

透明导电薄膜最佳掺杂含量的理论计算

范志新

(河北工业大学应用物理系, 天津 300130)

摘要: 分析了几种氧化物半导体透明导电薄膜材料的掺杂改性的实验结果, 建立了薄膜材料的某一物理性能与晶体结构、制备方法和掺杂剂含量之间的联系, 并给出了一个能够拟合实验曲线的抛物线方程。该方程的极值点确定了最佳掺杂含量与晶体结构和制备方法之间的定量关系, 进而导出了一个最佳掺杂含量表达式。应用此表达式定量计算了铝掺杂氧化锌薄膜、锡掺杂氧化铟薄膜、锑掺杂二氧化锡薄膜等氧化物半导体透明导电薄膜材料最佳掺杂剂在不同制备方法下的最佳掺杂量。结果表明定量计算的结果与部分实验数据相符合。

关键词: 透明导电薄膜; 晶体结构; 制备方法; 最佳掺杂含量

PACC: 6855; 8115C; 7360

中图分类号: O484 TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)06-0589-04

1 引言

氧化物半导体透明导电薄膜材料, 在薄膜电阻、电热转换薄膜、热反射镜、太阳能电池、气敏传感器、透明电极, 特别是液晶显示等平板显示器件领域得到了广泛的应用, 受到各国研究人员的普遍重视。当前, 掺铝氧化锌(AZO)透明导电薄膜是最具发展前景的材料之一; 锡掺杂氧化铟(ITO)薄膜是综合性能最好的透明导电薄膜; 而锑掺杂二氧化锡(ATO)薄膜也有十分重要的应用。

实验发现, 在用磁控溅射方法制备的 AZO 薄膜中, 陶瓷靶中三氧化二铝的掺杂含量为 2~3wt% 时, 得到 AZO 薄膜的电阻率最低, 载流子浓度最高。掺杂含量高出这个范围, 晶体结构分析会见到 Al_2O_3 结构的微弱信号, 而且过高的掺杂含量导致离化杂质散射, 使薄膜的霍尔迁移率下降^[1~4]。在用磁控溅射方法制备 ITO 薄膜的陶瓷靶中, 锡掺杂含量在 10wt% 时, ITO 薄膜的电阻率最低^[5~12]。对于高温水解 CVD 方法制备的 ATO 薄膜中锑掺杂量为 1.5mol% 时薄膜具有最低的电阻率^[12~17]。文献[12]归纳并给出不同制备方法得到的氧化物半导体透明导电薄膜的掺杂含量的实验数据。

关于掺杂含量对透明导电薄膜材料性质的影响, 长期以来, 人们都是单凭经验, 确定合理的掺杂含量, 并给出定性的理论解释, 没有关于最佳掺杂含量定量理论方面的报道。在文献[18]中, 作者对这一最佳掺杂含量定量理论问题进行了初步探讨, 给出了一个掺杂最佳含量的表达式。应用此表达式定量计算了 AZO 薄膜、ITO 薄膜、ATO 薄膜的最佳掺杂含量。本文对这一问题作出进一步的理论研究, 在做出两条假设的基础上, 推导出掺杂原子是替位式原子模型下的最佳掺杂含量的理论表达式。

2 理论

薄膜材料是由颗粒很小的晶粒组成的。对于某种电子材料, 适度的掺杂提供了更多的电子(或者空穴), 可提高材料的电导率。而掺杂过度, 会发生杂质堆积, 破坏晶体结构, 反而降低了电导率。

设某种电子薄膜材料是由 N_A 个格点原子和 N_B 个掺杂的替位原子组成的单晶(对于多晶或非晶, 结论同样有意义)。在晶体中, 当掺杂含量足够高, 一个格点上的原子被杂质替位, 形成一个 B_A , 而在其相邻的 Z 个格点上又出现一个 B_A 时, 两个 B_A 相遇, 会造成杂质堆积。这时的掺杂破坏了晶体的结

范志新 男, 1960 年出生, 博士, 教授, 从事液晶器件物理教学与实验工作。

2001-09-05 收到, 2001-12-08 定稿

©2002 中国电子学会

构,导致掺杂效率降低.

假设 1: 当一个格点上的原子被杂质替位,而在其相邻的格点上又出现一个杂质替位时,两个杂质相遇,会造成杂质堆积.

对于不同的制备方法,薄膜的形成过程中原子能量变化不相同.对于溶胶凝胶和反应蒸发法的薄膜制备方法,化学计量比可以很准确,薄膜形成的温度又不高,杂质分布很均匀,堆积的可能性就很小.对于磁控溅射薄膜制备方法,虽然薄膜制备温度比较低,由于杂质分布不很均匀,堆积的可能性稍大,溅射原子方向性较强,而薄膜中原子的振动能远小于气体分子运动能,取溅射原子与薄膜中原子能量变化(ΔE)等于一维气体分子的平动能(E_{1d})与薄膜中原子振动能之差,再根据气体分子运动能量均分定理得知, $\Delta E \approx kT/2 - 0 = kT/2$.对于真空蒸发法,薄膜制备温度比较高,杂质分布不均匀,堆积的可能性更大,取 ΔE 等于二维气体分子平动能 E_{2d} 与薄膜中原子振动能之差,即 $\Delta E \approx kT - 0 = kT$.对于化学气相沉积制备方法,薄膜制备温度比较高(如1500°C),杂质堆积的能力较强,取 ΔE 等于三维气体分子的平动能 E_{3d} 与薄膜中原子振动能之差,即 $\Delta E \approx 3kT/2 - 0 = 3kT/2$.

假设 2: 对于不同制备方法,薄膜的形成过程中原子能量变化 ΔE 不同,对于溶胶凝胶等制备方法,取 $\Delta E \approx 0$;对于磁控溅射等薄膜制备方法,取 $\Delta E \approx kT/2$.对于真空蒸发法,取 $\Delta E \approx kT$.对于化学气相沉积制备方法,取 $\Delta E \approx 3kT/2$.

对于掺杂替位原子,可以建立一个材料的特性物理量 P (可以表示电导率或载流子浓度等)与掺杂含量 x 关系的抛物线形式的方程:

$$P = P_0(x - y) \quad (1)$$

式中 x 是掺杂含量百分数; y 是掺杂失效百分数.

由固体统计物理知识可知,当掺杂含量为 x 时,在晶体中,一个格点上的原子被杂质替位,形成一个 B_A 的几率是

$$p = \frac{N_B}{N_A + N_B} = x \quad (2)$$

而在其相邻的 Z 个格点上又出现一个 B_A 的几率认为仍然是

$$q = \frac{N_B}{N_A + N_B} = x \quad (3)$$

根据假设 1,当 $x = 2/(Z+1)$ 时,所有掺杂的原子都将发生堆积.即使掺杂含量远没有达到 $2/(Z+$

$)$ 时,由于在薄膜制备过程中,杂质原子具有在薄膜表面运动的动能,杂质之间发生碰撞的几率也很大,杂质相遇就发生了杂质堆积.那么当

$$x_{\max} = \frac{2}{Z+1} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4)$$

这时掺杂就完全失效了,此处 ΔE 是假设 2 薄膜制备过程中原子能量变化.因此,当掺杂含量为 x 时,根据几率乘法定理,可以得到发生杂质堆积即掺杂失效量 y 为

$$y = pq \frac{Z+1}{2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} = x^2 \frac{Z+1}{2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5)$$

因此,拟合抛物线方程就可写成

$$P = P_0 \left[x - x^2 \frac{Z+1}{2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right] \quad (6)$$

式中 Z 为晶体中 A 类原子对 A 类原子的配位数; $x = \frac{N_B}{N_A + N_B}$ 为替位原子掺杂含量百分比数; $x^2 \left[\frac{Z+1}{2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right]$ 为掺杂失效的百分数; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学绝对温度,对应薄膜制备过程中某一等效温度; ΔE 为薄膜制备过程中原子的能量变化; P_0 为该物理量的常数.

式(6)是我们为拟合抛物线形状的实验曲线,并考虑到晶体结构和制备方法,借鉴了固体统计物理中肖特基缺位数结果而建立起来的.它的物理意义可以这样理解:当替位原子掺杂含量较低时,物理量 P 与掺杂含量 x 的增加几乎成正比;而当掺杂含量接近 $\left[\frac{2}{Z+1} \right] e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ 时,因掺杂原子堆积机会增大而导致 P 值降低了. $x^2 \left[\frac{Z+1}{2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right]$ 这一项就是反映了这种降低 P 值的能力,它既与晶体结构有关,又与薄膜形成过程中的能量变化有关. P 对 x 求导可以得到 P 取最大值时的最佳掺杂含量 x_{opt} .

$$x_{\text{opt}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{Z+1}$$

再根据假设 2 进而得到薄膜的最佳掺杂含量 x_{opt} ,可以写成下面式子.

$$x_{\text{opt}} = \frac{1}{(Z+1)e^i} \quad i = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (8)$$

这样,根据(8)式,对于给定的具体薄膜材料晶体结构和制备方法,可以通过确定晶体配位数和薄膜形成过程中原子的能量变化,在比较宽的取值范围内来定量计算出薄膜的最佳掺杂含量.

3 应用

3.1 AZO 薄膜

AZO 薄膜是纤锌矿结构, 在氧化锌中, 每个锌离子除了与四个氧离子紧密相邻外, 接下来就是与十二个锌离子次近邻。所以锌离子对锌离子的配位数, 六角密堆积结构下为 12。

对于用磁控溅射方法制备的 AZO 薄膜, 将 $Z=12, i=1/2$ 代入(8)式, 可以得到 $x_{opt} \approx 4.67\text{at\%}$ 。换成 Al_2O_3 在 ZnO 中的重量百分比则对应 $C \approx 3\text{wt\%}$, 与文献[1~4]等的实验结果相符合。用(6)式计算出的抛物线曲线也与文献[1]实验曲线很相似。

3.2 ITO 薄膜

In_2O_3 的结晶具有体心立方铁锰矿结构。每个惯用元胞中的 32 个氧离子按尖晶石结构排列成立方密堆积, 组成氧离子的面心立方子格子。在氧离子的面心立方子格子中, 有氧四面体间隙位置(称为 A 位)和氧八面体间隙位置(称为 B 位)。尖晶石的分子式是 AB_2O_4 , 惯用元胞通式是 $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$, 即阳离子数: 氧离子数 = 24 : 32。而氧化铟分子式是 In_2O_3 , 惯用元胞通式是 $\text{In}_{32 \times (2/3)}\text{O}_{32} = \text{In}_{64/3}\text{O}_{32}$, 这 64/3 个(平均)铟离子无规则地分布在 A 间隙和 B 间隙位置。与尖晶石结构相比, 每个惯用元胞平均有 8/3 个阳离子空位。铟离子对铟离子的 A 位配位数为 4, 而 B 位配位数为 8。如果把一个惯用元胞分成 8 个部分, 取 A 类的占 4 个部分, 取 B 类的也占 4 个部分。因为每个惯用元胞含一个顶点铟离子, 3 个面心铟离子, 4 个择优分布在 A 位的铟离子, 剩下有 40/3 个 B 位铟离子, 则平均每个部分占有 10/3 个 B 位。所以铟离子对铟离子的平均配位数为 16/3。

对于反应蒸发和溶胶凝胶方法制备的 ITO 薄膜, 将 $Z=16/3, i=0$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 15.79\text{at\%}$, 换成 Sn 在 IT 合金中的重量百分比则对应 $C \approx 16\text{wt\%}$, 与文献[12]实验结果 18wt% 相差不多。对于磁控溅射方法制备的 ITO 薄膜, 将 $Z=16/3, i=1/2$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 9.58\text{at\%}$, 换成 SnO_2 在 In_2O_3 中的重量百分比则对应 $C \approx 10\text{wt\%}$, 与文献[5~12]等实验结果相符合。对于真空蒸发方法制备的 ITO 薄膜, 将 $Z=16/3, i=1$ 代入(8)式,

就得到 $x_{opt} \approx 5.81\text{at\%}$, 换成 SnO_2 在 In_2O_3 中的重量百分比则对应 $C \approx 6.25\text{wt\%}$, 与文献[12]实验结果 5wt% 相接近。对于 CVD、浸渍法和涂覆等方法制备的 ITO 薄膜, 将 $Z=16/3, i=3/2$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 3.52\text{at\%}$, 与文献[12]实验结果 2at% 或 2wt% 基本接近。

3.3 ATO 薄膜

SnO_2 晶体具有正四面体金红石结构, 在 SnO_2 晶体中, 每个锡离子除了与 6 个氧离子紧密相邻外, 接下来就是与相等距离的本元胞内的 8 个顶点处的锡离子及上下 2 个相邻元胞中心处的锡离子次近邻, 再接下来与左右前后 4 个相邻元胞体心处的锡离子再次相邻, 所以锡离子对锡离子的配位数可以取为 $10+4=14$ 。

对于反应蒸发和溶胶凝胶方法制备的 ATO 薄膜, 将 $Z=14, i=0$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 6.67\text{at\%}$ 。对于磁控溅射方法制备的 ATO 薄膜, 将 $Z=14, i=1/2$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 4.04\text{at\%}$ 。对于真空蒸发方法制备的 ATO 薄膜, 将 $Z=14, i=1$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 2.45\text{at\%}$ 。这些计算值与实验结果符合得显然还不够好。对于 CVD、浸渍法和涂覆等方法制备的 ATO 薄膜, 将 $Z=14, i=3/2$ 代入(8)式, 就得到 $x_{opt} \approx 1.49\text{at\%}$ 。这个计算值却是与实验结果 1.5mol% 相符合的。

4 结论

掺杂改性是材料科学中一个永恒的课题, 确定最佳掺杂含量又是最基础性的实验工作, 但是在理论上却还是一块空白。最佳掺杂含量定量理论对于人们认识掺杂作用机理, 提高掺杂效率, 指导材料设计具有一定的理论意义和实用价值。本文对最佳掺杂含量定量理论问题进行了初步探讨, 给出了一个掺杂最佳含量的表达式。应用此表达式定量计算了 AZO 薄膜的最佳掺杂含量, ITO 薄膜、ATO 薄膜不同制备方法的最佳掺杂含量, 定量计算的结果能与部分实验数据相符合。典型的定量计算结果, 对于磁控溅射方法制备的 AZO 薄膜, 得到 $C \approx 3\text{wt\%}$; 对于磁控溅射方法制备的 ITO 薄膜, 得到 $C \approx 10\text{wt\%}$; 对于 CVD 方法制备的 ATO 薄膜, 得到 $C \approx 1.49\text{at\%}$ 。这些计算值与实验数据相符合。应用这个方法还成功地计算过其他一些电致变色薄膜、光致

发光薄膜、铁电薄膜、人工晶体和压敏陶瓷等多种材料最佳掺杂剂的最佳掺杂含量,计算结果也能与一些实验数据相符合。这些计算结果与一些实验数据相符合可能不是偶然的,掺杂最佳含量问题肯定蕴涵着尚未被揭示和认识的规律值得人们进一步深入研究。

致谢 作者感谢山东大学物理系张德恒教授的指导。

参考文献

- [1] Minami T, Nanto H, Takata S. Thin Solid Films, 1985, 124: 43
- [2] Park K C, Ma D Y, Kim K H. Thin Solid Films, 1997, 305: 201
- [3] Yang T L, Zhang D H, Ma J, et al. Thin Solid Films, 1998, 326: 60
- [4] Tominaga K, Murayama T, Umezawa N, et al. Thin Solid Films, 1999, 343/344: 160
- [5] Karasawa T, Miyata Y. Thin Solid Films, 1993, 223: 135
- [6] Ma H L, Zhang D H, Ma P, et al. Thin Solid Films, 1995, 263: 105
- [7] Sawada M, Higuchi M. Thin Solid Films, 1998, 317: 157
- [8] Salehi A. Thin Solid Films, 1998, 324: 214
- [9] Utsumi K, Matsunaga O, Takahata T. Thin Solid Films, 1998, 334: 30
- [10] Baia I, Quintela M, Mendes L, et al. Thin Solid Films, 1999, 337: 171
- [11] Chen Meng, Bai Xuedong, Huang Rongfang, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 394(in Chinese) [陈猛, 白雪冬, 黄荣芳, 等. 半导体学报, 2000, 21: 394]
- [12] Qu Xixin, Yang Bangchao, Jiang Jiejian, et al. Electronic film materials. Beijing: Science Press, 1996, 82[曲喜新, 杨邦朝, 姜节俭, 等. 电子薄膜材料. 北京: 科学出版社, 1996: 82]
- [13] Kulaszewicz S, Jarmoc W, Lasocka I, et al. Thin Solid Films, 1984, 117: 157
- [14] Kuku T A. Thin Solid Films, 1986, 142: 241
- [15] Fantini M, Torriani I. Thin Solid Films, 1986, 138: 255
- [16] Madhusudhana Reddy M H, Jawalekar S R, Chandorkar A N. Thin Solid Films, 1989, 169: 117
- [17] Kaplan L, Ben-Shalom A, Boxman R L, et al. Thin Solid Films, 1994, 253: 1
- [18] Fan Zhixin, Sun Yicai, Chen Jiulin. The theoretical calculation of optimum doping content for oxide semiconductor transparent conductive films. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(11): 1382(in Chinese) [范志新, 孙以才, 陈玖琳. 氧化物半导体透明导电薄膜的最佳掺杂含量理论计算. 半导体学报, 2001, 22(11): 1382]

Theoretical Calculation of Optimum Doping Content for Oxide Semiconductor Films

Fan Zhixin

(Department of Applied Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A analysis of experimental transparent semiconductor oxide conductive films with various doping levels is presented. A parabola equation of relationship among the physical property, crystal structure, preparation method and doping content is established. The extreme value of this equation determines the optimum doping content. The optimum doping contents of aluminum-doped zinc oxide films, tin-doped indium oxide films and antimony-doped stannic oxide films determined by this quantitative method agree partly with the experimental results.

Key words: transparent conductive films; crystal structure; preparation method; optimum doping content

PACC: 6855; 8115C; 7360

Article ID: 0253-4177(2002)06-0589-04

Fan Zhixin male, was born in 1960, professor. He is engaged in the teaching and research on physics of liquid crystal devices.

Received 5 September 2001, revised manuscript received 8 December 2001

© 2002 The Chinese Institute of Electronics