

有机材料衬底 ITO 透明导电膜 的结构和导电特性研究

马 瑾 赵俊卿 李淑英 马洪磊

(山东大学光电材料与器件研究所 济南 250100)

摘要 采用真空反应蒸发技术, 蒸发高纯度铟锡合金, 在有机薄膜基片上制备出高质量的 ITO 透明导电薄膜。研究了薄膜结构及电阻率、载流子浓度和迁移率等电学参数对制备条件的依赖关系。对制备薄膜的导电机制进行了研究。

PACC: 8511G, 7360F, 7865

1 引言

锡掺杂的氧化铟(ITO)透明导电膜是一种重要的光电子信息材料, 优良的光电特性使其在太阳能电池、液晶显示器、热反射镜等领域得到广泛的应用。以玻璃为衬底的 ITO 透明导电膜已进行过广泛深入的研究^[1~4]。近年来, 有机薄膜基片 ITO 透明导电膜以其可挠曲、重量轻、不易碎、易于大面积生产和便于运输等优点而受到重视。目前国际上报道的柔性衬底 ITO 透明导电膜大都是采用磁控溅射法制备的^[5~8]。

我们采用真空反应蒸发技术, 在氧气氛中蒸发高纯度的铟锡合金, 在加热的有机薄膜衬底上制备出高质量的 ITO 透明导电膜, 对薄膜的结构和电学特性及导电机制进行了研究。

2 实验

用钨丝加热的石英玻璃舟蒸发高纯度的铟锡合金(99.999%), 铟锡(Sn10%wt)合金的蒸发温度约为 800℃, 以纯净的氧气作为反应气体, 氧分压为 2×10^{-2} Pa, 系统的基础真空度为 10^{-3} Pa。采用有机聚合物薄膜作为衬底基片, 蒸发源到基片的距离为 25cm。蒸发源的加热功率保持恒定, 薄膜生长速率约为 5nm/min。衬底温度在 80~240℃ 范围内连续可调。用 X 光衍射谱研究样品的结构, 薄膜的电阻率和 Hall 迁移率是用 Van der Pauw 法测量的。

3 实验结果和讨论

图 1 给出了制备 ITO 透明导电膜的 X 射线衍射谱, 图中曲线 a, b, c 和 d 对应样品的制

马 瑾 男, 1960 年出生, 副教授, 从事氧化物半导体的研究
马洪磊 男, 1939 年出生, 教授, 从事非晶硅和氧化物半导体的研究
1997-10-16 收到, 1998-02-06 定稿

备温度分别为 80、120、160 和 220 。可以看到,在有机薄膜基片上制备的 ITO 为多晶薄膜,具有三氧化二锡的立方铁锰矿结构,薄膜的最佳取向为 (111) 方向。随着衬底温度的升高,衍射峰的强度增加,半高宽减小,这表明薄膜的平均晶粒度随沉积温度的升高而增大。根据衍射谱可以估算出薄膜的平均晶粒度约为 15~35nm^[9]。

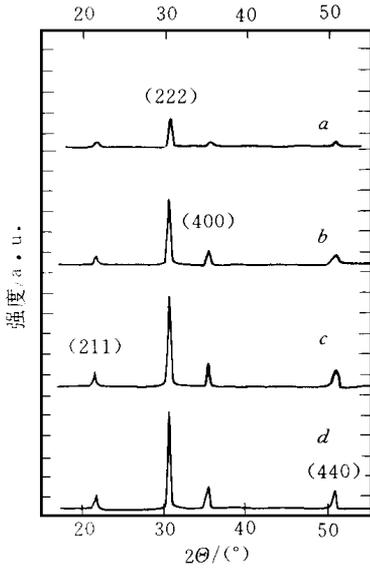


图 1 ITO 透明导电膜的 X 射线衍射谱

曲线 a, b, c 和 d 对应样品的制备温度分别为 80、120、160 和 220 。

低温条件下在玻璃衬底上制备的 ITO 透明导电薄膜的衍射谱中发现有铟和低价锡的衍射峰存在。这表明,真空反应蒸发铟锡合金,制备 ITO 透明导电薄膜存在着一个最低的反应温度。低于此温度,制备的样品氧化不完全,薄膜中有金属相存在,而且杂质原子锡也不能够完全以替位方式存在,膜层明显发黑,薄膜的密度随衬底温度的升高从 4.8g/cm³ (80) 增大到 6.39g/cm³ (220),这一结果也表明薄膜的结构随衬底温度的升高而得到改善。

ITO 膜的电学特性依赖于衬底温度、铟锡合金比例和氧分压等制备条件。图 2 为有机基片 ITO 透明导电膜的电阻率、载流子浓度和迁移率随基片温度变化的实验曲线。从图中可以看到,载流子浓度随着衬底温度的增加而减少,到 180 时达到最小值,为 $1.56 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$;当衬底温度超过

180 时,薄膜的载流子浓度随着衬底温度的增加而增大;载流子迁移率随着衬底温度的增加单调增大。制备薄膜的电阻率随衬底温度的升高而增大,到 180 时达到最大值,为 $1.14 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;

当衬底温度超过 180 时,薄膜的电阻率随着衬底温度的增加而逐渐下降。衬底温度低时,一方面薄膜中含金属铟相,结构不完整,另一方面,锡原子不完全以替位方式存在,样品中含有一部分低价锡,因此薄膜的载流子浓度较高;随着衬底温度的升高,薄膜的氧化程度增大,结构趋于完整,金属和低价锡含量减少,因此载流子浓度减少,电阻率增加;当衬底温度超过 180

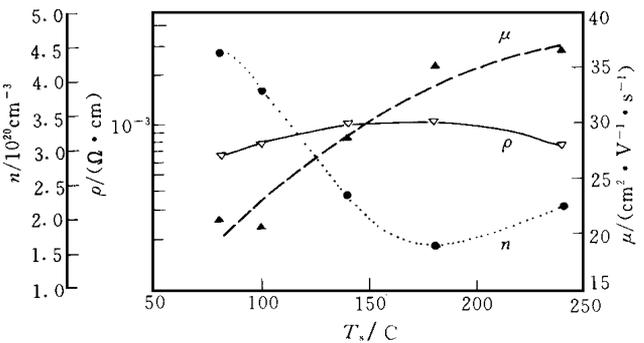


图 2 ITO 透明导电膜的电阻率 ρ 载流子浓度 n 和迁移率 μ 随衬底温度 T_s 的变化实验曲线

时,薄膜的氧化趋于完全,杂质原子锡更多地以替位方式存在,薄膜的结构趋于完整,晶格缺陷减少,电子陷阱减少,掺杂效应起主导作用,因而薄膜的载流子浓度随着衬底温度的增加而逐渐增大,薄膜的电阻率逐渐降低。由于薄膜的晶粒度随温度的升高而逐渐增加,并且晶格缺陷随生长温度的升高而逐渐减少,因此载流子迁移率随着衬底温度的增加而单调增大。

对于简并型半导体材料,其载流子浓度基本不随测量温度变化,因而材料的电学性质主要依赖于迁移率。迁移率的大小由载流子的散射机制所决定。多晶结构的 ITO 透明导电薄

膜,其散射机制主要有电离杂质散射、中性杂质散射、晶格散射和晶粒间界散射。由于中性杂质的浓度远小于电离杂质,所以中性杂质散射可以忽略不计。相应的迁移率可以表示为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_L} = \frac{1}{\mu_g} \quad (1)$$

式中 μ_i 、 μ_L 和 μ_g 分别为电离杂质散射、晶格散射和晶粒间界散射的迁移率

在简并电子系统中,只有费米能级附近的电子参与导电。根据 Conwell-W eisskoff 方程,电离杂质散射的迁移率为^[10]

$$\mu_i = \frac{e}{m^*} \tau_i(E_F) = \left(\frac{2}{m^*}\right)^{1/2} \times \frac{\epsilon^{1/2} E_F^{3/2}}{\pi e^3 N_i Z_c^2} \times \frac{1}{\ln\left(1 + \frac{\epsilon E_F}{N_i^{1/3} Z_c^2}\right)^2} \quad (2)$$

式中 $\tau_i(E_F)$ 是与费米能级 E_F 附近散射有关的弛豫时间; ϵ 为薄膜的介电常数; m^* 是电子的有效质量; Z_c 是离子电荷; N_i 是散射中心的浓度。可以看到 μ_i 不显含温度,这表明,对简并型半导体,电离杂质散射迁移率与温度无关。Elich 等^[11]、Huang 等^[12]用不同的方法同样得出 μ_i 与温度无关的结论。Agnihotry 等^[13]得出了 $\mu_i \propto T^{3/2}$,这是因为没有考虑材料的简并性的缘故。

随着温度的升高,晶格振动散射的作用将逐渐增强。由形势模型得到的晶格振动散射迁移率为^[14]

$$\mu_L = \frac{e\pi^2 (h/2\pi)^4 C_{11}}{(2m^*)^{5/2} \Delta^3 N} \times \frac{E^{-1/2}}{kT} \quad (3)$$

其中 C_{11} 是弹性模量; ΔC 是胁变量; N 是基质原子浓度。考虑到系统的简并性,式中 $E = E_F$ 为常数,所以 $\mu_L \propto 1/T$ 。

另外,简并透明导电氧化物薄膜的电阻率与温度的关系还可以用金属电阻率的实验方程表示^[15]

$$\rho(T) = \frac{A T^5}{M \Theta^6} \int_0^{T/\Theta} \frac{X^5}{(e^X - 1)(1 - e^{-X})} dx \quad (4)$$

式中 A 是金属的特性常数; M 是金属原子的质量; Θ 是金属的德拜温度。只有在高温下,薄膜中的热晶格振动散射才占主导地位。高温下由(5)式可以得出 $\rho(T) \propto T$ 。对于简并半导体,其载流子浓度几乎不随温度变化,因此同样可以得到 $\mu_L \propto 1/T$ 。

由晶粒间界散射模型,晶粒间界散射迁移率 μ_g 如下式^[15]

$$\mu_g = B T^{-1} \exp\left(-\frac{eV_a}{kT}\right) \quad (5)$$

式中 V_a 是与晶界势垒高度有关的激发能; B 为常数。由(5)式得到 μ_g 随温度的变化曲线如图 3 所示^[16]。可以看到, V_a 较小时 ($eV_a/k < 300K$),当 $T > 200K$ 时不再有热激发; V_a 较大时, μ_g 随温度的升高而缓慢增大。对于具有高载流子浓度和大晶粒的透明导电薄膜,其电子

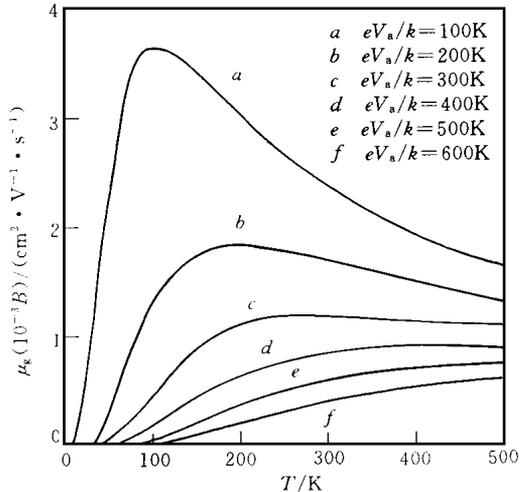


图 3 晶界散射迁移率 μ_g 随温度的变化

的平均自由程只有几个纳米^[12]。因此,当薄膜的晶粒度远远大于电子的平均自由程时,与其它散射机制相比,晶粒间界散射的贡献要小得多,可以忽略;只有当样品的晶粒较小时,晶粒间界散射才会对迁移率产生较大的影响

图 4 和图 5 给出了有机基片 ITO 膜的电阻率、载流子浓度和迁移率随测量温度(11~295K)的变化的实验曲线,对应的样品制备温度分别为 180 和 100。两样品的载流子浓度较高($\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$)并且均不随温度变化,表现出了简并半导体的特性。从图 4 可以看到, $T_s = 180$ 温度下制备的样品,高温($T > 100\text{K}$)时电阻率随温度的升高而升高,迁移率随温度的升高而降低;低温($T < 100\text{K}$)下的电阻率和迁移率都不随温度而变化。因为高温下制备样品的晶粒较大,晶粒间界散射的贡献较小,可以忽略;低温情况下电离杂质散射占主导地位,迁移率不随温度变化,因此电阻率不随温度变化;高温情况下热晶格振动散射占主导地位,迁移率 $\mu \propto 1/T$,即温度升高时迁移率减小,所以电阻率随温度的升高而线性增大。这一实验结果和理论分析相符合。Huang 等^[12]在玻璃衬底 ITO 薄膜的测量中得到了同样的结果。从图 5 可以看到,低温情况下,薄膜的电阻率、迁移率和载流子浓度均不随温度而变化,表明电离杂质散射是主要的散射机制;高温情况下,电阻率和迁移率表现出与图 4 相反的变化趋势。这是因为在低衬底温度下制备的薄膜晶粒较小,晶粒间界散射不能忽略,晶粒间界散射 μ_g 如式(5)所示是热激活的,将随温度的升高而增大。

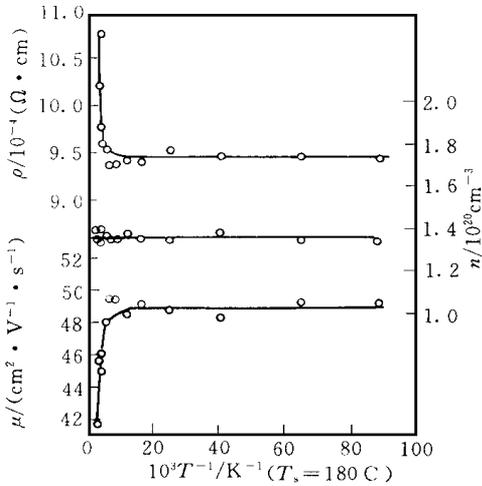


图 4 ITO 膜的电阻率、载流子浓度和迁移率随测量温度的变化
样品制备温度为 180

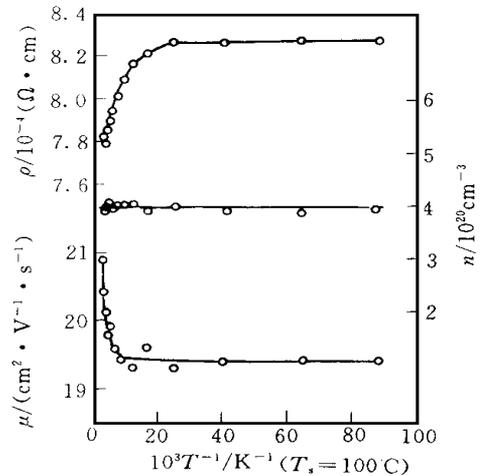


图 5 ITO 膜的电阻率、载流子浓度和迁移率随测量温度的变化
样品制备温度为 100

4 结论

采用真空反应蒸发技术,在有机薄膜基片上制备出 ITO 透明导电薄膜。该薄膜为简并的半导体多晶膜,具有纯三氧化二铁的立方铁锰矿结构,薄膜的最佳取向为(111)方向,平均晶粒度约为 15~ 35nm。制备温度对薄膜的结构和电学特性有很大的影响,薄膜的平均晶粒度和密度随淀积温度的升高而增大,迁移率随淀积温度的升高而增大。对制备温度较高的 ITO 薄膜,高温情况下热晶格振动散射占主导地位,迁移率 $\mu \propto 1/T$,电阻率 $\rho \propto T$;低温情况

下电离杂质散射占主导地位, μ 和 ρ 不随温度变化 制备温度较低的 ITO 薄膜晶粒较小, 晶粒间界散射不能忽略, 低温情况下电离杂质散射占主导地位, μ 和 ρ 不随温度变化; 高温时晶粒间界散射是主要的散射机制, 迁移率随温度的升高而增大, 电阻率随温度的升高而降低

参 考 文 献

- [1] H. U. Habemeier, *Thin Solid Films*, 1981, **80**: 157.
- [2] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films*, 1981, **70**: 91.
- [3] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya *Thin Solid Films*, 1982, **102**: 1.
- [4] A. J. Steckl, G. Mohammed, *J. Appl Phys*, 1980, **51**: 3890
- [5] J. C. C. Fan, *Appl Phys Lett*, 1975, **34**: 515
- [6] B. S. Chiou, S. T. Hsieh, *Thin Solid Films*, 1993, **229**: 146
- [7] S. Yamamoto, T. Yamanaoka, Z. Ueda, *J. Vac Sci Technol A*, 1987, **5**: 1952
- [8] A. Mansingh, C. V. R. Vasant Kumar, *Thin Solid Films*, 1988, **167**: L11.
- [9] A. Tiburcio-silver, J. C. Jonbert, M. Labeau, *Thin Solid Films*, 1991, **197**: 19
- [10] P. S. Kireev, *Semiconductor Phys*, Translated from the Russian by Mark Samokhvalov, Mir Publishers, 1978, 397.
- [11] J. J. Ph Elich, E. C. Bosloper, H. Haitjema, *Thin Solid Films*, 1989, **177**: 17.
- [12] K. F. Huang, T. M. Uen, *Thin Solid Films*, 1987, **148**: 7.
- [13] S. A. Agnihotry, K. K. Saini, *J. Phys D: Appl Phys*, 1985, **18**: 2087.
- [14] P. S. Kireev, *Semiconductor Phys*, Translated from the Russian by Mark Samokhvalov, Mir Publishers, 1978: 442
- [15] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment *et al*, *Thin Solid Films*, 1991, **197**: 129.
- [16] D. H. Zhang, H. L. Ma, *Appl Phys A*, 1996, **62**: 487.

Structural and Conductive Properties of ITO Films Deposited on Organic Substrate

Ma Jin, Zhao Junqing, Li Shuying, Ma Honglei

(*Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shandong University, Jinan 250100*)

Received 16 October 1997, revised manuscript received 6 February 1998

Abstract ITO films have been prepared on polyester substrate by reactive evaporation method at low substrate temperature. Structural and conductive properties of the deposition films have been investigated. High quality films with resistivity as low as $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ have been obtained. A systematically theoretical analysis on scattering mechanisms of charge carrier in the ITO films has been given.

PACC: 8511G, 7360F, 7865