

有机衬底 SnO_2 :Sb 透明导电膜的制备 与特性研究 *

郝晓涛¹⁾ 马 瑾¹⁾ 徐现刚²⁾ 杨莺歌¹⁾ 张德恒¹⁾ 杨田林³⁾ 马洪磊¹⁾

¹⁾ 山东大学物理与微电子学院 光电材料与器件研究所 济南 250100)

²⁾ 山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

³⁾ 淄博学院数理系 淄博 255000)

(2001 年 4 月 23 日收到 2001 年 7 月 26 日收到修改稿)

常温下,采用射频磁控溅射法在有机的柔性衬底上制备出了 SnO_2 :Sb 透明导电膜,并对薄膜的结构和光电性质进行了研究.制备的样品为多晶薄膜,并且保持了二氧化锡的金红石结构.性能良好的薄膜电阻率为 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$,霍尔迁移率是 $9.7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.薄膜在可见光区的平均透过率达到了 85%.

关键词:柔性衬底, SnO_2 :Sb 透明导电膜,射频磁控溅射法

PACC:6855, 8115C, 7360

1 引 言

近年来,透明导电膜由于在太阳能电池、气体传感器等领域的应用而得到了广泛的研究^[1-5].衬底材料对薄膜性能会产生影响^[6],相对于刚性衬底的透明导电膜,柔性衬底薄膜具有很多优点,从而被广泛的应用于柔性光电器件、塑料液晶显示器、透明电磁屏蔽材料和可折叠的热反射镜等.在有机的柔性衬底上生长的掺 Sn 的 In_2O_3 (ITO)薄膜已经相当成熟并得到了应用^[7-12].柔性衬底上的 ZnO 薄膜也被成功地制备出来^[13-15].相比于 ITO 薄膜和 ZnO 薄膜而言, SnO_2 具有更好的化学稳定性和热稳定性^[16,17].至今尚未见到有机材料衬底 SnO_2 透明导电膜的报道.本文报道了采用射频磁控溅射法在有机柔性衬底上淀积的 SnO_2 :Sb 薄膜,并对薄膜的结构和光电性质进行了研究.

2 实 验

采用 JG-PF3B 型射频磁控溅射仪在有机衬底聚丙烯己二酯(polypropylene adipate, PPA)上淀积得到了 SnO_2 :Sb 薄膜.溅射过程中没有对柔性衬底进行

有意加热.以纯度为 99.99% 的 SnO_2 和纯度为 99.99% 的 Sb_2O_3 烧结成的陶瓷靶作为源材料.陶瓷靶 Sb_2O_3 的重量比是 6%^[3].靶的直径为 12cm,靶到衬底的距离是 4cm.溅射气体使用 Ar 和 O_2 的混合气体.薄膜的结构性质是由 Rigaku D/Max- γ A X 射线衍射仪进行测量分析的.用 APFM-0190 型原子力显微镜观察了薄膜的表面形貌.利用 α -250R 型台阶仪得到了薄膜厚度.用 SZ-82 型四探针测试仪测量了薄膜的方块电阻.霍尔测量是在温度为 23K—300K 范围利用 Van der Pauw 法测量的.用 Shimadzu UV-3000 双光束分光光度计测得了薄膜的光学透过率.

3 结果与讨论

性能良好的 SnO_2 :Sb 薄膜与衬底之间具有良好的附着性.对衬底进行多次弯曲折叠,薄膜也不会脱落.图 1 给出了 SnO_2 :Sb 薄膜的 X 射线衍射谱,另外还给出了在相同条件下制备的玻璃衬底薄膜和 PPA 衬底材料本身的衍射谱(溅射条件:功率为 100W,溅射气压为 1Pa,氧分压比例为 10%).通过分析可以发现 PPA 衬底薄膜具有和玻璃衬底薄膜基本一致的衍射峰.除了(110)和(220)峰被衬底材料的衍射峰掩盖了之外,其他的(101)(201)(301)

* 高等学校骨干教师资助计划资助的课题.

衍射峰仍然存在. 这表明柔性衬底上薄膜是多晶的, 并且保持了二氧化锡的金红石结构. 图 2 是薄膜的原子力显微镜图像, 同样表明了所制备的薄膜是多晶结构. 由于薄膜是在低温下溅射制备的, 所以晶粒尺寸较小.

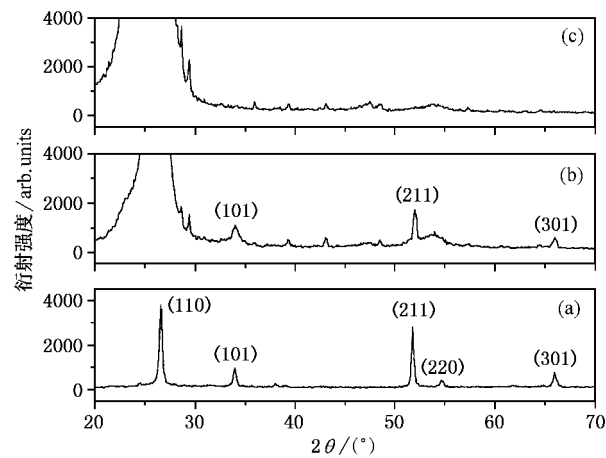


图 1 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 透明导电膜的 X 射线衍射谱 (a)玻璃衬底透明导电膜 (b)PPA 衬底透明导电膜 (c)PPA 衬底材料

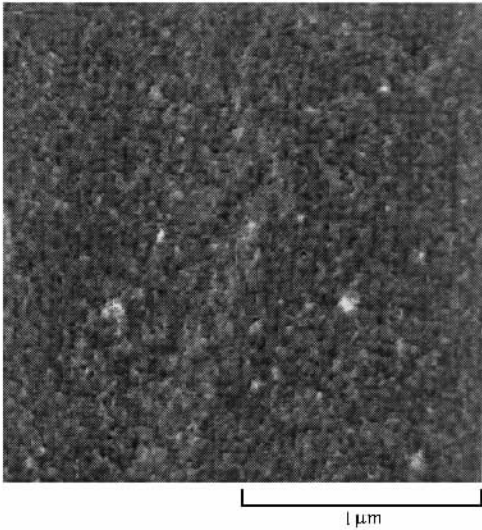


图 2 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 薄膜的原子力显微镜图像

射频磁控溅射法制备 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 薄膜时, 制备参数会对薄膜的性质有明显的影响, 溅射功率、溅射气体压强以及溅射气体中氧气的分压比例是影响薄膜性能最为重要的参数. 图 3 给出了薄膜电阻率随着溅射功率的变化关系曲线(溅射气压为 1Pa, 氧分压比例为 10%). 当溅射功率低于 100W 时, 薄膜的电阻率随着溅射功率的增加而减小; 溅射功率大于 100W 时, 薄膜的电阻率反而增加. 这是因为, 虽然较

高的溅射功率能够得到质量较好的薄膜, 但是由于所用的衬底是有机的柔性衬底, 太高的功率会使得衬底变形甚至损坏, 造成薄膜质量的下降.

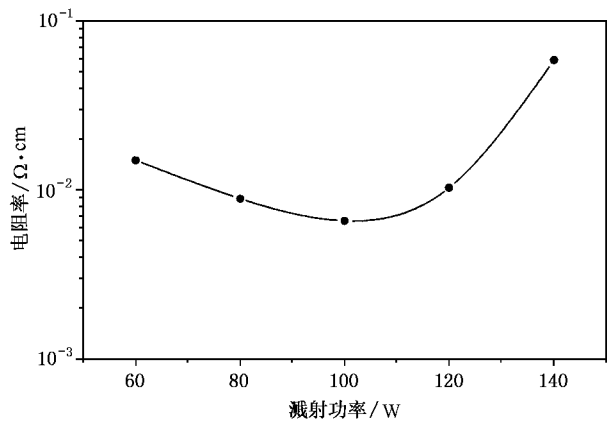


图 3 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 薄膜电阻率随着溅射功率的变化

图 4 是溅射气体压强和氧气在溅射气体中的分压比例对薄膜电阻率的影响变化关系曲线. 随着溅射气体压强的增加薄膜电阻率也会增加, 较低的溅射气压得到的薄膜性质较好, 但是气压太低时溅射速率太快, 而且不易起辉, 所以溅射过程中气压为 1Pa 左右最佳. 氧气分压比例的增加会使薄膜电阻率下降, 然而在比例超过 10% 以后, 氧气的增加对薄膜电阻率影响不大. 太多的氧气含量会使溅射速率下降, 导致薄膜厚度太小, 所以溅射过程中氧气比例选择 10% 为最好.

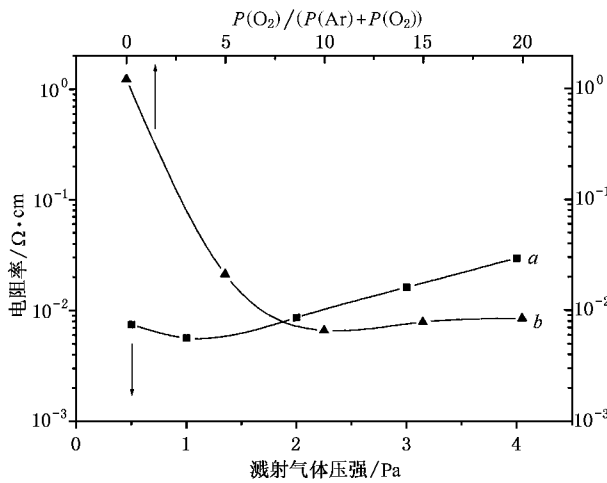


图 4 $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 薄膜电阻率随着溅射气体压强和氧分压比例的变化 (a)功率 100W, 氧分压比例 10% (b)功率 100W, 溅射气体压强 1Pa

在薄膜的制备过程中发现, 在下列制备参数下

薄膜性能最好 :射频功率为 100W ,溅射气体中氧气所占比例为 10% ,溅射气压为 1Pa. 此时 ,薄膜的沉积速率是 7nm 左右.

图 5 给出了样品的电阻率、载流子浓度、霍耳迁移率随着测量温度的倒数的变化. 室温下 ,薄膜电阻率为 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,霍耳迁移率是 $9.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.在测量温度低于 140K 时 ,电阻率 ρ 和霍耳迁移率 μ 基本保持不变 ,而在测量温度高于 140K 时 ,电阻率随着温度的增加而减小 ,霍耳迁移率随着衬底温度的增加而增加.在整个测量温度范围内 ,载流子浓度基本保持不变.根据 Zhang 等人^[18]对透明导电膜中载流子导电机制的研究可知 ,本实验中制备的 SnO₂ :Sb 薄膜 ,在低于 140K 的低温测量范围内电离杂质散射是主要的 ,载流子的迁移率和温度无关 ;高于 140K 时 ,晶粒间界散射是占主导地位 ,迁移率随着温度的升高而增大.在较高温度下晶粒间界散射占主导地位的原因是薄膜的晶粒尺寸太小.

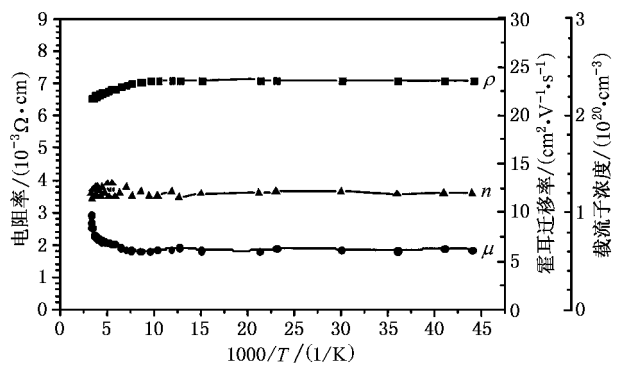


图 5 SnO₂ :Sb 薄膜的电阻率 ρ ,霍耳迁移率 μ 和载流子浓度 n 随着测量温度倒数的变化

测量了在最佳条件下得到的厚度为 360nm 样品的透射率 ,其透射谱如图 6 所示.在可见光区薄膜的相对平均透射率达到了 85% ,PPA 衬底材料本身的平均透射率约为 91% ,可以得到薄膜的绝对透射率为 93.4%^[14].薄膜的光学吸收系数可以通过薄膜的

透射率和反射率计算得到 ,在直接禁带半导体中 ,吸收系数 α 与光学带隙 E_g 存在下列关系^[19 20] :

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$$

其中 h 是普朗克常数 , ν 是入射光子的频率.做出薄膜的 α^2 vs. $h\nu$ 曲线 ,外推曲线的线形部分至 $\alpha = 0$ 处可以得到薄膜的光学带隙 E_g 为 3.68eV ,这比在玻璃衬底上制备的薄膜要小(玻璃衬底上的 SnO₂ :Sb 薄膜的光学带隙为 3.7—4.2eV^[21 22]).这是因为低温的制备条件和有机衬底对近紫外光的吸收造成的.

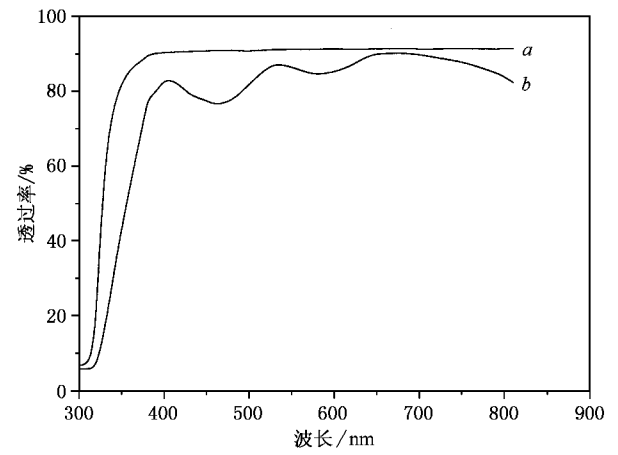


图 6 SnO₂ :Sb 薄膜的光学透射率随着波长的变化 (a)PPA 衬底 (b)PPA 衬底透明导电膜

4 结 论

采用射频磁控溅射法在聚丙烯己二酯上成功制备出了性能优良的 SnO₂ :Sb 透明导电膜 ,薄膜具有多晶的金红石结构.溅射过程中 ,制备参数(溅射功率、溅射气体压强以及溅射气体中氧气的分压比例)对薄膜的性能有明显的影 响 ,性能优良的薄膜电阻率为 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,霍耳迁移率是 $9.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.平均透过率达到了 85% ,而且薄膜附着性良好 ,不易脱落.

[1] Fang Y K , Lee J J 1989 *Thin Solid Films* **169** 52

[2] Mannificier J C , Szepessy L , Bresse J F , Perotin M , Stuck R 1979 *Mater. Res. Bull.* **14** 163

[3] Shanthi E , Dutta V , Banerjee A , Chopra K L 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 6243

[4] Zhao K , Zhu F , Wang L F , Meng T J , Zhang B C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** (7) 1196 (in Chinese) [赵坤、朱凤、王莉芳、孟铁军、张保澄 2001 物理学报 **50** (7) 1196]

[5] Sun X , Xiong G , Fu Z X , Wu Z Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** (5) 854 (in Chinese) [孙霞、熊刚、傅竹西、吴自勤 2000 物理学报

- 49(5)854]
- [6] Chen G H , Deng J X , Zhang S J 2000 *Acta Phys. Sin.* **50**(1)83 (in Chinese) 陈光华、邓金祥、张生俊 2000 物理学报 **50**(1)83]
- [7] Mansingh A , Vasant Kumar C V R 1988 *Thin Solid Films* **167** L11
- [8] Yamamoto S , Yamanaka T , Ueda Z 1987 *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**(4)1952
- [9] Mukherjee A 1989 *Vacuum* **39**(6)537
- [10] Ma J , Zhang D H , Li S Y , Zhao J Q , Ma H L 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 5614
- [11] Yang Z W , Han S H , Yang T L , Ye L N , Ma H L , Cheng C F 2000 *Applied Surface Science* **161** 279
- [12] Yang Z W , Han S H , Yang T L , Zhao J Q , Ma J , Ma H L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1196 (in Chinese) [杨志伟、韩圣浩、杨田林、赵俊卿、马瑾、马洪磊 2000 物理学报 **49** 1196]
- [13] Yang T L , Zhang D H , Ma J , Ma H L , Chen Y 1998 *Thin Solid Films* **326** 60
- [14] Zhang D H , Yang T L , Ma J , Wang Q P , Gao R W , Ma H L 2000 *Applied Surface Science* **158** 43
- [15] Zhang D H , Yang T L , Wang Q P , Zhang D J 2000 *Material Chemistry and Physics* **68** 233
- [16] Minami T , Takata S , Sato H , Sonohara H 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3)1095
- [17] Wu G M , Wang J , Tang X F , Gu M , Chen LY 2000 *Acta Phys. Sin.* **49**(5)1015 (in Chinese) 吴广明、王珏、汤学峰、顾牡、陈玲燕 2000 物理学报 **49**(5)1015]
- [18] Zhang D H , Ma H L 1996 *Appl. Phys.* **A62** 4
- [19] Pankove J I 1971 *Optical Processes in Semiconductors* (New York : Dover Publications)
- [20] Kuku T A 1986 *Thin Solid Films* **142** 241
- [21] Shanthi S , Subramanian C , Ramasamy P 1999 *Journal of Crystal Growth* **197** 858
- [22] Suzuki K , Mizutani M 1982 *Thin Solid Films* **97** 119

Preparation and properties of conducting transparent SnO₂ : Sb films deposited on flexible substrates^{*}

Hao Xiao-Tao¹⁾ Ma Jin¹⁾ Xu Xian-Gang²⁾ Yang Ying-Ge¹⁾ Zhang De-Heng¹⁾ Yang Tian-Lin¹⁾ Ma Hong-Lei¹⁾

¹⁾*School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China)*

²⁾*State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)*

³⁾*Institute of Zibo , Zibo 255000 , China)*

(Received 23 April 2001 ; revised manuscript received 26 July 2001)

Abstract

Transparent conducting SnO₂ : Sb films were deposited on organic substrates by r. f. magnetron – sputtering at room temperature. Structural and photoelectric properties of the deposited films are investigated. Polycrystalline films still had the rutile structure. The films with a resistivity $\sim 6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, carrier concentration $\sim 1.23 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ and Hall mobility $\sim 9.7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ have been obtained. Their average transmittance reaches 85% in the visible region.

Keywords : flexible substrates , antimony-doped tin oxide films , r. f. magnetron sputtering

PACC : 6855 , 8115C , 7360

^{*} Project supported by the Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education of China.