In_2O_3:Sn 和 ZnO:Al 透明导电薄膜的结构及其导电机制*

陈　猛　白雪冬　黄荣芳　闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳　110015)

摘要: 基于对锡掺杂三氧化铟(Sn-doped In_2O_3, 简称 ITO)和铝掺杂氧化锌(Al-doped ZnO, 简称 ZAO)薄膜退火前后 XRD 数据的分析, 研究了薄膜晶格常数畸变的原因, 同时讨论了 ITO 和 ZAO 薄膜的导电机制. 结果表明, 低温沉积 ITO 薄膜的晶格膨胀来源于 Sn^{2+} 对 In^{3-} 的替换, 导电电子则由氧缺位提供; 高温在位制备和退火处理后薄膜的晶格收缩来源于 Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替换, 导电电子则主要由 Sn^{4+} 取代 In^{3+} 后提供. 低温 ZAO 薄膜的晶格畸变来源于薄膜中的残余应力, 导电电子的来源则同高温在位和退火处理后的薄膜一致, 即由 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的替换和氧缺位两者共同提供.

关键词: 导电薄膜; In_2O_3:Sn; ZnO:Al; 结构; 导电机制

PACC: 6855A; 3360F; 0778S; 7361G

中图分类号: TN304.2+1　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-4177(2000)04-0394-06

Structure and Conductive Mechanism of ITO and ZAO Films*

CHEN Meng, BAI Xue-dong, HUANG Rong-fang and WEN Li-shi

(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110015, *China*)

Received 10 December 1998, revised manuscript received 20 March 1999

Abstract: The lattice distortion of both ITO and ZAO films before and after being annealed has been discussed based on their own XRD data, respectively. The results indicate that the lattice expansion of as-deposited low temperature ITO film is attributed to the replacement of Sn^{2+} for In^{3+}, and the free carriers are supplied by the oxygen vacancies. For those as-grown high temperature or annealed ITO films, the free carriers are mainly provided by the substitution of Sn^{4+} for In^{3+}. The lattice distortion of as-deposited low temperature ZAO film is supposed to be resulted from the residual stress. The free carriers are given by both the replacement of Al^{3+} for Zn^{2+} and oxygen vacancies, which is agreement with that of in high

---

* 沈阳市科技攻关项目资助[Project Supported by Scientific and Technical Foundation for Key Problem of Shenyang].

陈　猛　男, 1971 年出生, 博士生, 从事纳米电磁、电子功能薄膜材料的制备及其光学电学性能的研究.

E-mail: jrchen@imr.ac.cn

1998-12-10 收到, 1999-03-20 定稿

temperature as-grown or annealed ZAO films.

Key words: conductive thin film; In_2O_3∶Sn; ZnO∶Al; structure; conductive mechanism
PACC: 6855A; 3360F; 0778S; 7361G
Article ID: 0253-4177(2000)04-0394-06

1　引言

透明导电氧化物半导体薄膜由于其独特的性质已在各种光电器件中获得了广泛的应用[1]. 最近几年来蓬勃兴起的平板显示器, 特别是在大屏幕彩电上的诱人应用, 对透明导电薄膜提出了低温(< 200℃)、大面积、超薄、高质量的要求, 这促使人们对透明导电薄膜开展更为广泛的研究[2]. 尽管 In_2O_3∶Sn(ITO) 作为七十年代发展起来的透明导电电极材料在目前的各种平板显示器件中居主要地位, 但其主要是在较高的衬底温度(> 300℃) 下制备或经较高的退火温度后续处理. 对低温甚至室温下薄膜的制备技术或薄膜的电导机理的研究均不多[3], 而关于高温沉积薄膜的晶格畸变问题也值得作进一步的商榷[4,5]. 另一方面, 作为降低成本的考虑, 目前人们发现掺铝氧化锌(ZnO∶Al, 即 ZAO) 的光学和电学性质同 ITO 相近, 是值得深入研究的新一代透明导电材料[6,7].

本文利用直流磁控反应溅射技术分别在未加热的聚酯基片, 硅(100) 及普通玻璃上制备了 ITO 和 ZAO 薄膜, 研究了薄膜退火前后结构及晶格常数的变化. 讨论了 ITO 和 ZAO 薄膜的导电机制.

2　实验过程

样品制备是在普通商用直流磁控溅射设备上制得. 所用铟锡合金靶的重量比为 90% ∶10%, 锌铝合金靶的重量比为 98.8% ∶1.2%. 真空中的退火过程在溅射反应室中进行, 真空度< 2×10^{-3}Pa; 空气中的退火亦在反应室中进行. 温度的测量用校正后的铂铑温度计测得.

X 射线衍射仪为日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线双晶衍射仪. 薄膜电阻率用标准四探针法测得.

3　实验结果与讨论

图 1 给出了沉积在聚酯膜、硅(100) 及普通玻璃上的 ITO 薄膜退火前后的 X 射线衍射图. 其中(No.1)、(No.2)、(No.3) 为在未加热的聚酯膜、硅(100) 及普通玻璃上制备的薄膜; (No.4) 和(No.5) 则为加热硅和玻璃衬底到 300℃下制备的薄膜; (No.6) 和(No.7) 为对应 No.2 和 No.3 的样品在真空中经 300℃退火 1h 后的薄膜; (No.8) 和(No.9) 为对应 No.2 和 No.3 的样品在空气中经 300℃退火 1h 后的薄膜. 对照 In_2O_3 的粉末衍射卡, 从图中我们看到, 实验中所得的 ITO 薄膜均是纯立方 In_2O_3 铁锰矿结构, 无任何金属或其它氧化物出现. 聚酯膜上的 ITO 薄膜主要呈(400) 取向; 硅和玻璃衬底上的薄膜则主要呈(222) 取向, 经退火后薄膜的取向得到进一步的加

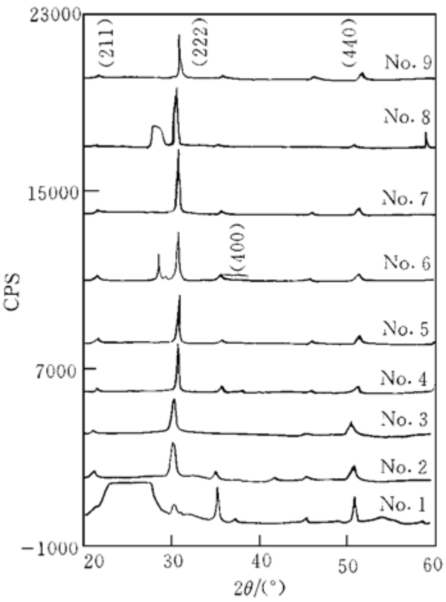

图 1　ITO 薄膜的 XRD 图

FIG. 1　X-ray Diffraction Patterns of ITO Films

强. 基于薄膜的X射线衍射数据, 我们可由公式

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{1}$$

计算薄膜的晶格常数. 其中 a 为晶格常数, h、k 和 l 为晶面指数, d 为晶面间距. 由Brag公式可知, 晶格常数的精确度取决于 $\sin\theta$ 的精确度, 当衍射线测量误差 $\Delta\theta$ 一定时, 越接近 90°(θ) 的衍射线, 其 $\sin\theta$ 值误差越小, d 值的误差也越小, 因此应尽量选用高角度的衍射线条测量晶格常数. 但误差是多因素引起的, 包括仪器误差、式样制作与放置误差、平板式样误差、透射误差、实验参数选择不当等. 实际计算中, 由于通常高衍射角度的衍射峰峰强很弱, 且由于衍射峰的宽化, 难于准确地判定衍射线角度. 本实验选取(440)峰对应的衍射角. 表1为对应图1中各薄膜样品的晶格常数和体材料 In_2O_3 的晶格常数(No.0), 同时我们列出了相应薄膜的电阻率. 由表1我们看到, 所有低温在位制备的薄膜的晶格常数均大于体材的晶格常数, 出现晶格膨胀, 其中聚酯基片上薄膜晶格膨胀量最小, 玻璃上最大; 在位高温制备及退火后薄膜的晶格常数均小于体材的晶格常数, 出现晶格收缩. 高温在位制备和真空中退火处理后的薄膜晶格常数的收缩量比在空气中退火处理后约大.

表1 ITO薄膜的晶格常数和电阻率

Table 1 Lattice Parameter and Resistivity of ITO Films and Lattice Parameter of Bulk In_2O_3, Respectively

样品号	No.0	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
a/nm	1.0118	1.0173	1.0230	1.0195	1.0095	1.0110	1.0099	1.0105	1.0115	1.0111
ρ/($10^{-4}\Omega\cdot$cm)	4.23	6.25	7.78	2.43	3.56	3.60	5.45	18.3	26.9	

已有对ITO薄膜晶格常数的报道表明高温沉积的ITO薄膜较之体材 In_2O_3 是晶格膨胀, 其膨胀量依赖于具体的沉积参数[4,5]; 但另一方面, 对高温制备ITO薄膜的光电子能谱的研究表明, ITO薄膜中的自由载流子主要来源于 Sn^{4+} 对 In_2O_3 中 In^{3+} 的置换而提供的电子[8]. 值得商榷的是, In^{3+}、Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 的离子半径分别为0.079nm、0.069nm和0.093nm[9], 因此, 很明显, Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替换将导致晶格收缩. 同时, 薄膜中氧的缺位也是必然的; 另一方面, 溅射沉积的薄膜中通常存在残余的压应力, 这点可从Vink等[10]对溅射沉积ITO薄膜的结论中得到印证(文献中报道的成膜手段恰好大多数均采用溅射法, 目前工业生产中亦以溅射法占主导地位). 这两者的共同作用亦将导致薄膜晶格常数的收缩而不是膨胀. Agnihotri等[11]在他们早期的文章中报道了高温原位制备ITO薄膜晶格常数收缩的结果, 同我们目前的结果相符合. 事实上, 对低温沉积薄膜, 晶格常数的膨胀才是可能的, 并能获得合理的解释, 即来源于 Sn^{2+} 对 In^{3+} 的替换. Fan等[12]对低温沉积薄膜的光电子能谱的研究中就发现有 Sn^{2+} 的存在. Sn^{2+} 对 In^{3+} 的替换导致薄膜的导电机制解释的困难, 因为 Sn^{2+} 对 In^{3+} 的替换将使电子浓度降低. 我们认为, 在低温沉积薄膜中, 氧缺位导电机制可以解决这个矛盾. 氧缺位导电可表示为 $In_2O_{3-x}(V_O^{\cdot\cdot})_x e'_{2x}$. 式中 $V_O^{\cdot\cdot}$ 表示一个氧空位, e'指为保持宏观电中性而需的电子数. 当然, Sn填隙原子的存在亦可能导致晶格膨胀, 但我们的X射线衍射图并未提供金属Sn存在的证据. 同时我们对低温和高温薄膜的光电子能谱的分析也没有发现Sn原子的存在. 对低温下(室温)沉积ITO薄膜的分析表明, Sn是可能以 Sn^{2+} 的形式存在的; 高温薄膜中Sn以 Sn^{4+} 的形式替换 In^{3+} 存在. 无论在低温或是高温沉积的薄膜中, In均以 In^{3+} 的形式存在, O以 O^{2-} 形式存在; 同时含有少量吸附氧. 吸附氧通常存在于晶界, 作为电子陷阱捕获电子从而降低载流子浓度影响薄膜电阻率(详细的分析将另文发表), 而不致于引起晶格的明显畸变.

表1的电阻率数据表明, 沉积在聚酯衬底上的低温ITO薄膜的电阻率低于沉积在玻璃和Si衬底上薄膜的电阻率, 真空高温在位制备和缺氧环境下退火处理的薄膜电阻率亦明显低于相应低温在位薄膜和富氧环境下退火处理的薄膜. 低温下沉积在聚酯基片上的薄膜具有的低电阻率可能来源于溅射过程中等离子体的辐照引起的衬底温升效应. 吴彬等[15]在对透明导电 $CdIn_2O_4$ 薄膜的研究中表明退火处理使氧空位的增加并不显著. 然经缺氧环境下退火处理后薄膜的电阻率均有明显降低, 薄膜中不但载流子迁移率有所

增大,而且载流子浓度通常也增大[12]. 尽管载流子浓度的增大可能来源于吸附氧导致的电子陷阱数目的减少,但由于吸附于晶界的氧的脱附不会引起晶格的畸变,所以我们认为载流子浓度的增大主要归功于 Sn^{2+} 向 Sn^{4+} 的转化,同时将导致薄膜晶格由膨胀转向收缩,且收缩量应小于膨胀量. 这同表 1 的数据一致.

图 2 给出了 ITO 薄膜电阻率同晶格常数的变化量之间的关系. 对晶格常数收缩的薄膜,晶格常数的畸变量越大,对应的电阻率较小;对晶格常数膨胀的薄膜,却是畸变量越小,对应的电阻率较小. 但目前对晶格常数畸变量与薄膜电阻率的关系尚未见比较详细的报道,这方面还需进一步更深入的工作.

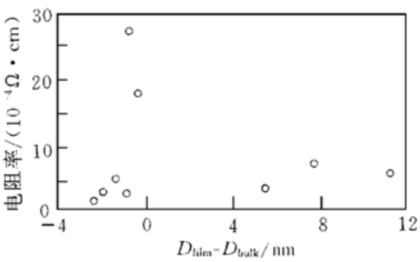

图 2　ITO 薄膜电阻率与晶格畸变量之间的关系

FIG. 2　Resistivity as a Dependence of $D_{film}-D_{bulk}$ for ITO Films

综上所述,我们认为,低温 ITO 薄膜中氧缺位提供导电电子为主要的载流子来源,它可表示为:

$$In_2O_3 \rightarrow In_{2-x}{}^{3+}(In^{3-}\cdot 2e)_xO_{3-x}{}^{2-} + \frac{x}{2}O_2\uparrow \quad (2)$$

而高温在位薄膜和退火薄膜中, Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替换将成为主要的载流子提供者,它可表示为:

$$In_2O_3 + xSn^{4+} \rightarrow In_{2-x}{}^{3+}(Sn^{4+}\cdot e)_xO_3 + xIn^{3+} \quad (3)$$

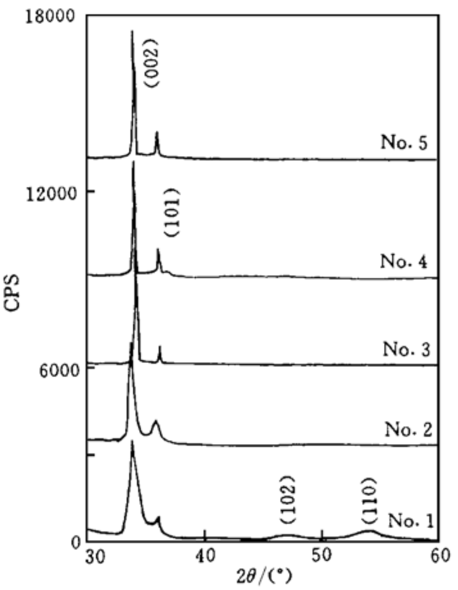

图 3　ZAO 薄膜的 XRD 图

FIG. 3　X-ray Diffraction Patterns of ZAO Films

图 3 给出了 ZAO 薄膜的 X 射线衍射图. 其中(No. 1) 和(No. 2) 分别为在位低温制备在聚酯膜和玻璃衬底上的薄膜;(No. 3) 为加热玻璃衬底在 300℃下在位沉积薄膜的 X 射线衍射图;(No. 4) 和(No. 5) 为对应(No. 2) 图的样品分别在真空和空气中经 300℃退火处理 1h 后薄膜的 X 射线衍射图. 由图可知,无论在位薄膜或经退火处理后的薄膜均是纯六方 ZnO 纤锌矿结构,并呈(002) 择优取向. ZAO 薄膜晶格常数的计算依据下面的公式:

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

尽管在计算过程中,应选取尽量大的衍射角并以取(001) 和($hk0$) 晶面的衍射角来计算晶格常数较为准确. 但由于择优取向的缘故,(001) 和($hk0$) 晶面的衍射峰很多情况下不能同时获得,并且高角度衍射峰的峰强通常很弱,又溅射沉积 ZAO 薄膜常是 c 轴垂直于衬底表面的择优取向薄膜[6,7,13]. 我们取(002) 和(101) 晶面衍射线对应的角度来计算晶格常数,同时标出(002) 晶面对应的衍射角度. 表 2 给出了对应于图 3 中各样品的晶格常数、(002) 晶面的衍射角度和体材 ZnO 的晶格常数以及其(002) 晶面的衍射角度,并且给出了各薄膜的电阻率. 计算表明,低温 ZAO 薄膜的 c 轴较之体材料 ZnO 的 c 轴拉长了,而 a 轴的变化并不明显. 同时从表 2 中看到,低温制备的 ZAO 薄膜(002) 峰(No. 1 和 No. 2) 对应的衍射角分别为 34.04°和 34.00°较之体材的 34.47°明显向左移动了[6],即 c 轴拉长. 高温下在位制备或经 300℃退火处理后的 ZAO 薄膜,其晶格常数同体材的大致相同. 图 3 的 No. 3、No. 4 和 No. 5 所示 ZAO 薄膜的(002) 峰对应的衍射角分别为 34.50°、34.46°和 34.45°,同体材的值相当接近. 这说明 1.2% 重量比的 Al 掺杂基

本上不引起 ZnO 结构的变化. 对于低温薄膜的晶格畸变, 可能来源于四个方面, 即 Al^{3-} 对 Zn^{2+} 的取代, 薄膜中的残余应力以及氧空位或者间隙式 Al 原子. 我们对低温沉积和高温在位制备以及退火 ZAO 薄膜的光电子能谱(XPS)分析表明, 薄膜中不含 Al 原子, Al 以 Al^{3+} 离子形式存在. 光电子能谱分析还表明, 薄膜中 Zn 以 Zn^{2+}、O 以 O^{2-} 形式存在(详细的分析将另文发表). 因为 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的离子半径分别为 0.053nm 和 0.072nm, Ki 等[13]认为 Al^{3+} 对 ZnO 中 Zn^{2+} 的取代将导致 c 轴缩短, 其(002)晶面对应的衍射角有 0.4° 的移动, 但 Yasuhiro[6]等在其制备的外延 ZAO 薄膜中却未观察到(002)晶面衍射峰较之体材料 ZnO 向高衍射角方向的移动, 即并未观察到 c 轴的缩短. 这同我们的实验结果一致. 从图 2 亦可看到, 我们实验中获得的 ZAO 薄膜为 c 轴高度择优取向, 且高温薄膜的(002)晶面衍射角同体材料 ZnO 的吻合得相当好, 表明高温薄膜的 c 轴并未缩短. 氧空位对低温薄膜或高温薄膜晶格的影响应是一致的, 且缺氧环境的退火处理只会导致薄膜中氧空位的增多, 但既然高温薄膜中晶格常数较之体材未见变化, 那么可以合理地认为氧空位对低温薄膜的晶格畸变不起主要作用.

表 2 ZAO 薄膜的晶格常数和其(002)晶面对应的衍射角值以及薄膜的电阻率 ρ

Table 2 Lattice Constant, the 2θ Value of (002) Plane for Both ZAO Thin Films and Bulk ZnO, and Resistivity of ZAO Films, Respectively

样品号	No.0		No.1		No.2		No.3		No.4		No.5	
晶格常数/nm	a	c	a	c	a	c	a	c	a	c	a	c
	0.324	0.519	0.326	0.526	0.326	0.527	0.324	0.518	0.323	0.521	0.323	0.520
2θ	34.47		34.04		34.00		34.50		34.46		34.45	
$\rho/(\Omega\cdot cm)$			8.75×10^{-3}		6.54×10^{-2}		7.86×10^{-4}		8.34×10^{-4}		1.23	

一方面, 实验中对薄膜电学性质的测试表明, 高温薄膜较之低温薄膜电阻率明显降低. 低温薄膜在缺氧环境下经退火处理后的电阻率大大低于在富氧环境下退火处理后的电阻率(如表 2 中所示). 由于 Al、Zn 和 O 均没有变价, 且低温薄膜中并未发现金属 Al 或 Zn 原子, 因此薄膜电阻率的降低不可能来源于退火或高温下 Al 或 Zn 原子的离子化或 Al^{3-} 对 Zn^{2+} 的取代. 众所周知, 退火或高温制备通常具有减小薄膜中应力的作用, 并且有利于 ZAO 晶粒垂直于衬底方向的柱状生长, 而大的晶粒可以明显减小晶界散射, 提高载流子迁移率[14]; 另一方面, 高温下原位生长或是对低温薄膜的退火处理有利于减小甚至消除反应过程中的吸附态氧, 增加载流子浓度[15]. 因此, 我们认为高温在位制备或缺氧环境下退火处理对薄膜电阻率的降低作用主要来源于薄膜晶粒的长大、应力的减小和吸附态氧的消除.

综上所述, 我们认为, 低温 ZAO 薄膜晶格畸变主要来源于薄膜中的残余应力. 无论低温沉积或是高温在位制备和退火 ZAO 薄膜中的导电电子可同时来源于 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的替换和氧原子的缺位. 它们可分别表示为:

$$ZnO + xAl^{3+} \rightarrow Zn_{1-x}{}^{2+}(Al^{3+}\cdot e)_x + xZn^{2+} \tag{5}$$

$$ZnO \rightarrow Zn_{1-x}{}^{2+}(Zn^{2-}\cdot 2e)_x O_{1-x}{}^{2-} + \frac{x}{2}O_2\uparrow \tag{6}$$

即每个 Al^{3+} 对 Zn^{2-} 的替换提供一个导电电子, 而每个氧缺位提供两个导电电子.

4 结论

低温沉积 ITO 薄膜呈现的晶格膨胀来自于 Sn^{2+} 对 In^{3+} 的替换, 而高温下制备或退火后的薄膜出现的晶格收缩主要归功于 Sn^{4+} 对 In^{3-} 的替换. 前者薄膜中的导电电子主要由氧缺位提供, 而后者主要由 Sn^{4+} 对 In^{3-} 的替换提供电子. 低温制备的 ZAO 薄膜晶格畸变的主要原因为薄膜中的残余应力; 经退火处理后, 晶格常数同体材一致. 低温和高温 ZAO 薄膜中的导电电子均来源于 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的替换和氧缺位的共同

作用.

致谢　XRD 图的测度和晶格常数的计算得到了金属所 24 室宋小平、张喜章等老师的帮助, 在此一并致谢.

参　考　文　献

[1] 姜燮昌, 胡勇, 真空, 1995, **6**: 1. [JIANG Xiechang, HU Yong, Vaccum, 1995, **6**: 1(in Chinese)]

[2] Naoaki Taga, Hidefumi Odaka, Yuzo Shigesato *et al.*, J. Appl. Phys., 1996, **80**: 978.

[3] Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi, J. Appl. Phys., 1998, **83**: 2631.

[4] Kulaszewicz S., Thin Solid Films, 1981, **76**: 89.

[5] Fan JCC, Bachner FJ and Foley GH, Appl. Phys. Lett., 1977, **31**: 773.

[6] Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, J. Appl. Phys., 1991, **69**: 2190.

[7] 马　谨, 计　峰, 李淑英, 马洪磊, 半导体学报, 1998, **19**: 473. [MA Jin, JI Feng, LI Shuying, MA Honglei, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**: 473(in Chinese)].

[8] JCC. Fan and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys., 1977, **48**: 3524.

[9] W. D. Kingerry, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed.; p85. Wiley, New York, 1975.

[10] T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams *et al.*, Thin Solid Films, 1995, **166**: 145.

[11] O. P. Agnihotri, A. K. Sharma, B. K. Guptal and R. Thangaraj, J. Phys. D, Appl. Phys., 1978, **11**: 643.

[12] Fan. J. C. C, Bachner FJ and Foley GH, Appl. Phys. Lett., 1977, **31**: 337.

[13] Ki Cheol Park, Dae Young Ma, Kun Ho Kim, Thin Solid Films., 1997, **305**: 201.

[14] K. S. We Enrieder, J. Miller, Thin Solid Films, 1997, **300**: 30.

[15] 吴　彬, 王万录, 廖克俊, 张振刚, 半导体学报, 1997, **18**: 151. [WU Bin, WANG Wanlu, LIAO Kejun, ZHANG Zhengang, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**: 151(in Chinese)].