

# 氧化锡透明导电膜的制备及其性能

胡岳凤 艾国祥

(北京天文台)

## 一、引言

正在研制的太阳磁场望远镜，使用6块纵调KD\*P电光晶体，需使用12块透明导电玻璃作电极，它们在 $5324\text{ \AA}$ 和 $4861\text{ \AA}$ 上工作。由于使用的电极多，所以单块导电玻璃透光率的高低将严重影响仪器的光量和性能。因此，高透明的导电玻璃是该仪器研制的关键问题之一。我们采用在K9玻璃上高温喷镀氧化锡膜层的方法来制作导电玻璃，通过喷加，调节膜层的厚度和均匀性，从而制得了高透明氧化锡导电玻璃。

测量结果表明，在硅油中12片导电玻璃（包括膜层和基底）总的吸收和反射损失为10.6%（对 $5324\text{ \AA}$ ）和12.1%（对 $4861\text{ \AA}$ ），折合单片导电玻璃在硅油中的平均透过率已高达99.07%，（ $5324\text{ \AA}$ ）和98.93%（对 $4861\text{ \AA}$ ）以上。平均薄膜电阻不大于100欧/方。测得膜层折射率为1.94~2.21，平均约为2.09；膜厚为 $1173\sim 1365\text{ \AA}$ ，平均约为 $1300\text{ \AA}$ ，吸收很小，有的接近于零，最大不超过0.01。发现折射率与膜厚有一定的相关性。得出了膜折射率色散的参考曲线。

## 二、薄膜的制备

喷镀的支架是一个铁的U形槽，不锈钢

制的图形模板放在U形槽上面，尺寸为 $37\times 37\times 2.5$ 毫米<sup>3</sup>的K9光学玻璃基片放在模板的方孔内，需镀面向下。在模板上面再覆盖一块普通窗玻璃，以防止镀液蒸气从上方到达基片不需要镀膜的背面上，见图1。

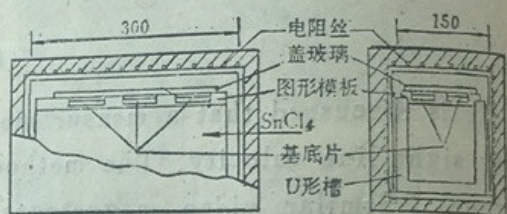


图1 高温炉及U形炉示意图

整个支架放进一个高温加热炉内。炉内温度由高温玻璃温度计直接测量。

将基片加热到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，打开炉门，用流速为4000毫升/分的氩气流将镀液由小喷雾器喷至炉内，移动喷口，使镀液均匀凝在基片上，喷完后立即关上炉门，待自然冷却后，取出即成。

喷液时间以10秒左右为宜，它能使我们所需的 $4861\text{ \AA}$ 和 $5324\text{ \AA}$ 处透过率达到最佳值（具体时间与喷口进入炉内的深度及方向有很大关系）。

对于镀层较薄的片子，试验了喷加工工艺。测量证明，二次叠加和一次喷镀对光学性质和电学性质没有影响。对于薄厚不均的片子，亦可通过喷加的微调过程来改善膜厚的均匀性。这几个试验的成功，解决了高温



炉内手工喷镀时膜层厚度难以控制的困难，膜厚误差及不均匀性可通过喷加的微调过程来修正，从而大大减少了废品率。

膜厚的粗测可通过观察反射光的颜色作简便的估计。对于5000 Å左右的光，要达到透过极大，则反射光应为棕黄，稍带红色为最合适；紫红色则偏厚，黄色则表示偏薄。

喷镀的配方为50毫升无水乙醇、50克四氯合锡和0.5克三氯合锑的混合物，待全部溶解后，密封贮存待用。

### 三、膜厚的选择

对于所需波段的光，为要达到透过最大，膜厚到底多少才合适呢？由于在基底折射率为 $n_2$ 的玻璃上镀一层折射率为 $n_1$ 的导电膜（如图2所示），并且 $n_1 > n_2 > n_0$ ，所以只有 $n_1 d_1 = \frac{m}{2} \lambda$ 才能使透过率达到极大值。考虑到导电膜是弱吸收膜，取 $m=1$ 可得到最大的透过率。

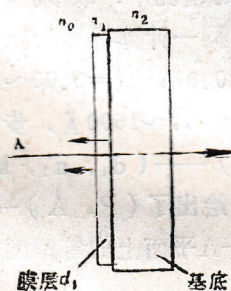


图2 玻璃基片上膜层的反射和透射

我们所需用的波长为4861 Å和5324 Å，平均约为5100 Å左右。若 $n_1$ 按2.00估计，则 $d_1$ 就必须控制在1200~1350 Å左右，才能得到较高的透过率。详见附录。

### 四、薄膜光学参数的测量

需测量的薄膜光学参数无非是膜线的折

射率 $n_1$ ，吸收系数 $k_1$ ，厚度 $d_1$ ，各片的透过率和反射率等。但是，上述导电膜是光学玻璃基底上的弱吸收膜，要在不破坏样品的前提下测准上述参数确实是比较困难的。

#### 1. 单片导电玻璃平均透过率的规定

我们选取了12片较均匀、透过率较高，膜厚适中的片子，用#274硅油（折射率约为1.54），贴合在一起，并使与空气接触的都是玻璃表面，用720型光度计测量，总透过率为82%（对5324 Å）和80.5%（对4861 Å）。

硅油和基片折射率不匹配所引起的反射损失，每个界面仅为 $4 \times 10^{-5}$ 左右，可以忽略。再扣除两端玻璃-空气表面的反射损失。故折合单片导电玻璃（包括基片和膜），在硅油中的平均透过率约为99.07%（对5324 Å）和98.93%（对4861 Å）。12片导电玻璃总的吸收（包括基片的吸收）和反射损失为10.6%（对5324 Å）和12.1%（对4861 Å）。这样的透过率已达到比较高的值了。

#### 2. 各片透过率T，反射率R和吸收A的测定

使用MPS-5000型自动分光光度计测量了18片导电玻璃和2片白玻璃的T，R和A随波长 $\lambda$ （3400~7400 Å）的变化曲线。反射测量时，在透射测量光路TT'中加一个测反射附件，如图3所示。b为被测件，S为圆形光阑，M为二个反射镜。入射角为12°。

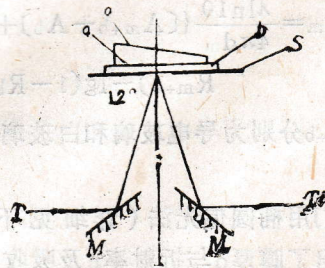


图3 反射测量光路图

被测件的第二个表面对测量会有影响，可采用如下的解决办法。用硅油在被测件背面贴上一块同样材料的光劈a（图3），a的



后表面c磨毛,并漆上黑漆,但这样测量起来很麻烦。我们采用扩大光阑S的办法,改装的光阑比原光阑大,让入射狭缝成为有效光阑,改装的光阑能使上下两表面的反射光全部通过,经反射镜M到达光电倍增管的阴极面,以后在计算中除去第二面的值。

可以证明1°的入射角引入的误差是很小的,可以忽略。

下面着重介绍吸收系数K的测量法。

设介质中沿x轴的波传播电矢量的振幅为:

$$E = E_0 e^{-i\omega \left( t - \frac{N}{c} x \right)}$$

式中 $V = n - ik$ 为介质复折射率,则

$$E = E_0 e^{-i\omega \left( t - \frac{n}{c} x \right)} \cdot e^{-2\pi k \frac{x}{\lambda}}$$

即波在介质中前进真空中一个波长的距离后,波振幅衰减为 $e^{-2\pi k}$ ,k即此介质对此波的吸收系数。一波长为 $\lambda$ 的光束 $I_0$ 透过导电玻璃后成为I,总的反射为R,则有

$$I = I_0 (1 - R) e^{-4\pi k \frac{d}{\lambda}}$$

MPS-5000型分光光度计所测出的吸收

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

令白玻璃吸收为 $A_b$ ,膜层吸收为 $A_m$ ,吸收系数为 $k_m$ ,厚为 $d_m$ ,则有

$$k_m = \frac{\lambda \ln 10}{4\pi d_m} \{ [A_{m+b} - A_b] + [\lg(1 - R_{m+b}) - \lg(1 - R_b)] \}$$

式中 $R_{m+b}$ 分别为导电玻璃和白玻璃的总反射率。

我们用椭圆偏光法(详细见下文)测量,求出了膜厚d与折射率n及吸收系数k的关系曲线,当忽略吸收时,可得出每片导电膜大致的厚度d,再根据所测得的 $A_{m+b}$ , $A_b$ , $R_{m+b}$ 和 $R_b$ ,由上式可求出每片膜的k。再用此k值去修正原来采用的d值。实际上迭

代一次d值的误差就小于 $8 \text{ \AA}$ 。典型的导电玻璃的T, R, A曲线见图4。

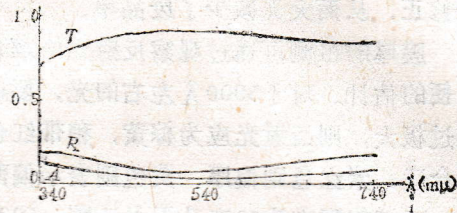


图4 导电玻璃的典型T, R, A曲线

### 3. 用椭圆偏振光法测定膜厚与折射率

椭圆偏振光法是基于测量椭圆偏振光在被测件表面反射后偏振状态变化的一种光学方法。其优点是:测量中不用处理或破坏样品。测量精度高,还能同时定出折射率;在弱吸收情况下,与上节所述的R, k测量相结合,就能同时定出d, n, k。

但是在具体测量时,对于以K9玻璃为衬底,以氧化锡为膜层的有关参数则无现成数据可用,为此,我们在DJS-18计算机上进行计算,以P, A随 $d_1$ 变化的灵敏度为指标,计算比较了入射角 $\varphi_0 = 75^\circ \sim 50^\circ$ ,步长为 $5^\circ$ 时的各种情况,确定了在 $\lambda = 6328.2 \text{ \AA}$ ,  $n_2 = 1.51466$ 的情况下,取 $\varphi_0 = 60^\circ$ ,测量较为灵敏。用同一计算机计算 $n_1 = 1.85 \sim 2.20$ ,步长为0.01;  $k_1 = 0.00 \sim 0.10$ ,步长为0.01;  $d_1 = 1100 \sim 1500 \text{ \AA}$ ,步长为 $20 \text{ \AA}$ ,得到(P, A)——( $d_1, n_1, k_1$ )关系表(表略),并绘出了(P, A)——( $d_1, n_1$ )关系图,及P-A平面上的等厚度曲线(图5)。

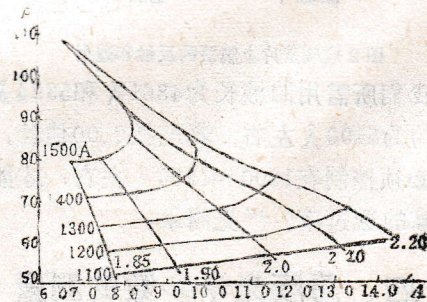


图5 (P, A) - ( $d_1, n_1$ ) 关系图, 等 $n_1$ 曲线及等厚度曲线



我们用两台椭圆偏振光测厚仪反复对24片导电玻璃作了多次测量。在测量归算中发现,如果膜层存在吸收,则P-A平面上的一个点并不对应唯一确定的 $d_1, n_1, k_1$ 值,因为某一 $n_1$ 值下的一组 $k_1$ 曲线与另一 $n_1$ 值下的一组 $k_1$ 曲线有重叠部分。所以不能期望通过一片均匀样品的测定来决定其上膜层的参数。我们曾经认为,做一系列膜厚不同的片子,在严格控制相同工艺条件的情况下,估计各片应有比较一致的 $n_1, k_1$ 值,并对不同膜厚的测点应落在某一确定的 $n_1, k_1$ 曲线上。因此可用测点曲线的斜率和形状来找出最接近的 $n_1, k_1$ 值及各测点的 $d_1$ 值。但随后我们立即发现即使在完全相同的工艺条件下,折射率 $n_1$ 仍然有变化,并且与膜厚 $d_1$ 似乎有一定的相关性。

我们选了三片膜厚最不均匀的导电玻璃,沿着厚度变化最大的方向进行测量。结果如图6所示。可以看出在 $d_1 > 1300 \text{ \AA}$ 以后 $n_1$ 有一个随 $d_1$ 而增加的趋势,而在膜层较薄时,却有一个相反的趋势。

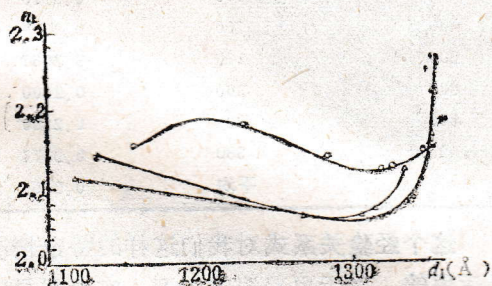


图6  $d_1-n_1$ 关系图

所测各片在 $6328.2 \text{ \AA}$ 的 $d_1, n_1, k_1$ 值列在表1中。膜厚从 $1250 \text{ \AA}$ 变化到 $1350 \text{ \AA}$ ,折射率从1.91变到2.21,平均约为2.10, $k_1$ 值很小,考虑到测量中的误差,故将小于0.001的都令为零。有吸收的片子, $k$ 为 $0.002 \sim 0.008$ 。有半数的片子吸收都接近为零。

#### 4. $n_1$ 的色散

一般物质的折射率都有一定程度的色散。各片导电玻璃实测的 $6328.2 \text{ \AA}$ 的折射率

表1  $6328.2 \text{ \AA}$ 各测片的 $d_1, n_1, k_1$ 值

片号	$d_1(\text{\AA})$	$n_1$	$k_1$
2	1290	2.02	0
4	1263	1.94	0
7	1312	2.10	0
8	1246	2.18	0
9	1259	2.21	0.002
10	1336	2.06	0.005
12	1327	2.00	0
14	1365	2.06	0.007
15	1331	2.06	0
16	1323	2.12	0.003
17	1330	2.16	0.008
18	1318	2.20	0.003
19	1354	2.21	0.005
20	1347	2.05	0

有程度不同的差别,约有 $\pm 0.1$ 的弥散,这反映了一定的实际情况,因为每层的氧化锡膜层折射率随成膜条件,膜的组成和结构,以及膜的厚度的不同而改变。因此对每片膜层的折射率色散曲线也会有一定差异,要根据各片的 $d_1$ 以及 $(T, R, R')$ — $\lambda$ 曲线,来计算出各个波长处的 $n_1$ 。这是可以办到的,但要花费大量的劳动。实际上我们只需了解 $n_1-\lambda$ 变化曲线的大致形状,因此采用了下面简便的近似方法,虽然带来一定的误差,但是所得出的 $n_1-\lambda$ 变化趋势是有参考价值的。各片在可见光区的吸收是非常小的,因此,在这个近似方法中忽略了吸收的影响。在 $T-\lambda$ 曲线上查出各片的极大透过处

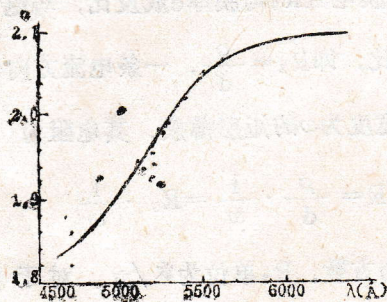


图7  $n-\lambda$ 关系图



的波长 $\lambda_{\max}$ ，则此波长处的折射率 $n_{\lambda_{\max}} =$

$$\frac{\lambda_{\max}}{2d_1} \text{ 结果见图7.}$$

## 五、薄膜的电学性质

### 1. 膜导电性

我们喷镀上去的这一透明电薄膜主要是多晶态的 $\text{SnO}_2$ ，其沉积的条件正使它生成缺氧的氧化物，成为N型半导体。纯的 $\text{SnO}_2$ 是绝缘体，为了区分导电和绝缘的氧化锡，将前者称为“NeSa”，后者就简单称为 $\text{SnO}_2$ 。

在喷镀过程中，镀液中的 $\text{SbCl}_3$ ，在 $500^\circ\text{C}$ 的基片表面形成 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，它的掺杂可使膜层的电阻温度系数 $\left(\frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}\right)$ 由 $500 \times 10^{-8}/^\circ\text{C}$ 变到 $-250 \times 10^{-8}/^\circ\text{C}$ 左右，当电阻率约为 $1400$ 微欧·厘米时，可出现零电阻温度系数。当然这个优点对于我们在恒温条件下的使用不很重要，而主要的是它的掺杂，提高了薄膜的稳定性，至至在 $>800^\circ\text{C}$ 的加热中，性能都不会有任何显著的改变，另外它的掺杂可增加薄膜的导电性，当铟的浓度在重量上为 $1\%$ 时，电导率可达到最大值，约为 $100$ 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$ 。

但是，当铟的浓度再增加时，电导率反而会显著降低。我们采用的镀液配方就接近这个最佳值。

薄膜电阻 $R_s$ 与膜厚 $d$ 成反比，与电阻率 $\rho$ 成正比，即 $R_s = \frac{\rho}{d}$ ，一条电流方向长度为 $l$ ，宽度为 $\omega$ 的矩形薄膜，其电阻为

$$R = \frac{\rho}{d} \cdot \frac{l}{\omega} = R_s \cdot \frac{l}{\omega}$$

$\frac{l}{\omega}$ 称为方数。 $R_s$ 单位为欧/方。对于任意形状的薄膜， $R/R_s$ 为有效方数。膜电阻的

精确测量可采用四探针技术，但是还需要用专门的仪器和设备。为了用简单的万用表测量膜电阻，我们做了许多底片玻璃作为基底的实验片，其导电薄膜形状为 $\phi 37$ 毫米的圆形，在导电膜中央用化学沉铜法，镀上二条铜带，用万用电表量出二铜带间电阻 $R$ ，二铜带间薄膜的宽度为 $b$ ，长为 $a$ （实验中取为 $1$ 厘米），则其膜电阻 $R_s = R \cdot \frac{b}{a}$ ，我们

将 $R_s$ 值与事先用万用表直接量两笔相距 $1$ 厘米时的电阻值 $R'$ 相比较，从大量实验片的 $R_s-R'$ 对应值，可以推出一个很简单的近似换算经验公式：

$$R_s/R' \approx \frac{1}{4}$$

举7片为例，测量数据如表2所示。

表2  $R_s-R'$ 测量值

$R'(\Omega)$	$R_s(\text{欧/方})$	$R_s/R'$
340	80	0.2353
360	100	0.2778
400	100	0.2500
600	160	0.2667
800	200	0.2500
800	200	0.2500
1425	380	0.2677
	平均	0.2565

这个经验关系式对我们这样的特定情况是适用的。对于更普遍的情况，它会因导电薄膜的形状以及导电薄膜的线度与万用表表笔测量时间距的比值而改变。

Robert W·Berry 等给出四探针技术测量时，膜电阻 $R_s$ 与电压、电流成比例的关系式： $P_s = C\left(\frac{V}{I}\right)$ ，比例系数 $C$ 与薄膜的形状及大小有关，在无限薄膜的情况下，理论上可推出 $C = \frac{\pi}{\ln 2} = 4.5324$ 。我们所得到的经验关系与 Berry 的结果是符合的。



我们所试制的导电玻璃其膜电阻一般都小于100欧/方。

## A HIGHLY TRANSPARENT CONDUCTIVE GLASS WITH SiO<sub>2</sub> FILM

Hu Yue-Feng      Ai Guo-Xiang

(Beijing Observatory, Academia Sinica)

### Abstract

A highly transparent conductive glass with SiO<sub>2</sub> film has been developed for the KD\*P electro-optical modulators in Solar Magnetic Field Telescope. The optimum value of film thickness were chosen. SiO<sub>2</sub> film is sputtered to the surface of K-9 glass in high temperature.

The film thickness and homogeneity is adjusted with multi-sputtering. The fine quality conductive glass has been produced.

The measuring results showed that in silicon oil 274\* for 12 plates of the conductive glass the integral losses, of absorption and reflection are only 10.6% (at 5324 Å) and 12.1% (at 4861 Å). It implied that in silicon oil 274\* for one plate of conductive glass the average transmissivity has reached 99.07% (at 5324 Å) and 98.93% (at 4861 Å). The average resist of conductive film 100 ohm/square. It has been measured that  $n$  of conductive film is 1.94—2.21, the average is about 2.09. Its thickness is 1173—1365 Å, the average is about 1300 Å. The absorption is very small.

This paper has showed the manufactured technique, the method of measuring optical parameter of the film and the calculating results.