



ISSN 1001-9731
CODEN GOCAEA

功能材料[®]

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS

第六届中国功能材料及其应用学术会议

论文集

1

2007

第38卷 增刊
Vol.38 Supplement

功能材料

2007年38卷增刊(月刊)2007年11月15日

第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集

目次

(光功能材料及其应用)

● 特邀报告

- 0001 可调的透明导电膜研究进展.....蔡 珣 (1)
 0002 电子纸显示ITO电极保护层研究及其性能表征.....李路海,王 铭,莫黎昕,等 (7)
 0003 THz量子级联激光器的材料生长和器件制作.....韩英军,黎 华,谭智勇,等 (11)

● 学术论文

- 0004 退火条件对纳米ZnO电致发红-橙光的影响.....陈 政,罗貽静,赵晓鹏 (13)
 0005 无机薄膜电致发光器件中绝缘层材料的研究.....王东生,谷志刚,张万权 (18)
 0006 稀土掺杂氮化镓的发光机理、制备方法及其电致发光器件的应用.....王质武,刘 文,张 勇,等 (21)
 0007 p-Si TFT栅绝缘层用SiN薄膜的制备与研究.....张化福,刘汉法,祁康成 (25)
 0008 不同微观形貌所引起的聚二氧乙撑噻吩的光电性能改变.....李 瑀,封 伟,吴 隼 (29)
 0009 具有双掺杂发射层白光OLED器件结构的研究.....袁桃利,王秀峰,牟 强,等 (31)
 0010 新型双向传输型区域规整噻吩嵌段共聚物的合成与研究.....祁争健,孙岳明,肖英博,等 (34)
 0011 树枝状8-羟基喹啉锌的合成和荧光性能研究.....管建军,强西怀,马 茶,等 (37)
 0012 梯度掺杂LiF提高电子注入与传输水平的作用机理研究.....牟 强,王秀峰,张麦丽 (41)
 0013 喷雾热解法合成球形(Y,Gd)BO₃:Eu荧光粉.....曹雁冰,胡国荣,彭忠东,等 (43)
 0014 掺Yb³⁺硼酸盐玻璃物理和光谱性能研究.....刘树江,卢安贤,唐晓东,等 (47)
 0015 线形结构的ZnO生长与光致发光特性研究.....程兴旺,翟斐斐,于 宙,等 (52)
 0016 微孔状ZnO薄膜的生长与光致发光性.....翟斐斐,李 祥,于 宙,等 (54)
 0017 花状纳米氧化锌颗粒的制备及其光学性能研究.....唐孝生,林 岳,曾 杰,等 (57)
 0018 In含量变化对N-In共掺杂ZnO薄膜的结构和性能的影响.....罗红波,谭 劲,杨福华,等 (59)
 0019 表面活性剂对ZnO纳米晶形貌的影响.....李 飞,李 珍,靳富江,等 (63)
 0020 热蒸发法ZnO纳米棒阵列的研究.....张志鹏,王 浩,莫 琦,等 (68)
 0021 合成条件对晶态介孔TiO₂结构和性能的影响.....赵春霞,喻 理,周 静,等 (71)
 0022 共掺杂Eu³⁺、Sm³⁺对CaTiO₃:Pr发光的影响.....李炳伟,周新木 (75)
 0023 Mo⁶⁺, Gd³⁺, PbF₂组合掺杂对钨酸铅发光的改善和光谱分析.....王锡刚,黄彦林,谢建军 (78)
 0024 BaCeO₃:Eu³⁺的合成及发光性能研究.....乐文志,刘晓华,王孝东,等 (83)
 0025 BaWO₄多晶膜的原电池电化学制备技术研究.....陈连平,高远红,肖定全,等 (86)
 0026 电沉积技术制备钼酸钡薄膜及其特性表征.....谢瑞士,余 萍,肖定全,等 (89)
 0027 湿化学法制备钼酸铋薄膜的工艺研究.....郭吾卿,余 萍,肖定全,等 (92)
 0028 Ge/Si纳米多层膜的光致发光研究.....杨瑞东,陈寒烟,邓荣斌,等 (95)
 0029 ZnAl₂O₄:Eu³⁺红色发光材料的燃烧法合成与光谱性能研究.....梁玉军,李芳芳,李永周,等 (98)
 0030 纳米BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺蓝色荧光粉的表面包覆研究.....陈 哲,严有为 (101)
 0031 不同沉淀剂下掺杂离子的Y₂O₃:Eu³⁺粉体的光致发光研究.....冯一飞,魏长平,管宏伟 (105)
 0032 绿色荧光材料YVO₄:Er制备及其发光性能研究.....胡 兵,黄维刚,谭 静,等 (108)
 0033 近紫外光激发的新型蓝色荧光粉SrZnO₂:Bi³⁺的合成与发光性能.....贺香红,周 健,李卫华,等 (110)

0034	甘氨酸燃烧法合成 Sr_2CeO_4 荧光粉的影响因素研究.....	翟永清, 杨国忠, 周雪玲, 等 (114)
0035	溶胶-凝胶法合成白色 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 磷光体的研究.....	潘文, 宁桂玲, 林源, 等 (118)
0036	硼的含量对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响.....	吕艳玲, 曹立新, 苏革, 等 (121)
0037	$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料的合成与光学性能研究.....	柳成, 王银海, 陈仁, 等 (124)
0038	Yb/Nd 掺杂对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响.....	陈仁, 王银海, 胡义华, 等 (128)
0039	$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 掺杂铝酸锶长余辉发光材料的研究.....	王光辉, 梁小平, 顾玉芬 (132)
0040	制备工艺对 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 纳米颗粒发光性质的影响.....	曲华, 曹立新, 苏革, 等 (135)
0041	非共价法硫化锌修饰碳纳米管复合材料的制备.....	于薛刚, 单妍, 孙状田, 等 (138)
0042	一种光致荧光材料的制备方法及其光谱特性研究.....	陈朝阳, 刘艳平, 范艳伟, 等 (141)
0043	具有狭窄荧光光谱的红色荧光 CdSe 纳米晶合成研究.....	刘祖黎, 夏星, 杜桂焕, 等 (144)
0044	AAO 及 Co/AAO 纳米阵列结构的光致发光特性研究.....	李燕, 李守义, 王建, 等 (147)
0045	槽沉法制备长余辉发光玻璃微球.....	吕昊, 刘爱梅, 张希艳, 等 (150)
0046	铽(III)-酰胺类复合纳米微球的制备及其光学性质初探.....	孙雨薇, 倪忠斌, 黄晓华, 等 (153)
0047	稀土配合物杂化材料的制备与性能研究.....	陈前火, 黄灿瑚, 曹庆, 等 (157)
0048	邻香草醛缩乙二醇类希夫碱及其铈配合物的合成与性能研究.....	卜维亮, 陈柳青, 王华, 等 (162)
0049	掺杂聚乙二醇-聚丙烯酸共聚物对铈(III)-乙酰丙酮配合物荧光性能的影响.....	牛贵平, 陈红, 莫尊理 (166)
0050	铽与苯甲酰丙酮和邻菲罗啉配合物的合成及性能研究.....	杜洪, 周禾丰, 卜维亮, 等 (169)
0051	新型萘酰亚胺类化合物的合成及光学性能的研究.....	蒋伟, 孙岳明 (172)
0052	新型聚芴/聚对苯乙烯撑聚合物的合成及荧光性能研究.....	杜海兵, 刘峰, 顾思贾 (174)
0053	含咔唑 PPV 类超支化聚合物的合成及性能.....	彭汉, 王瑜, 唐本忠 (177)
0054	MCM-41 与 8-羟基喹啉铝复合发光材料的制备与性能研究.....	祝翠梅, 魏长平, 彭春佳, 等 (181)
0055	Red luminescent hexanuclear complex of $[\text{Cu}_6(\text{pymt})_6]$	时文娟, 沈友良 (184)
0056	Design of white-OLED thickness based on mixing colors system.....	张麦丽, 牟强, 王秀峰 (187)
0057	掺杂对白光 LED 用 YAG:Ce 荧光粉发光性能的研究.....	吴竞, 梁超, 董岩, 等 (190)
0058	Er^{3+} 掺杂浓度对掺 $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$ 粉末结构及其光致发光特性的影响.....	白凌云, 向军淮, 雷明凯 (193)
0059	$\text{SrCaSiO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的光谱性能的研究.....	孔丽, 甘树才, 洪广言, 等 (197)
0060	溶胶-凝胶法合成 LED 用红色发光材料 $\text{R}_2\text{xEu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) 及性能研究.....	郭崇峰, 陈涛, 栾林, 等 (200)
0061	Improved electroluminescent performances of red organic light-emitting diodes by phosphorescent dyes co-doping.....	苏文明, 李文连, 辛琦, 等 (205)
0062	$\text{Si}(111)$ 衬底上非晶态 GaN 薄膜的晶化过程.....	肖洪地, 马洪磊, 刘蓉, 等 (208)
0063	二氧化钒薄膜微结构和光学相变特性.....	许旻, 邱家稳, 崔敬忠, 等 (211)
0064	$\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ 与 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ 甚长波 QWIPs 响应率的仿真对比.....	雷玮, 郭方敏, 陆卫 (214)
0065	溶胶-凝胶法制备 YAG 的若干影响因素.....	冯素雅, 丁菲, 林丙臣, 等 (217)
0066	$\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐光纤上转换光谱研究.....	李尊, 徐善辉 (220)
0067	$\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Sm}$ 的制备及发光特性.....	范艳伟, 陈朝阳, 巴维真, 等 (223)
0068	微波场作用下 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 绿色荧光粉的快速合成及其发光特性.....	仇满德, 姚子华, 刘元红, 等 (226)
0069	$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 晶体中的 In 掺杂研究.....	王涛, 徐亚东, 刘伟华, 等 (230)
0070	肉桂酸胆甾醇酯光二聚体液晶的制备及其性能的研究.....	董晓明, 焦杨, 魏杰, 等 (233)
0071	交流电场促进相分离法制备聚合物分散液晶.....	窦艳丽, 张万喜, 徐经纬 (236)
0072	Property dependence of ABA triblock copolymers on the terminal substituent of azobenzene.....	唐新德, 高龙成, 曹俊, 等 (239)
0073	Effect of spacer length on the liquid crystalline property of azobenzene-containing ABA triblock copolymers.....	唐新德, 高龙成, 范星河, 等 (244)
0074	DCC/DMAP 法合成二茂铁基苯甲酸胆甾醇酯.....	韩相恩, 张术兵, 屈崎超, 等 (247)
0075	以苯并菲为基元的盘状液晶载流子传输材料的合成与性能研究.....	张春秀, 何志群, 蒲嘉陵, 等 (250)
0076	含萘基的光抗蚀剂超薄膜的显影和光分解性质的研究.....	许文俭, 李铁生, 曾国良, 等 (253)
0077	射频溅射制备氧化镍电致变色薄膜的研究.....	刘化然, 阎刚印, 刘芳, 等 (257)
0078	由溶胶-凝胶法制备的掺氧化钬的氧化钬薄膜的电致变色性能.....	李竹影, 章铭亮, 杨少红, 等 (261)
0079	吡啶咪唑啉类光致变色化合物的合成及性质.....	曹晖, 杜海燕, 孙家跃 (264)
0080	层状自组装聚苯胺纳米复合电致变色薄膜的制备与性能.....	毕孝国, 孙旭东, 盛伟, 等 (267)

- 0081 BiVO₄晶体的制备及其光学性能.....谭 静, 黄维刚, 涂铭旌 (272)
- 0082 电子墨水用纳米 TiO₂ 白色颗粒的制备.....李金换, 王秀峰, 程 冰, 等 (275)
- 0083 明胶-阿拉伯树胶电子墨水微胶囊性能.....王登武, 王松茂, 赵晓鹏 (278)
- 0084 高分子纳米 LB 膜的制备及其光刻性能研究.....曾国良, 李铁生, 许文俭, 等 (281)
- 0085 两种新型苯叉环戊酮光敏染料的合成及性质研究.....薛建强, 赵榆霞, 吴飞鹏 (285)
- 0086 水热法合成铟锡氧化物纳米粒子的制备及表征.....石 准, 张志焜 (289)
- 0087 MOCVD 方法制备 In₂O₃ 薄膜的性质研究.....杨 帆, 马 瑾, 冯先进, 等 (292)
- 0088 p 型透明导电氧化物 LaCuOS 的研究进展.....董培明, 张 铭, 兰 伟, 等 (294)
- 0089 MOCVD 法制备 SnO₂ 单晶薄膜的结构和光学性质.....冯先进, 马 瑾, 杨 帆, 等 (298)
- 0090 无反应直流溅射中功率对 ZnO:Al 薄膜光电性能与形貌的影响.....许积文, 王 华, 任明放, 等 (300)
- 0091 热氧化法制备透明超疏水 ZnO 薄膜.....刘 毅, 谭 天, 宋雪梅, 等 (303)
- 0092 纳米 WO₃ 薄膜的制备及其光学性能研究.....李 斌, 杜芳林 (307)
- 0093 HfO₂ 薄膜的制备与光学性能.....刘文婷, 刘正堂, 许 宁, 等 (309)
- 0094 SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ 系透明微晶玻璃的制备及表征.....张洪波, 姜 静, 王铁敏, 等 (312)
- 0095 隔板玻璃表面宽光谱增透膜的制备与性能.....贾巧英, 唐永兴, 乐月琴 (314)
- 0096 含钡玻璃粉体的表面修饰及其表征.....崔学民, 张 鹤, 华伟刚, 等 (318)
- 0097 氧化钇透明陶瓷的制备.....闻 芳, 雷牧云, 李法荟, 等 (321)
- 0098 多组分掺杂单层结构有机光导体研究.....张伟民, 吴 侗, 王文广, 等 (324)
- 0099 光敏性杂化 SiO₂ 波导薄膜的制备、表征及应用.....王 玥, 吴远大, 李建光, 等 (327)
- 0100 紫外激光传输用光纤的研制.....邓 涛, 罗 杰, 谢峻林, 等 (330)
- 0101 半导体非线性光学材料的第一性原理研究.....姜晓庶, Walter R. L. Lambrecht (334)
- 0102 离子注入对聚对苯乙炔衍生物三阶非线性光学极化率的影响.....吕海霞, 李宝铭 (337)
- 0103 有机生色团掺杂有机/无机复合基质非线性光学材料的制备与性能...童朝健, 王 静, 熊兆贤, 等 (340)
- 0104 光折变 Bi₁₂SiO₂₀ 晶体中的波耦合性质.....胡 易, 付星星, 冯 玺, 等 (344)
- 0105 一种非线性光学偶氮分子的合成及跃迁偶极矩的测定.....苏新艳, 徐洪耀 (348)
- 0106 2-甲基-8-(9,9-二丁基芴)-3,5,7-三炔-2-辛醇的合成和性质研究.....李铁生, 张 磊, 高胜利, 等 (350)
- 0107 退火对 Ag-SiO₂ 复合薄膜形貌和光学特性的影响.....汪壮兵, 赵亚丽, 梁 齐, 等 (354)
- 0108 Ag 离子注入单晶 MgO 光吸收和透射电镜研究.....徐进霞, 任 峰, 肖湘衡, 等 (358)
- 0109 InP 薄膜内包层光纤放大性的理论计算.....王 瑾, 张 茹, 关黎明 (361)
- 0110 纳米 TiO₂ 薄膜微阵列电极的制备与紫外光电阻特性表征.....林志东, 吕进玉, 曾 文 (364)
- 0111 不同溅射气压对 β-FeSi₂ 形成的影响.....曾武贤, 谢 泉, 梁 艳, 等 (367)
- 0112 真空热处理制备 β-FeSi₂ 光电薄膜的研究.....沈鸿烈, 高 超, 黄海宾 (370)
- 0113 退火温度对磁控溅射制备的 β-FeSi₂ 薄膜的影响.....梁 艳, 谢 泉, 曾武贤, 等 (373)
- 0114 Fe_{0.875}Mn_{0.125}Si₂ 的几何结构与电子结构的第一性原理研究.....闫万珺, 谢 泉, 杨创华, 等 (376)
- 0115 CrSi₂ 能带结构和光学性质的第一性原理研究.....周士芸, 谢 泉, 闫万珺, 等 (379)
- 0116 三苯胺衍生物的合成.....孟 康, 朱晓勤, 路志锋, 等 (384)
- 0117 新型近红外光电探测材料碲铋汞的研究.....王领航, 张继军, 介万奇, 等 (387)
- 0118 三明治型酞菁铯 LB 膜的制备研究.....刘云龙, 王文军, 高学喜, 等 (390)
- 0119 有机光电导电材料 PEDOT-PSS 薄膜制备工艺研究.....王振交, 杨 辉, 席 曦, 等 (393)
- 0120 基于新型光电材料 PLZT 的光电机结构设计和应用研究.....叶 飞, 黄学良 (396)
- 0121 [Li]/[Nb] 比变化对 Ce:Mn:LiNbO₃ 晶体光折变性能的影响.....王义杰, 于海涛, 刘 威 (400)
- 0122 近红外强吸收金属纳米材料的制备和应用研究进展.....郭 斌, 唐永建, 罗江山, 等 (404)
- 0123 界面成核-水热法制备纳米氧化锌及光吸收特性.....李彦生, 王 莹, 李 准 (409)
- 0124 氮气流量对 CuInS₂ 薄膜微结构的影响.....阎有花, 刘迎春, 方 玲, 等 (412)
- 0125 吸收型近红外滤光片性能影响因素研究.....门金凤, 程海峰, 楚增勇, 等 (415)
- 0126 ZnO 纳米线阵列的图形化生长.....艾 磊, 方国家, 刘逆霜, 等 (419)
- 0127 含氧化叔胺侧基的水溶性酚醛树脂的制备及性能.....奚 伟, 李仲晓, 张玉娟, 等 (422)
- 0128 溶胶凝胶法制备闪耀光栅及特性研究.....刘春泽, 周 斌, 徐 翔, 等 (425)
- 0129 双固化型全息用光致聚合物的研制及其全息性质研究.....万晓君, 糕渡华, 施盟泉, 等 (429)
- 0130 高能球磨法制备 Bi₁₂SiO₂₀ 粉体.....张争光, 王秀峰, 王莉丽 (433)

可调的透明导电膜研究进展*

蔡 珣

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 简述了透明导电薄膜材料, 特别是对目前研究比较活跃的透明导电氧化物 (TCO) 及金属基复合透明导电多层膜的发展现状和趋势; 同时从选材、膜层设计、制备方法到工艺制定, 研究透明导电膜光电性能诸多影响因素和规律, 探讨 D/M/D 多层膜的微观结构与其光电性能的内在联系, 以及多层膜的热稳定性和界面反应等问题, 并采用电介质 TiO_2 与金属 Ag 交替生成 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 三明治结构制备了几种具有优异光电性能的透明导电膜。经优化设计的纳米多层膜具有奇特的光电性能可调性, 根据需要, 用于平面显示器透明电极, 太阳能电池板等的在可见光区具有高的透过率 ($T_{550} \geq 90\%$) 和在红外光区高的反射率 ($R_{2500} \geq 90\%$), 其方块电阻仅为 $5\Omega/\text{sq}$; 而用于紫外固化的则在紫外固化的主峰 365nm 处具有高的透射率 ($T_{365} \geq 80\%$), 而在 1600nm 的红外波段反射率也超过了 90% 。

关键词: 氧化物透明导电膜; D/M/D 纳米多层膜; 光电性能; 微观结构; 可调性

中图分类号: O484.4⁺1; TM24 文献标识码: A
文章编号: 1001-9731 (2007) 增刊-0001-06

1 引言

近年来随着平面显示器、太阳能电池、低辐射窗、电致变色窗、热镜和薄膜电池的发展, 均需要透明的导电薄膜材料。透明导电薄膜不仅应具有很好的导电性能, 还应在特定光波区段内, 如在可见光区甚至扩展到紫外光区均具有高的透过率和对红外光波反射性能^[1]。

20 世纪 60 年代, 掺 Sn 氧化铟薄膜 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 由于具有在可见光区高透射率 ($\sim 85\%$) 和较低方块电阻 ($\sim 10\Omega/\text{sq}$), 而且还具有良好的刻蚀性, 因此, ITO 作为主要的透明导电材料而被广泛应用。随着国民经济的迅速发展, 人民生活水平不断提高, 平面显示器正向大屏幕、高清晰度方向发展, 对透明导电薄膜的光电性能也提出了更高要求, 而平面显示器的可驱动尺寸直接受其透明列电极材料的电阻率制约^[2]。例如, 一个标准的、非拼接的 VGA 屏, 当 ITO 列电极的方块电阻为 $9.6\Omega/\text{sq}$ 时, 由非闪烁显示所限制的最大可得屏尺寸为 30.48cm (12 英寸), 而当 ITO 列电极的方块电阻改善为 $1\Omega/\text{sq}$ 时, 最大可得屏为 60.96cm (24 英寸)。随着

大屏幕、高分辨显示器的问世, 低阻的透明导电膜作为其列电极材料的 FPDs 是未来显示器的主流。ITO 的导电性因其半导体导电机制的关系, 其理论最佳电导率为 $2.5 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[3], 故在大尺寸平面显示器上应用受到限制。何况, 铟 (In) 在自然界属稀贵金属, 其资源稀缺, In 矿的品位又很低, 生产成本高昂。因此, 就迫切需要寻找光电性能更佳、制造成本更低的透明导电膜。

在降低氧化物透明导电膜 (TCO) 的电阻和生产成本方面, 尽管后来开发的掺杂的 $\text{ZnO}:\text{Al}$ (ZAO)、 $\text{Zn}_3\text{In}_{1.975}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_6$ (ZITO)^[4,5]、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ (IMO)^[6]、 $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 等取得了不少进展, 但到目前为止, 所有开发的新型氧化物透明导电膜载流子浓度还没有突破 ITO 的 10^{21}cm^{-3} 的界限^[3], 即电阻率低于 ITO 的新型 TCO 还未见报道, ITO 仍然是目前最好的 TCO 材料。因此, 我们认为要进一步降低透明导电薄膜的电阻率, 提高其光学性能应另辟蹊径。

从导电的角度, 金属导电性好, 如 Ag 和 Cu 的电阻率比 ITO 的低近两个数量级, 然而金属一般只有当其厚度低于 20nm 时才透光。若选用厚度 $< 20\text{nm}$ 高导电性能的 Ag 金属 (M) 作为导电层, 然后在 Ag 膜的两侧均沉积一层一定厚度 d (纳米数量级) 的高折射率 n 和电阻率 ρ 的介质膜 (D)。从薄膜干涉理论得知, 当膜的厚度是入射光在该介质中波长的 $1/4$ 时, 在薄膜两个面上反射光的光程恰好等于半个波长, 从而相互干涉而抵消, 这就大大减少了光的反射损失, 增强了透射光的强度, 起到了增透作用。选择合适的介质 n 和 d 值, 可起到很好的增透作用。因此, 利用金属膜的高导电性和介质膜的增透作用, 电介质/金属/电介质 (D/M/D) 纳米多层膜中的每层各自发挥其优势, 从而使它具有比 ITO 更优良的综合光电性能^[7-9]。

透明导电薄膜不仅具有在可见光区的高透射率, 某些场合下还要求它具有透紫外反红外的功能。众所周知, 紫外固化作为一种重要的工序在液晶显示制造行业、印刷业和木材工业中广泛应用^[10,11]。紫外固化是利用 UV (Ultra Violet 即紫外线) 照射能量使游离基聚合型丙烯酸酯类涂料固化成膜的上光工艺。紫外线固化具有快速固化和低温固化的特点, 有助于提高产品质量, 保持颜色一致, 缩短固化时间, 防止大气污染, 减少火灾

* 收到稿件日期: 2007-04-23

通讯作者: 蔡 珣

作者简介: 蔡 珣 (1943—), 男, 浙江丽水人, 博士, 上海交通大学材料学院教授、博士生导师, 热处理和表面工程研究所所长, 主要研究方向为薄膜材料与材料表面改性技术, 发表论文 260 余篇, 专著 5 部, 申报发明专利 18 项。

危险和改善作业环境,并解决了溶剂型上光涂料因温度、湿度变化造成的粘连。紫外固化灯一般用汞灯和金属卤化物灯,工业生产用的紫外灯属于长波长的紫外灯(350~450nm),主峰为365nm。但是在实际的使用过程中由于紫外灯光源等问题会产生大量的热量,紫外线高压汞灯将60%的总功率转变为红外辐射,灯管表面温度可升到700~800℃。紫外光固化装置中采用高功率灯和多灯系统时,为了避免材质过热,因此装置中一般要采取多种措施来冷却灯管、反射灯罩以及基材。在用于光固化涂料时,要设法调节好温度,要避免材质过热,特别是对于热敏感衬底材料,隔热就显得非常重要。

目前国内外常用冷却法有两种,其一,风冷却,这种方法是目前应用最多的方法。美国专利U.S. Pat. No: 4,563,589,该专利在处理紫外固化冷却中采用风冷,透紫外窗采用的是无镀膜的石英玻璃盘。又如上海海晶电子有限公司液晶紫外固化炉虽然有风冷系统,但紫外固化炉的温度有时可高达80℃,这样易使液晶的保护贴片因高温加热而发生粘连。风冷虽然成本较低,但风冷容易造成飘移,而且冷却效率不佳;其二,水冷却,在灯管外加装水套,该方法效果较好,但成本较高,还可能发生泄漏。总之,传统的单一的风冷和水冷虽然带走了紫外光源的大部分热量,但冷却效果并不很理想,且定位性差,结构不紧凑,尤其当光源与产品之间的热量非常集中,上述的冷却方法不能很有效地将这些有害热量带走。

近30年来传统热镜的相关研究在节能建筑、汽车玻璃等领域取得了很大的成就,在节约能源方面做出了巨大贡献。然而传统的热镜是阻止紫外透射的。纳米技术的飞速发展打破了人们对于传统材料性能的固有的思维定势。许多新的、传统材料无法呈现的性能通过材料的纳米化得以实现。近年来,纳米薄膜材料的光电性能研究取得了很大的进展,特别从上世纪90年代开始从纳米叠层膜的研究中发现,当薄膜的厚度或纳米叠层膜的调制波长为某一纳米值时,或其晶粒尺寸为某一纳米值时,其性能将发生突变;而且针对不同的应用领域,金属/电介质复合纳米材料表现出奇特的性能可调性(adjustability)^[12]。若在透紫外窗玻璃与紫外光源相近的一侧加镀总厚度<100nm的多层功能膜,实现透紫外而反射红外热量,将有害热量反射到光源上部,再配合风冷将热量带走即可实现无热紫外固化^[13,14]。

本工作根据光学薄膜的特征矩阵理论,利用金属/电介质复合膜的特殊纳米光学效应,从选材、膜层设计、制备方法到工艺制定特定光波区内高透过率和对红外光波高反射且导电的纳米多层膜,研究透明导电膜光电性能诸多影响因素和规律,探讨D/M/D多层膜的微观结构与其光电性能的内在联系,以及多层膜热稳定性和界面反应等问题,为进一步提高透明导电薄膜的光电性能,以适应大屏幕平面显示器透明电极,太阳能电池板

和透紫外隔热的高性能热镜材料等的发展提供理论和科学依据。

2 膜层设计

根据多层膜的特征矩阵计算公式、(金属)连续膜内部的电子输运和等离子体共振理论,编制相应要求的多层膜光学性能的计算机模拟程序,优化设计D/M/D多层膜结构,这包括材质、膜厚、折射率、电导率的选择和匹配等,预测具有最佳光电性能的若干种D/M/D多层膜结构。

传统的金属基热镜利用金属膜的诱导透射机理进行设计,并根据金属膜在可见光区的趋肤深度进行

优化。按照KÖSTLIN^[15]提出传统热镜设计的优化模型,金属层厚度的控制:

$$d \leq d_{cs} = d_s \ln \left\{ 1 + \left(\frac{k_M}{n_M} \right)^2 \right\} \quad (\text{对称情形});$$

$$d_{ca} = d_s \ln \left(\frac{2k_M}{n_M} \right) \quad (\text{非对称情形})$$

式中 $d_s = \lambda / 4\pi k_M$ 。以 $\lambda = 365\text{nm}$ 为特征波长代入,会发现在对称和非对称情况下的临界厚度分别为 $d_{cs} = 85.3\text{nm}$, $d_{ca} = 43.3\text{nm}$ 。众所周知,当金属膜厚度超过20nm时对近紫外及可见光的透射率很低,显然这样的临界厚度对设计没有实际指导意义。这就需要我们材料的选取、膜层的设计、相关原理以及传统的优化计算公式等作出相应的修正。

2.1 膜料的选择

在可见光区可选用优异导电性的银膜来保证透明导电膜的导电性能,利用纳米尺寸效应使银膜既具有很好的导电性能又使它在可见光区有高透过率;若在银膜的两侧沉积几十纳米厚度的高折射率电介质膜,利用其消减反射作用可进一步提高可见光透过率,即所谓增透效应。

然由于在紫外波段绝大多数材料会由于带间跃迁而产生较为强烈的吸收,因此,要在紫外波段实现消反增透同时又要满足对近红外的反射隔热,透紫外隔热多层膜材料的选择相当重要,对金属层和电介质层都提出了特殊的要求。

2.1.1 核心金属层的选择

在长波紫外波段吸收较小的常用金属薄膜材料有Al和Ag。Al的紫外反射性能最好,但Al在700~950nm波段的反射率不足90%,而Ag在整个可见至红外波段都有良好的反射性,被认为是最好的热镜金属材料。光学常用贵金属的性能如表1所示^[11]。

从表1可以发现Au膜和Cu膜虽然都具有较高的红外反射性能,但他们在近紫外及可见光区吸收较大,反射极低,如他们在360nm波段的反射率只有36.3%和41.5%。Ag膜在贵金属中可见光及近紫外波段的吸收最小。综合考虑金属膜的紫外及红外性质,选择Ag作为

核心金属层。

表 1 金属膜材料光学性能

镀膜材料	透明区	折射率 对应波长/nm	反射率 (360nm)/%	反射率 (2000nm)/%
Ag	可见与 红外	0.050 500	88.2	98.9
		0.090 800		
		1.89 4000		
Au	可见与 红外	0.33 550	36.3	98.3
		1.49 4000		
Cu	可见	0.82 546	41.5	98.6
Al	可见	1.99 800	92.5	97.2
		5.97 4000		

2.1.2 介质层的选择

适合于 D/M/D 透紫外隔热的电介质材料必须具备如下两个条件：(1) 在使用紫外波段透明；(2) 在该波段有较高的折射率。传统热镜设计中常用的高折射率电介质材料主要性能如表 2 所示。显然，从表 2 可以看出 ZnS 和 ZnO 难以实现紫外透射；而在紫外波段有高折射的电介质材料 ZrO₂，其透明区为 (300~1200nm)，然 ZrO₂ 膜料的折射率随衬底温度升高而增加，膜的应力较大，且膜的均匀性较差。多数商用紫外固化系统的特征紫外波长在 365nm 处，从透光的角度，TiO₂ 可以满足特征紫外线透过的要求。

半导体和电介质的截止透明最小波长与材料能隙有如下关系： $\lambda_c(\text{nm}) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g(\text{eV})}$

其中， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 为普朗克常数； $c = 3.0 \times 10^8 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ 为真空中的光速； E_g 为材料能隙宽度。从公式中可知，材料的透明临界波长与材料的带隙密切相关，带隙越大其可透过的光波波长越短，也就越有利于高能紫外光波的透射。在无衬底加热条件下真空沉积的 TiO₂ 为非晶结构，具有最大的带隙宽度，这样就可以避免由于带间跃迁引起的对近紫外的吸收，故我们可以选取 TiO₂ 作为介质层。

表 2 常用高折射电介质材料的主要性能

Table 2 Properties of common dielectric materials with high refractive index

材料	熔点(°C)	折射率(550nm)	透明区 nm
TiO ₂	1850	2.3	350~1200
ZnS	1900	2.35	380~1400
ZnO	1800	2.08	400~900
ZrO ₂	2115	1.97	300~1200
材料	熔点(°C)	折射率(550nm)	透明区 nm
SnO ₂	1127	2.0	<10000
AlN	2200	2.45	>330
Bi ₂ O ₃	860		可见光
ITO		~2.0	

2.2 D/M/D 膜系中各层厚度的确定

2.2.1 介质层厚度的确定

根据光学导纳理论及相应公式，初步估算 D/M/D 多层膜中的最佳电介质层厚度区间在 20~40nm。多层结构的主要吸收介质为金属 Ag 层，研究表明：随着电介质层厚的增加，整个膜系的吸收变化保持相对平缓而

略有下降。按照设计的理论模型，通过与 12~18nm Ag 膜相匹配的最佳电介质厚度计算，对介质层厚度优化区间进一步细化，这样就将其由 20~40nm 精确到 27~32nm。以 Ag 为 18nm 计，则电介质膜的最佳厚度在 26nm 附近。

2.2.2 核心金属层厚度的确定

D/M/D 多层膜的红外反射主要依靠核心金属层的高反射来实现，若仅从提高红外反射的角度考虑，希望金属层尽可能的厚，但金属层不能太厚，否则金属层厚度的增加会加大电磁波的吸收损失，最终导致近紫外及可见光的透射率降低。

一般认为连续 Ag 膜的最小厚度为 12nm，但是这与衬底以及制备工艺等有关。我们就以连续 Ag 膜的临界厚度 12nm 以及可见光反射的临界厚度 20nm 作为最佳金属层厚度的搜索区间。前面已经确定了电介质层的最佳厚度区间为 26~32nm，我们对比了 27nm TiO₂/xnmAg/27nm TiO₂ 膜系随着 Ag 膜厚度变化而引起的在特征波长 365nm 处透射率的变化以及在 1600nm 处红外反射率的改变。计算结果如图 1 所示。

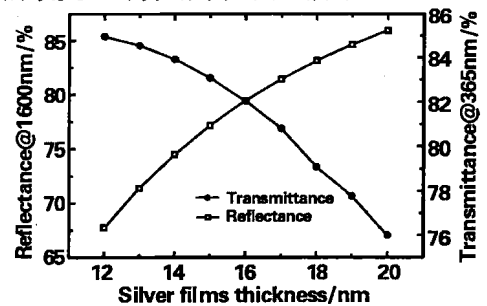


图 1 27nm TiO₂/xnmAg/27nm TiO₂ 多层膜的紫外透射性能和红外反射性能

Fig 1 27nmTiO₂/xnmAg/27nm TiO₂ multi-layer reflectance at IR and transmittance at UV region

从图 1 中发现，随着 Ag 膜厚度的增加，多层膜红外反射能力增加，而与此同时由于 Ag 膜反射、吸收的增加造成了在特征波长 365nm 处透射率的下降。这种相互矛盾的结果使得我们必须根据实际需要选择综合性能最佳的结构。我们通过采用前面电介质厚度优化结果的两个边界值 27 和 32nm 来确定最佳 Ag 膜厚度的分布区间，计算结果如图 2 所示。这样我们优化设计的 DMD 膜结构各层厚度优化值就确定为：TiO₂：27~32nm，Ag：16~17nm。

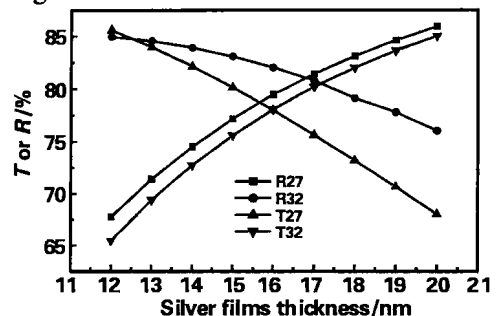


图 2 Ag 膜厚度的优化结果

Fig 2 Optimal thickness results of the silver layer

3 D/M/D 膜的制备

多层膜采用真空蒸镀工艺, 在 DMDE450 光学真空镀膜仪上进行制备。该设备有两个电阻加热电极, 同时电子枪可以对 4 个旋转坩埚进行加热蒸发。膜层厚度由石英振荡仪动态监控, 并用 J.A.Woollman 公司生产的 V-VASE32 型椭圆偏振仪精确测量校准。

本试验主要采用两种衬底材料, 用于透射率测试的衬底材料采用上海海晶电子公司提供的用于液晶显示器生产的钠钙玻璃 (Soda lime); 同时为了减少在椭圆偏测量过程中衬底的影响, 利用 Si(111) 片作为椭圆测量样的衬底, 硅片表层约有 2nm 的自然氧化层。所有衬底材料清洗采用普通的化学和超声波清洗方法。真空度为 1×10^{-3} Pa。金属膜原料采用纯度为 99.9% Ag 颗粒; 由于 Ag 与 W、Ta 以及 Mo 的湿润性差, 一般采用在钼舟中加热蒸发。电介质膜原料采用纯度为 99.9% TiO_2 颗粒, 由于 TiO_2 熔点较高 (1850°C), 且会与钼舟发生化学反应生成 WO_3 , 因此, TiO_2 的蒸镀在钼坩埚中通过 E 型电子枪进行加热, 沉积速率约为 0.3nm/s。

4 结果与分析讨论

4.1 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 多层膜的光学性能

多层膜的透光性的测量在 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda900 型 UV/VIS/NIR 双束分光光度计上进行。多层膜方阻采用较为常用的四探针表面电阻测量仪。多层膜各层的光学常数、膜层的光学厚度以及多层膜断面深度分布通过 J.A.Woollman 公司生产的 V-VASE32 型变角椭圆偏振仪测量并进行相关拟合。测试采用的入射角分别 70 和 75°, 分析波长范围为: 200~1600nm。测试数据采集步长为 5nm。另外, TiO_2 在波长 $\lambda > 350$ nm 色散很小, 可以忽略不计, Ag 膜采用实测的光学常数, 玻璃的折射率 $n=1.52$, 空气的折射率 $n=1.0$ 。几组 D/M/D 结构试样的实测光电性能如表 3、4 以及图 3、4 所示。

表 3 几组优化 D/M/D 透明导电膜的光电性能

Table 3 Optical and electrical properties of several optimal D/M/D transparent conducting films

样品序号	方块电阻 $R_{\text{sheet}}(\Omega/\text{sq})$	透射率 (%) T_{550}	反射率 (%) R_{2500}	$F_{\text{TC}}(10^{-3}\Omega^{-1})$ 550nm
S1	8.5	91.5	90.5	48.4
S3	5.2	91.4	95.6	78.2
S4	3.0	91.5	95.6	137.1

表 4 几组优化 D/M/D 透紫外隔热膜的光电性能

Table 4 Optical and electrical properties of several optimal D/M/D multilayers for UV transmittance and heat insulation

样品序号	透射率 $T_{365}/\%$	反射率 $R_{1600}/\%$	方块电阻 $R_{\text{S}}(\Omega/\text{sq})$
S5	81.4	85.0	5.2
S6	80.0	91.0	3.2
S7	81.0	82.0	5.2

从表 3 和图 3 我们可看到采用 TiO_2 作为消反增透电介质, Ag 作为核心金属层, 经优化设计的 S1、S3 和 S4 的 D/M/D 纳米多层膜均具有优良的综合光电性能, 在可见光区 550nm 处的透射率 T_{550} 均高达 90% 以上, 在红外光波区 2500nm 处的反射率 R_{2500} 均高达 90% 以上, 其方块电阻 $< 10\Omega$, S3 和 S4 膜尤佳。

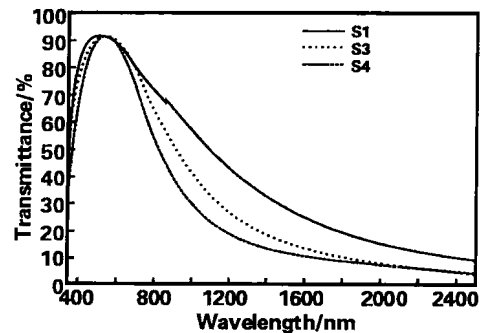


图 3 几组优化 D/M/D 透明导电膜的光学性能

Fig 3 Optical properties of several optimal D/M/D transparent conducting multilayers

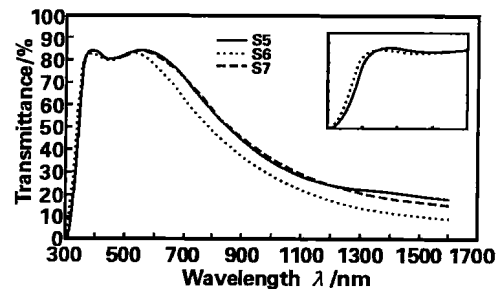


图 4 几组优化 D/M/D 透紫外隔热膜的光学性能

Fig 4 Optical properties of several optimal D/M/D multilayers for UV transmittance and heat insulation

这里 S1、S3 和 S4 3 个样品的 TiO_2 电介质膜厚相同, 然金属 Ag 层的膜厚依次增加了 3nm, 可见在 D/M/D 三明治结构的透明导电膜中两边的电介质膜厚保持不变, 适当增加核心金属 Ag 层的膜厚, 有利于提高其导电性能和对红外光波的反射率。

对于透紫外隔热膜而言, 对比 S5 和 S7, 二者具有相同的金属层厚度, S7 是非对称结构, 由于底层 TiO_2 膜厚略有增加, 使得其滤通波段向短波扩展 (插图所示), 只是在近红外反射略有下降。对比 S6 和 S7 具有相同的消反结构而金属层厚度相差 2nm, 金属层厚度的增加有利于红外反射的提高, 同时膜系的方阻会降低, 对紫外透射的影响远没有在红外波段的那么明显, 这一点通过分析厚度对金属膜层消光系数的影响来加以解释。

S5、S6 以及 S7 从近紫外到红外波段的模拟计算与实测透射谱对比如图 5 所示。从图中可以看出计算结果与实测值吻合得较好, 特别是可见及近红外波段。在波长 < 330 nm 波段, 实测透射谱线快速降为零, 是由于衬底钠钙玻璃的吸收引起的。为了预防玻璃中碱金属离子

对于膜层的影响, 在玻璃衬底预镀了 SiO_2 保护层。从实测结果可以看出, 除部分紫外吸收外, 衬底有平均 90% 的透过率。注意到 3 组实测透射谱在 440~460nm 波段出现一个低谷, 而在计算谱中没有。在模拟计算中金属与电介质间的界面被认为是理想的、明晰的隔离

面, 而在实际的膜层制备过程中, 由于薄膜表层存在一个粗糙薄层, 在粗糙层上继续生长第二次膜的时候, 界面之间不可避免的存在一个金属与电介质的混合层, 而混合层的厚度直接与底层膜粗糙度相关。

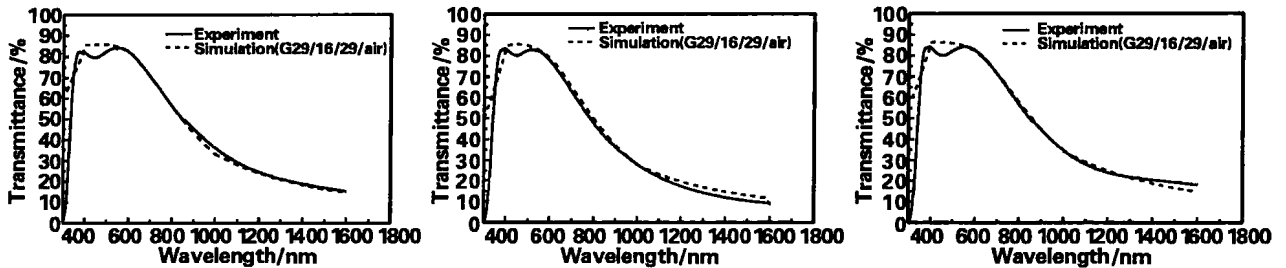


图 5 3 组优化结构(S5,S6,S7)的实测透射谱与模拟结果

Fig 5 The transmittance spectra and simulated results of three groups of optimal structures

4.2 Ti 过渡层设计

为了提高膜系的热稳定性, 针对 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 基本结构, 可采用 Ti 作为 TiO_2/Ag 界面的过渡层。

实验结果及测试分析表明: 在 TiO_2/Ag 界面加镀过渡金属 Ti 层, 可以有效地改善 TiO_2/Ag 之间的附着性, 提高贵金属在氧化物表面的湿润性。加镀 Ti 层也影响到膜层的生长形貌和择优取向, 更有利于 Ag 膜沿着表面自由能最小的 (111) 面生长。由于 Ti 与氧的高亲和力使得超薄 Ti 层能够在沉积的过程中与 TiO_2 作用生成低价氧化物 Ti_2O_3 。正是由于 Ti 促进了 Ag 与 TiO_2 之间的附着性的提高, 提高了 Ag 膜结块的临界温度, 从而使其热稳定性提高。未加过渡层试样经 $300^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 退火处理, 近紫外及可见光波段透射率下降近 15%, 而且在 1600nm 近红外反射率只有 65%; 而加镀过渡层的试样退火后几乎保持了相同的近紫外和可见光透射率, 只是红外反射有近 7% 的下降。另一方面, 由于 Ti 与 TiO_2 中氧有高的亲和力使得在沉积态反应可生成 Ti_2O_3 , 因此, 2~3nm 的 Ti 对于膜系的光学性能影响很小。此外, 退火处理后, Ti 促进了 Ag (111) 的有利发展降低了 TiO_2/Ag 界面能, 因此, Ag 膜结块驱动力降低, 膜的热稳定性得到了提高。综合多方面因素分析和试验证明, 本试验设计的过渡层比文献报道的 CrNi, Al 以及 SiN_x 具有更好的综合性能。

5 结 论

(1) D/M/D 多层膜的优点在于利用在可见光区高反射低吸收且导电性好的金属层来保证其良好的导电性, 用适当厚度的高折射率的电介质膜消减反射作用获得在可见光区高透过率, 而且可以根据特征矩阵进行膜层的优化设计, 实现各膜层的优化组合, 并根据纳米尺寸效应, 针对不同的应用领域, 金属/电介质复合纳米材料表现出奇特的性能可调性 (adjustability)。

(2) 非周期 MD 比周期排列的多层结构有更好的透射性能, 光子经过 MD 多层结构类似于电子隧穿通过

势垒, 可以用紧束缚 (TB) 近似对共振隧穿透射做出解释。

(3) 根据电介质材料截止透明波长与能隙的关系, 利用非晶 TiO_2 较大能隙可以保证对近紫外的透明的特点, 并与高反射金属材料 Ag 复合, 通过合理的膜层设计实现了透紫外隔热效果。传统热镜基于趋肤深度的优化模型在紫外波段不再有效, 紫外波段应该综合考虑束缚电子振动对光学性能的贡献和实现红外反射的核心金属层厚度。利用薄膜矩阵计算方法考虑金属膜连续的最小厚度以及实现红外反射的最小厚度, 设计并制备了几组性能优异的透紫外隔热纳米多层结构。在商用紫外波段峰值波长 365nm 透射率高达 80%, 1600nm 波段的红外反射可达 90%。可以满足紫外固化光源的隔热功效同时保持较高的透紫外性能。

(4) 综合分析了过渡元素 Ti 的电子结构与氧的亲合力以及与 Ag 的化学稳定性, 采用 2~3nm Ti 作为 TiO_2/Ag 界面的过渡层。2~3nm 的过渡层一方面改善了 Ag 膜由于 V-W 生长模式而造成的连续性差的问题, 进而提高了整个膜系的热稳定性。

参考文献:

- [1] 曲喜新, 电子薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] Vieira J More. [J]. Information Display, 1995,18-20, 2.
- [3] Bellingham JR, Philips WA. [J]. J Mat Sci Lett, 1992, 11: 263-265.
- [4] Granqvist C G, Hultaker A. [J]. Thin Solid Films, 2002, 411 (1):5.
- [5] Julia M Phillips, Cava R J, Thomas G A, et al. [J]. Phys Lett, 15, 9 October 1995,67(15):9.
- [6] Meng Yang, Yang Xi-liang, Chen Hua-xian, et al. [J]. Thin Solid Films, 2001,394: 219-223.
- [7] Liu xuanjie, Cai X, et al. [J]. Applied Surface Science, 2001, 183: 103-110.
- [8] Liu xuanjie, Cai Xun, et al. [J]. Mat Tech&Adv Perf Mat, 2002, 17(3): 139-143.
- [9] Liu Xuanjie, Cai Xun, et al. [J]. Thin Solid Films, 2003,441,

- 200-206.
- [10] 蒜祖勃. [J]. 木材工业, 1997, 11(5): 22-23.
- [11] He W T Nose, Sato T. [J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers, 1998,37(7): 4066-4069.
- [12] Yuko Tachibana, et al. [J]. Thin Solid Films, 2003, 442, 212-216.
- [13] Wang Zhenguo, Chen Qiulong, Cai Xun. [J]. Applied Surface Science, 2005, 239, 262-267.
- [14] Wang Zhenguo, Cai Xun, Chen Qiulong. [J]. Vacuum, 2006, 80(5): 438-443.
- [15] Kostlin and Frank G. [J]. Thin solid films, 1982, 89, 87-297.

Progress in research of the adjustable transparent conducting multilayers

CAI Xun

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The present status and future prospects of transparent conducting films mainly the transparent conducting oxides and compound multilayers based on metal were reviewed in this paper. Meanwhile, Selectivity of materials, the principle of multilayers-structure design, some problems concerning the deposition of the transparent conducting multilayers, relationship between microstructures and optical and electrical properties of D/M/D multilayers, the multilayers thermal stability and the interface reaction were also discussed. With titanium dioxide and silver films a couple of sandwich-structure multiplayers for visible light and ultraviolet (UV) transmittance and heat insulation were designed and fabricated. The D/M/D multilayer has been found to exhibit excellent and adjustable optical properties. In the optimized structure, the transmittance at 550 nm T_{550} and the reflectivity R_{2500} are over 90% and the sheet resistance R_s is only $5 \Omega/\text{sq}$ for transparent conductor and low E coatings applications; the peak value of UV transmittance at 365 nm is about 80% and the IR reflectivity at 1600nm is over 90% for ultraviolet curing applications.

Key words: oxide transparent conducting film; D/M/D nano-multilayers; optical and electrical property; microstructure; adjustability

电子纸显示 ITO 电极保护层研究及其性能表征*

李路海, 王 铭, 莫黎昕, 乔淑楠, 方 一, 胡朝丽, 蒲嘉陵

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

摘要: 为了避免电化学反应对电子纸显示电极和显示材料的损坏, 用 PVA(聚乙烯醇)、PET(聚酯)和 PI(聚酰胺)等惰性高分子材料对 ITO(氧化铟锡)薄膜电极进行了修饰, 并通过原子力显微镜、电化学工作站以及红外、紫外可见光光谱分析等手段对修饰效果进行了研究。通过红外光谱和电化学工作站, 研究了金属络合染料在电极上发生的电化学反应, 通过紫外可见吸收光谱, 研究了染料和颜料在电极保护层上的吸附与染色。试验结果表明, PI 在 ITO 薄膜玻璃电极上粘接牢固, 涂层致密, 绝缘效果良好, 能够有效地避免显示材料在电极上的电化学反应。

关键词: ITO 电极; 电子纸; 电极保护; 电化学

中图分类号: TH703.7; TN704.12 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-0007-04

1 引言

电极的来源和发展, 与电化学学科的发展密不可分。1791年, Galvani 通过著名的青蛙试验揭示生物学和电化学之间的联系, 1834年, 法拉第创立的电解定律, 阐明通过一定的电量能够沉积出一定量物质的普遍规律; 1839年发现的燃料电池, 实现了由化学能到电能的直接转化。伴随热力学在电化学动力学研究方面的应用, 人们对电极过程动力学的研究也得到了比较大的发展。与之相关的电极技术, 特别是薄膜电极(thin film electrode, TFE)技术, 也获得了同步发展^[1]。与传统电极相比, 薄膜电极具有设计简单、内部电阻小、充放电性能好等优点。但是, 当薄膜电极应用于电子纸, 特别是电泳显示的电子纸时, 电极修饰与保护就成为了一个重要课题。文献表明, 已经发表的原理型电子纸, 一类形态类似纸张, 可以通过非接触型打印等方式, 重复用于不同信息的显示和消除; 另一类形态类似便携式薄膜显示器, 内置 CPU 和储存器, 用于文字和图像信息的显示。原理技术主要有: 电子墨水电泳影像显示^[2]、胆甾液晶显示, 电化学显示、色粉显示板、双色性染料液晶、双色旋转球影像显示(Gyricon-rotate and imaging)和电润湿显示等^[3]。不同显示方式依据的原理不同, 对电极保护的要求也有所不同。从材质上看, 目前得到广泛研究和应用的电极主要有纳米晶体管电极^[4], 双稳态铁电液晶电子纸二氧化硅 ITO 电极^[5], 有机薄膜晶体管电极

^[6]和电致发光显示器件电极^[7]等。

在电润湿和电泳显示电子纸显示过程, 存在染料与电极的直接接触, 从而发生电化学反应^[8]或者路易斯酸碱反应^[9]。为了避免电化学反应, 需要对电极表面进行保护, 保证电极具备良好的绝缘性, 不参与电化学反应, 同时, 又不能有太大的分压, 使有效电压施加在色料之间。理论上, 所有绝缘材料, 都可能作为电子纸显示电极的保护层, 但迄今为止, 真正有使用价值的, 是真空蒸镀的二氧化硅聚合物薄膜(SiO_x), 但 SiO_x 保护膜层需要斜向蒸镀, 且均匀性不好^[10]。在电极表面涂饰惰性聚合物薄膜, 可以克服上述缺点, 还可能借助印刷制版技术, 实现选择性保护层与电极电路之间的配合。

作为 ITO 电极保护的惰性高分子薄膜, 应该具备以下特点: 能够均匀和牢固地附着在 ITO 电极表面且在电泳液中不溶解、不溶胀; 不参与电化学反应, 同时, 又不能有太大的分压; 不被背景色染料染色; 有比较强的耐酸碱腐蚀能力; 涂层透明度高, 不影响显示密度。

惰性高分子材料的构成及其对电子纸显示 ITO 电极的保护作用, 是本文研究的重点内容。

2 实验

2.1 试剂与仪器

PVA1788(北京化工二厂), PET(扬州新惠纤维材料研究所), ITO 导电玻璃(深圳南玻集团), Red04(Solvent Red 8)(Sircat)。

LTP-A 离心涂片机(军事科学院), 原子力显微镜(Digital Instrument Nanoscope), 电化学工作站(LK2005型电化学工作站, 天津兰力科), 膜厚仪(Taylor Hobson)和 D200-II(Gretag Macbeth)透射密度计, 紫外-可见分光光度计(UV2101-PC, SHIMADZU), 红外光谱仪(FTIR-8400, SHIMADZU)。

2.2 涂膜

分别配制浓度为 5%(质量分数)的 PVA1788(北京化工二厂)和 PET(扬州新惠纤维材料研究所)水溶液, 过滤; 用专用稀释液稀释聚酰胺(北京波尔科技公司)。静置消泡; 使用离心涂片机, 分别将上述 3 种液体在 ITO 玻璃和单晶硅片上涂布, 烘箱干燥(25℃, 30min), 备用。

2.3 测试

用原子力显微镜观察上述膜表面状态。在电学工

* 基金项目: 北京市教育委员会重点资助项目(KZ200610015008); 北京印刷学院引进人才科研资助项目(Ed-05-11)

收到稿件日期: 2007-08-10

通讯作者: 蒲嘉陵

作者简介: 李路海(1964-), 河北安国人, 博士, 教授, 教授级高级工程师, 主要研究信息记录与显示功能材料和器件。

作站, 分别使用标准工作电极、ITO 玻璃和涂有保护层的电极, 测试浓度为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Red04 (金属络合染料, 意大利 Sircat 公司提供) 无水乙醇溶液的循环伏安曲线。

用膜厚仪 (Taylor Hobson) 和密度计 D200-II (Gretag Macbeth), 分别测试保护层的膜厚和白光透射密度。测试不同电压驱动状态下, 染料溶液的吸收曲线, 及不同电压下, Red04 乙醇溶液的电化学反应程度。用红外光谱仪测试金属络合染料 Red04 乙醇溶液电泳前后染料的变化。

3 结果与讨论

3.1 染料溶液在电泳条件下的电化学反应

图 1 是浓度为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Red04 无水乙醇溶液, 在 $-2 \sim 2 \text{ V}$ 间的循环伏安曲线。

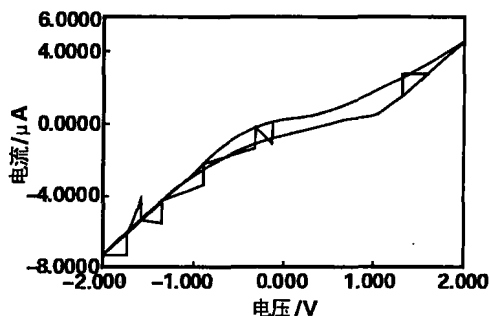


图 1 Red 04 染料无水乙醇溶液的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic volt-ampere curves of Red 04 in ethanol

一般而言, 在开始扫描至电极上发生电化学反应之前, 电流没有明显变化。在 $-2 \sim 2 \text{ V}$ 的电压范围内, 电流曲线的变化比较明显, 大约在 1 V 出现峰值。当反向进行扫描时并没有对称点出现。这个现象, 表明 Red04 金属络合染料在 1 V 时发生氧化还原反应, 并且在电泳过程中, 染料生成了其它产物, 实验过程中发生的氧化还原反应是不可逆的, 由于电流峰值不是特别明显, 认为电化学反应在此电场范围, 不是特别剧烈。

图 2 是金属络合染料 Red 04 无水乙醇溶液, 分别在 $0, 1, 2, 3$ 和 4 V 电场驱动下, 发生电泳时 Red 04 的紫外可见吸收, 可见随电压增加, 偶氮基团 (吸收峰在 370 nm) 浓度逐渐下降, 表明在比较高电压驱动下, 电泳过程中发生了电化学反应。根据染料分子结构情况, 结合文献报道^[11], 推断电化学反应的产物可能是胍撑化合物。为了进一步确认这种推断, 对电泳前后的染料取样, 进行了红外光谱测试 (图 3)。从图 3 中可以看出有 $1377.1, 1338.5$ 和 1261.4 cm^{-1} 特征峰的出现, 同时 $1429.9, 1301.9, 1269.1$ 和 1247.9 cm^{-1} 在电泳后消失。结合文献^[12]数据, 列出该染料电泳前后的红外光谱特征峰的波数以后发现 (表 1), 实际上电化学反应的主要产物是氧化偶氮苯^[13], 而不是一般偶氮染料被电化学反应还原的氢化偶氮苯。出现这种结果的原因, 可能是由于金属络合染料, 结构上与没有金属络合的染料不同, 由

于金属离子与偶氮基团的结合, 使得偶氮基团比较饱和, 无法发生一般偶氮染料的氢化还原^[11], 而是被氧化, 生成了氧化偶氮苯。

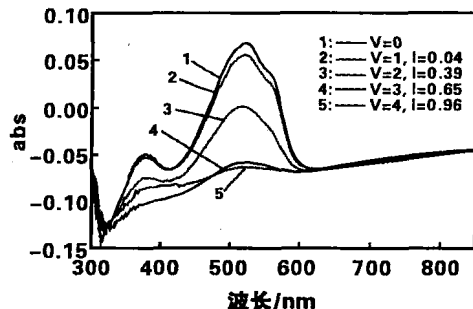


图 2 不同电场强度驱动下电泳后 Red 04 染料溶液的 UV-Vis 光谱吸收曲线

Fig 2 UV-Vis curves of Red 04 under different driving voltage

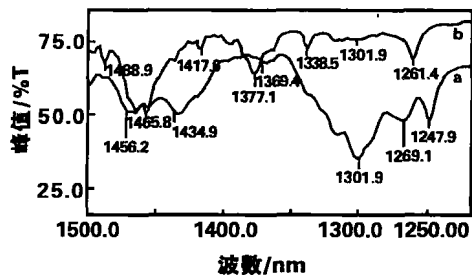


图 3 Red 04 电泳前 (a) 后 (b) 的 IR 光谱曲线

Fig 3 IR curves of Red 04 before (a) and after (b) electrophoresis

表 1 Red 04 染料电泳前后的红外光谱特征峰

Table 1 IR frequency of Red 04 before and after electrophoresis in alcohol

特征基团	波数 (cm^{-1})	
	标准值	实验值
Ar-N=N-	1463~1380 (vs) 约 1510 (vs)	1468~1360 伸缩 1494.7 顺式伸缩
Ar-NO ₂	1555~1585 (vs) 1357~1318(s)	1558.4 不对称伸缩 1332.7 对称伸缩
氧化偶氮	1413(vs)	1417.6 反式苯基 C=N 伸缩
Ar-N=N(→O)-	1261~1377	N→O 伸缩

3.2 膜层结构与电极保护作用

表 2 是修饰电极保护层的膜厚和透射密度, 样品的膜层厚度基本在 $4 \mu\text{m}$ 左右, 而且透射密度很低, 说明保护层的透明度很高。

表 2 ITO 电极保护层膜厚与透射密度表

Table 2 Thickness and transparent optical density of protective polymer layers on the modified ITO electrode

涂膜液	膜厚 (μm)		透射密度
PET	4.15	4.28	0.02
PVA	4.36	4.12	0.03
PI	4.48	4.49	0.01

一般来说, 电化学反应的发生主要依靠染料和电极间的电荷移动, 尤其当染料和电极接触时更易发生, 鉴

于多数染料分子大小在 40~60nm 之间，只要保护膜层足够致密，使染料分子无法透过，就会有一定的保护作用。图 4 是 PI、PET 和 PVA 3 种修饰电极的原子力显微镜图 (Digital Instrument Nanoscope, 接触式扫描范围 2.000 μ m, 扫描频率分别为 1.489, 1.001, 1.489Hz, 获得 Data Scale 分别为 20.00; 30.00; 50.00 $^{\circ}$)。从图中看出, PI 涂膜的修饰电极表面最平滑, Data Scale 数据范围只有 20.00 $^{\circ}$, 表明膜层紧密, 表面起伏范围小, 在测试范围内, 基本没有缝隙, 可以阻止染料或颜料的穿透接触电极, 进而避免在电极上发生氧化还原反应, 在此实验中保护效果最好 ($I_{max}=0mA$, 图 5)。PVA 膜

层致密程度比较差, 表面不平整。由于 PVA 本身就有一定的电子传输作用, 另外, 表面分布有直径大约 40nm 的微孔, 造成部分染料分子透过, 导致轻微的电化学反应, 这一点体现在 Red 04 染料的循环伏安曲线上 ($I_{max}<0.06 mA$, 图 5)。用 PET 膜保护的电极, 表面保护膜均匀程度低, 高低不平起伏大 (Data Scale=50.00 $^{\circ}$), 染料溶液的最大电流密度达到 1mA (图 5), 在三者中电化学反应特征最明显, 几乎没有保护作用, 分析认为, 尽管所用 PET 是水溶性化合物, 但由于其分子结构特点, 无法形成表面均匀, 致密程度足以保护电极的薄膜, 所以保护作用不佳。

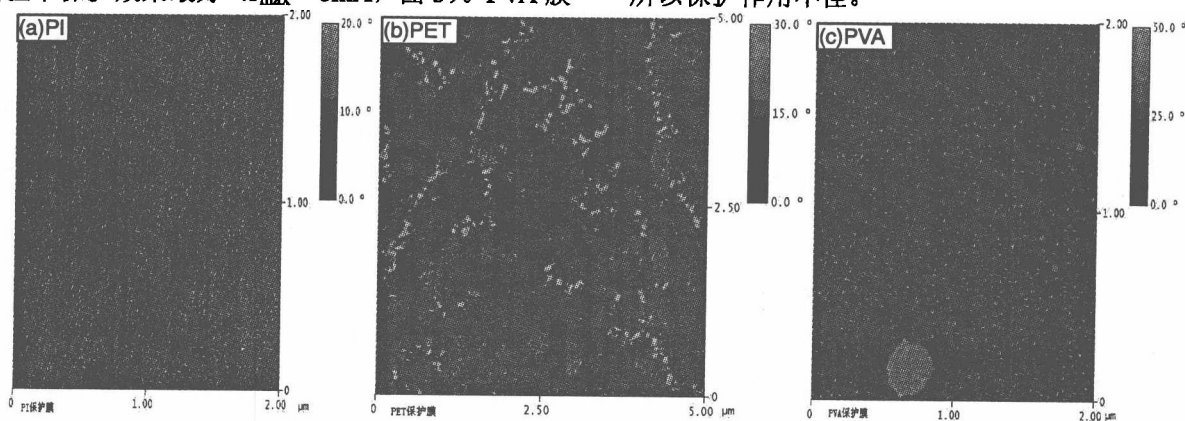


图 4 PI, PET 和 PVA 3 种膜材料的 AFM 图谱

Fig 4 AFM photos of the modified electrodes by PI, PET & PVA

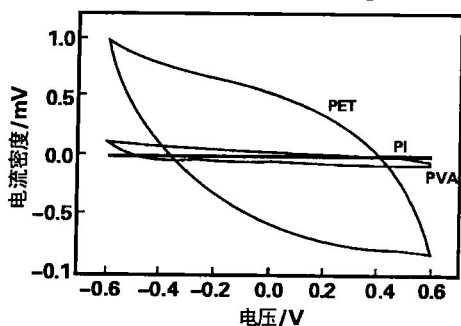


图 5 Red 04 溶液在不同电极保护状态下的循环伏安曲线 (PVA 保护电极 $I_{max}<0.06mA$; PI 保护电极 $I_{max}=0mA$; PET 保护电极 $I_{max}=1.0mA$)

Fig 5 Cyclic volt-ampere curves of Red 04 on modified electrodes (PVA film: $I_{max}<0.06mA$; PI film: $I_{max}=0 mA$; PET film: $I_{max}=1.0mA$)

3.3 膜层的耐溶剂性能

为了确定膜材料对电泳悬浮液的稳定性, 分别将涂有 3 种膜材料的修饰电极, 浸泡在不同的有机溶剂中, 室温保持 24h 以上, 考察其溶解和溶胀性能, 结果见表 3。

表 3 不同保护层的溶解性

Table 3 The resistance of protection layers to solvents (Indis: Indissoluble)

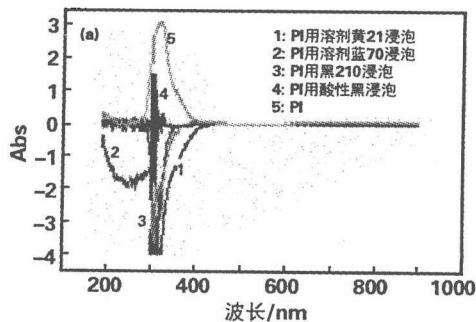
涂层 \ 溶剂	四氯乙烯	二甲苯	乙醇
PET	溶胀	不溶	不溶
PVA	不溶	不溶	溶胀
PI	不溶	不溶	不溶

从表 3 的测试结果可见, PET 不能用作以四氯乙烯为溶剂的电泳液电极保护层; PVA 不能用作以乙醇为溶剂的染料溶液电极保护; PI 不能用作含碱性物质的电子墨水电极保护。

为了考察电极保护层的耐酸碱性, 分别将稀盐酸和 NaOH 溶液, 用试管滴在保护层上, 室温静置一段时间以后, 用硬物试刮, 观察是否可以刮掉, 实验结果显示, 除 PI 的耐碱性不好以外, 其它膜层都有较好的耐酸碱性。

3.4 染料对电极膜层的染色性能

测试保护以后的 ITO 电极, 在不同染料溶液 (溶剂蓝 70、溶剂黄 21、酸性黑 210 和酒精酸性黑 1, 以及 Red 04 染料乙醇溶液) 中, 浸泡 24h 后的 PI 修饰 ITO 玻璃电极的紫外可见吸收光谱 (图 6)。各样品可见光波段的吸收都接近零。由此认为, 由 PET、PVA 和 PI 涂布的保护层, 在可见光范围内, 都是无色的, 且不被所浸泡染料 Red 04 等染色。



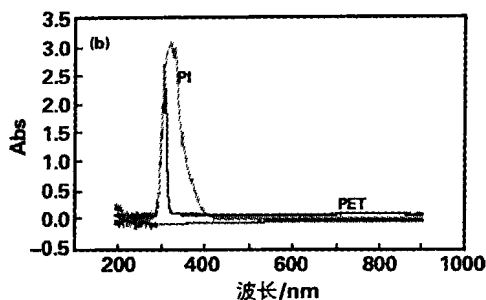


图 6 涂保护膜的 ITO 玻璃电极 (在不同染料溶液中浸泡 24h) 的紫外可见吸收曲线

Fig 6 UV-Vis spectral curves of the PI coated ITO electrodes after immersed in different dye solutions for over 24h

4 结 论

研究发现, 驱动电压在 $-2\sim 2V$ 之间时, 电泳过程中会发生电化学反应, 主要产物是氧化偶氮苯。用 PI 涂层保护的 ITO 玻璃电极, PI 涂层透明度高, 结构致密, 平滑度最高, 不导电, 而且有很好的耐有机溶剂和耐酸性, 可以有效地防止电化学反应的发生。相对而言, PVA 和 PET 薄膜的表面平整度较差并且有导电性能, 用于电泳显示的电极保护效果不好。

A study on protected ITO electrode for e-paper

LI Lu-hai, WANG Ming, MO Li-xin, Qiao Shu-nan, FANG Yi, HU Chao-li, PU Jia-ling

(Lab of Printing & Packaging Material and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: To protect electrode or electrophoresis media from electrochemical damage in e-paper displaying, electrically inert polymers such as PVA, PET and PI were used to modify ITO electrode. Protection effectiveness was studied by the means of atomic force microscope (AFM), cyclic volt-ampere curve, IR spectrophotometry, UV-Vis spectrophotometry and etc. The electrochemical reaction of metal complex dye was tested by IR spectrum and cyclic volt-ampere curve, and the dyeing and absorbing of dyes and pigments on the modified electrode were tested through UV-Vis spectrum. Experimental results revealed that polyamide-imide (PI) was able to firmly adhere onto ITO surface, forming a closely packed, uniform and insulator-like coating and effectively preventing the electrode from electrochemical reaction.

Key words: ITO electrode; e-paper; electrode protection; electrochemistry

参考文献:

- [1] 李路海, 王 铭, 蒲嘉陵. [J]. 功能材料增刊, 2006, 37(7): 172-178.
- [2] 荣 宇, 吴 刚, 陈红征. [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(5): 982-984.
- [3] 李路海. [J]. 现代显示, 2004, 6: 47-51.
- [4] Henrik Pettersson, Yano, et al. [P]. US P 4308658, 1982. 1.
- [5] Brent A. Ridley, Babkak Nivi, Joseph M. [J]. Jacobson, Science, 1999, 286(10): 22.
- [6] Yang Y, Heeger A J. [J]. Nature, 1994, 372 (24): 345-346.
- [7] Bao Z A, Dodabalapur A. [J]. Organic Field Effect Transistors, 2001, (4466): 31-34.
- [8] 钟 澄, 蒋益明, 罗宇峰, 等. [J]. 物理化学学报, 2006, 22(6): 696-700.
- [9] 李路海, 张淑芬, 杨锦宗, 等. [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 10: 1584-1587.
- [10] 日本学术振兴会第 142 委员会, 黄锡珉. 液晶器件手册 [M]. 海洋出版社, 1992. 56.
- [11] 黎 昱, 刘建平, 童叶翔, 等. [J]. 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36(2): 131-132.
- [12] J A 迪安, 常文保. 分析化学手册 [M]. 科学出版社, 第一版. 2003. 2: 6-30.
- [13] 胡文容, 裴海燕. [J]. 科学通报, 2001, 12: 2049-2052.

THz 量子级联激光器的材料生长和器件制作*

韩英军, 黎 华, 谭智勇, 曹俊诚

(中国科学院 上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 采用分子束外延的方法, 生长了 GaAs/Al_{0.17}Ga_{0.85}As 基共振声子辅助跃迁的太赫兹量子级联激光器结构, 并按照单面金属波导的工艺进行了器件制作。材料的结构由高分辨 X 射线衍射来确定。在温度为 9~150K 的范围内, 测量了器件的 I-V 曲线。

关键词: 太赫兹; 量子级联激光器; 分子束外延

中图分类号: TN248.4; TN365; TN405.98⁺⁴

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731 (2007) 增刊-0011-02

1 引 言

太赫兹 (THz, 1THz=10¹²Hz) 波段在成像、信号处理、大容量与高保密的数据传输、射电天文探测、大气与环境监测、实时与安全的生物与医学诊断等方面有重大价值和广阔的应用前景。由于缺乏有效的 THz 辐射产生和检测方法, 导致 THz 频段的电磁波未得到充分的研究和应用。半导体 THz 量子级联激光器 (THz QCL) 具有体积小、轻便、易集成和能量转换效率高等优点, 自 2002 年由 R.Köhler^[1] 等人首次研制成功以来, 器件性能有了很大的提高。目前, THz QCL 的频率范围为 1.39~4.8THz^[2,3], 最高工作温度为 164K^[4], 最大功率为 248mW^[5]。THz QCL 的有源区设计有 3 种机构: 啁啾超晶格结构^[1]、束缚态向连续态跃迁结构^[6]和共振声子结构^[7], 波导层分为半绝缘衬底-单面金属波导^[1,6,7]和双面金属波导两种^[8,9]。目前, 采用共振声子辅助跃迁结构的有源层和双面金属波导的 THz QCL 器件具有最好的温度特性。本文报道了 THz QCL 的材料生长和器件结果。

2 实验与结果

采用分子束外延 (MBE) 的方法, 在半绝缘的 GaAs (100) 衬底上生长 600nm 的 GaAs 缓冲层, 再生长 100nm 的 AlAs 腐蚀阻挡层, 接着生长 100nm 的 GaAs:Si 5E18cm⁻³ 用于制作电极, 随后生长 178 个周期的由 GaAs/Al_{0.17}Ga_{0.85}As 量子阱组成的 QCL 有源区结构, 最后生长 50nm 的 GaAs:Si 5E18cm⁻³ 和 3.5nm 的 LT-GaAs 用于制作上电极 (样品编号 007)。有源区采用共振声子结构, 结构中 Al_{0.17}Ga_{0.85}As (黑体表示) /GaAs 的厚度分别为

5.7/8.0/2.4/6.5/4.0/15.6/3.7/9.0nm, 其中 15.6nm 的 GaAs 层中掺 Si, 浓度约为 2.0E16cm⁻³。材料生长结束后, 通过高分辨 X 射线衍射对样品的结构进行测试。图 1(a)、(b) 为 GaAs(004)、(002) ω -2 θ X 射线衍射图, (004) 衍射对结构中的 Al 组分较为敏感, 而 (002) 衍射对结构中的厚度更为敏感, 两图中的实验数据和模拟结果都吻合得很好, 表明结构生长中良好的稳定性。

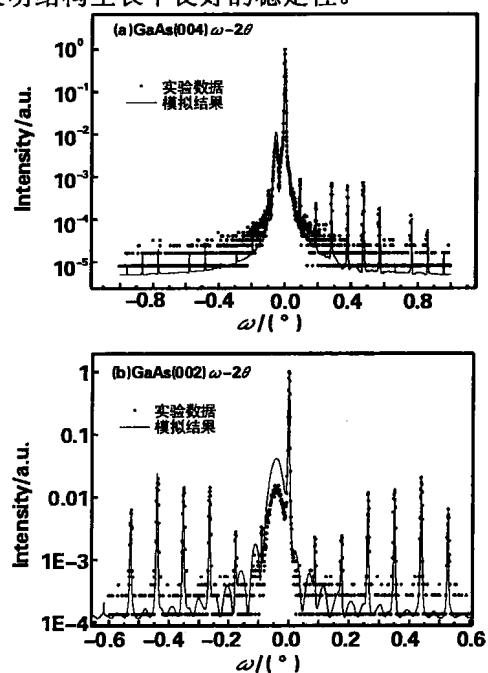


图1 GaAs(004)和(002)的X射线高分辨衍射图

Fig 1 XRD pattern of GaAs(004)and(002)

在器件制作方面, 我们采用单面金属-半绝缘衬底的波导结构^[1], 以减小 n+ 衬底中由于自由载流子吸收而引起的波导损耗。首先通过标准的光刻剥离技术在样品表面蒸镀上电极金属 (AuGeNi/Au, 50/250nm), 然后在光刻胶掩模下, 通过化学湿法腐蚀方法 (H₂SO₄: H₂O₂: H₂O=1:8:160) 腐蚀出激光器台面, 最后蒸镀下电极金属 (AuGeNi/Au, 50/250nm) 并剥离, 退火后, 经过自然解理形成反射面, 制作成 THz QCL 器件。器件的尺寸为 1.367mm×100μm。在测试过程中, 器件的温度通过氮循环制冷机来调节, 温度可以从 5K 到室温连续调节。外加电压由脉冲式方波激光器电源提供, 电压和电流值通过示波器进行测量。

图2所示为自洽求解薛定谔方程和泊松方程所得到

* 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (60425415); 上海市基础研究重大资助项目 (06dj14008)

收到稿件日期: 2007-04-27

通讯作者: 曹俊诚

作者简介: 韩英军 (1976-), 男, 副研, 主要从事 THz QCL 的材料生长和器件制作。

的子带能级结构图, 所加偏压为60meV/周期, 即11.36kV/cm。电子从子带能级5向子带能级4跃迁发射THz光(13.44meV, 3.25THz), 能带4、3与能带2、1之间的能量差为39.83meV, 略高于一个GaAs极化光学声子的能量, 电子很快的通过极化光学声子辅助跃迁转移到能级2和1, 以保证能级4上的电子数低于能级5, 实现粒子数反转。电子在4、3能级之间和2、1能级之间的输运主要是通过电子-电子间的散射来实现, 时间在ps量级。

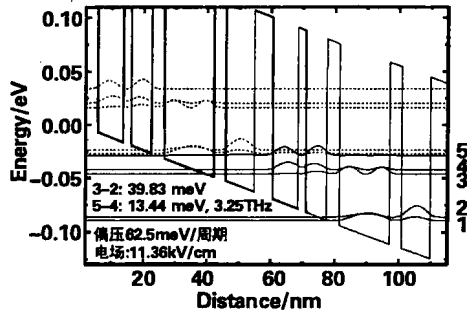


图2 子带能级结构图

Fig 2 The structure diagram of subsidiary band

图3为器件的电流电压曲线。

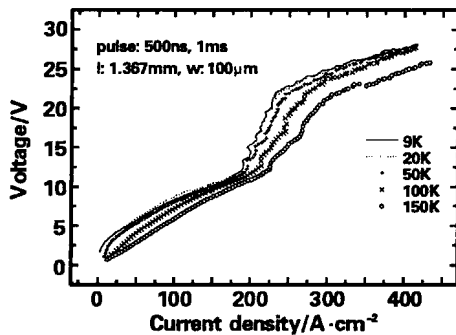


图3 电流-电压随温度的变化关系图

Fig 3 The change of $I-V$ versus temperature

测试温度为9~150K, 器件采用脉冲方式激发, 脉冲宽度为500ns, 频率为1kHz。在温度为10K, 能级对

准时的电流密度为234A/cm², 电压为22V。与H C. Liu^[10]所报道的结果相比, 电流密度与其Group A的结果相似, 但外加电压大于其报道的14V。经过初步分析, 我们认为这种差异主要是由于器件采用单面金属波导结构, 下电极的电阻与腐蚀台面的厚度有关, 有源层下方的重掺杂层被腐蚀得越多, 则电流测向流动时的电阻就越大。所以, 精确控制腐蚀的深度, 使腐蚀恰好停止在有源层结束时, 可以降低所需要的电压。

3 结 论

用 MBE 的方法完成了 THz QCL 的材料生长, 并按照单面波导结构制作器件。在 9~150K 的温度范围内, 测量了器件的 $I-V$ 曲线, 提出了对工艺的改进。

参考文献:

- [1] Köhler A, Tredicucci, Beltram F, Beere H E, et al. [J]. Nature, 2002, 417, 156.
- [2] Scari G, Walther C, Faist J, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88, 141102.
- [3] Tredicucci L, Mahler, Losco T, Xu J, et al. [J]. Proc SPIE, 2005. 5738, 146.
- [4] Williams S, Kumar S, Hu Q, et al. [J]. Opt Express, 2005. 13, 3331.
- [5] Williams S, Kumar S, Hu Q, et al. [J]. Electron Lett, 2006, 42, 89.
- [6] Rochat M, Ajili L, Willenberg H, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81, 1381.
- [7] Williams B S, Callebaut H, Kumar S, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83, 2124.
- [8] Kumar S, Williams B S, Kohen S, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84, 2494.
- [9] Scari G, Hoyler N, Giovannini M, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86, 181101.
- [10] Liu H C, Wächter M, Ban D, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87, 141102.

THz quantum cascade laser-material growth and device fabrication

HAN Ying-jun, LI Hua, TAN Zhi-yong, CAO Jun-cheng

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: We have grown GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As structures of resonant-phonon-assisted terahertz quantum-cascade lasers by molecular beam epitaxy and fabricated devices with single metal waveguides. Structural parameters were guaranteed by high resolution X-ray diffraction. Current-voltage curves were measured from 9K to 150K.

Key words: tera-hertz; quantum cascade laser; molecular beam epitaxy

退火条件对纳米 ZnO 电致发红-橙光的影响*

陈政, 罗贻静, 赵晓鹏

(西北工业大学 电流变技术研究所, 陕西 西安 710072)

摘要: 以 ODA 与 F-127 为模板剂, 采用溶胶-凝胶法制备了具有介孔结构的 ZnO 前驱体, 将其 600℃ 煅烧后在富氧条件下退火 10h 制得 ZnO 纳米晶。对产物进行 TEM、SEM、XRD 等分析, 所得 ZnO 前驱体平均粒径为 10nm, ZnO 纳米晶平均粒径为 60nm, 并具有六方纤锌矿结构。电致发光测试结果表明: 经富氧条件退火后的样品分别以波长为 740 与 590nm 的红-橙光辐射为主。并且研究了退火气氛(缺氧与富氧)、煅烧温度、退火时间及激发电压等因素对其发光性能的影响。

关键词: ZnO; 电致发光; 介孔结构; 红光; 橙光

中图分类号: TN304.2^{†1}; TN104.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731 (2007) 增刊-0013-05

1 引言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37eV, 激子束缚能为 60meV, 从理论上具备了从紫外光至可见光稳定发射的本领, 具有广泛的应用价值。一般而言, ZnO 的发光有 4 个区域^[1-6], 分别是位于~380nm 的近 UV 发射、~510nm 附近的绿光发射、~640nm 的橙光发射和~730nm 的红光发射。现今对 ZnO 的紫外发光机制的看法比较一致: 源自带间跃迁和激子复合; 但对于其可见光的发光机制尚无统一的认识, 有人认为 ZnO 的发光中心是 Li 或 Cu 等杂质形成的局域能级^[7,8], 而大部分都认为是由氧填隙原子所引起的^[9,10]。

纳米 ZnO 的表面状态、晶体结构、缺陷种类与浓度及掺杂情况等对其发光性能均有很大的影响。当纳米 ZnO 具有介孔结构时, 有可能提高它的电致发光性能, 因此作者在已有工作的基础上^[11,12], 根据 ZnO 半导体材料的发光机理, 引入模板剂 ODA 与 F-127, 利用溶胶-凝胶法合成了纳米级 ZnO 红、橙光电致发光材料。并研究了退火条件, 煅烧温度及激发电压对其电致发光性能的影响。

2 实验

2.1 主要试剂

Zn(CH₃COOH)₂·2H₂O, AR, 天津市化学试剂六厂;

LiOH·H₂O, AR, 天津市巴斯夫化工有限公司; 十八胺 (ODA), CR, 常州市新华活性材料研究所; Pluronic F-127(n=106, p=69, q=106; Mn=11500), Aldrich 公司生产; C₂H₅OH, AR, 天津市化学试剂六厂; CH₃COCH₃, AR, 西安三浦精细化工厂。

2.2 十八胺为模板剂的纳米 ZnO 粉末的制备

先将 3.294g Zn(CH₃COOH)₂·2H₂O 溶解在 150ml 的沸乙醇中, 完全溶解后, 冰浴冷却, 溶液中有白色沉淀析出; 室温下将 0.139g ODA 和 0.881g LiOH·H₂O 在超声浴中溶解在 100ml 无水乙醇中; 在剧烈搅拌下分别将 80ml 的 ODA 溶液和 100ml LiOH 溶液依次缓慢滴加到 Zn(CH₃COOH)₂ 乙醇溶液中, 反应 2h 后得到蓝色透明的 ZnO 溶胶, 样品经真空干燥处理后置于马弗炉中, 600℃ 下煅烧, 对煅烧后的粉末分别在炉中与空气中按不同方式进行退火处理。

2.3 F-127 为模板剂的纳米 ZnO 粉末的制备

3.294g Zn(CH₃COOH)₂·2H₂O 溶解于 120ml 的沸乙醇中, 完全溶解后, 冰浴冷却, 体系中立即有白色沉淀析出。将 0.881g LiOH·H₂O 与 1.725g F-127 分别溶解于 90 与 100ml 的乙醇中, 超声直至清亮, 待用。然后用恒压加料漏斗将 F-127 与 LiOH 乙醇溶液依次缓慢滴加到 Zn(CH₃COOH)₂ 乙醇溶液中, 继续剧烈搅拌 5~6h, 溶液变成淡蓝色透明溶胶。将溶胶真空干燥处理后用丙酮进行索氏抽提, 浸提 1 周左右。干燥处理后置于马弗炉中, 600℃ 下煅烧, 对煅烧后的粉末分别在炉中与空气中按不同方式进行退火处理。

2.4 材料的表征

XRD 分析在日本理学 Rigaku D/MAX-IIIc 自动 X 射线衍射仪上进行, 所用波长为 Cu 靶 K α 线($\lambda=1.54056\text{nm}$), 管压 35kV, 管流 40mA; TEM 和 SEM 分析由日本电子公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜测得; 比表面和孔径大小是由 NOVA-2000e 比表面积和孔径分析仪测得, 吸附质为氮气, 吸附温度为液氮温度 77K, 比表面积用 BET 方法计算, 孔径分布采用 BJH 方法计算; 电致发光谱图由美国海洋光学公司 USB2000 型光谱仪测得。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50272054); 国家杰出青年基金资助项目 (50025207)

收到稿件日期: 2007-06-25

通讯作者: 赵晓鹏

作者简介: 陈政 (1977-), 男, 陕西西安人, 在读硕士, 师承赵晓鹏教授, 主要从事纳米氧化锌的制备及其电致发光性能的研究。