材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022031702

ZnSnO/AgNW双层透明电极的制备及性能研究

石和平[1]，张丽珠[1]，于仕辉[2*]

（1. 天津职业技术师范大学 汽车与交通学院，天津 300222；2. 天津大学 微电子学院，天津 300072）

摘　要： 利用旋涂银纳米线和磁控溅射ZnSnO薄膜相结合的方法，实现了高性能ZnSnO/AgNW双层透明电极的制备。采用X射线衍射仪和扫描电子显微镜对电极的结构和形貌进行了表征分析，利用紫外可见分光光度计和四探针测试仪分别对ZnSnO/AgNW双层透明电极的电学和光学性能进行了表征。结果表明，制备的ZnSnO/AgNW双层透明电极具有优异的电学和光学性能，在透过率为88.1%时，其方阻为12.3 Ω/□，品质因子高达231。在5.0 mm的曲率半径下，对ZnSnO/AgNW双层透明电极进行了1 000次弯曲测试，其电阻仅增加了13%，表明ZnSnO/AgNW双层透明电极具有优异的柔性性能。此外，ZnSnO/AgNW双层透明电极经过20次胶带粘附测试和高温高湿测试后，方阻都基本保持不变，这说明ZnSnO/AgNW双层透明电极具有优异的粘附性以及抗氧化性。

关键词： 透明导电；柔性；薄膜；纳米线；电学性能

中图分类号： TN304.9　**文章编号：** 1001－5868(2022)04－0797－05

Investigation on Preparation and Performance of ZnSnO/AgNW Bi-layer Transparent Electrodes

SHI Heping[1], ZHANG Lizhu[1], YU Shihui[2,3]

（1. School of Automation and Electrical Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, CHN;
2. Department of Electrical Engineering and Automation, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, CHN;
3. School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, CHN）

Abstract: High-performance ZnSnO/AgNW bi-layer transparent electrode was prepared by the processes of spin coating and magnetron sputtering. The morphology and phase structure of ZnSnO/AgNW bi-layer electrode were characterized and analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope, and the electrical and optical properties of ZnSnO/AgNW bi-layer transparent electrode were characterized by UV-visible spectrophotometer and four-probe tester, respectively. The experimental results show that the ZnSnO/AgNW bi-layer transparent electrode displays excellent electrical and optical properties. Under the optimal conditions, the square resistance is 12.3 Ω/□ at transmittance of 88.1%, while the quality factor is as high as 231. The ZnSnO/AgNW bi-layer transparent electrode is tested for 1 000 bends at a curvature radius of 5.0 mm, and its resistance increased by only 13%, demonstrating its excellent flexibility. In addition, the square resistance remained basically unchanged after 20 tape adhesion tests and high temperature and humidity tests, indicating its excellent adhesion and oxidation resistance.

Key words: transparent conductive; flexible; thin films; nanowire; electrical properties

收稿日期：2022－03－17.

基金项目：天津市教委科研计划项目(2021KJ016)；
国家自然科学基金项目(52175525).

* **通信作者：**于仕辉　**E-mail：**ysh728@126.com

0 引言

透明导电氧化物薄膜(TCO)是光电子器件中的关键组成部分,在平面显示、太阳电池、热反射器、节能电致变色窗、除霜除雾玻璃、抗静电涂层和防电磁干扰透明窗等领域有着广泛的应用[1-5]。目前,商业上最常使用的 TCO 材料是氧化铟锡(ITO),其具有优异的透光性和导电性[6-7]。但是,由于存在铟原料资源稀缺、产品脆性较大和生产成本较高等缺点,ITO 不适用于低成本的柔性光电子器件[8-9]。

银纳米线(AgNW)因具有优异的光电性能和机械性能,有望在柔性透明导电薄膜领域成为 ITO 的替代材料[10-12]。但是银纳米线透明导电薄膜存在与柔性塑料衬底之间粘附性差和易氧化的缺陷,限制了其在光电器件中的实际应用。因此,科研工作者们通过在 AgNW 薄膜表面引入保护层的方法来解决相应的问题[13-16]。Han 等[14]通过将 AgNW 层嵌入到 F 掺杂的 ZnO 薄膜中,制备出一种多层复合结构的透明电极,不但光电性能优异,而且粘附性和稳定性相对于 AgNW 电极都有较大的提升。Kim 等[15]利用磁控溅射和旋涂技术制备了 ZnO/AgNW/ZnO 三明治结构的透明电极,也表现出了良好的热稳定性、粘附性和柔性性能。

氧化锌锡(ZnSnO)是一种新型的宽带隙半导体材料,具有无毒、成本低、原料丰富和透光率高等特点[17-19]。而且,ZnSnO 薄膜表现出优异的热稳定性和化学稳定性[20-21]。本文综合利用 ZnSnO 与 AgNW 各自的优势,制备出 ZnSnO/AgNW 双层结构的透明电极。ZnSnO 薄膜可以对 AgNW 网络进行有效的保护,提高 AgNW 网络的化学稳定性和粘附性。通过优化工艺,得到最佳的 ZnSnO/AgNW 双层结构透明电极的方阻为 12.3 Ω/□,透过率为 88.1%。此外,本文还系统地研究了该电极的粘附性、柔性和稳定性。

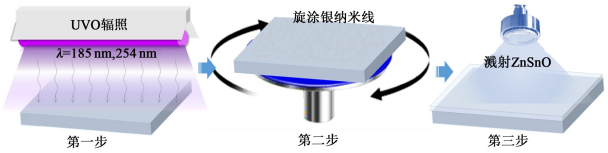
1 实验部分

将银纳米线超声分散到无水乙醇中,质量分数为 0.15%。在厚度为 125 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上,以 1 000 r/m 的转速旋涂不同密度的银纳米线。银纳米线的密度通过旋涂次数(N)控制,分别为 1~5 次。干燥后,将样品放置在 JGP-450A 型高真空多功能射频磁控溅射仪中进行 ZnSnO 薄膜制备。靶材采用直径为 60 mm、纯度为 99.6%的 ZnSnO 陶瓷靶。溅射前的真空室本底真空度为 5.0×10^{-4} Pa,溅射时所采用的气体是 99.99%的高纯氩气和 99.99%的高纯氧气,其体积流量比为 15∶1,总压强为 0.5 Pa,沉积温度为室温,沉积薄膜厚度为 50 nm。

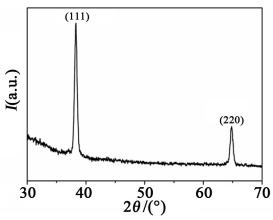
薄膜的晶体结构和表面形貌分别采用 XRD-2700X 射线衍射仪和 JSM-7001F 型场发射电子显微镜进行测量。薄膜的电学和光学性质分别采用 SX1934 型四探针和 Varian Cary 5000 型紫外-可见-近红外光谱仪进行测量。薄膜的柔性和粘附性分别采用自制的柔性测试仪器进行测试。

2 结果与讨论

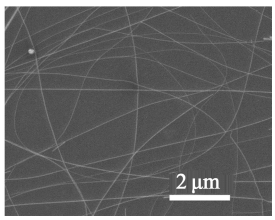
图 1(a)为 ZnSnO/AgNW 双层透明电极制备过程示意图。首先,对 PET 衬底表面进行紫外臭氧辐照处理,增强其表面亲水性,以有利于银纳米线均匀分布。然后,将银纳米线悬浊液旋涂在 PET 衬底上,通过控制旋涂次数实现对银纳米线网络密度的控制,优化电极的光学和电学性能。最后,利用射频磁控溅射仪在银纳米线网络衬底上溅射 50 nm 厚的 ZnSnO 薄膜,实现对银纳米线网络的有效覆盖,从而获得 ZnSnO/AgNW 双层结构透明电极。图 1(b)为 ZnSnO/AgNW 双层透明电极的 XRD 谱图。可以看出,在 39.1°处存在强的银(111)峰,表明银纳米线具有(111)择优取向和良好的结晶性[22]。由于 ZnSnO 薄膜的结晶温度在 500 ℃以上,在室温下制备的 ZnSnO 薄膜是非晶结构[20,23],因此,在图中没有观察到 ZnSnO 的特征峰。图 1(c)是 ZnSnO/AgNW 双层透明电极的 SEM 图。



(a) ZnSnO/AgNW 双层透明电极制备过程示意图



(b) XRD 谱图

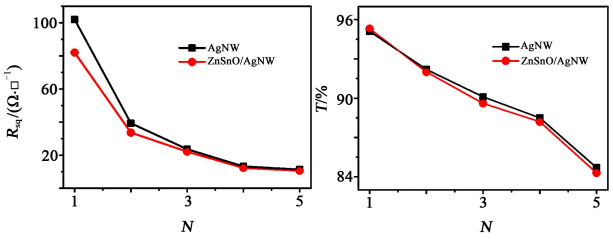


(c) FE-SEM 图

图 1 ZnSnO/AgNW 双层透明电极的制备过程示意图、XRD 谱图和 FE-SEM 图

可以看出，银纳米线随机均匀地分布在 PET 表面，形成了一个渗透网络结构，使得银纳米线薄膜具备了导电和透光的双重特性。此外，也可以看出，AgNW 形貌完好，未发生断裂或者聚集现象，说明在制备 ZnSnO 薄膜过程未对银纳米线造成损坏。

图 2(a)示出不同银纳米线旋涂次数下制备的 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的方阻(R_{sq})。随着银纳米线旋涂次数增加，纳米线密度增加，纳米线间的导电通道增加，方阻减小。值得注意的是，在 AgNW 旋涂次数相同时，ZnSnO/AgNW 双层透明电极比 AgNW 网络电极的方阻更低，这是由于 ZnSnO 层增加了银纳米线之间的导电通道[24]。此外，在 ZnSnO 溅射过程中，ZnSnO 溅射粒子对银纳米线持续撞击，使得银纳米线之间交叉结点连接更加紧密，结点电阻下降，从而导致 ZnSnO/AgNW 方阻下降[15]。图 2(b)是不同银纳米线旋涂次数下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的光学透过率(T@550 nm)。可见，随着旋涂次数增加，纳米线密度增加，纳米线间透光区域减小，透过率降低。当 AgNW 旋涂次数 N 为 1 时，ZnSnO/AgNW 双层透明电极的透过率略高于 AgNW 网络电极的透过率，可归因于 ZnSnO 层的减反射效应[25-46]；当 AgNW 旋涂次数大于 1 时，密集的纳米线导致大量 ZnSnO/AgNW 界面产生，对光反射和散射增强。因此，ZnSnO/AgNW 双层透明电极的透过率低于 AgNW 网络电极。



(a)　方阻　　(b)　透过率

图 2　不同银纳米线旋涂次数下制备的 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的方阻和透过率

一般来说，银纳米线的密度越低，透光率越高，方阻越大。因此，透明导电薄膜的光电性能可以用品质因子(F)进行评估，F 值通过以下表达式进行计算[5]：

$$F=\frac{z_0}{2R_{sh}}\frac{\sqrt{T}}{1-\sqrt{T}} \tag{1}$$

式中 Z_0 和 R_{sh} 分别为自由空间阻抗(377 Ω)和方阻，T 是在 550 nm 特征波长处的光学透过率。图 3 是不同银纳米线旋涂次数下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的 F 值。可以看出，当旋涂次数为 4 时，两种样品都具有最高的 F 值，说明在该制备条件下，ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极都具有最优的光学和电学性能。

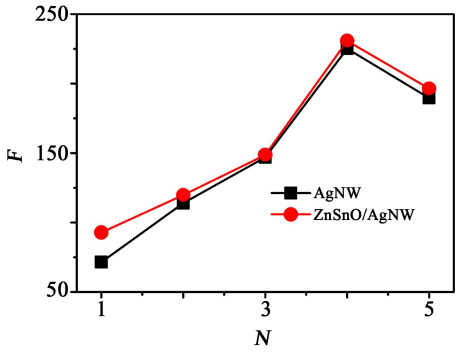
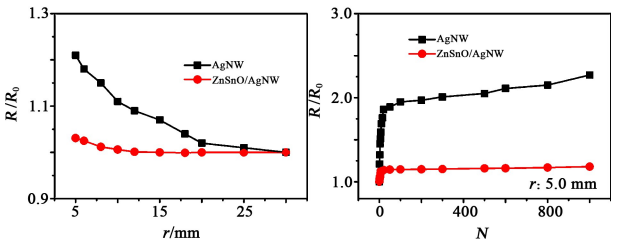


图 3　不同银纳米线旋涂次数下制备的 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的品质因子

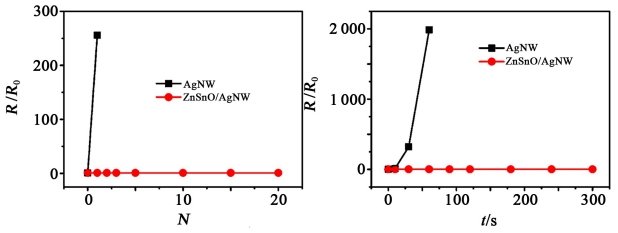
图 4(a)显示了 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的弯曲测试结果。电阻的变化表示为 R/R_0，R 和 R_0 分别为测量方阻和初始方阻。当弯曲半径从 30 mm 减小到 5 mm 时，双层透明电极的方阻仅增加 3%。这是由于在弯曲变形后 AgNW 连接处发生相对滑动引起结点电阻增加造成的。在同样弯曲条件下，AgNW 网络电极的方电阻增加 21%。弯曲测试结果表明 ZnSnO 是 AgNW 网络的理想保护层。由于薄膜的柔性与厚度成反比关系[27]，因而，薄的 ZnSnO 层增强了双层透明电极的柔性。图 4(b)是 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的弯曲疲劳特性测试结果，弯曲半径(r)固定在 5.0 mm。经过 10 次弯曲循环后，ZnSnO/AgNW 双层透明电极的方阻增加 13%。在随后的弯曲循环中，方阻几乎保持不变。在 1 000 次弯曲循环后，方阻仅仅增加 15%；在同样的弯曲次数(n)下，AgNW 网络电极的方阻增加 127%。经处理的 AgNW 只是松散地堆积在 PET 衬底上，纳米线间的接触点很容易因为弯曲而改变，因此方阻随着弯曲次数的增加而增加。ZnSnO/AgNW 双层透明电极中的银纳米线嵌入到 ZnSnO 层中，ZnSnO 对纳米线起到了一定的固定作用，在接合处形成更强的接触[27]。在刚开始弯曲时，纳米线可能会轻微断裂，导致电阻升高，然后几乎保持不变。弯曲实验表明，ZnSnO/AgNW 双层透明电极在柔性电子器件中具有潜在的应用前景。



(a) 不同弯曲半径下 (b) 不同弯曲次数下，弯曲半径为 5.0 mm

图 4 不同弯曲半径和弯曲次数下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的电阻变化

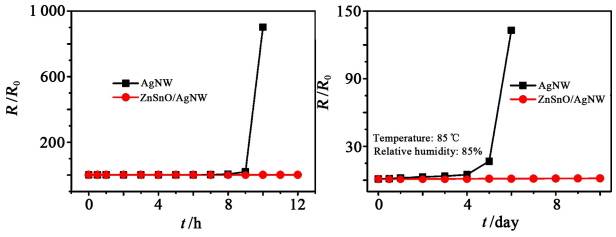
AgNW 网络电极具有优异的光电性能和柔性，但是，其与衬底之间的粘附性差，容易受到剥离等物理损伤。本文用 3M610 胶带分别对 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的粘附性进行测试。如图 5(a)所示，AgNW 网络电极在两次胶带测试后失去其导电性。而 ZnSnO/AgNW 双层透明电极在 20 次胶带试验后，方阻仍保持不变。这是由于 ZnSnO 薄膜与衬底具有强的粘附性，其对 AgNW 进行了嵌入保护，导致双层电极整体粘附性增强。图 5(b)是不同超声时间下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的方阻变化图。随着超声波作用时间延长，AgNW 网络电极的方电阻迅速增加，1 min 后，失去了导电性。相比之下，双层透明电极方阻几乎保持不变。上述结果表明 ZnSnO/AgNW 双层透明电极与 PET 衬底之间具有优异的粘附性能。



(a) 不同胶带粘贴循环次数下 (b) 不同弯超声处理时间下

图 5 不同胶带粘贴循环次数和超声处理时间下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的电阻变化

图 6(a)是在酸性环境下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的方阻变化图。经过 8 h 的盐酸(pH=3)处理后，由于盐酸的腐蚀作用，AgNW 网络电极的方阻迅速增加。对于 ZnSnO/AgNW 双层透明电极而言，ZnSnO 不与盐酸发生反应，对 AgNW 起到了非常好的保护作用，因此，ZnSnO/AgNW 双层透明电极的方阻保持不变。图 6(b)是在高温高湿环境下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的方阻变化图，测试温度为 85 ℃，相对湿度为 85%。可以看出，随着时间的增加，AgNW 网络电极的方阻逐渐增加，而 ZnSnO/AgNW 的方阻几乎不随时间发生变化。这是由于致密的 ZnSnO 薄膜阻止了 AgNW 与外界氧和水分子的接触，从而提高了电极的整体抗氧化性能。



(a) 不同 HCl(pH=3)浸泡时间下 (b) 在高温高湿环境中

图 6 两种条件下 ZnSnO/AgNW 双层透明电极和 AgNW 网络电极的电阻变化

3 结论

利用旋涂银纳米线和磁控溅射 ZnSnO 薄膜相结合的方法，制备了高性能 ZnSnO/AgNW 双层透明电极。通过调节 AgNW 旋涂次数，可对样品的光学和电学性能进行优化。在最优制备条件下，ZnSnO/AgNW 双层透明电极的电学和光学性能优异，在透过率为 88.1%时，方阻为 12.3 Ω/□，其品质因子高达 231。对 ZnSnO/AgNW 双层透明电极在 5.0 mm 的曲率半径下进行 1 000 次弯曲测试，其电阻仅仅增加了 13%，表现出了优异的柔性性能。此外，ZnSnO/AgNW 双层透明电极还具有优异的粘附性以及抗氧化性，在高温高湿环境下储存一段时间后，其电阻仍保持初始值。这些优异的性能有望使得 ZnSnO/AgNW 双层电极在下一代柔性可穿戴电子产品中得到实际应用。

参考文献：

[1] Ji X, Song J, Wu T, et al. Fabrication of high-performance F and Al co-doped ZnO transparent conductive films for use in perovskite solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 190: 6-11.

[2] Yu S, Li J, Zhao L, et al. Simultaneously enhanced performances of flexible CuNW networks by covering ATO layer for polymer solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 221: 110885.

[3] 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)：830-832.
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): 830-832.

[4] Yu S, Liu X, Dong H, et al. Flexible high-performance SnO_2/AgNWs bilayer transparent conductors for flexible transparent heater applications[J]. Ceramics International, 2021, 47(14): 20379-20386.

[5] Yu S, Liu X, Wu M, et al. All-solution-processed molybdenum oxide-encapsulated silver nanowire flexible transparent conductors with improved conductivity and adhesion[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2021, 13(12): 14470-14478.

[6] 文如莲，胡晓龙，高　升，等. 基于金属掺杂ITO透明导电层的紫外LED制备[J]. 发光学报，2018，39(12)：1735-1742.
Wen Rulian, Hu Xiaolong, Gao Sheng, et al. Fabrication of UV LEDs with metal-doped ITO transparent conductive layer [J]. Chinese J. of Luminescence, 2018, 39(12): 1735-1742.

[7] Ren Y, Liu P, Liu R, et al. The key of ITO films with high transparency and conductivity: Grain size and surface chemical composition[J]. J. of Alloys and Compounds, 2022, 893: 162304.

[8] 张晓东，魏　葳，杨　钊，等. ITO/Ag/AgNW新型复合透明导电薄膜性能研究[J]. 半导体光电，2019，40(2)：231-233.
Zhang Xiaodong, Wei Wei, Yang Zhao, et al. Study on the properties of novel ITO/Ag/AgNW composite transparent conductive films[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2019, 40(2): 231-233.

[9] Yu S, Tang B, Wu C, et al. Ultraflexible transparent conductive films based on Ag nanowires for use in quick thermal response transparent heater[J]. Optical Materials, 2022, 125: 112083.

[10] Yu S, Ma X, Li X, et al. Enhanced adhesion of Ag nanowire based transparent conducting electrodes for application in flexible electrochromic devices[J]. Optical Materials, 2021, 120: 111414.

[11] 周扬州，钱　磊，章　婷. 银纳米线及其透明导电膜的研究进展[J]. 材料导报，2020，(21)：21081-21092.
Zhou Yangzhou, Qian Lei, Zhang Ting. Research progress of silver nanowires and transparent conductive films[J]. Material Reports, 2020, (21): 21081-21092.

[12] Yu S, Li X, Zhao L, et al. Simultaneously improved conductivity and adhesion of flexible AgNW networks via a simple hot lamination process[J]. Synthetic Metals, 2020, 267: 116475.

[13] Wu M, Zheng H, Li X, et al. Highly transparent low resistance ATO/AgNWs/ATO flexible transparent conductive thin films[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4344-4350.

[14] Han J, Yuan S, Liu L, et al. Fully indium-free flexible Ag nanowires/ZnO : F composite transparent conductive electrodes with high haze[J]. J. of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5375-5384.

[15] Kim A, Won Y, Woo K, et al. Highly transparent low resistance ZnO/Ag nanowire/ZnO composite electrode for thin film solar cells[J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1081-1091.

[16] Ban D K, Patel M, Nguyen T T, et al. All-transparent oxide photovoltaics: AZO embedded ZnO/NiO/AgNW band selective high-speed electric power window [J]. Adv. Electronic Materials, 2019, 5(10): 1900348.

[17] Rehman U, Mahmood K, Ali A, et al. Optimizing the electrical transport properties of ZnSnO thin films by post growth annealing in air[J]. Optik, 2020, 204: 164148.

[18] 娄向东，李国强，王晓兵，等. $ZnSnO_3$气敏材料的溶解-热解法制备及其性能[J]. 电子元件与材料，2009，(9)：50-53.
Lou Xiangdong, Li Guoqiang, Wang Xiaobing, et al. Preparation of $ZnSnO_3$ gas sensitive material through dissolution-pyrolysis method and its properties[J]. Electronic Components & Materials, 2009, (9): 50-53.

[19] Zhang Q, Ruan C, Gong H, et al. Low-temperature and high-performance ZnSnO thin film transistor activated by lightwave irradiation[J]. Ceramics International, 2021, 47(14): 20413-20421.

[20] Song L, Wu C, Yu S, et al. Flexible transparent conductive ZnSnO/Cu/ZnSnO multilayer films for flexible transparent heaters[J]. Materials Letters, 2022, 312: 131683.

[21] Yue S, Lu J, Lu R, et al. Ultra-thin-film transistors based on ultra-thin amorphous ZnSnO films[J]. Appl. Phys. A, 2018, 124(12): 1-8.

[22] Kwon J, Suh Y D, Lee J, et al. Recent progress in silver nanowire based flexible/wearable optoelectronics[J]. J. of Materials Chemistry C, 2018, 6(28): 7445-7461.

[23] Wang B, Yu J, Li X, et al. Synthesis and high formaldehyde sensing properties of quasi two-dimensional mesoporous $ZnSnO_3$ nanomaterials[J]. RSC advances, 2019, 9(26): 14809-14816.

[24] Hao T, Wang S. Highly robust, transparent, and conductive films based on AgNW-C nanowires for flexible smart windows[J]. Appl. Surface Science, 2021, 559: 149846.

[25] Choi K H, Koo H W, Kim T W, et al. Antireflective ZnSnO/Ag bilayer-based transparent source and drain electrodes for transparent thin film transistors[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 100(26): 263505.

[26] Cho J Y, Jang J S, Karade V C, et al. Atomic-layer-deposited ZnSnO buffer layers for kesterite solar cells: Impact of Zn/(Zn+Sn) ratio on device performance[J]. J. of Alloys and Compounds, 2022, 895: 162651.

[27] Seo K W, Lee J H, Kim H J, et al. Highly transparent and flexible InTiO/Ag nanowire/InTiO films for flexible organic solar cells[J]. Appl. Phys. Lett., 2014, 105(3): 031911.

作者简介：

石和平(1985—)，男，博士，讲师，主要研究方向为半导体薄膜；

于仕辉(1987—)，男，博士，副教授，主要研究方向为半导体薄膜与器件，以及介质薄膜与器件。