

渠道火花烧蚀法制备 In_2O_3 Mo 透明导电薄膜

黄 丽 李喜峰 张 群 缪维娜 张 莉 章壮健 华中一

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 采用渠道火花烧蚀技术在普通玻璃基板上制备了掺钼氧化铟 In_2O_3 Mo 透明导电薄膜,研究了烧蚀时氧气压强对薄膜光电性能的影响.在基板温度 $T_s = 350$ 时,薄膜的电阻率和载流子浓度随氧气压强增大分别呈凹形和凸形的变化趋势.薄膜电阻率最小值是 $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $7.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.载流子迁移率最高可达 $49.6 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.可见光区域平均透射率大于 87%以上,由紫外光电子谱分析得到薄膜的表面功函数为 4.6eV. X 射线衍射分析表明,薄膜结晶性良好并在 (222) 晶面择优取向生长.原子力显微镜观察薄膜样品表面得到方均根粗糙度为 0.72nm,平均粗糙度为 0.44nm,峰谷最大差值为 15.4nm.

关键词: In_2O_3 Mo; 渠道火花烧蚀; 功函数; 紫外光电子谱

PACC: 6855; 8155C; 7360

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)11-2133-06

1 前言

透明导电氧化物 (TCO) 薄膜因具有优良的导电性能、高可见光透射率和高红外反射率而被广泛应用于平板显示、太阳能电池等诸多领域^[1-3]. 除已有的 TCO 材料如 SnO_2 , ZnO , In_2O_3 Sn (ITO) 外,人们正在不断地开发新型的 TCO 材料以满足不同应用领域的需求,如作为有机发光器件 (OLED) 的阳极材料等. Meng 等人^[4]报道了用反应热蒸发法制备的掺钼氧化铟 In_2O_3 Mo (IMO) 薄膜,它具有电阻率低、可见光范围平均透射率高和载流子迁移率大的特点.由于 IMO 薄膜通过提高载流子迁移率而非传统的增加载流子浓度的方法来降低电阻率,可以同时具有低电阻率和高透射率,因而引起了人们较大的研究兴趣^[5-8]. 当前已报道的制备 IMO 薄膜的方法有:射频磁控溅射法^[9,10],脉冲激光烧蚀法 (pulsed laser deposition, PLD)^[11,12],高密度等离子体蒸发法^[13]等.

本文采用新型的渠道火花烧蚀 (channel spark ablation, CSA) 方法制备 IMO 薄膜. 所谓烧蚀镀膜是这样—

个过程:把一个很高的能量瞬间转移到靶材表面的很小部位,造成其温度高于升华限制,这样靶材就被烧蚀出来并利用剩余的动能运动到基板表面而沉积形成薄膜. 熟知的方法是 PLD,它利用脉冲激光束轰击靶材,使局部块体靶材升华后沉积在基板表面上形成薄膜. CSA 方法则是利用脉冲电子束替代 PLD 中的脉冲激光束来轰击靶材以制备薄膜. 它是一种相对新颖、通用而又极其有效的制备薄膜和纳米团簇的方法. CSA 具有与 PLD 同样的有效性和普适性,但操作上更为简单. 它的特点是:能够制备与靶材的化学计量比一致的多组分复合材料薄膜;粒子能量大,所需的基板温度可以较低;适合制备“困难”材料,即熔点较高、成分不易控制的薄膜 (特别是氧化物);无论是金属材料还是绝缘体材料,透明靶还是不透明靶均可烧蚀;产生强电子脉冲也相对简单,并且成本低廉. 在脉冲电子束烧蚀靶材的过程中,存在几个基本概念. 第一是脉冲电子束的能流和强度,它被定义为单位面积工作靶材上的电子束能量或功率. 脉冲功率定义为脉冲能量/脉冲宽度,因此脉冲电子束强度 = 脉冲功率/聚焦束斑面积,而电子束脉冲能流 = 脉冲能量/聚焦束斑面积. 第二是羽状火焰区,它存在于靶材与基板之间,由电子束轰击靶材表面产生,并在通过电子束照射空间

黄 丽 男,硕士研究生,主要从事透明电子学的研究.

张 群 男,博士,教授,主要从事透明电子学的研究. Email: zhangqun@fudan.edu.cn

2005-03-03 收到,2005-05-27 定稿

得到进一步激活,是一种等离子体物质,其中包括分子碎片、中性粒子、自由电子和离子,还有化学反应生成物. 第三是烧蚀深度,靶材吸收电子束的能量限制了能够产生有效烧蚀的深度. 第四是热效应区域,是电子束能量作为热量进入靶材的空间范围,靶材的热导(热扩散)越好,热效应区域就越大. 材料热效应区域其实是材料热力学性质的函数.

本文简要介绍 CSA 的基本结构和基本工作原理,研究了以 CSA 方法制备 IMO 透明导电氧化物薄膜时氧气压强对薄膜电学性质和光学性质的影响,分析了薄膜的结晶性和表面形貌以及测量薄膜的功函数,揭示了 CSA 方法制备的 IMO 薄膜具有良好的光电特性和在 OLED 中作为阳极材料的应用潜能.

2 实验

采用意大利 Organic Spintronics 公司的 CSA 镀膜设备,其结构和工作原理示意图见图 1. 渠道火花烧蚀法是一种电子束沉积法,其载流子由玻璃管中的辉光放电等离子体产生. 等离子体区的电子被直径 1~2mm 的窄通道内的高电压电场加速,产生

10~100ns 宽的脉冲,携带约 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量. 从图中看到渠道火花发生器主要包括三个部分:一个触发器、一个中空阴极和一个加速管. 真空室内的工作气体进入玻璃管中,在高电压下($\sim 20\text{kV}$)被触发器触发电离,离子在电场作用下加速轰击中空阴极,基于辐射对称状简单几何结构的中空阴极因受离子轰击金属表面从而使释放电子达到最大化,又由于低的轴向电场,释放的电子进一步离化气体,从而促进了电子从金属表面的进一步释放,可达到 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 量级的稳定电流密度值. 中空阴极释放的高密度稳定脉冲电子流在高电压电场下加速,由绝缘管(可以是玻璃、石英或三氧化二铝等材料)通导向靶材形成脉冲电子束. 渠道长度可以在 5~20cm 范围内变化. 烧蚀深度由材料的能量吸收深度和工作材料的气化热所决定,也是束能密度和脉冲宽度的函数. 需要指出的是,工作气体的气压也起到关键作用. 假如气压很高,加速电压将由于气体放电而短路,从而使功率消耗非常大,而且电子的平均自由程非常短;如果气压太低,将不存在空间电荷屏蔽作用,电子束将会因自身相互排斥而发散. 这方面的工作原理已由 Witke 等人^[14]进行了详细介绍.

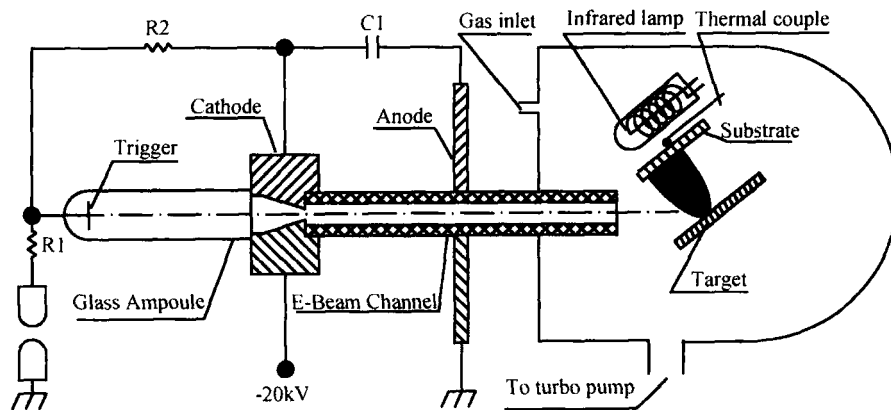


图 1 CSA 工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CSA apparatus

实验中用 Bronkhorst 公司的质量流量计控制氧气流量,用红外灯管加热基板,用 EWTQ915 热电偶计测量基板温度,以 HCL 140-20000 型直流高压功率源提供脉冲电压和电流,工作电压和电流值分别设定为 -16.0kV 和 3.6mA ,相应的脉冲功率随之固定. 对电子束导向的管道是内径为 2mm 的石英玻璃管. 烧蚀靶是 In_2O_3 粉末和 3wt% 掺杂

钼粉均匀混合后压制,在真空中 800°C 下烧结 1h 而成. 基片是普通载玻片,先后经过纯水、酒精和丙酮各 20min 超声波清洗. 烧蚀时间为 5~6min,薄膜厚度为 110~130nm. 用 BD-90 型四探针仪测量薄膜方块电阻,用 Kosaka ET3000 型表面轮廓仪测量薄膜厚度,用岛津 UV2450 型紫外/可见分光光度计测量薄膜透射谱. 在 VG ESCA-Lab MK 电子能

谱仪上做非原位测量得到紫外光电子谱 (UPS), 紫外光源是 He I ($h = 21.2\text{eV}$). 做 UPS 分析的 IMO 样品用无水酒精和丙酮先后超声清洗各 20min. 室温下用 Van der Paw 方法在 Bi-Rad Micro-science HL5500 霍尔系统上测量薄膜的载流子浓度和迁移率. 在 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上采用 Cu K 1 为光源在 $20^\circ \sim 80^\circ$ 内扫描得到薄膜的 XRD 谱. 用 Park Scientific Instrument Auto Probe CP 原子力显微镜 (AFM) 获得薄膜的表面形貌.

3 结果与讨论

3.1 薄膜的结晶性

图 2 是基板温度 $T_s = 350^\circ\text{C}$, 氧气压强 $p = 3.2\text{Pa}$ 时制备的 IMO 薄膜样品的 X 射线衍射图. 图中各个特征谱线都与方铁锰矿结构的 In₂O₃ 晶体的标准衍射谱线相吻合, 表明在 In₂O₃ 中掺入 Mo 后, 没有改变 In₂O₃ 的晶格结构或产生新的晶格结构. 图中 $2\theta = 30.5^\circ$ 处最强衍射峰对应于 In₂O₃ 的 (222) 晶面族, 其半高宽 (FWHM) 约为 0.33° , 表明结晶性良好; 图中还有分别对应于 (211), (400), (440) 晶面族的衍射小峰, 但是这三个峰的相对强度比标准粉末的要小很多, 表明 IMO 薄膜是 (222) 晶面择优取向生长的.

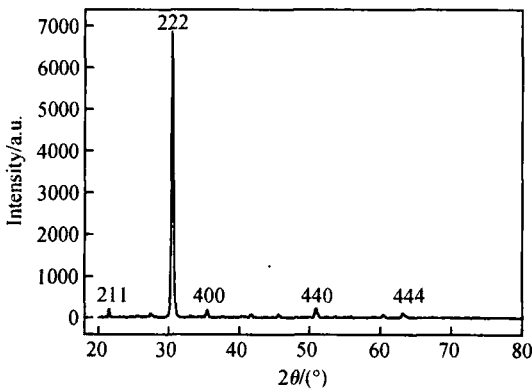


图 2 IMO 薄膜的 XRD 谱 $T_s = 350^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 3.2\text{Pa}$

Fig. 2 XRD pattern of IMO film deposited at $T_s = 350^\circ\text{C}$ and $p_{\text{O}_2} = 3.2\text{Pa}$

3.2 薄膜的电学性质

图 3 是基板温度 $T_s = 350^\circ\text{C}$ 时可多次重复制备的 IMO 薄膜电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧气压强的变化关系. 在重复制备过程中, 氧气压强

$p = 2.2\text{Pa}$ 时制备的某片样品具有最高载流子迁移率为 $49.6\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 从图 3 可以看到: 当氧气压强增大到 3.0Pa 时, 薄膜电阻率从 $12.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 继续增大氧气压强到 3.2Pa , 电阻率反而增大到 $6.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 载流子浓度随着氧气压增大先从 $1.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 增大到 $7.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 而后又下降到 $6.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. 载流子迁移率随着氧气压增大呈现从 $39.8\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ 下降并且趋于平缓. 电阻率凹形变化和载流子浓度凸形变化的拐点以及载流子迁移率趋向平稳的起始点均出现在同一个氧气压强 3.0Pa 时. 因此, 在载流子迁移率随氧气压增大呈先下降后趋向平稳的情况下, 电阻率的这种变化是由于薄膜中载流子浓度随着氧气压强增大而变化所引起的.

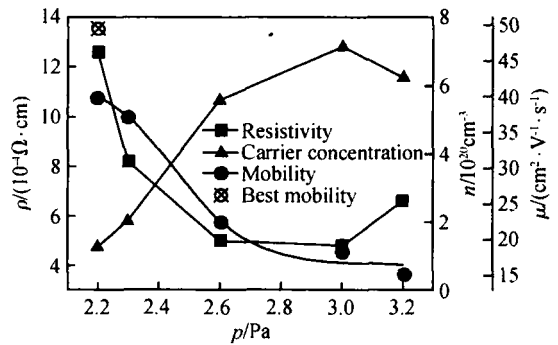


图 3 基板温度 $T_s = 350^\circ\text{C}$ 时 IMO 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧气压强的变化关系

Fig. 3 Resistivity, carrier concentration and carrier mobility of thin films as function of oxygen pressure at substrate temperature $T_s = 350^\circ\text{C}$

一般认为对于 n 型 TCO 薄膜, 通常有两种提供载流子的方式: 一种是在金属氧化物中掺入价态不同的金属离子或负离子, 当掺杂离子以替代形式占据晶格中相应离子的位置时, 由于不符合化学配比, 就会有多余的电子出现, 它们被弱束缚在掺杂离子周围, 室温就可以提供足够的能量使之脱离束缚而形成自由运动的载流子^[4]; 另一种是金属氧化物在真空环境下受热失去部分氧, 在晶格中原氧离子处形成氧空位, 原被氧离子占有的两个电子由于只是被弱束缚在空位周围, 室温就可提供足够的能量使之脱离束缚而在晶体中自由运动, 成为自由运动的载流子^[5,15,16]. 所以图 3 中薄膜的载流子浓度随着氧气压强增大呈现先增后减的凸形变化的原因是: 从靶材中烧蚀出来的电中性的金属粉末 Mo, 在一定的基板温度时, 需要一定的氧气才能够使之完

全离化并替代 In_2O_3 晶格中的 In^{3+} 离子. Meng 等人^[4]指出由于完全离化的 Mo^{6+} 离子具有比 In^{3+} 更高的化学价态从而可以提供更多的自由电子. 因此, 增大氧气压强会增大 Mo 的电离化程度, 也即提高载流子浓度. 但当氧气压强达到合适的数值后继续增加时, 薄膜氧化充分, 减少了氧空位的数量, 载流子浓度开始下降, 薄膜电阻率开始上升. 这与 Frank^[16] 等人总结的 Kröger-Vink 缺陷模型^[17] 中氧分压和载流子浓度关系第二和第三阶段的规律是一致的.

3.3 薄膜的光学性质

图 4 是在基板温度 $T_s = 350$, 不同氧气压强下制备的 IMO 薄膜(带玻璃基板)在 200 ~ 900nm 波长范围的透射率曲线. 在 400 ~ 700nm 的可见光范围, 薄膜(带玻璃基板)的平均透射率在 80 % 左右, 由于使用的普通载玻片的透射率为 92 %, 扣除基板后的透射率达到 87 % 左右, 说明 CSA 制备的 IMO 薄膜能够满足透射率 > 80 % 的工业要求.

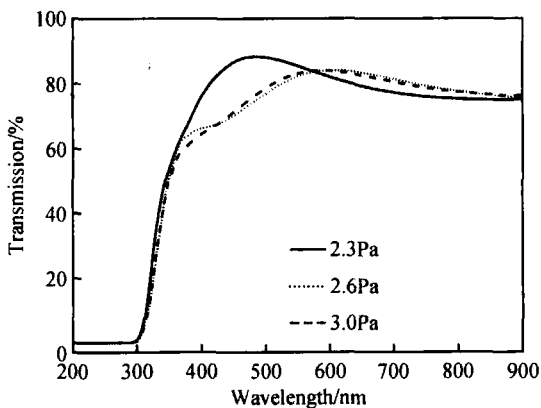


图 4 $T_s = 350$ 、不同氧气压强下制备的 IMO 薄膜在波长 200 ~ 900nm 范围内的透射光谱

Fig. 4 Transmission spectra of IMO thin films with glass substrates deposited at $T_s = 350$ in the wavelength range of 200 ~ 900nm

3.4 薄膜表面形貌

图 5 是典型的 IMO 薄膜样品的 AFM 表面形貌图. 测试条件为: 接触模式 AFM, 原子力 2nN, 扫描速度 1Hz, 扫描范围 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$. 形貌分析得到: 方均根粗糙度值 $R_{\text{rms}} = 0.72\text{nm}$, 平均粗糙度 $R_a = 0.44\text{nm}$, 峰谷最大差值 $R_{\text{p-v}} = 15.4\text{nm}$. Tak 等人^[21]指出采用透明导电薄膜作 OLED 等光电器件的透明电极时, 器件的反向漏电流与薄膜表面 $R_{\text{p-v}}$ 参数

呈线性关系, 且用 $R_{\text{p-v}}$ 为 16.4nm 的透明导电膜制成 OLED 器件, 阈值电压为 5.5V. IMO 薄膜的 $R_{\text{p-v}}$ 与之相当, 表明具有在该领域得到应用的潜力.

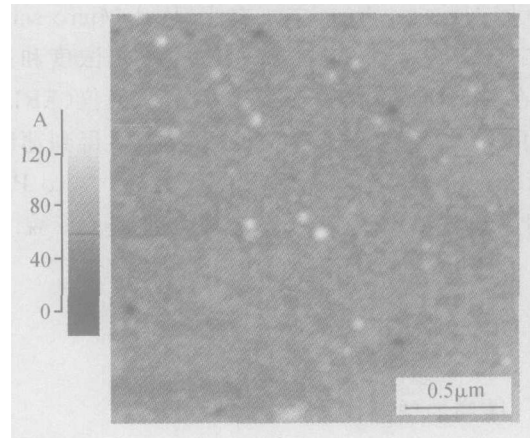


图 5 IMO 薄膜的 AFM 表面形貌图 扫描范围 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$
Fig. 5 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ morphology image of typical IMO films taken by AFM at atomic force of 2nN

3.5 薄膜的功函数

在有机发光器件 (OLED) 中, 阴极和阳极两个透明电极对薄膜的功函数有不同的要求. 作为阴极的电极材料要具有低的表面功函数以利于电子的注入; 作为阳极的电极材料, 其功函数与阳极空穴传输层的有机材料的 HOMO 相匹配时有利于提高空穴的注入效率^[18]. 当前, 大部分 TCO 薄膜的功函数在 4 ~ 5eV, 而用于 OLED 阳极材料的大部分有机半导体其 HOMO 一般在真空能级以下大于 5.0eV 处^[19]. 因此, ITO 等 TCO 薄膜在 OLED 中主要用来作阳极电极. 若能进一步提高 TCO 薄膜的功函数到 5.0eV 或更大, 同时不牺牲薄膜表面的平整度, 那么空穴的注入效率可以进一步得到提升, 器件的阈值电压得以降低, 从而改善发光效率^[20, 21].

图 6 是采用 UPS 测量 IMO 薄膜的表面功函数得到的谱图. 激发光源是 He I ($h\nu = 21.2\text{eV}$), 并采用 Ni 谱来校准 Fermi 能级. 由图可知, IMO 薄膜样品的价带顶位于 Fermi 能级以下 1.5 eV 处, 在截止能量处的结合能是 16.6eV, 因此功函数 $\phi = 4.6\text{eV}$. 报道的绝大多数 ITO 的典型功函数值为 4.5 ~ 4.7eV^[19], 所以 IMO 薄膜与它们相当, 具有作为 OLED 的透明阳极的潜力.

4 结论

首次采用 CSA 方法成功制备了 IMO 透明导电

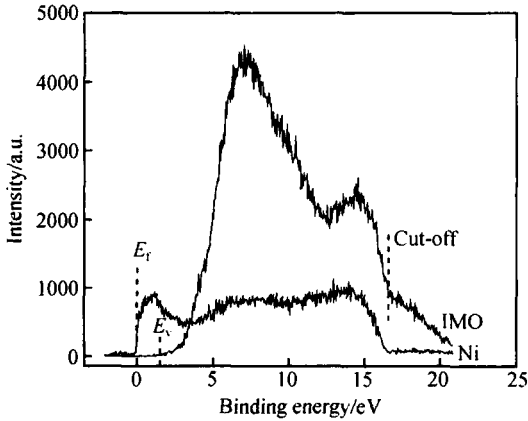


图 6 IMO 薄膜的 UPS 谱

Fig. 6 UPS He I spectra of IMO thin film

氧化物薄膜. 初步的实验结果表明,用 CSA 制备的 IMO 薄膜具有良好的结晶性,而且在 (222) 晶面方向择优取向生长. 由掺杂 Mo 含量为 3wt % 的靶材制备的 IMO 薄膜在一定的基板温度和合适的氧气压强时最低电阻率达到 $4.8 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $7.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. 载流子迁移率最高可达到 $49.6 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,功函数约为 4.6eV. 薄膜在可见光区平均透射率大于 87%. 因此 IMO 薄膜具有在 OLED 等有机光电器件中应用的潜力.

致谢 本项目是科技部中意国际重点合作项目的一部分,并得到意大利博洛尼亚纳米结构材料研究所 (ISMN-Bo) 的 Taliani 教授和 Dediu 博士在 CSA 仪器方面的热情帮助和建议,作者在此表示感谢.

参考文献

[1] Gñley D S, Bright C. Transparent conducting oxides. MRS Bulletin, 2000, 25(8) :15
 [2] Ohta H, Nomura K, Hiramatsu H, et al. Frontier of transparent oxide semiconductor. Solide-State Electron, 2003, 47: 2261
 [3] Huang Shulai, Ma Jin, Liu Xiaomei, et al. Preparation and properties of conducting transparent ZnO-SnO₂ films deposited at room temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(1) :56(in Chinese) [黄树来, 马瑾, 刘晓梅, 等. ZnO-SnO₂ 透明导电膜的低温制备及性质. 半导体学报, 2004, 25(1) :56]
 [4] Meng Yang, Yang Xiliang, Chen Huaxian, et al. A new transparent conductive thin film In_2O_3 : Mo. Thin Solid Films, 2001, 394:219
 [5] Zhao Zhiyong, Morel D L, Ferekides C S. Electrical and optical

properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 2002, 413 :203
 [6] Bellingham J R, Phillips W A, Adkins C J. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. J Mater Sci Lett, 1992, 11 :263
 [7] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. J Appl Phys, 1986, 60(11) :R123
 [8] Granqvist C G, Hultåke A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. Thin Solid Films, 2002, 411(1) :1
 [9] Yoshida Y, Gessert T A, Perkins C L, et al. Development of radio-frequency magnetron sputtered indium molybdenum oxide. J Vac Sci Technol A, 2003, 21 :1092
 [10] Yoshida Y, Wood D M, Gessert T A, et al. High-mobility sputtered films of indium oxide doped with molybdenum. Appl Phys Lett, 2004, 84(12) :2097
 [11] Gñley D, Roy B, Ode A, et al. Non-vacuum and PLD growth of next generation TCO materials. Thin Solid Films, 2003, 445(2) :193
 [12] Warm Singh C, Yoshida Y, Readey D W, et al. High-mobility transparent conducting Mo-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition. J Appl Phys, 2004, 95(7) :3831
 [13] Sun S Y, Huang J L, Lii D F, et al. Effects of oxygen contents on the electrical and optical properties of indium molybdenum oxide films fabricated by high density plasma evaporation. J Vac Sci Technol A, 2004, 22(4) :1235
 [14] Witke T, Lenk A, Schultrich B, et al. Investigation of plasma produced by laser and electron pulse ablation. Surface and Coating Technology, 1995, 74/ 75 :580
 [15] Shigesato Y, Haranoh T. Doping mechanisms of tin-doped indium oxide films. Appl Phys Lett, 1992, 61(1) :73
 [16] Frank G, Köstlin H. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. Appl Phys A, 1982, 27 :197
 [17] Freeman A J, Poepelmeier K R, Mason T O, et al. Chemical and thin film strategies for new transparent conducting oxides. MRS Bulletin, 2000, 25(8) :45
 [18] Le Q T, Forsythe E W, N üsch F, et al. Interface formation between NPB and processed indium tin oxide. Thin Solid Films, 2000, 363 :42
 [19] Zheng Daishun, Gao Zhaoyang, He Xiyuan, et al. Surface and interface analysis for copper phthalocyanine (CuPc) and indium-tin-oxide (ITO) using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Applied Surface Science, 2003, 211 :24
 [20] Nesterov A, Paasch G, Scheinert S, et al. Simulation study of the influence of polymer modified anodes on organic LED performance. Synthetic Metals, 2002, 130 :165
 [21] Tak Y H, Kim KB, Park H G, et al. Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. Thin Solid Films, 2002, 411 :12

Preparation of Molybdenum-Doped Indium Oxide Thin Films by Channel Spark Ablation

Huang Li, Li Xifeng, Zhang Qun, Miao Weina, Zhang Li, Zhang Zhuangjian, and Hua Zhongyi

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Molybdenum-doped indium oxide $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Mo}$ (IMO) thin films are deposited on common glass substrates by channel spark ablation. The effect of oxygen pressure during the ablation on the optoelectrical properties of the films is studied. For the IMO films deposited at the substrate temperature $T_s = 350^\circ\text{C}$, the resistivity changes concavely while the carrier concentration varies convexly with the increase of oxygen pressure. The lowest resistivity and the carrier concentration reach $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $7.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, respectively. The mobility can reach to as high as $49.6 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. The average transmittance in the visible region is more than 87% for all the samples. The work function of the IMO is 4.6 eV measured by ultraviolet photoelectron spectroscopy. The X-ray diffraction diagram indicates that the as-grown IMO films are well crystallized with a preferred orientation of (222). The roughness evaluated by R_{rms} , R_a , and $R_{\text{p-v}}$ measured by AFM are 0.72, 0.44, and 15.4 nm, respectively.

Key words: molybdenum-doped indium oxide; channel spark ablation; work function; ultraviolet photoelectron spectroscopy

PACC: 6855; 8155C; 7360

Article ID: 0253-4177(2005)11-2133-06

Huang Li male, master candidate. He is interested in research on transparent electronics.

Zhang Qun male, PhD, professor. He is interested in research on transparent electronics. Email: zhangqun@fudan.edu.cn

Received 3 March 2005, revised manuscript received 27 May 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics