

Ni 微网格透明电极的制备及透光性能研究

祁洪飞, 郝维昌, 王天民

(北京航空航天大学, 北京 100083)

摘要: 以聚苯乙烯胶体晶体为模板, 采用磁控溅射方法制备了孔径分别为 1.2, 2.4, 3.4, 4.5 和 5.6 μm 的 Ni 微网格透明电极。利用扫描电子显微镜 (SEM)、紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 和四探针测试仪考察了微网格孔径对电极透过率及导电性能的影响。发现随网格孔径增大, 电极透过率逐渐降低, 导电性能逐渐增强。微网格透明电极在紫外与可见光区具备优良的透明导电性能。微网格结构的理论计算和原子力显微镜 (AFM) 分析结果表明, 随着模板中 PS 球直径的增大, Ni 在基底上覆盖厚度的线性增大, 是导致微网格透明电极透光性能下降和导电性能增强的根本原因。

关键词: 透明电极; 微网格; 透过率; 导电性能

中图分类号: TG 174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1080-04

透明电极具有良好的光学透明性和导电性, 在太阳能电池、半导体探测器及平板显示等光电器件中有广泛应用^[1~3]。目前, 透明电极以透明导电氧化物 (TCO) 薄膜为主, 研究较多的包括掺锡氧化铟 (ITO)、掺氟氧化锡 (FTO) 和掺铝氧化锌 (ZAO) 等氧化物薄膜^[4,5]。其中, 以 ITO 薄膜的透明导电性能最为优异, 商品化的 ITO 薄膜在可见光区的透过率可达 85%, 且方阻低于 $23 \Omega/\square$ ^[6]。但作为透明电极, ITO 有明显不足: 首先, 相对于 Au、Al 和 Ni 等金属, ITO 薄膜的电阻率较高, 无法满足透明电极更低电阻率的要求^[7]; 其次, 随着紫外光电器件的迅速发展, 迫切需要在紫外光波段具有较高透明导电性的透明电极, 而 ITO 薄膜对紫外光的强吸收限制了其应用^[8]; 另外, 铟作为战略资源储量匮乏, 使得 ITO 造价昂贵^[9]。这些不利因素成为制约 ITO 薄膜进一步应用的瓶颈。为此, 人们一直致力探索新型透明电极结构及材料以替代 ITO 薄膜, 如金属基复合透明导电多层膜^[10]及多元复合 TCO 薄膜等^[11]均取得了可媲美 ITO 薄膜的透明导电性能, 但因存在制备工艺复杂, 稳定性差等问题仍未获得广泛应用。

本研究尝试了一种新型透明电极结构, 利用聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 胶体晶体模板技术, 通过调节模板中 PS 微球的直径, 制备了一系列不同孔径的 Ni 微网格透明电极。有序微网格结构使其在紫外光及可见光区取得了优良的透明导电性能, 且制备工艺简单, 结构稳定可控。克服了 ITO 透明电极电阻率较高、造

价昂贵且紫外光透过率低的缺点。在此基础上, 结合理论计算, 详细论述了微网格孔径对电极透光性能及导电性能的影响规律。

1 实验

单分散 PS 微球, 直径分别为 1.4, 2.7, 3.9, 5.2 和 6.4 μm ; 石英基底, 尺寸为 30 mm \times 25 mm \times 1 mm; Ni 靶尺寸为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 纯度为 99.99%; 四氢呋喃, 分析纯。

按照文献[12]的方法在石英基底上制备了不同粒径的单层 PS 胶体晶体模板。按照图 1 所示流程制备 Ni 微网格透明电极: 采用磁控溅射在纯 Ar 气氛中向 PS 微球模板表面喷镀 Ni, 溅射功率为 90 W, Ar 气流量为 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, 溅射时间为 3 min。喷镀完金属的样品放入四氢呋喃溶液中超声 10 min 以去除模板, 随后依次经过丙酮、去离子水超声漂洗最终制得一系列不同孔径的 Ni 微网格透明电极。

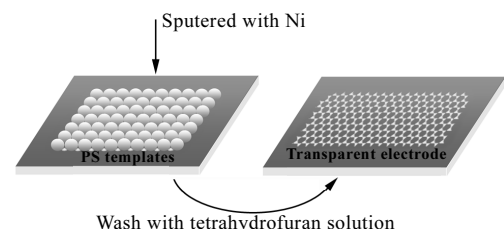


图 1 Ni 微网格透明电极制备流程图

Fig.1 Flow chart of Ni microgrid transparent electrode

收稿日期: 2008-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50732004)

作者简介: 祁洪飞, 男, 1978 年生, 博士生, 北京航空航天大学材料物理与化学研究中心, 北京 100083, 电话: 010-82317941, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn

利用 FEI-SIRION 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 CSPM4000 型原子力显微镜 (AFM) 观测微网格透明电极的形貌。方块电阻用 D41-3 型四探针测试仪进行测试。样品透过光谱由 U-3010 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 测定。

2 结果与讨论

图 2 给出了 5 种网格孔径的 Ni 微网格透明电极的 SEM 照片。由图可见, 该工艺下制备的微网格结构在较大范围内具有良好的有序性 (图 2a), 网格呈规则的圆形, 由细小的金属颗粒堆积而成 (图 2e), 经能谱分析确定图中金属颗粒为 Ni。每个网格周围有序的连接着 6 个网格, 网格的中心是裸露的石英基底。通过 SEM 测量计算, 样品的网格宽度与 PS 微球直径呈良好的线性关系, 均为相应 PS 微球直径的 1/8。

图 3 为上述样品的透过光谱。在可见光波段 (400~800 nm), 1.2 μm 网格孔径样品具有最高的透过率, 其在可见光区的平均透过率超过 86%。随着网格孔径的增大, 样品透过率逐渐降低, 但在可见光区的平均透过率均超过 83%。在紫外波段 (200~400 nm), 样品透过率随孔径增加略有下降, 均在 356 nm 处出现了透过率最大值, 均超过 88%。结果表明, Ni 微网格透明电极取得了优良的紫外光和可见光透明性。

图 4 给出了 Ni 微网格透明电极的方块电阻与网格孔径的关系。可见, 1.2 μm 孔径样品的方阻为 30.6 Ω/\square , 随着孔径增大, 样品方阻逐渐降低。孔径为 5.6 μm 时方阻达到最小值, 8.6 Ω/\square 。这表明样品的导电性能随网格孔径增大逐渐增强, Ni 微网格透明电极具

备了优良的导电性能。对同一材料的透明电极而言, 透过率的增加必定伴随着导电性能的降低^[13], 因此, 可以根据不同需要, 在两者之间权衡后, 选择合适孔径的微网格透明电极。

图 5 给出了 PS 二维胶体晶体模板几何结构的俯视图。在几何结构上仔细划分可以发现, 这种密排结构实际上由无数个等边三角形组成, 等边三角形的边长正是 PS 球的直径。模板去除后, 假定网格之间是不连通的, 那么只要计算出每个等边三角形中圆占有的面积, 便可得到微网格透明电极的极大透过率。而每个等边三角形中圆占有的面积实际上等于半个圆面积。因此, 微网格透明电极的极大透过率 $T_{\text{max}}(\%)$ 可以表示为

$$T_{\text{max}}(\%) = \frac{S_1}{2S_2} = \frac{\pi(\frac{d}{2})^2}{d^2\sqrt{3}/2} = 90.7\% \quad (1)$$

式中, S_1 为圆面积, S_2 为等边三角形面积, d 为 PS 球的直径。

由公式 (1) 可知, 假定网格之间不连通时, 微网格透明电极的极大透过率可以达到 90.7%, 是一个与 PS 球直径无关的常量。在实验中, 由于溅射中利用较强的电压加速 Ar^+ 轰击 Ni 靶面, 会产生具有较高动量的 Ni 原子, 这些原子在穿越微球模板缝隙时会发生绕射现象, Ni 原子在 PS 微球缝隙间绕射示意图如图 6 所示。由图 6a 可见, 绕射使微球下面的空白区域也会沉积上金属, 从而形成连通的微网格结构。由上述 SEM 结果可知, 网格的宽度约为 PS 球直径的 1/8, 因此, 假定网格连通部分完全不透光, 那么, 对公式 (1) 修正后,

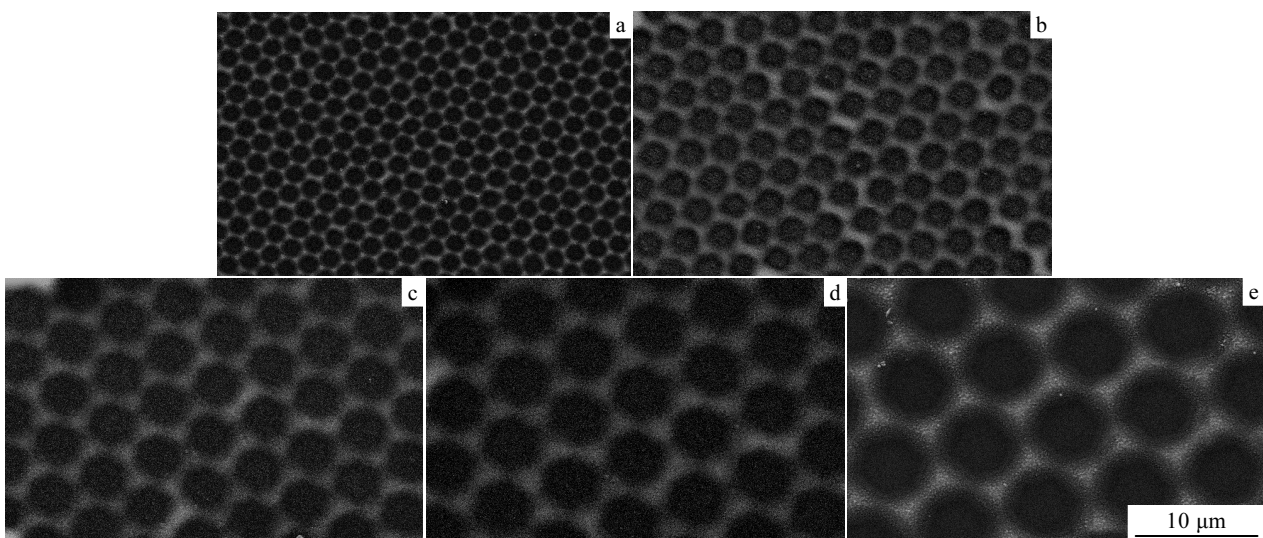


图 2 Ni 微网格透明电极的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Ni microgrid transparent electrode with different diameters:

(a) 1.2 μm , (b) 2.4 μm , (c) 3.4 μm , (d) 4.5 μm , and (e) 5.6 μm

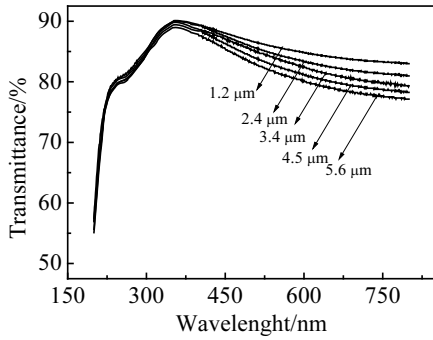


图 3 Ni 微网格透明电极的透过光谱

Fig.3 Optical transmittance spectra of Ni microgrid transparent electrode with different diameters

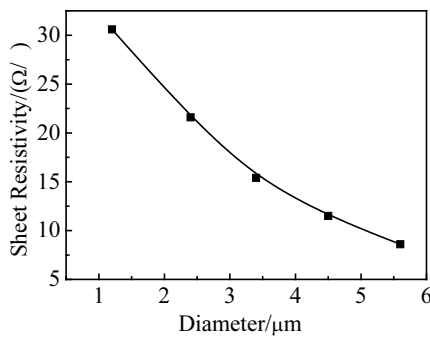


图 4 Ni 微网格透明电极的方块电阻

Fig.4 Sheet resistivity of Ni microgrid transparent electrode with different diameters

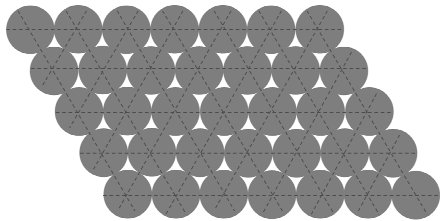


图 5 PS 胶体晶体模板的几何结构

Fig.5 Geometry structure of colloidal crystal template of PS

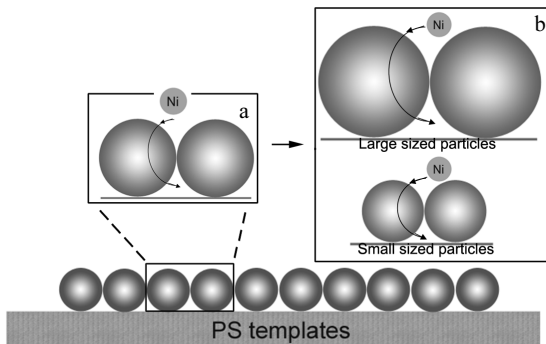


图 6 Ni 原子在 PS 微球间隙间绕射示意图

Fig.6 Sketch map of Ni round between the gaps of PS particles

可得到微网格透明电极的极小透过率 $T_{\min}(\%)$:

$$T_{\min}(\%) = \frac{S'_1}{2S_2} = \frac{\pi(\frac{d}{2} - \frac{d}{16})^2}{d^2\sqrt{3}/2} = 69.4\% \quad (2)$$

式中, S'_1 为圆面积 S_1 减去(网格宽度)/2 后的面积。

可见, 微网格透明电极的极小透过率仍然是一个与 PS 球直径无关的常量。在本工艺下, Ni 微网格透明电极的实际可见光透过率均在 69.4%, 90.7% 之间, 与理论计算结果一致。由此可得出结论, 随着网格孔径增大, Ni 在基底上的覆盖面积保持恒定, 网格宽度对样品的透过率和方阻没有影响。

图 7 给出了 1.2 μm Ni 微网格透明电极的 AFM 图像和微网格高度。可见, 1.2 μm 孔径样品在石英基底上的高度为 15.2 nm。进一步对其它孔径样品的网格高度进行了测量分析, 网格孔径与网格高度的关系由图 8 给出。

由图可见, 微网格的网格高度随孔径增大而逐渐增大, 且具有良好的线性关系, 厚度约为 PS 球直径的 1/107。在 PS 胶体晶体模板中, 粒径较大的 PS 球之间存在更大的空隙(如图 6b 所示), 使 Ni 原子有更大的绕射空间, 可以在大球的基底表面上沉积地更宽

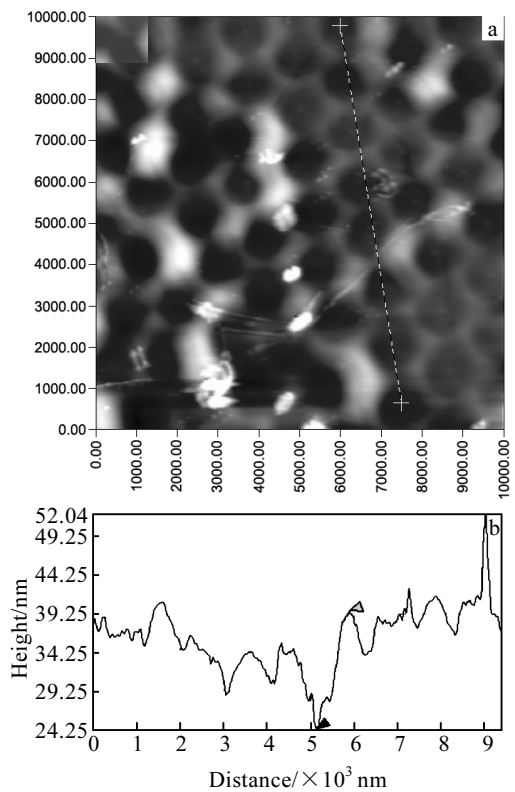


图 7 1.2 μm 孔径样品的 AFM 分析

Fig.7 AFM analysis of Ni microgrid transparent electrode with 1.2 μm pore size: (a) AFM images and (b) the height of microgrid

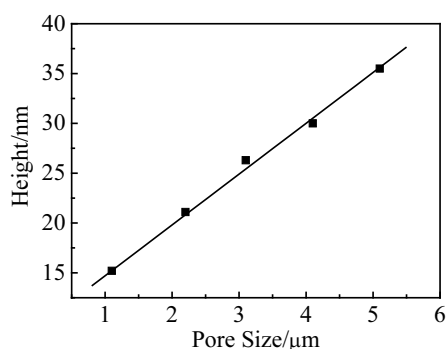


图 8 Ni 微网格透明电极孔径与网格高度的关系

Fig.8 Effect of pore size of Ni microgrid transparent electrode on the height of microgrid

更厚, 因此, 网格厚度与宽度均随 PS 球直径的增大而线性增大。由此可知, 网格厚度随 PS 球直径的增加而线性增大是导致 Ni 微网格透明电极透过率降低和导电性能增强的根本原因。

3 结 论

1) 利用 PS 胶体晶体模板技术, 采用磁控溅射方法制备了孔径分别为 1.2, 2.4, 3.4, 4.5 和 5.6 μm 的 Ni 微网格透明电极。

2) 所制备透明电极的可见光平均透过率均超过 83%, 最大达到 86%。在紫外波段, 样品均在 356 nm

处出现透过率最大值, 均超过 88%。样品方块电阻均小于 30.6 Ω/\square , 最小达到 8.6 Ω/\square 。Ni 微网格透明电极在紫外与可见光区具备了优良的透明导电性能。

3) 所制备电极的网格厚度随孔径的增大而增加, 是导致其透光性能逐渐降低和导电性能逐渐增强的根本原因。

参考文献 References

- [1] Johnev B *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2005, 488(1~2): 270
- [2] Tu Ming-Lung *et al.* *J Cryst Growth*[J], 2007, 298: 744
- [3] Fahland M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2001, 392(2): 334
- [4] Moholkar A V *et al.* *J Phys Chem Solids*[J], 2007, 68(10): 1981
- [5] Fang Guojia J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2002, 418(2): 156
- [6] Bender M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1998, 326(1~2): 72
- [7] Sahu D R *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2006, 252(20): 7509
- [8] Yang Weifang(杨伟方) *et al.* *Vacuum(真空)*[J], 2007, 44(5): 36
- [9] Minami Tadatsugu. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(7): 1314
- [10] Lewis J *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2004, 85(16): 3450
- [11] Miyata Toshihiro *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2002, 411(1): 76
- [12] Pan Feng *et al.* *Langmuir*[J], 2006, 22(17): 7101
- [13] Lee Jung-Yong *et al.* *Nano Lett*[J], 2008, 8(2): 689

Preparation of Ni Microgrid Transparent Electrode and Its Transmission Property

Qi Hongfei, Hao Weichang, Wang Tianmin
(Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Ni microgrid transparent electrodes with different pore sizes (1.2, 2.4, 3.4, 4.5 and 5.6 μm), were prepared via sputtering Ni into the gaps of PS colloidal crystal templates by magnetron sputtering. The influence of the pore sizes on the transmittance and the electric properties of the Ni microgrid transparent electrodes were investigated by SEM, UV-Vis spectrometer and four-point probe. It was found that the transmittance decreased and electric properties increased with the increase of the pore sizes of the samples. Ni microgrid transparent electrode showed a low electrical resistance and high transmittance in the ultraviolet-visible range. The results of theoretical calculation and AFM analysis indicated that the height of microgrid increased with the increase of the diameter of PS particles, which is the fundamental reason for the decrease of the transmission properties and the increase of electric properties of Ni microgrid transparent electrodes.

Key words: transparent electrode; microgrid; transmittance; electric properties

Biography: Qi Hongfei, Candidate for Ph. D., Center of Materials Physics and Chemistry, Beihang University, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82317941, E-mail: qhf@ss.buaa.edu.cn