

ITO 薄膜的能带结构和电导特性

张治国[†]

(泉州师范学院功能材料研究所, 泉州 362000)

摘要: 从 ITO 薄膜的电镜照片、XRD 分析出发, 构造了该材料的平衡及非平衡能带结构简图. 用克龙尼克-潘纳模型给出了带尾态分布. 通过测量, 得到了一个未见报道过的滞回式 $I-V$ 特性曲线, 这个实验值和理论模型给出的值大体相当. 分析了 $I-V$ 特性的形成机制, 证明了能带结构模型的合理性. 最后, 测量了 ITO 薄膜的温度特性, 结果显示, 方块电阻与温度的关系曲线斜率从正变化到负.

关键词: ITO 薄膜; 能带结构; $I-V$ 特性

PACC: 6855; 7125T; 7360

中图分类号: O471.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2006)05-0840-06

1 引言

ITO 薄膜是一种优秀的具有广泛应用性的透明导电薄膜, 应用于彩色显示器的有机发光器件 (OLED), 具有优秀的图像质量, 特别是在亮度以及对对比度等方面. 另外, ITO 薄膜还被广泛应用于固态平板显示器件、液晶屏、汽车贴膜、电磁屏蔽、国防航空、隔热防晒、保温隔紫外线等. ITO 薄膜具有低电阻率和高可见光透过率^[1], 高红外光反射率、较强的硬度、良好的抗酸碱及有机溶剂的能力等优良特性. ITO 薄膜还有一些未知的奇妙特性, 为了拓宽这种材料的应用领域, 对它的一些未知性能进行进一步研究是必要的. 本文研究了 ITO 薄膜的能带结构、晶粒间界的 $I-V$ 特性以及温度电导特性.

2 实验

实验中采用反应蒸发工艺. 使用普通 MD450 型真空镀膜机, 将面积为 240mm × 220mm 的玻璃衬底置于特制的托架上. 用机械泵将真空抽至 2.66Pa 时, 关闭真空测量系统, 充入氧气; 继续抽真空至 2.6×10^{-3} Pa 时加热衬底. 衬底温度控制在 320. 再次充入氧气, 氧分压控制在 8.66×10^{-2} Pa, 而后加热铟锡合金. 加热功率为 175W. 生长时间为 30min, 膜厚为 400nm 左右.

3 材料形貌分析和能带结构

为了研究这种材料的导电机理, 对不同功率膜

材料作了电镜形貌观察和 XRD 分析. 由图 1(a) 所示的 XRD 谱可以看出, 样品由一个无序相和一个结晶相组成, 结晶相属于立方晶系, 晶格常数 a 分别为 1.020(1#), 1.027(2#) 和 1.024nm(3#). 其中 1# 样品的结晶度较好, 2# 次之, 3# 最差. 但是择优取向均为 (222), 晶面间距 $d = 0.294$ nm. 由此可以判断, 膜结构是由一种微晶结构(主体结构)和晶间相的非晶结构(次要结构)组成的. 为了比较三个样品的晶粒尺度, 分别对三个样品进行了形貌观

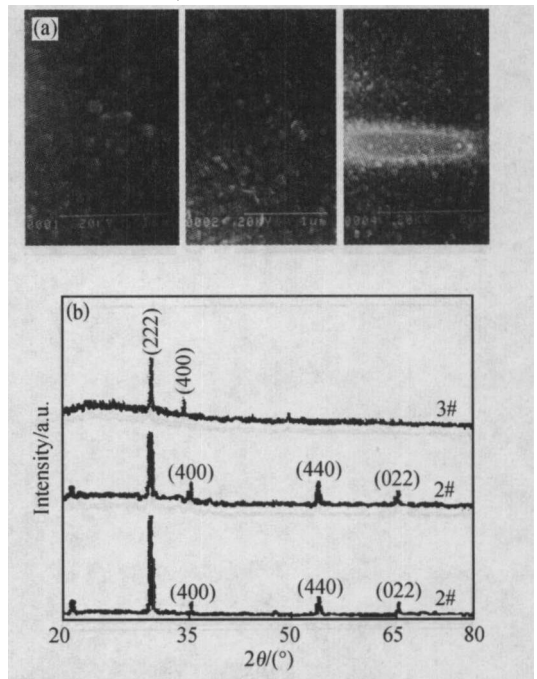


图 1 ITO 薄膜的 SEM 照片 (a) 和 XRD 谱 (b)

Fig.1 (a) Surface morphologies of three samples; (b) XRD profiles of the ITO films

[†] 通信作者. Email: qzzzg@yahoo.com.cn

2005-07-30 收到, 2006-01-26 定稿

察,1#样品的晶粒大小约为140nm,2#为80nm,3#为20nm,如图1(b)所示.由XRD谱和SEM照片的分析可以大致得出结论:ITO膜是一种微晶材料,它们是由大小不同的晶粒子铺砌而成.它们的横断面应是像柏油路的卵石层,薄膜的主相类似卵石,晶间相(无序结构)类似于卵石间的小沙粒填充了晶粒间界.

为了简化,作一些近似处理.现作几个近似假定:(1)在薄膜平面任意方向都是一列规则排列大小相等的方形晶粒子;(2)如果薄膜厚度大于晶粒子线度,就使其平均归一化.即认为薄膜是单层晶粒子的有序排列;(3)晶间相对于晶粒子而言可以看成是扩展态的散射势垒,而且散射势垒电势远大于格点电势^[2,3].这样,就把薄膜看作是由一样大小的晶粒子有间隔地排列而成.特别地,这和方晶粒的机械排列不同,因为方晶粒的二维排列只能在经纬两个方向上,而非在任意方向上.本文的假设有助于处理问题,而且与实际情况相符,因为测到的电性能是各向同性的.

对于每一个晶粒子而言,它的表面应该存在大量的悬键,由于悬键的存在使表面层原子离化,出现一个偶极层.故而沿x方向在晶粒界面处能带上翘.由此可以构造任意方向晶粒子的一维能带图,如图2所示.图中的 $q\phi_c$ 为表面电离层形成的势垒, qV_0 为电子的亲和势,其值约为4.4eV. $q\phi_f$ 为费米能级与导带底之间的距离, E_f 为费米能级, E_v 为晶

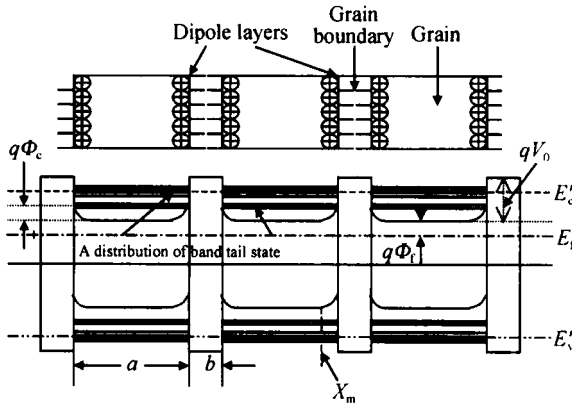


图2 一维晶粒列平衡能带示意图

Fig. 2 Schematic diagram of equilibrium energy band and the distribution of band tail state on one dimensional crystallite grain line

体ITO的价带顶, E_c 为导带底; a 为等效后的晶粒子线度, b 为晶间宽度, X_m 为电离层厚度, E_c 为迁移率边.按图2和克龙尼克-潘纳模型,可以计算它的导带带尾和价带带尾态能量分布,由计算可得与能量有关的函数是

$$F(E) = \frac{2 - \sqrt{2}}{2} \sinh(\sqrt{2}b) \sin(\sqrt{2}cb) + \cosh(\sqrt{2}b) \cos(\sqrt{2}cb)$$

$$F(E) = \cos k(a + b) \tag{1}$$

其中 $\sqrt{2} = 2 m_0 E / \hbar^2$; $\sqrt{2} = 2 m_0 (qV_0 - E) / \hbar^2$; 由于 k 为实数,故上述两式亦可以写成

$$\begin{cases} -1 & F(E) & 1 \\ -1 & \cos k(b + a) & 1 \end{cases} \tag{2}$$

可见, $F(E)$ 的值被限制在 $-1 \sim +1$ 之间.再由

$$(\sqrt{2} - \sqrt{2})/2 = (qV_0 - 2E)/2 \sqrt{(qV_0 - E)E} \tag{3}$$

可知, $F(E)$ 的定义域为 $0 < E < qV_0$;若进一步假定 $b/a = 1/5$,步长 $E = 0.01qV_0$,由计算机给出 $F(E)$ 与 E 之间的关系如图3所示.可以看到,这些电子态是间隔分布的(也可以把它叫做带尾态),但不论其中哪一条允带,其能量均低于晶界势垒.载流子在一维晶列中运动的时候仍然要受到晶界势垒的散射.可以估算对电导有主要贡献的自由载流子应位于带尾态的最高允带层.位于这一层的载流子能量距真空能级距离较近,受晶界势垒散射相对较小,隧道电流较大.这也是为什么我们可以把这类透明导电膜的电导做得非常高的主要原因之一.

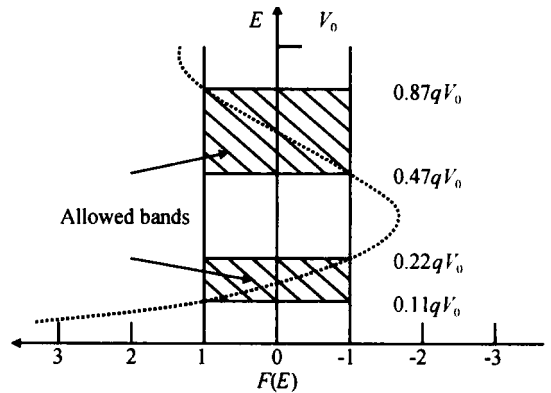


图3 带尾态能量分布图

Fig. 3 Distribution of band tail state $b/a = 1/5$

其次,从图中还可以看出,从0到 $0.11qV_0$ 以下的部分是和晶粒ITO材料的禁带相连接,这使得ITO薄膜材料的光学带隙在导带尾和价带尾双向加宽,意味着对短波长谱带的透过率展宽.这正是我们能够制成透明度很高的薄膜材料的原因.

4 非平衡态下一维晶粒列的能带结构及电流

为了说明其导电机制,现在给晶列加上电压.在电压加了之后,晶界势垒左右两侧晶粒界面附近的电离层会发生变化.在反偏压一边电离层变厚,势垒变高;在正偏压一边电离层变薄,势垒变低;整个晶

列能带倾斜,如图 4 所示.

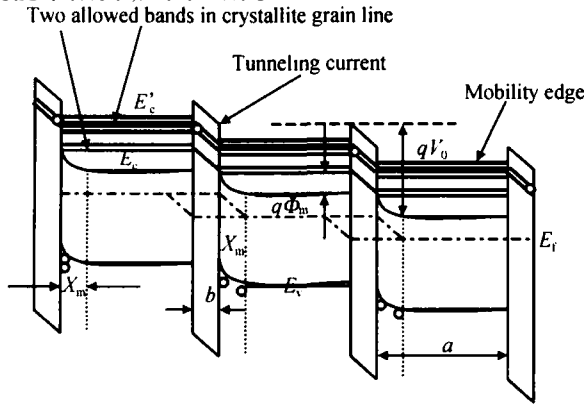


图 4 非平衡态下一维晶粒列的能带结构

Fig. 4 Schematic diagram of the non-equilibrium energy band of one dimensional crystallite line

图 4 给出了位于导带底附近电子穿越势垒和被势垒散射的情形. 由能带图可见,如果电子从右边向左边移动,它首先需要克服晶界势垒电场的反作用力,还需要克服一个反偏压势垒,因此电子沿 $-x$ 方向移动困难. 相反地,电子反方向运动则容易得多,只要电子有机会越过晶界势垒便形成电流. 按上述势垒模型可知,即使在外电压的作用下晶间势垒宽度也是不会变的,只是两侧的偶极层 X_m 在外偏压的作用下展缩,反偏侧扩展,正偏侧缩减,总势垒宽度近似地是 $b + X_m(V)$,如果考虑到两电极间所跨的势垒宽度,它应该是 $a + b + 2X_m(V)$,这是一维晶粒列

模型的理想情况. 对于一个膜元件来说,它是由这些晶粒列组成的二维模型. 因此,势垒对电阻率的贡献应该是一维晶粒列模型的并联效应. 为了方便,结合微晶薄膜的实际情况可以估算一个等效势垒宽度: $b_{eq} = B(b + X_m(V))$, $0 < B < 1$, B 为比例系数. 可以想象,假定纵向有 A 个势垒,横向有 C 个势垒,那么整个元件就有一个 $A \times C$ 的势垒阵列. 显然,元件两电极间的等效势垒宽度就应该是 b_{eq} . 那么,通过该势垒的电流就应该通过晶间势垒的隧道电流,并且通过一个类 pn 结的(偶极层)电流,它们是一种串联形式;通过一个势垒的电流密度与施加在势垒两端的电压 U 成正比,与势垒宽度 b_{eq} 成反比;与通过势垒的几率成正比;在外加偏压下势垒近似等效一个方型势垒,几率可表示为 $P = \exp(-4$

$\sqrt{2 m^* qV_0 / h} [^{14}]$;因为它串联了一个类 pn 结,那么它还应该与一个 pn 结的电流因子 $J = A(U, T) [\exp(qU/kT) - 1]$ 成正比, A 是一个与 U 和 T 有关的电流密度. 因此,在上述模型中越过势垒的电流密度可以近似地用一个数学砌堆来表示: $J = PJ$. 详细

一点我们有

$$J = [q^2 U \sqrt{2 m^* qV_0 / (h^2)}] \times \exp[-4 \sqrt{2 m^* qV_0 / h} \times [\exp(qU/kT) - 1]] \quad (4)$$

这里 q 是电子电荷; U 是势垒两端的电压; m^* 是载流子的有效质量; qV_0 是电子能级距势垒顶部的平均距离. 由图 2 和图 3 可以看出,在导带带尾中的第一允带的电子对电流的贡献可以忽略;还可以认为允带电子的分布是费米分布,则可以取第二允带 ($0.47 \sim 0.87 qV_0$) 的电子平均能量为 $(1 - e^{-1}) qV_0$,如此可以认为,所有第二允带的电子距真空能级的距离均为 $1.22eV$. 此外,一般认为^[5,6] $m^* = 0.30 m_0$, m_0 是薄膜的自由电子质量, h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度,取 $300K$. 的等效值在 $9 \sim 11nm$ 左右,我们取 $a = 10nm$. 势垒两端的电压可以这样估算:由于晶界势垒区、偶极层和晶粒子相比较是个高阻区,因此外加电压的绝大部分是被晶间区和偶极层分担. 现设元件的总长度为 L ,由图 2 可知,在 L 的尺度下应该有的晶间数为 $n = L / (a + b)$,那么每一个晶间所承担的电压为

$$U = V / n \quad (5)$$

其中 V 为元件两端所施加的电压. (5) 式可以改写为:

$$U = V(a + b) / L \quad (6)$$

为了比较,我们将已知数据带入(4)式,以外加偏压为自变量进行了计算并且作图,见图 5. 这是一个典型的整流结构,在外加偏压大于 $0.5V$ 时电流会急剧上升;在小于 $0.4V$ 时电流非常小. 那么,实际的电流是否就如(4)式表示的那样,当 qU 远大于 kT 时,电流会急剧增加呢? 我们用装有钨丝探针(2

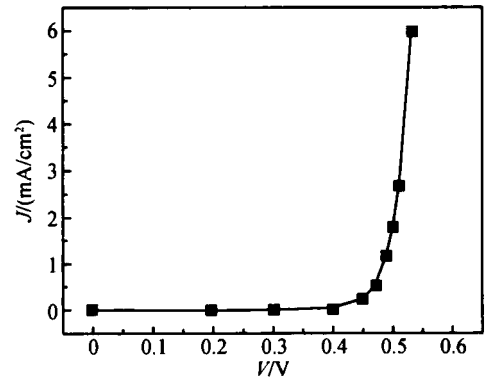


图 5 由理论计算所描绘的 $I-V$ 特性

Fig. 5 Computable $I-V$ characteristic

探针相距 $1cm$) 的微动台和晶体管图示仪在材料表面的任意两点做了测量(在较大的薄膜面上探针相距 $1cm$ 测出的方块电阻正好等于按实际尺寸的测量值,而元件两电极间正好是一个正方形),发现结

果(见图 6)和由理论计算所做的图形(图 5)相当接近.这证明了上述分析的合理性和所建立模型的合理性.

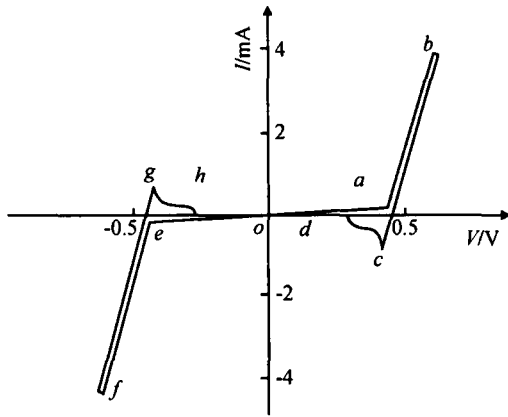


图 6 实测膜材料的滞回式 I-V 特性

Fig. 6 Hysteresis loop I-V characteristic curve of grains boundaries

由图 6 可以看出,材料的 I-V 特性(或者说晶粒间的 I-V 特性)几乎像一个双向稳压二极管的 I-V 特性;当外电压 $V = 0$ 时,电流 $I = 0$;当电压增加到 a 点,约 0.48V 时,电流有转折点,而后急剧上升.这个趋势基本上与(4)式吻合.当测量反向特性时,电压在约 -0.48V 时电流为负亦有转折点 g,而后急剧下降,与正向特性高度对称.这一结果恰恰说明在文章开始时所做的三点假设是基本合理的.但是如果仔细观察这一曲线,就会发现电流似乎形成一个闭合环:正向时从 *oabcdo*;反向时从 *oefgho*.现在只看正向情况,在 *acd* 段出现了负电流.如果在外偏压下有方向不同的两股电子流,他们的和 $I_1 + (-I_2) = I$ 也应该是一个值,不应该有两条电流线,这就不得不考虑其他因素的作用了.

5 偶极层的电荷储放效应

由图 2 平衡态能带图可以看出,平衡时晶间势垒两侧的偶极层是对称的,当外偏压出现并随时间增大时,这两个偶极层一个变薄,一个变厚;当外偏压由大变小时,一个变厚一个变薄;当外偏压为 0 时晶间势垒两侧的偶极层厚度相同,即偶极层厚度 X_m 是时间的函数.在前面称偶极层变厚的一侧为反偏压区,另一侧为正偏压区.在反偏压区的晶粒子侧面必然有电子富集,在内部正电荷区扩展,这就形成了第一阶段的电荷储存.如果恰在这个时候外偏压由大变小时,那么反偏压区就要变薄,或者说富集的电子要反向运动,以完成反偏区的变薄运动,这是一个电荷的放电过程,即产生了负电流.这就是 I-V 特性中的 *acd* 段.这个现象姑且称之为偶极层的电荷

储放效应.我们知道晶体管图示仪所用的扫描电压是 $V = V_m \sin 314t$, $t = 0.01s$ 为一个周期.正好能完成上述全过程.至于在屏幕上同时看到正向电流和反向电流可以这样解释:由于上述原因我们明白像这样闭合环式的 I-V 曲线其实是由两个时间段完成的.在前一个 0.005s 内扫描电压由 0 上升到最大值,它扫出 *oab* 段;在后一个 0.005s 内完成的是 *bcdo* 段.由于荧光屏的余辉和扫描电压的适时性使我们同时看到正负两个电流.也可以注意到,这条曲线亦具有电滞回线的特点,在扫描电压回扫的时候电流并没有沿原线返回,而是稍有滞后直线下降直到负电流出现.这可能是由于扫描电压在上升的时候和下降的时候在同一个电压值的情况下,晶间势垒两侧的正偏压区和反偏压区的厚度不一样造成的.特别是正偏区没有电荷富集,它的电压-厚度变化率要优于反偏区,这就是说,扫描电压虽然是同一个值,但势垒区的厚度却不相同,在回扫电压时要大些.通常把势垒区看成高阻区,那么此时该区域的阻值较大,故在相同电流的情况下结压降要大些.最后分析一下 *cd* 段和 *gh* 段的形状.可以看出 *cd* 段和 *gh* 段是典型的电容放电曲线,这就证明了偶极层的电荷储放效应的实在性.按理,电容放电曲线应该是一个缓变过程,而现在看到的在 *d* 点和 *h* 点分别出现了一个拐点,然后迅速变为 0,这似乎不合情理.但是可以设想,如果在这个时候恰好下一个扫描电压来临,就会迅速中和反向放电电流,从而形成这样的曲线.

6 电导-温度特性

为了研究 ITO 薄膜的电导与温度的关系,我们特意对 1 号样品进行了测量.结果发现在不同的温度段有不同的温度系数,如图 7,8 所示.

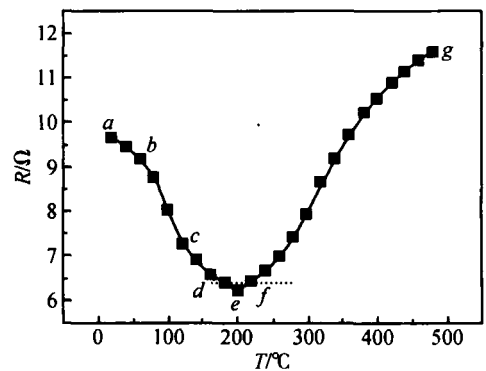


图 7 高温段的电导温度特性

Fig. 7 Character of conductivity-temperature at higher temperatures

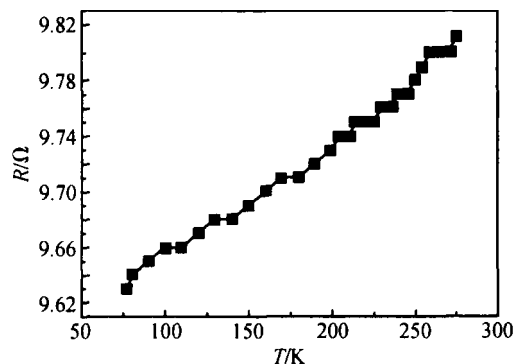


图 8 低温下的电导温度特性

Fig. 8 Character of conductivity-temperature at lower temperatures

由图可见,ITO 薄膜材料的电阻率对温度的变化是相当敏感的.在 20~200 左右,样品的方块电阻随温度的升高呈缓慢下降趋势,在 200~500 之间又呈现出上升趋势.由此可以看出:如果将 ITO 薄膜用于测量温度的话,用一个足够好的数字多用表直接测量方块电阻即可得到所测温度.材料是由晶粒子组成的,材料的电阻率由晶粒子的大小决定,即由晶粒间界形成的势垒和偶极层形成势垒的多寡决定.在外加偏压的情况下,总有一个界面定域态(偶极层)势垒处于反偏状态而另一个正偏,载流子要运动,与其穿越这二部分组合势垒的情形有关,亦和格点的振动有关.载流子越过势垒的几率越大,对电导的贡献越大,方块电阻越小.它们穿越势垒的能力取决于它们的能量.当温度从室温升高时,电子动能加大,载流子穿越势垒的能力随之提高,如 *ab* 段.当温度进一步提高时,电子动能急剧增加.它们穿越势垒的能力也急剧加大,方块电阻随之减小,直到 *e* 点附近.温度在 *e* 点附近时,温度对电导的贡献趋于饱和.当温度继续升高时,载流子动能更高,格点振动亦强烈起来,电子在各个方向的布朗运动也显著起来,当这种运动强到外电场难以约束的情况下电导又开始减小,此时的势垒散射已不

具有主要作用了.温度越高这种无序运动越显著,方块电阻急剧增加,见 *fg* 段.

7 结论

由以上的理论分析和实验证明,ITO 薄膜能带结构模型是比较合理的.晶间势垒确实存在,而且在晶间势垒两侧确实存在着偶极层,(4)式准确地描述了这种势垒结构的电流-电压特性,由实际测量的 *I-V* 特性曲线又证明了(4)式的正确性.在外偏压的作用下这种特殊的势垒结构还会有电荷储放效应,这和普通的 *pn* 结特性是有很大差别的.其次,材料的电导温度特性也具有奇异特点,可用作某些场合的温度传感器.

参考文献

- [1] Su C H, Pang D W, Zhang Z G. Study on transparent conducting film of complex SnO_2/ITO . Chinese Journal of Semiconductors, 1991, 12 (11): 709 (in Chinese) [宿昌厚, 庞 大文, 张治国. SnO_2/ITO 复合透明导电膜的研究. 半导体学报, 1991, 12(11): 709]
- [2] Zhang Z G, Su C H. The energy distribution of band tail states of *nc-Si* and its optical gap. Acta Energetica Solaris Sinica, 1996, 17 (2): 175 (in Chinese) [张治国, 宿昌厚. 纳米硅带尾态能量分布及其光学带隙. 太阳能学报, 1996, 17(2): 175]
- [3] Zhang Z G. The Fermi level of amorphous silicon *no*-pinning. Acta Energetica Solaris Sinica, 2003, 24 (6): 844 (in Chinese) [张治国. 非晶硅费米能级不钉扎. 太阳能学报, 2003, 24(6): 844]
- [4] Kojima M, Kato H, Imal A. Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. J Appl Phys, 1988, 64 (4): 1902
- [5] Mizuhashi M. Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxid films. Thin Solid Films, 1980, 70 (97): 91
- [6] Ohhata Y, Shinoki F, Yoshida S. Optical properties of R. F. reactive sputtered tin-doped In_2O_3 Films. Thin Solid Films, 1979, 59: 255

Energy Band Structure and Conducting Characteristics of ITO Films

Zhang Zhiguo[†]

(*Institute of Functional Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China*)

Abstract : Using scanning electron micrographs and XRD analysis of ITO films, the energy band structures of equilibrium and non-equilibrium of ITO films are constructed. A model of the band-tail state distribution is built using the Kronig-Penney model. A never-before-reported hysteresis loop in the I-V curve is obtained in the measurement. The experimental results agree well with the theoretical data. By analyzing the mechanism behind the I-V characteristic, the model of the energy band structure is proved reasonable. The temperature characteristics of the ITO film measured show that the slope of the conductivity-temperature curve varies from a positive value to a negative one.

Key words : ITO thin films; energy band diagram; I-V curve

PACC : 6855; 7125T; 7360

Article ID : 0253-4177(2006)05-0840-06

[†] Corresponding author. Email : qzzg @yahoo . com . cn

Received 30 July 2005 , revised manuscript received 26 January 2006