和 120 W;各靶材与基板距离均为 90 mm。对溅射舱抽真空至 5×10^{-4} Pa 后,通入高纯氩气(纯度 $\geq 99.99\%$),流量为 70 sccm,调节阀门挡板角度至舱内恒压 0.4 Pa,各膜层在同一真空室内依次进行预溅射和正式溅射沉积,在此过程中真空度保持稳定,基板不进行外部升温。各膜层的厚度控制主要通过调控稳态时的沉积时间来实现。沉积速度通过采用相同工艺条件下沉积更大厚度膜层时测定厚度和时间数据的方法提前获取。对于极薄的中间层 Cu 膜(< 1 nm),设定厚度对应的实际膜层仍处于非连续的岛状分布状态,此处对应其等效厚度值。

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, HITACHI SU8010)和能谱仪(Bruker Quantax300-30)对多层结构薄膜的各膜层形貌进行表征。选用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon)对玻璃衬底的表面特征进行检测。利用掠入射 X 射线衍射法(GIXRD, Rigaku Smartlab 3kw)对复合薄膜的物相构成进行分析,测试角度范围为 20° — 80° ,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用扫描型紫外可见分光光度计(T-UV756)测试透明导电膜对应不同波长范围的光线透过率。选用数字四探针测试仪(JG M-3)测量薄膜的表面电阻。采用非接触式三维形貌仪(Rtec R-wlafm)以及椭圆偏振光谱仪(HORIBA SAS)测量薄膜厚度。

2 实验结果

根据课题组前期针对 ZnS-Cu-Ag 系复合薄膜的实验结果以及光学性能数值模拟数据,确定本工艺条件下 ZnS 介质层和中间 Cu 种子层的优选厚度分别为 40 nm 和 0.25 nm,本文以此参数为基础采用磁控溅射法进行实物样品制备,并进行相应的性能测试分析。

2.1 复合薄膜的表面微观形貌

2.1.1 玻璃衬底的表面特征

鉴于钙钠玻璃衬底的非导电性,采用 AFM 法对溅射用衬底样品进行检测,图 1 为其表面形貌的 AFM 图像(平面及三维图)。检测结果表明该玻璃衬底表面粗糙度为 R_a 0.274 nm,总体形貌均匀平整。

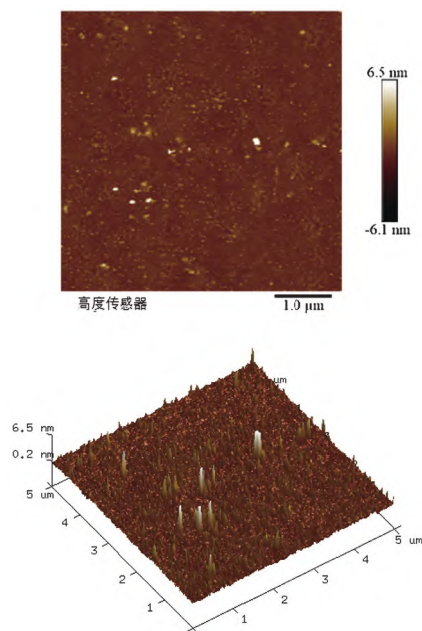


图 1 玻璃衬底表面的 AFM 图像

2.1.2 溅射薄膜的表面形貌

采用场发射扫描电镜和配套能谱仪分别对不同结构的 ZnS-Cu-Ag 系多层薄膜的表面形貌及元素分布进行分析。

在玻璃衬底上磁控溅射 9.5 nm 厚度的单银层(Glass/Ag),其表面形貌如图 2(a)所示。表面 Ag 层已经形成连续完整的薄膜,形貌总体均匀,细密小颗粒基体上间隔分布着尺寸约 50—80 nm 的大颗粒,对其表面的能谱分析结果显示其成分构成均为 Ag 元素。

图 2(b)展示了玻璃衬底上先溅射底层 40 nm 厚度的 ZnS 膜,再溅射第二层 9.5 nm 厚度 Ag 膜(Glass/ZnS/Ag)的表面形貌 SEM 照片。图中间隔分布的深

色不规则区域对应溅射的底层 ZnS 膜; 浅色区域为 Ag 膜。与图 2(a) 相比, ZnS/Ag 复合膜的上表面 Ag 层没有形成连续完整的膜层, 呈现的平均颗粒尺寸有所增大, 间隔分布着尺寸约 70–120 nm 的大颗粒。由于这两种薄膜上表面均为设定相同厚度的超薄 Ag 层, 故影响其形貌特点的因素主要为 Ag 层与相邻底层的浸润性以及底层的粗糙度差异。

为研究极薄种子层在多层复合薄膜中的作用, 在玻璃衬底上依次溅射沉积 ZnS (40 nm)、Cu (0.25 nm) 和 Ag (9.5 nm), 得到的 Glass/ZnS/Cu/Ag 薄膜表面微观形貌如图 2(c) 所示。在该放大倍率下, 表面的 Ag 膜显示出极高的均匀性、连续性和平整性, 分布有少量 < 30 nm 的相对大尺寸颗粒。与图 2(b) 相比, 极薄 Cu 种子层的引入使 Ag 膜层的形貌发生显著改变。不足 10 nm 厚度的 Cu-Ag 双金属层在具有一定粗糙度的 ZnS 基底上形成了完整均匀的膜层, 且表面粗糙度得到明显改善。

在玻璃衬底上依次溅射沉积 ZnS (40 nm)、Cu (0.25 nm)、Ag (9.5 nm) 和 ZnS (40 nm) 四层薄膜, 得到完整的 D/M/D 结构的复合薄膜 (Glass Z40 C0.25 A9.5 Z40), 图 2(d) 为该薄膜的顶层表面显微形貌 SEM 照片。该复合薄膜表面显示出连续完整的形貌特征, 均匀性极佳, 典型颗粒尺寸约 15–20 nm, 分布有少量约 30 nm 的较大尺寸颗粒。与图 2(b) 间接显示出的底层 ZnS 膜相比, 顶层 ZnS 膜的粗糙度明显减小, 整体更加平整, 这应归因于 ZnS/Glass 和 ZnS/Ag 两种界面的结合性差异产生的形貌差别。

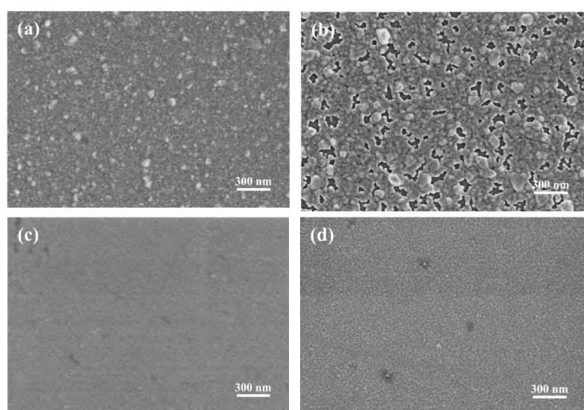


图 2 ZnS–Cu–Ag 系多层复合薄膜的表面形貌 SEM 照片:

(a) Glass/Ag; (b) Glass/ZnS/Ag; (c) Glass/ZnS/Cu/Ag;
(d) Glass/ZnS/Cu/Ag/ZnS

2.2 ZnS/Cu/Ag/ZnS 复合薄膜的 XRD 衍射分析

鉴于 ZnS/Cu/Ag/ZnS 复合薄膜各膜层的超薄厚度, 需采用掠入射法对该薄膜进行 X 射线衍射分析。

为保证更小厚度的中间导电层能够显示有效的衍射信号, 按照与制备各膜层时相同的溅射工艺参数制备了各层厚度均为 40 nm 的 Z40 C40 A40 Z40 多层薄膜, 并进行衍射检测。经对比, 选用掠射角优化值 1° , 相应的 GIXRD 图样如图 3 所示, 比照标准数据卡片对各主要衍射峰进行物相标定。其中对应 Ag 膜层的三个衍射峰最为突出, 其次是 Cu 膜层的三个衍射峰, 表明该工艺条件下, 中间金属层物相晶化程度较高。在低衍射角区域还可识别标注出 ZnS 对应的特征衍射峰。由于该薄膜完全采用室温溅射沉积技术, 基板不进行任何形式的加热, 所以 ZnS 膜层的晶化程度有限, 在 XRD 图样中峰形不够清晰。此特征与其他同类薄膜的结果类似^[17]。

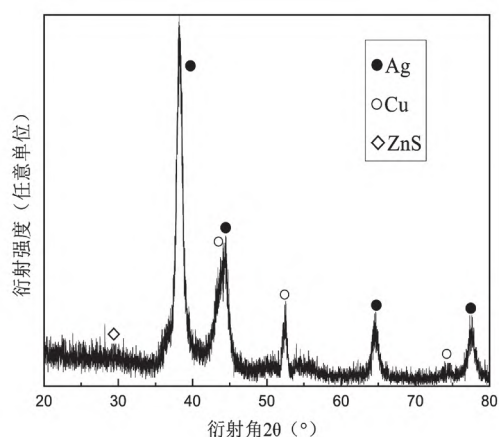


图 3 ZnS/Cu/Ag/ZnS 多层复合薄膜的 GIXRD 衍射图

2.3 ZnS–Cu–Ag 系多层复合薄膜的透光性

透光性是 TCF 薄膜最重要的基础指标之一。采用紫外–可见分光光度计对不同结构参数薄膜在特定波长区间的透射率进行测试, 得到相应的透光性曲线。图 4(a) 展示了 Z40 A8 Z40、Z40 A9.5 Z40 及加入种子层的 Z40 C0.25 A8 Z40、Z40 C0.25 A9.5 Z40 四种结构复合薄膜在 400–800 nm 波长区间的透光性曲线, 该波段相应的透射率平均值见表 1。对于不含种子层的 Z40 A8 Z40 薄膜, 在 350–670 nm 波段随着多层结构中间导电层 Ag 膜厚度由 8 nm 增至 9.5 nm, 薄膜透射率整体略有提升, 应与 Ag 层的连续性随厚度增加有关; 在 670–800 nm 波段, 8 nm 厚 Ag 膜样品的透射率明显优于对比样品, 可归因于连续的 Ag 膜在较大波长区间消光系数显著增大, 该现象也在其他文献上有所报道^[10, 15]。引入极薄的 Cu 层作为种子层后, 复合薄膜的透光性发生较为明显的改变, Z40 C0.25 A8 Z40 透光性在 350–800 nm 整个区间均低于 Z40 A8 Z40, 随波长的增加差距减小, 该差异

应归因于种子层促进了 8 nm 层厚 Ag 膜的连续性。值得注意的是,当 Ag 层厚度增至 9.5 nm, Z40 C0.25 A9.5 Z40 在 350—685 nm 波段均具有四种复合薄膜中的最大透射率,且 350—800 nm 波段中均高于 Z40 C0.25 A8 Z40 薄膜样品。该结构薄膜优良的透光性应归因于较为平整的连续金属层有效减弱了复合薄膜层间存在的等离激元共振效应,减弱了光线在复合薄膜内部的吸收,从而改善了透光性能。

图 4(b) 为四种结构复合薄膜在近红外光波长区间 (750—1100 nm) 的光透射曲线。较小 Ag 层厚度 (8 nm) 的两种薄膜在此波段的透光性均高于 9.5 nm Ag 层厚度的两种样品,且随着波长的增加,透射率差距逐渐增大。对于 8 nm Ag 层厚度的两种薄膜, Cu 种子层的加入对透射率有轻微的降低作用。而当 Ag 膜层厚度增至 9.5 nm 时,种子层显示出对透光性的积极作用,加入种子层的薄膜在整体波段都具有更高的相对透光性,显示出 Cu 种子层对 D/M/D 结构多层薄膜在红外光波长区间的透光性拓展和强化效应^[18]。

图 4(c) 展示了 Z40 C0.25 A8 Z40、Z40 C0.25 A9.5 Z40 和 Z40 C0.25 A11 Z40 三种具有不同厚度金属导电层 (Ag) 的复合薄膜在 350—800 nm 波长区间的透光性曲线,相应的平均光透射率值列于表 1 中。随着金属层厚度由 8 nm 增至 11 nm, ZnS/Cu/Ag/ZnS 复合薄膜在该波段的整体透光性先升高后降低, 9.5 nm Ag 层厚度的薄膜具有最优的综合透光性。当金属 Ag 层形成连续完整的膜层后,继续增加厚度会因 Ag 层的对光线的吸收程度增加而导致复合薄膜透光性的减弱。图 4(d) 为三种复合薄膜在近红外光波长区间 (750—1100 nm) 的光透射率曲线。8 nm Ag 膜厚度的样品在该波段具有相对最高的透射率, 11 nm Ag 膜厚度的样品具有最低值,且随着光线波长的增加,金属层厚度的透射率的减弱作用更加明显,此趋势与 Ag 的消光系数随波长的变化规律一致。

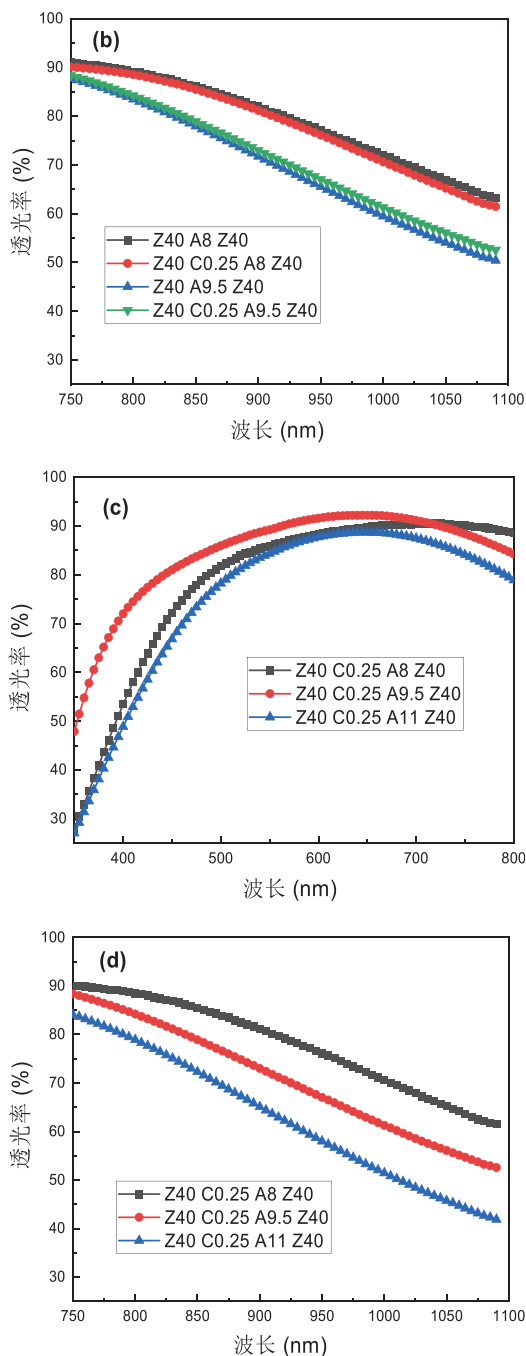
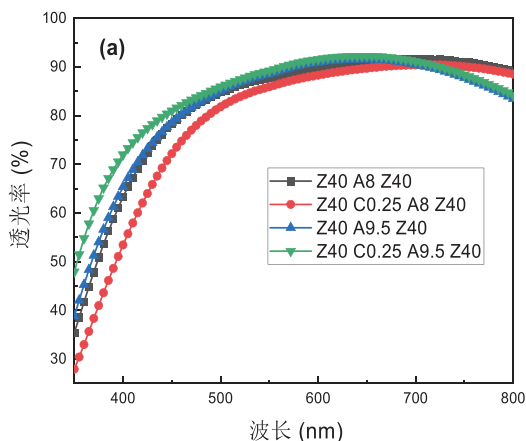


图 4 不同结构的 ZnS-Cu-Ag 系多层复合薄膜透光性曲线:

- (a) Cu 层对 400—800 nm 波段复合薄膜的透光性影响;
(b) Cu 层对 750—1100 nm 波段复合薄膜的透光性影响;
(c) Ag 层厚度对 400—800 nm 波段复合薄膜的透光性影响;
(d) Ag 层厚度对 750—1100 nm 波段复合薄膜的透光性影响

2.4 ZnS-Cu-Ag 系多层复合薄膜的导电性及品质因子
不同结构参数的 ZnS-Cu-Ag 系复合薄膜的表面电阻比较如图 5 所示,具体数值见表 1。对于 8 nm

Ag 层厚度的薄膜, 引入种子层后电阻略有降低。而当 Ag 层厚度增至 9.5 nm 时, 无论是否引入种子层, 复合薄膜的表面电阻值均明显减小。其中值得注意的是 ZnS/Cu/Ag/ZnS 结构薄膜样品的电阻值比 ZnS/Ag/ZnS 结构的更大。这个结果与图 2(b) 和 (c) 中 Ag 膜的表面形貌特征相矛盾, 这应是顶层介质层沉积时高速粒子对超薄中间金属层的撞击作用导致初始 Ag 层的连续状态发生改变。类似现象在其他体系的多层复合薄膜研究中也有报道^[11]。当继续增大导电层厚度至 11 nm 时, 复合薄膜的导电性进一步增强, Z40 C0.25 A11 Z40 结构具有最小的表面电阻值 5.14 Ω/sq 。

表 1 详细列出了不同结构 ZnS-Cu-Ag 系复合薄膜的光电性能值, 根据新品质因子计算公式^[19] (公式 1) 计算可得相应品质因子值。Z40 A9.5 Z40 和 Z40 C0.25 A9.5 Z40 两种薄膜综合光电性能相当, 具有最佳的品质因子, $T_{\text{ave}(400-800)}$ 分别为 $38.98 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 和 $38.91 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, $\phi_{\text{TC}(550)}$ 分别为 $47.13 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 和 $47.26 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。所列五种结构的复合薄膜品质因子均

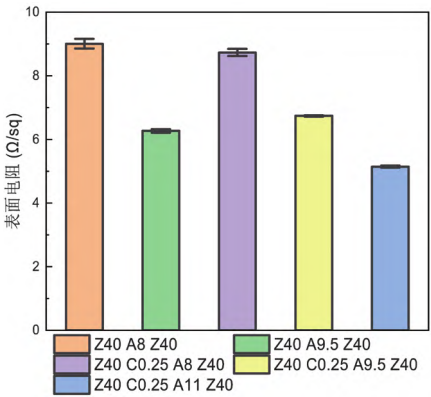


图 5 不同结构参数的 ZnS-Cu-Ag 系复合薄膜的表面电阻比较

超过 $20 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, 显示出该系列复合薄膜具有较宽工艺范围内的优良光电性能。

$$\phi_{\text{TC}} = T^{10} / R_s \tag{1}$$

其中, ϕ_{TC} 代表品质因子 (FoM, 单位 Ω^{-1}), T 代表光透射率 (单位 %), R_s 代表表面电阻值 (单位 Ω/sq)。

表 1 ZnS-Cu-Ag 系复合薄膜光电性能数值

TCF	$R_s(\Omega/\text{sq})$	$T_{\text{ave}(400-800)}(\%)$	$T_{550}(\%)$	$\phi_{\text{TC}(400-800)}(10^{-3} \Omega^{-1})$	$\phi_{\text{TC}(550)}(10^{-3} \Omega^{-1})$
Z40 A8 Z40	9.00	87.10	87.70	27.90	29.90
Z40 A9.5 Z40	6.27	86.86	88.52	38.98	47.13
Z40 C0.25 A8 Z40	8.73	84.94	85.90	22.40	25.06
Z40 C0.25 A9.5 Z40	6.74	87.47	89.19	38.91	47.26
Z40 C0.25 A11 Z40	5.14	79.94	84.33	20.73	35.41

3 分析与讨论

3.1 种子层在多层结构复合薄膜中的作用

当多层复合 TCF 中的金属层厚度低于某一临界值时, 其电阻率和光吸收率迅速增加, 这种演变与金属薄膜生长过程中从团簇状向连续膜层的过渡紧密相关。一般情况下, 这种临界厚度取决于金属种类、基材和沉积条件。根据已报道结果可知^[9-11], 引入 Cu 种子层的 Ag-Cu 复合层状金属中间层比单一 Ag 层具有更好的综合性能。种子层引入的第一个作用是降低获得连续性 Ag 层的临界厚度值。Ag 膜的形貌受种子层的影响明显, 在 0.1—1 nm 厚度 Cu 层上沉积 Ag 层, 当厚度增至 7 nm 时已经可以获得连续均匀的 Ag 层^[10, 11]。作为对比, 沉积单一 Ag 层时获得连续膜层的最小厚度为 9—11 nm, 本文实验结果也部分验证了该规律。种子层引入的第二个作用是扩展复合膜有效透光性对应的波长区间。采用蒸镀

法在 1—3 nm 厚的 Cu 膜层上沉积 Ag, 当厚度达到 6 nm 时即可获得光滑连续的 Ag 膜, 该双金属中间层 TCF 的透光性相对于单金属层在数值和区间上有显著提升^[18]。本实验中磁控溅射相同材料体系的复合薄膜显示出相似的趋势, 但透光性提升比例低于真空蒸镀薄膜, 这应是由于磁控溅射法的沉积微粒能量远高于真空蒸镀过程中的气相粒子能量值, 两种工艺制备的膜层显微结构有所差异所导致。

在本实验结果中, 对于 D/M 结构薄膜, 在 ZnS 底层上溅射沉积金属导电层时, Cu 种子层的成膜促进作用非常显著 (见图 2(b)、(c)), 光透射率和表面电阻值也体现出相应的种子层能提升薄膜的光电性能 (种子层加入后, 透射率由 53.36% 提升至 61.47%, 表面电阻值由 9.24 Ω/sq 降低至 5.14 Ω/sq)。但是在此基础上继续溅射沉积顶层 ZnS 膜, 形成完整的 D/M/D 结构后, 种子层的性能优化效果不再突出, 甚至导电性比无种子层的样品稍有降低。

据此推测应是顶层沉积过程中高能粒子结合成膜时改变了中间金属层的初始状态,从而使该体系 D/M/D 结构薄膜的光电性能数值排序呈现出表 1 所示的特点。类似的现象在其他体系多层薄膜研究中也有报道,但并未给出针对性分析,后续将对此现象做进一步研究。

3.2 多层复合薄膜光学性能的数值模拟与实验测试

在多层 TCF 结构中,光的干涉和金属/介质界面处的等离激元共振效应对薄膜的整体透光性有重要影响。其中光的干涉效应可以利用数学模型或光学薄膜设计软件进行计算模拟,为结构设计提供参考。TFCalc 是常用的光学设计软件之一,具有材料光学设计和计算模拟功能。采用 ZnS (数据由椭圆偏振光谱仪测得)、Ag^[20]、Cu^[20]在相应波段的复折射率数据,通过建模和计算得出 Z40 C0.25 A9.5 Z40 复合薄膜的相对光透射率、吸收率等数据,薄膜透光性的模拟和实验数据曲线如图 6 所示。样品实测透射率数值与模拟结果总体变化趋势吻合度较高;在 400—800 nm 波长区间,透射率最大值仅相差 0.23% (绝对值);平均透射率的模拟结果为 88.05%,略高于测试结果的 87.28%,偏差率仅为 0.88%。考虑到模拟计算时未考虑多层结构中各膜层的表面状态、层间界面结合状况以及各膜层的致密度情况,所呈现的偏差属合理范围。该结果也说明采用光学设计软件进行合理建模和材料数据库输入,可以较为准确地设计和预测磁控溅射 ZnS-Cu-Ag 系多层 TCF 的光学性能,为相关研究工作提供高效的数据支撑。

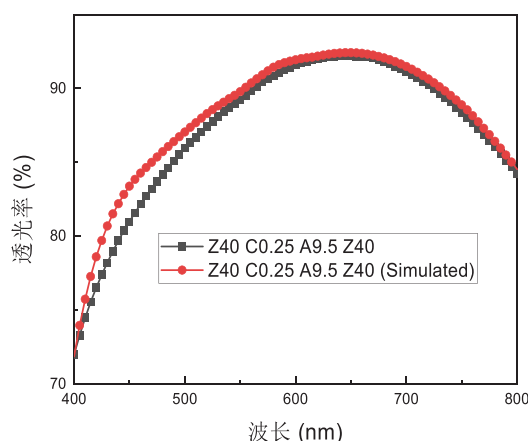


图 6 ZnS/Cu/Ag/ZnS 复合薄膜透光性的实验与模拟结果比较

4 结论

采用磁控溅射法制备了 ZnS/Cu/Ag/ZnS 结构多层复合透明导电薄膜,并对其显微组织和光电性能进

行了研究。该体系多层薄膜的各膜层均显示出均匀连续的界面组织。0.25 nm 厚度 Cu 种子层的引入可有效增强金属导电层的成膜连续性、均匀性和平整性,也使透光性和导电性得到提升。随着 Ag 层厚度的变化,复合薄膜透光性和导电性变化较明显,其中 Z40 C0.25 A9.5 Z40 薄膜具有相对最佳的综合光电性能,在 400—800nm 可见光波段的平均透射率为 87.47%,表面电阻为 6.74 Ω/sq ,品质因子达 $38.91 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。合理利用光学薄膜设计软件对该体系复合薄膜的光学性能可进行有效预测,提升研制效率。

参考文献:

- [1] 路万兵, 蒋树刚, 王佩, 等. 多层复合透明导电薄膜研究进展 [J]. 科学通报, 2017, 62(5): 372-84.
- [2] RABIZADEH M, EHSANI M H. Effect of heat treatment on optical, electrical and thermal properties of ZnO/Cu/ZnO thin films for energy-saving application [J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 16108-13.
- [3] WU J, QIAN X, LIU C, et al. Design and realization of neutral-tinted low-E film [J]. Vacuum, 2022, 203: 111228.
- [4] GIRTAN M, NEGULESCU B. A review on oxide/metal/oxide thin films on flexible substrates as electrodes for organic and perovskite solar cells [J]. Optical Materials: X, 2022, 13: 100122.
- [5] ZHANG J, ZHANG W, CHENG H-M, et al. Critical review of recent progress of flexible perovskite solar cells [J]. Materials Today, 2020, 39: 66-88.
- [6] EMMOTT C J M, URBINA A, NELSON J. Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 97: 14-21.
- [7] GUILLÉ N C, HERRERO J. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics [J]. Thin Solid Films, 2011, 520(1): 1-17.
- [8] 蒋树刚, 魏岳, 刘海旭, 等. 柔性有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展 [J]. 发光学报, 2018, 39(12): 1687-96.
- [9] LOGEESWARAN V J, KOBAYASHI N P, ISLAM M S, et al. Ultrasoft Silver Thin Films Deposited with a Germanium Nucleation Layer [J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 178-82.
- [10] FORMICA N, GHOSH D S, CARRILERO A, et al. Ultrastable and atomically smooth ultrathin silver films grown on a copper seed layer [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3048-53.
- [11] 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.
- [12] KERMANI H, FALLAH H R, HAJIMAHMOODZADEH M. Design and fabrication of nanometric ZnS/Ag/MoO₃ transparent

- conductive electrode and investigating the effect of annealing process on its characteristics [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2013, 47: 303–8.
- [13] NEGHABI M, BEHJAT A, GHORASHI S M B, et al. The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ZnS/Ag/ZnS films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(16): 5662–6.
- [14] XIE J, LI B, LI Y-J, et al. Study of ZnS thin films prepared by RF magnetron sputtering technique [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(8): 5749–54.
- [15] FORMICA N, MANTILLAPEREZ P, GHOSH D S, et al. An ITO-free polymer solar cell on flexible glass [J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8): 4541.
- [16] CHO H, YUN C, PARK J-W, et al. Highly flexible organic light-emitting diodes based on ZnS/Ag/WO₃ multilayer transparent electrodes [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(6): 1163–9.
- [17] 苗一鸣, 邓金祥, 段苹, 等. 沉积时间对磁控溅射法制备宽禁带半导体薄膜材料 ZnS 物性及光学性质的影响 [J]. *真空*, 2015, 52(1): 27–30.
- [18] MOUCHAAL Y, LOUARN G, KHELIL A, et al. Broadening of the transmission range of dielectric/metal multilayer structures by using different metals [J]. *Vacuum*, 2015, 111: 32–41.
- [19] HAACKE G. New figure of merit for transparent conductors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(9): 4086–9.
- [20] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical Constants of the Noble Metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370–9.

Research on Preparation and Properties of Transparent and Electrical Conductive ZnS/Cu/Ag/ZnS Multilayer Film by Magnetron Sputtering

TAO Kai^{1, 2}, LI Yubo³, WANG Yuhao¹, GUO Kaiyang¹, LI Qingping¹, DING Hai^{1, 2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 2. Henan Provincial Engineering and Technology Research Center for Metallic Materials Modification Technology, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 3. Yutong Bus Co., LTD, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The ZnS/Cu/Ag/ZnS multilayer transparent conductive film was prepared by magnetron sputtering technique, the corresponding microstructure and optoelectrical properties were analyzed. The targets of ZnS, Cu and Ag with purity > 99.99 wt.% were adopted as raw materials, radio frequency power and direct current power were selected to deposit each layer sequentially with varied depth values. The microstructure, phase constituent and optoelectrical properties were studied via the scanning electronic microscope, atom force microscope, X-ray diffractometer, ultraviolet and visible spectrophotometer and four-point probe. The ZnS/Cu/Ag/ZnS film possesses homogeneous morphology, good light transmission and electrical conductivity. The optimal value is 87.47% for the average light transmittance (400–800 nm), 6.74 Ω/sq for the sheet resistance and $38.91 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ for the Figure of Merit. The indium-free composite film with excellent optoelectrical properties offers extra choice for corresponding industrial applications.

Key words: transparent conductive film; multilayer structure; magnetron sputtering; dielectric layer; seed layer

(责任编辑 吕春红)