

紫外波段高透过率铜铟掺杂 SnO₂ 薄膜的研究*

张治国†

(泉州师范学院功能材料研究所, 泉州 362000)
(2009 年 5 月 4 日收到; 2010 年 3 月 3 日收到修改稿)

采用反应蒸发的方法, 在玻璃、Corning7059 玻璃及石英玻璃衬底上制备了 SnO₂:(Cu, In) 透明导电薄膜, 对薄膜的各种元素的含量做了分析, 给出了各种元素在膜中的分布情况; 测量了薄膜的透过率, 结果显示个别样品对紫外线有较高透过率, 退火过程对透过率有影响. 测量了电阻率与温度的关系, 同时解释了样品的阻-温特性. 对材料的光学带隙与吸收系数的关系做了讨论, 给出了用透过率曲线确定光学带隙的简易方法. 讨论了扩展态迁移率与迁移率边和费米能级之间的关系. 结果显示, 用铜、铟掺杂的氧化锡透明导电膜达到了降低成本的目的, 个别样品有较宽的带隙.

关键词: 金属氧化物薄膜, 电阻率, 光电特性

PACC: 7800, 7840, 7865

1. 引 言

ITO 薄膜^[1,2], SnO₂ 薄膜^[3-5] 和 ZnO^[6-12] 薄膜都是良好的光电子信息材料, 它具有耐腐蚀, 光的透过率高等特点; 在液晶显示、红外隐身材料、太阳能电池以及电热转换、敏感器件、光电导器件等方面有广泛的用途. 我们对锡铟铜氧化物导电薄膜的研究主要出于以下几点考虑. 其原因之一是铜材料非常昂贵, 这就导致了 ITO 薄膜的高成本. 其二, 氧化锡薄膜、氧化锌薄膜的电导率又不能做的很高. 这就得考虑选用什么元素做掺杂剂, 同时使用廉价的锡, 满足透过率、电导率等指标, 又不需要复杂的设备和工艺条件. 其三, 考虑到 YBCuO 是高温超导材料, 而铜是其中重要的、廉价的元素. 如果在 SnO₂ 薄膜中引入铜和铟, 可能有助于薄膜电导率的提高. 鉴于这些想法, 采用简单的真空反应蒸发法, 使用少量的铟和铜作为掺杂剂, 合成一种三元金属的氧化物透明导电薄膜. 本文介绍这方面的工作.

2. 实验方法

镀膜设备使用 JPG560H 型多功能磁控溅射和

蒸发镀膜设备, 所用的衬底是普通载玻片玻璃, Corning7059 玻璃和石英玻璃. 先将衬底用洗洁精加水擦洗, 再用自来水冲洗干净, 然后分别用乙醇、丙酮、乙醇超声清洗 5min. 干燥后装入样品架; 衬底温度为 400℃, 把三种金属清洗后按比例装入石英舟内, 石英舟距衬底 10 cm; 加热电流控制在 29—31 A (功率约为 150 W) 的范围内, 预真空在 6×10^{-3} Pa; 通入氧气后, 蒸发釜内的氧分压控制在 $(8.5—8.8) \times 10^{-2}$ Pa, 膜生长时间 30 min; 薄膜样品取出后在 450℃ 下退火 25 min. 用 UV-3100 UV-VIS 分光光度计、UV-2401PC 型紫外可见双光束分光光度计测量透过率; 用 SGC-2 型椭圆偏振光测厚仪测量薄膜厚度, 膜厚 500 ± 1 nm; 霍尔系数用一般方法测得. 室温下的霍尔系数在 -4.8×10^{-3} cm³/C 左右; 载流子浓度在 1.53×10^{21} cm⁻³ 左右.

3. 结果与分析

3.1. 薄膜的结晶情况分析

为了对锡铟铜氧化物薄膜的结晶情况有一个大概的了解, 分别对不同铜含量的几个样品进行形貌观察和 XRD 分析. 给出两个拍摄效果较好的 SEM

* 福建省教育厅 A 类科技项目 (批准号: JA08210) 资助的课题.

† E-mail: qzzzg@yahoo.com.cn

图,由图可以看出,这种薄膜的晶粒线度比较均匀,没有出现过大或者过小的情况.从 XRD 谱(图 2 所示)也可以看出,除了 5 号样品结晶度较差之外其

他样品都有较好的结晶相,而且有着差不多一致的择优取向;5 号样品出现了非晶包,只有玻璃相.

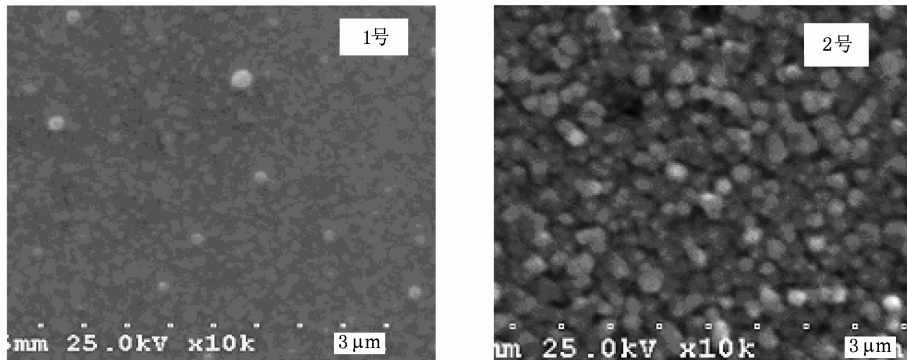


图 1 1,2 号样品的 SEM 照片

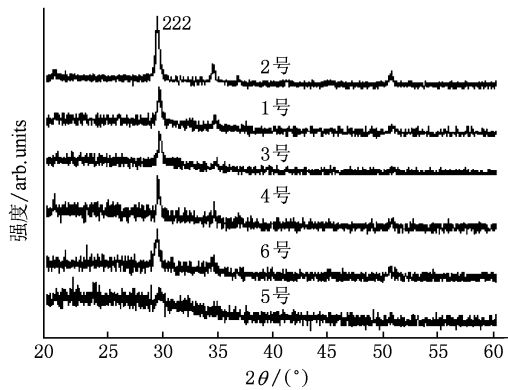


图 2 1,2,3,4,5,6 号样品的 XRD 谱图

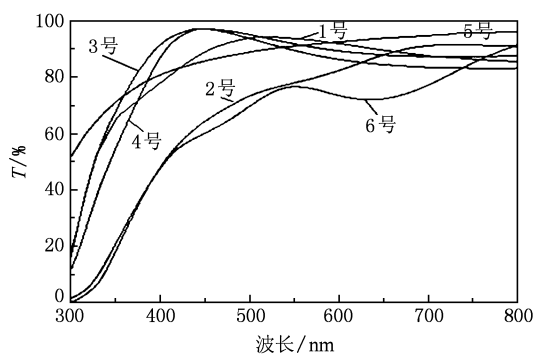


图 3 不同薄膜样品的透过率曲线

外,它们的透过率都非常理想.这说明锡铜氧化物薄膜也有很高的透过率,能够满足一般光电器件的需要,退火后样品的透过率如图 3 所示.由图 3 可知,2 号和 6 号样品在波长小于 700 nm 时比其他样品透过率有较多的下降,这可能是由于退火工艺不一致造成的.1 号,3 号,4 号,5 号样品是当退火炉升温到 450℃ 时将样品推入炉中退火 25 min 得到的;而 2 号样品是在室温下推入炉中,再经过 30 min 的升温,在 450℃ 下退火 25 min 取出,用肉眼观察 2 号样品的透过率较低.为了证实退火工艺能够影响薄膜的透过率,把另外一个未退火样品重复 2 号样品的退火条件退火,结果发现该样品(6 号样品)的透过率也显著低于 1 号,3 号,4 号,和 5 号样品,这说明样品在退火时不能经过升温过程.

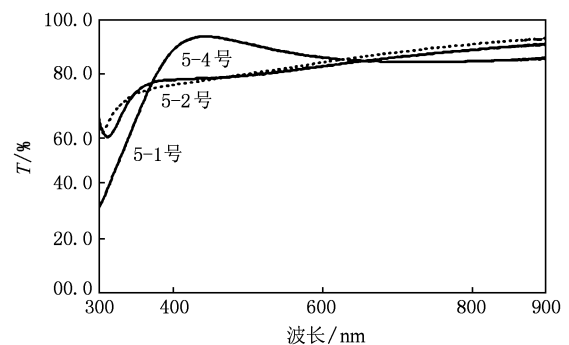


图 4 以载波片做衬底的三个 5# 样品的透过率

3.2. 透过率测量

为了比较其他几种薄膜的透过率,用 UV-3100 UV-VIS 分光光度计测量了 6 个经过退火处理样品的透过率,从测量结果来看,除了 2 号和 6 号样品

应该引起高度重视的结果是 5 号样品.在波长为 300 nm 处的透过率达到 52.5%,在 300—350 nm 的紫外部分有非凡的透过率,在 350—800 nm 的范

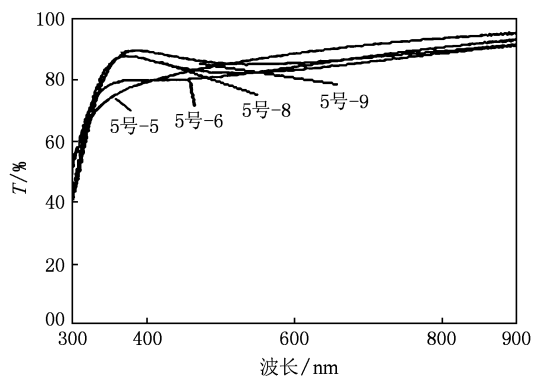


图5 以石英玻璃和 Corning 7059 玻璃做衬底的四个样品的透过率

围内,透过率随着波长的增加而缓慢增加;在大于 800 nm 红外光区域处的透过率约为 97%,这是唯一的一个在 300 nm 的波长下有高透过率的样品,在该波长下它的透过率优于 ITO 和 ZnO 薄膜.这也是选择铜和锡做掺杂剂所制备的透明导电膜所得到的令人感兴趣的结果之一;其余几个样品在 300 nm 处的透过率均低于 16%.

为了考察不同衬底对薄膜生长的影响,分别用普通玻璃,石英玻璃和 Corning7059 玻璃做衬底,重复合成 5 号样品,并且标记载波片玻璃衬底样品为 5—1 号,5—2 号和 5—4 号;石英玻璃衬底样品为 5 号-5,5 号-6,Corning7059 玻璃衬底样品为 5 号-8 和 5 号-9. 载波片衬底样品的透过率由图 4 给出, Corning 7059 玻璃和石英玻璃衬底样品的透过率由图 5 表示.它们合成时的预真空度均为 2.6×10^{-3} Pa. 由图 4 可以看出,5—2(虚线)和 5—4 号样品和图 3 中的 5 号样品基本一致.在 300 nm 处的透过率也达到了 56.2% 和 63.5%,5—4 样品在 320 nm 处出现了一个极小值,而后上升.5—1 样品在 300 nm 处的透过率是 32.4%,然后随波长的增加急速上升,到 420 nm 处达到最大值 93.9%,波长再增加,透过率缓慢下降直到 680 nm.5 号-5,5 号-6,5 号-8,5 号-9 四个样品在 300 nm 的透过率分布在 42%—56% 之间见图 5.

3.3. 各种元素的含量

为了了解各种元素在薄膜中的分布情况,同时测量了微区域各元素的分布.这里特别地测量了铜原子的含量和铜原子在膜中的分布情况.4 个样品的测量值分别是:铜的重量比和原子比分别是 1.10%,0.59% (6 号样品);0.85%,0.42% (5 号样

品);0.33%,0.13% (4 号样品);0.18%,0.09% (2 号样品).这个测量结果说明,铜元素的增加会反映在薄膜的含量中,铜元素占的比例大,在薄膜中占的比值也大,反之则小.由于 5 号样品在紫外波段的高透过率,非常想知道各种元素在薄膜中的组分,测量结果可以表示为 $\text{Cu} < \text{In} \ll \text{Sn}$.铜原子含量最少,锡原子次之,锡元素居三,氧含量最大,Cu,In,Sn 和 O 等元素在膜中的分布均匀.由元素的含量分析可以认为,该薄膜是铜锡掺杂的 SnO_2 薄膜.

3.4. 薄膜的电阻温度特性

电阻温度特性是一个重要的指标,阻温特性决定了薄膜的应用范围和应用环境.为了解铜原子进入薄膜后,材料在较低温度下的电阻率-温度特性,对薄膜样品的电阻温度特性进行了测试.采用两电极法,用改装后的 HT-288 型高 T_c 超导材料电阻-温度特性测量仪测量样品的方块电阻与温度的关系;选择温度范围为 77.4—280 K.由 6 个样品的测量结果看,在较宽的温度范围内均没有出现预期的超低电阻率的情况,见图 6.但是从图中我们可以看出另一个显著的特点,6 个样品的电阻率竟然有 2 个数量级的变化.比如 77.4 K 的温度下,最高电阻率为 $0.508 \Omega \cdot \text{cm}$,最低电阻率为 $0.001563 \Omega \cdot \text{cm}$.这就是说,只要变换铜的含量就可以大幅度地调整薄膜的电阻率,按照不同的要求在一定范围内制备不同电阻率的薄膜.其次,值得一提的是,1 号样品阻温变化的斜率很小,这一现象可以做如下分析:由蒸发源的配比可知,1 号样品掺杂剂 Cu 和 In 的比例是 4:1,最大,而它的 In 含量又最小.在这种特殊的条件下,我们认为铜原子是以间隙式杂质存在的,这样它们就能充当施主的角色.在足够高的温度下 ($> 77 \text{ K}$),其价电子就全部被激发到导带之中;锡则是以代位式存在的,能量位于带隙之中.由泡利原理,形成连续的隙态,在足够高的温度下充当受主的角色,由于数量较少,提供少量空穴.这说明在 77.4 到 280 K 的范围内由热激发提供的载流子数目随温度的升高有微弱增加,这是杂质锡的贡献.而在测量范围内温度对铜原子的作用早已无效,因此温度的升高不足以调制电阻率的变化.在其他样品中,锡含量较大,有着被温度调制的较显著现象.我们把铜原子看做间隙式杂质,这由 XRD 谱佐证,在 θ 的变化范围内在基线上叠加的白噪声可说明问题,

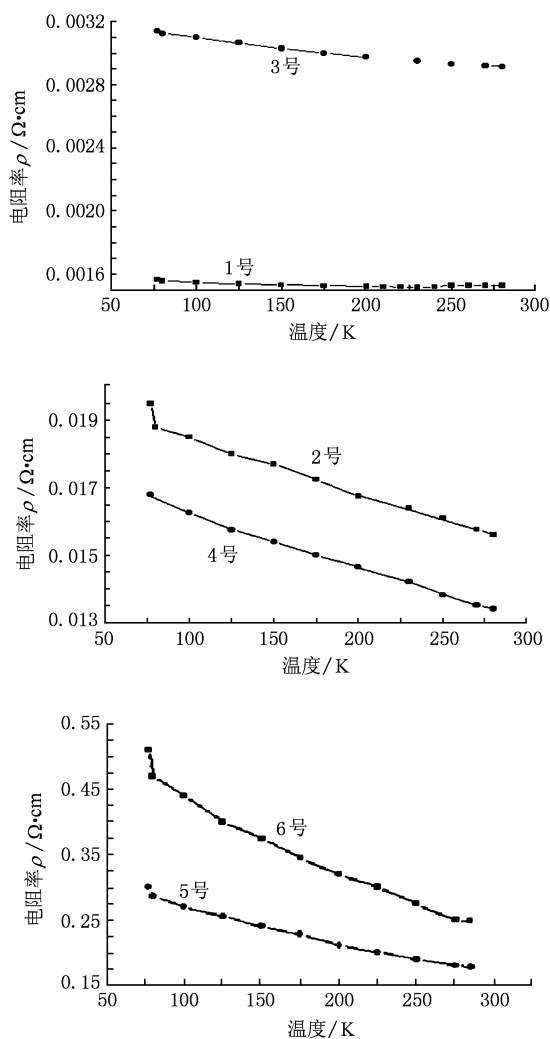


图6 不同样品的电阻率与温度的关系

其余几个样品的电阻率均与温度呈现较好的线性关系,它们具有负斜率,利用这种关系可以用做贴片式测温器件,而1号样品的特点正好可以用于低温下的光电器件,不至于在低温下由于透明电极的电阻率变化使器件效率下降.比如我国北方冬季和空间的使用.

4. 薄膜光学带隙的确定

一般认为,对于非晶,纳晶,微晶、多晶及单晶的光学带隙的大小有一个排列

$$E_{\text{ga}}^{\text{opt}} > E_{\text{gn}}^{\text{opt}} > E_{\text{g}\mu}^{\text{opt}} > E_{\text{gp}}^{\text{opt}} > E_{\text{gc}}^{\text{opt}}, \quad (1)$$

可以看出,非晶的光学带隙最宽,单晶最小.为了确定薄膜的光学带隙,可以用这样一个简单办法:首先寻找透过率与波长($T-\lambda$)曲线的微商值最大而

且大于0的部分;然后隔段逐点求导,选出 $\frac{dT}{d\lambda} = C$,

C 为常量.并且累计求导次数,以最多者为选,最后延长这条直线到横轴,其交点就是它的光学带隙 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ 对应的波长.该曲线可以近似地写成 $T = C\lambda + \lambda_0$.以图3中的2号和6号样品为例 $\lambda_0 = 345 \text{ nm}$, 所对应的 $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = h \frac{c}{\lambda_0} = 3.532 \text{ eV}$;1号,3号和4号

在横轴上有共同的交点它们有同一个 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, 其值为 4.597 eV ;而5号样品为 4.645 eV .这里 h 为普朗克常数, c 为光速, λ 是入射光波长, T 为透过率.由测量结果看5号样品在6个样品中有最大的 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, 也应该有最小的吸收系数.5号样品是否满足(1)式所表示的关系,我们从XRD图谱可以看出.5号样品有更明显的非晶包,它有最大的光学带隙.事实上亦如此,5号样品的 $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 4.645 \text{ eV}$.2号样品有最好的结晶相,由SEM照片观察,晶粒的线度在 $90-140 \text{ nm}$ 之间.当然它也可以用Scherrer公式 $L = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 算出,其线度在 112 nm 左右.这和SEM照片相比较误差不大,它有最小的光学带隙 3.532 eV ,从图3可以看出它有着最小的透过率,其余居中.由以上讨论可知,光学带隙主要取决于透过率与波长($T-\lambda$)曲线的微商值最大而且大于0的部分,与较平坦部分无关.在图3中5号样品在 $350-550 \text{ nm}$ 之间,透过率并非最大,它只是说明了非晶材料在这一范围对应的能量域有较高的隙态分布,这些隙态吸收了该波段的光子,造成了透过率的下降.可以肯定这些样品基本满足(1)式所表示的关系.

至于为什么偏偏是5号样品的配比可以形成非晶相,目前不得而知.对于不同配比的薄膜有不同的电导率或者迁移率可以利用下式求出:

$$\sigma = en\mu_n = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E'_c - E_f}{kT}\right), \quad (2)$$

在这里 σ 为电导率, σ_0 为最小金属化电导, n 为扩展态浓度, μ_n 为扩展态迁移率, E'_c 为迁移率边, E_f 为费米能级, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.由此可知,晶粒越小,费米能级距迁移率边的距离越大,电导率就越小.可以设想,晶粒越小,单位长度内的晶界势垒就越多,散射截面就越大,对扩展态电子的散射就越强,电导率自然就越小.对于非晶材料只要把空位缺陷看作散射势垒就可以了.

5. 结 论

SnInCuO 透明导电薄膜,具有透过率高,工艺简单,而且可以节约大量的昂贵金属铜的特点,达到了预期的研究目标.通过 Cu 和 In 的比例变换得到了对紫外线有很高透过率的样品.对太阳能电池来

说,它的潜在的应用前景是减小紫外波段的反射和吸收.它的另一个特点是在低温下温度与电导率的关系呈现较好的线性(2号,4号,5号,6号),这使得它在低温环境下用作温度传感器有凸显的优点.而1号样品用于低温下的光电器件有着卓越的优势.

-
- [1] Su C H, Pang D W, Zhang Z G 1991 *Chin. J. Semicond.* **12** 709 (in Chinese) [宿昌厚、庞大文、张治国 1991 半导体学报 **12** 709]
- [2] León-Silva U, Nicho M E, Hailin Hu, Rodolfo Cruz-Silva 2007 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91** 1444
- [3] Zhang W J, Wang T M, Cui M, Rong A L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1295 (in Chinese) [张维佳、王天明、崔敏、戎嵩伦 2006 物理学报 **55** 1295]
- [4] Yutaka Ohhata, Fujitoshi Shinoki, Sada Fumi Yoshida 1979 *Thin Solid Films* **59** 255
- [5] Shong C W, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 0430]
- [6] Lan W, Liu X Q, Huang C M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 7048 (in Chinese) [兰伟、刘雪芹、黄春明 2006 物理学报 **55** 0748]
- [7] Ji Z G, He Z J, Song Y L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4330 (in Chinese) [季振国、何振杰、宋永梁 2004 物理学报 **53** 4330]
- [8] Guojia Fang, Dejie Li, Baolun Yao 2002 *J. Phys., D: Appl. Phys.* **35** 3096
- [9] Yang Z W, Han S H, Yang T L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1200 (in Chinese) [扬志伟、韩圣浩、扬田林 2000 物理学报 **49** 1200]
- [10] Hao X T, Ma J, Xu X G 2002 *Acta Phys Sin.* **51** 353 (in Chinese) [郝晓涛、马瑾、徐现刚 2002 物理学报 **51** 353]
- [11] Huang J M, Dong J H, Zhang X Y 2003 *Acta Energeticae Solar Sin.* **24** 845 (in Chinese) [黄佳木、董建华、张新元 2003 太阳能学报 **24** 845]
- [12] Eun Lyoung Kim, Sang Kooun Jung, Sang Ho Sohn, Duck Kyu Park 2007 *J. Phys., D: Appl. Phys.* **40** 1784

SnO₂ : (Cu, In) films with high transmittance in ultraviolet region *

Zhang Zhi-Guo[†]

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

(Received 4 May 2009; revised manuscript received 3 March 2010)

Abstract

By reactive evaporation method, the SnO₂ : (Cu, In) transparent conductive films are prepared on glass, Corning7059 glass and quartz glass substrates separately. The element contents are analyzed, the distributions of all elements in the films are given, and the transmittances of samples are also measured. The results show that the UV transmittance of individual sample is high, and the transmittance of the film depends on annealing process. The resistance – temperature characteristics are measured and explained. The relationship between optical band gap and absorption coefficient is discussed. The simple method in which the transmittance curve is used to determine the optical band gap is given. The relation between mobility of the extended state and mobility edge with Fermi level is discussed. The results show that the preparation of copper and indium co – doped tin oxide transparent conductive films has achieved the purpose of reducing the cost, and some particular samples have wide band gap.

Keywords: metal-oxide film, resistivity, optoelectronic property

PACC: 7800, 7840, 7865

* Project Supported by the Program A for Science and Technology of Education Bureau of Fujian Province. China (Grant No. JA08210).

[†] E-mail: qzzzg@yahoo.com.cn