

第一章

透明导电氧化物薄膜与 氧化铟锡薄膜

1.1. 透明导电氧化物薄膜

透明导电氧化物（Transparent Conducting Oxide 简称 TCO）薄膜主要包括 In、Sn、Zn 和 Cd 的氧化物及其复合多元氧化物薄膜材料，具有禁带宽、可见光谱区光透射率高和电阻率低等光电特性。氧化铟锡（或掺锡氧化铟，Indium Tin Oxide 简称 ITO）薄膜是综合性能最优异的透明电极材料，ITO 是一种重掺杂、高简并的 n 型半导体，光学禁带宽度达到 3.5 eV 以上，其载流子浓度可达到 10^{21} cm^{-3} ，迁移率为 $15 - 450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ，目前一般认为其半导体化机理为掺杂（掺锡）和组分缺陷（氧空位）。ITO 作为优异的透明导电薄膜，其较低的电阻率可达到 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ ，可见光透过率可达 85% 以上，其优良的光电性质使其成为具有实用价值的 TCO 薄膜 [1] [2]。ITO 透明导电膜除了具有高可见光透过率和低电阻，还具有一系列独特性能，如紫外线高吸收，红外线高反射，微波高衰减；加工性能良好，具有较好的酸刻、光刻性能；良好的机械强度和耐磨损性、耐碱化学稳定性；较高的表面功函数（约为 4.7 eV）等，ITO 薄膜被广泛应用于平板显示器件、太

太阳能电池、微波与射频屏蔽装置、触摸式开关和建筑玻璃等领域 [3]。

对于 TCO 薄膜来说,目前的主要应用领域一般是作为单一的电学涂层或光学涂层,即利用其金属导电性和光学透明性,但其导电性和透明性仍需进一步提高,同时考虑到光电子器件在不同环境中的使用,TCO 薄膜在恶劣环境中的稳定性也需要得到改善,应该开发出高质量的透明导电氧化物薄膜,以开拓更广的应用领域。在 TCO 薄膜的不同应用领域,对于 TCO 薄膜的性能有不同的要求,单一的 TCO 薄膜难以满足各种性能的需要,虽然 $\text{SnO}_2\text{:F}$ [4], ZnO:Al [5] 和 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mo}$ [6] 等三元组分氧化物能够部分解决一些问题,但无法达到较好的综合性能。目前多元复合体系透明导电薄膜的研究得到了一定的发展,可以制备出一些具有独特性能的 TCO 薄膜 [7]-[10],多元复合体系 TCO 薄膜能够保持传统 TCO 材料性能的前提下,可以通过改变组分而调整薄膜的电学、光学、物理和化学性质以及表面能,从而获得传统 TCO 材料所不具备的性能,以满足特定的需要。因此,如何进一步提高 ITO 薄膜的各种性能,拓展其应用前景,显得尤其重要。

对于 ITO 等透明导电氧化物来说,掺杂的有效性应满足三种基本要求:
(1) 掺杂离子与宿主离子之间存在价态差;(2) 掺杂替代离子半径等于或小于宿主离子半径;(3) 掺杂离子不会形成新的化合物,只存在 In_2O_3 的单一相。一般认为 ITO 的特性主要依赖于其氧化态和杂质的浓度,通过引入施主杂质可以调节载流子浓度,施主原子取代晶格的位置,提供了多余的自由电子而提高了导电性。高价态的金属离子(如 Zr^{4+} 等)对 ITO 中 In^{3+} 的取代可以成为 ITO 掺杂的关键所在,高价态的金属离子对 In^{3+} 的取代可

以提高载流子浓度，降低电阻率，但随着外来杂质的不断掺入，由于各种散射机制以及易生成第二相的影响而降低了迁移率，这是载流子浓度和迁移率竞争的结果，应精确控制 ITO 的掺杂工艺参数，以实现最佳光电性能的掺杂。对于薄膜掺杂工艺，常规复合靶存在溅射率不同的问题，由于各原子溅射率的不同，在薄膜的深度方向往往会存在浓度梯度，难以制备均匀及性能重复的薄膜。而共溅法是薄膜掺杂的一种很好的尝试，共溅法通过溅射功率的调节可以控制不同的掺杂含量，与使用复合靶材进行薄膜沉积的方法相比，该方法可非常方便地控制高价金属元素的不同掺杂浓度，也可以解决制备复合靶的困难。同时，为了研究材料的掺杂效果及相关电子结构特性，一般会利用第一性原理计算来评价材料研究的可行性和正确性。因此，对于高性能的透明导电氧化物薄膜的研究具有十分重要的意义。

1.2. 透明导电氧化物薄膜的研究现状

1.2.1. 透明导电氧化物薄膜

自从 1907 年 Badlker 报导了通过热蒸发镉 (Cd) 形成 CdO 透明导电氧化物 (TCO) 薄膜以来，透明导电氧化物薄膜的研究得到了进一步的发展。20 世纪 50 年代，开始出现了 In_2O_3 基和 SnO_2 基薄膜，ZnO 基薄膜则出现于 20 世纪 80 年代。TCO 薄膜具有禁带宽、可见光区透射率高和电阻率低等光电特性，广泛应用于各领域，随着应用领域的不断拓展 [11]，TCO 薄膜得到了人们的广泛关注和深入发展。TCO 薄膜材料主要包括 In、Sn、Zn、Cd 的氧化物及其复合多元体系氧化物薄膜材料 [12]，目前，TCO 薄

膜主要有 In₂O₃ 基 [13]-[15]、SnO₂ 基 [16]-[28] 和 ZnO 基 [29]-[35] 三大体系，其性能对比见下表：

表 1-1. 几种 TCO 薄膜的性能对比
Table 1-1. The comparison of some properties of TCO films

Properties	In ₂ O ₃	SnO ₂	ZnO
Band gap (eV)	3.75	3.70	3.40
Density (g/cm ³)	7.12	6.99	5.67
Electron effective mass	0.3 m	0.1 - 0.2 m	0.3 m
Lattice parameter (nm)	a: 1.0118	a: 0.4740 c: 0.3190	a: 0.3250 c: 0.5207
Doping element	Sn, Ti, Zr, F, Cl	F, Sb, Cl	Al, B, In, Ga, Sn, F, Cl
Resistivity (Ωcm)	10 ⁻² - 10 ⁻⁴	10 ⁻² - 10 ⁻⁴	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁴
Refractive index	1.90 - 2.10	1.80 - 2.20	1.85 - 1.90

透光率和导电率是 TCO 的二个主要参数，从物理学角度看，二者是相互矛盾的，为了使材料具有通常所述的导电性，就必须使其费米球的中心偏离动量原空间，也就是说，按照能带理论在费米球及附近的能级分布较密集，被电子占据的能级和空能级之间能隙很小，这样当有入射光进入时，很容易产生内光电效应，光由于激发电子失掉能量而衰减。所以，从透光性的角度不希望产生内光电效应，就要求禁带宽度必须大于光子能量。宽禁带透明导电氧化物半导体，要保持良好的可见光透光性，其等离子体频率就要小于可见光频率，而要保持一定的导电性就需要一定的载流子浓度。在未掺杂且符合化学配比的理想情况下，由原子外层电子形成的能带是充