

文章编号: 1000-324X(2006)01-0211-06

喷雾热解法制备 p 型铟锡氧化物透明导电薄膜

季振国, 赵丽娜, 何作鹏, 陈 琛, 周 强

(浙江大学国家硅材料重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 利用喷雾热解法制备了 p 型铟锡氧化物透明导电薄膜. 主要研究了铟含量和热处理温度对薄膜的晶体结构、导电类型和载流子浓度以及光吸收特性等的影响. 结果表明, 当 In/Sn 比较小时, 薄膜为金红石结构的二氧化锡, 导电类型为 n 型; 当 In/Sn 比在 0.06~0.25 范围内且热处理温度 $T \geq 600^\circ\text{C}$ 时, 薄膜仍为金红石结构, 但导电类型转为 p 型的; 当 In/Sn 比超过 0.3 时, 薄膜中有立方相的 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ 生成, 由于氧空位的存在, 薄膜又转变为 n 型. 因此要获得 p 型导电的铟锡氧化物薄膜, In/Sn 比不宜过低, 也不能过高. 热处理温度对薄膜的导电类型也有影响, 对于 In/Sn=0.2 的薄膜, 温度低于 550°C 时薄膜为 n 型导电, 但当热处理温度高于 550°C 时, 由于 In^{3+} 取代 Sn^{4+} , 因此薄膜为 p 型导电. 当热处理温度高于 700°C 时, 薄膜中空穴浓度达到饱和数值为 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 与此同时, 透射率在可见光范围内仍高达 80% 以上.

关 键 词: 铟锡氧化物; 透明导电薄膜; p 型导电; 喷雾热解

中图分类号: O472, O474, O482, O484 **文献标识码:** A

1 引言

SnO_2 作为一种宽禁带半导体 ($E_g = 3.6 \sim 4.0 \text{eV}$)^[1~4], 以其优异的电学、光学性质和化学稳定性被广泛应用于高温电子器件、透明导电电极等领域, 如太阳能电池、液晶显示器、光探测器、窗口涂层等领域^[5~7]. 至今为止, 对 SnO_2 的研究主要集中在低阻高透率的 n 型的透明导电特性及应用方面^[8~11], 但对 p 型导电的 SnO_2 的透明导电薄膜的研究少有报道. 本实验室曾经采用溶胶-凝胶法制备了 p 型的铟锡氧化物透明导电薄膜^[12~14]. 但由于溶胶-凝胶法制备的薄膜的结构较疏松, 孔洞较多, 导致迁移率较低、电阻率较高. 本文采用喷雾热解法制备了铟锡氧化物薄膜. 与溶胶-凝胶法相比较, 喷雾热解法具有膜厚均匀、大面积成膜等特点.

2 实验

2.1 样品制备

采用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 为原料, 分三个步骤制备样品: (1) 前驱体溶液的制备; (2) 喷雾热解成膜; (3) 后期热处理过程^[13~14]. 为了研究掺铟浓度

收稿日期: 2004-12-27, 收到修改稿日期: 2005-05-23

基金项目: 国家重点基础研究专项 (G2000 0683-06); 国家高技术研究发展计划 (863 计划 No.2003 AA-3-A19/1); 浙江省分析测试基金 03103

作者简介: 季振国 (1961-), 男, 研究员. E-mail: jizg2@zju.edu.cn

和热处理温度对薄膜电学及光学性质的影响, 本实验共制备了两组样品, 其中一组样品的 In/Sn 比相同 (In/Sn=0.2), 但热处理温度不同; 另一组样品的热处理温度相同, 但 In/Sn 比不同.

溶液配置方法如下: 首先称取 $6.8\text{gSnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 90mL 的乙醇中, 根据不同的 In/Sn 比加入一定量的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为掺杂剂, 加入 10mL 盐酸作为催化剂, 并在 60°C 水浴中保温搅拌 2h, 即得前驱体溶液.

然后用喷枪将溶液喷到石英衬底上沉积成膜. 气源为净化后的压缩空气, 压强为 10^5Pa . 由于喷射过程中衬底温度会不断下降, 本实验采用间歇性地喷射以防止衬底温度下降太多. 气源的通断由一个计算机控制的电磁阀控制, 通、断时间分别为 2 和 30s, 总的喷涂时间为 30min. 利用间隙性喷涂, 喷涂时衬底的温度可控制在 $350 \pm 10^\circ\text{C}$ 以内.

最后将薄膜放在加热炉中在设定的温度下进行热处理. 对于 In/Sn=0.2 的第一组样品, 热处理温度分别为 $T=400$ 、 500 、 600 、 700 、 800°C ; 对于 In/Sn 比不同的第二组样品, 热处理温度均为 $T=700^\circ\text{C}$.

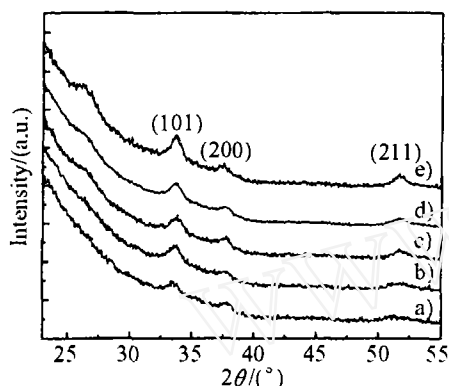


图 1 不同温度下热处理的薄膜 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the films with In/Sn=0.2 processed at different temperatures

a): 400°C ; b): 500°C ; c): 600°C ; d): 700°C ; e): 800°C

范围内, 铟锡氧化物薄膜均为金红石结构, 可以明显地看到对应 SnO_2 (101)、(200)、(211) 等晶面的衍射峰, 没有发现与 In_2O_3 对应的衍射峰, 说明 In 可能处于替代位或间隙位.

图 2 给出了 In/Sn=0.2 薄膜的表面形貌随热处理温度变化的 SEM 照片. 从图中可以看出, 随着热处理温度的升高, 颗粒尺寸增大; 但在 700°C 处理时, 薄膜的形貌、颗粒大小和分布与其他温度下的结果有很大的差别, 在此温度下, 薄膜表面较为致密、薄膜的连续性较好. 这一情形与 Young 等用 PECVD 法制备的 ITO 薄膜时的情况非常相似^[15].

载流子浓度及迁移率与热处理温度的关系如图 3 所示, 图中正的载流子浓度表示空穴浓度, 即 p 型导电, 负的载流子浓度表示电子浓度, 即 n 型导电. 当热处理温度 $T < 550^\circ\text{C}$ 时, 薄膜为 n 型, 电子浓度高达 10^{20}cm^{-3} 数量级; 当 $T > 550^\circ\text{C}$ 时, 薄膜转变为 p 型, 即空穴导电. 空穴浓度在 $T = 700^\circ\text{C}$ 后基本保持不变, 最大值达到 $4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. 对于导电类型

2.2 样品的测试

用 Bede plc 公司的 D1 system X 射线衍射仪测试了薄膜的晶型结构; 用 FEI 公司的 SIRON-100 型场发射 SEM 观测了薄膜的表面形貌; 用 Bio-Rad 公司的 HL5500PC 霍尔效应测试仪表征了薄膜的导电类型、载流子浓度和迁移率; 用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 20 紫外-可见吸收谱仪测定了薄膜的透射率.

3 结果和讨论

3.1 热处理温度对薄膜性质的影响

图 1 为相同 In/Sn 比的铟锡氧化物薄膜 (In/Sn=0.2) 在不同的温度下热处理后的衍射图谱. 从图中可以看出, 在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$

范围内, 铟锡氧化物薄膜均为金红石结构, 可以明显地看到对应 SnO_2 (101)、(200)、(211) 等晶面的衍射峰, 没有发现与 In_2O_3 对应的衍射峰, 说明 In 可能处于替代位或间隙位.

图 2 给出了 In/Sn=0.2 薄膜的表面形貌随热处理温度变化的 SEM 照片. 从图中可以看出, 随着热处理温度的升高, 颗粒尺寸增大; 但在 700°C 处理时, 薄膜的形貌、颗粒大小和分布与其他温度下的结果有很大的差别, 在此温度下, 薄膜表面较为致密、薄膜的连续性较好. 这一情形与 Young 等用 PECVD 法制备的 ITO 薄膜时的情况非常相似^[15].

载流子浓度及迁移率与热处理温度的关系如图 3 所示, 图中正的载流子浓度表示空穴浓度, 即 p 型导电, 负的载流子浓度表示电子浓度, 即 n 型导电. 当热处理温度 $T < 550^\circ\text{C}$ 时, 薄膜为 n 型, 电子浓度高达 10^{20}cm^{-3} 数量级; 当 $T > 550^\circ\text{C}$ 时, 薄膜转变为 p 型, 即空穴导电. 空穴浓度在 $T = 700^\circ\text{C}$ 后基本保持不变, 最大值达到 $4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$. 对于导电类型

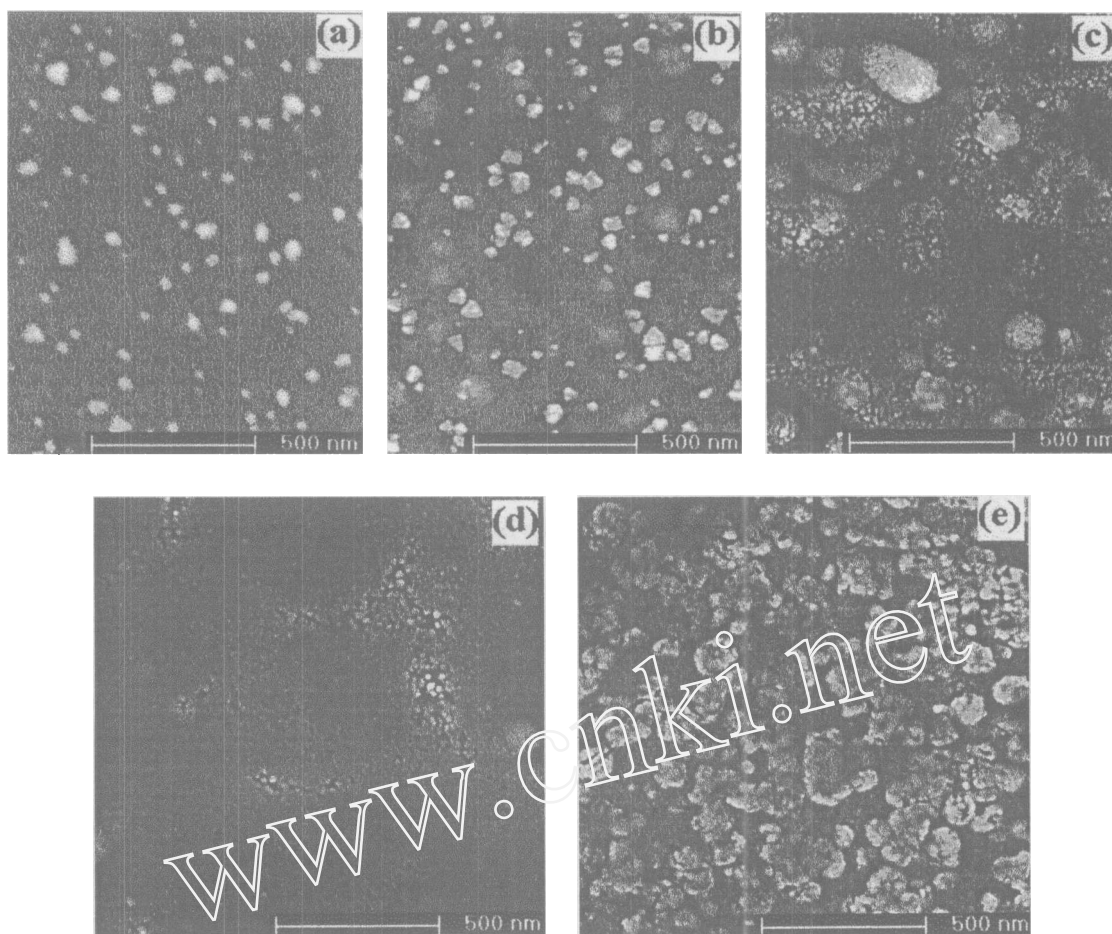


图 2 不同热处理温度下薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of films with In/Sn=0.2 processed at different temperatures

(a): 400°C; (b): 500°C; (c): 600°C; (d): 700°C; (e): 800°C

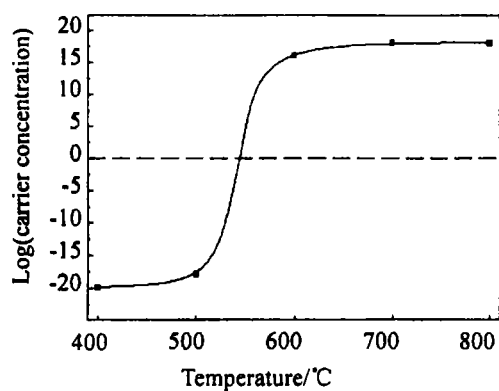


图 3 载流子浓度与热处理温度的关系

Fig. 3 Process temperature dependence of the carrier concentration

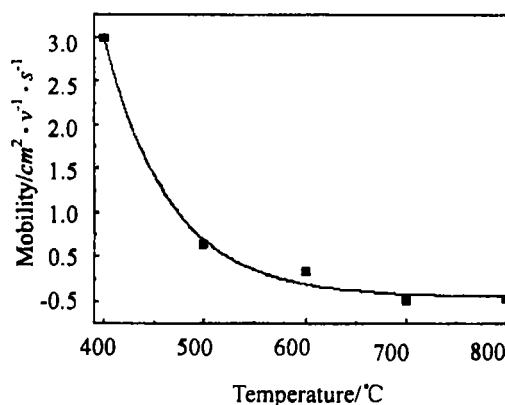


图 4 迁移率与热处理温度的关系

Fig. 4 Process temperature dependence of the carrier mobility

的转变, 我们认为可从以下方面解释: 热处理温度较低时, 铟原子没有获得足够的能量进入替代位, 因此没有成为受主. 对比 XRD 分析的结果, 我们认为此时 In^{3+} 可能处于间隙状态, 所以薄膜的载流子主要由薄膜中起施主作用的氧空位和金属间隙离子 Sn^{4+} 和 In^{3+} 提供, 因此薄膜呈 n 型导电; 当热处理温度较高时, In^{3+} 获得足够的能量进入替代位形成受主, 并向价带提供空穴. 当热处理温度足够高 ($T > 550^\circ\text{C}$) 时, 由 In^{3+} 取代 Sn^{4+} 产生的空穴数量大于氧空位和间隙金属离子产生的电子数量, 使薄膜中有过剩的空穴, 因而使得薄膜呈 p 型导电. 当热处理 700°C , 铟离子已经全部进入, 因此空穴浓度不再增加.

另外, 我们发现载流子的迁移率随温度的升高而下降, 如图 4 这与 p 型导电的氧化锌的情形相似^[16]. 主要原因可能是在高温下, 取代 Sn^{4+} 的 In^{3+} 全部被激活, 导致电离杂质对载流子的散射增加所致. 另外晶粒之间的势垒高度、晶粒大小等也可使得载流子的迁移率下降.

3.2 掺杂浓度对薄膜性质的影响

图 5 给出了不同 In/Sn 比的铟锡氧化物薄膜在相同温度 ($T = 700^\circ\text{C}$) 下进行热处理的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 当 $\text{In}/\text{Sn} \leq 0.3$ 时, 薄膜的衍射谱中有金红石结构 SnO_2 (101)、(211) 晶面对应的衍射峰, 此时 In^{3+} 可能以间隙的形式存在于 SnO_2 中. 当 In/Sn 比例增加至 0.4 时, 衍射谱中可观察到较强的立方相 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ (222)、(400) 晶面对应的衍射峰. 这是因为 In^{3+} 与 Sn^{4+} 离子在价态及尺寸上均存在差异, 因此两者为有限互溶体, 故当 In 浓度超过 In^{3+} 在 SnO_2 中的固溶度时, 过量的 In^{3+} 以立方相的 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ 晶体析出^[17], 见图 5 中的 d) 曲线.

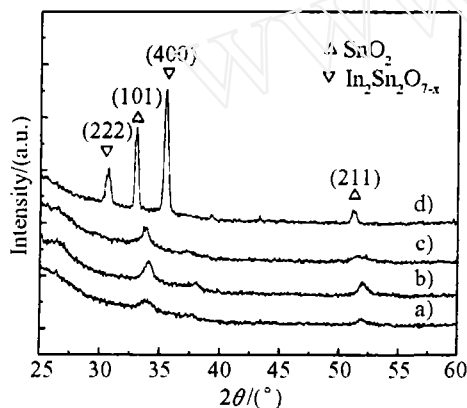


图 5 不同 In/Sn 比的薄膜的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of films with different In/Sn ratios

a): 0.1; b): 0.2; c): 0.3; d): 0.4

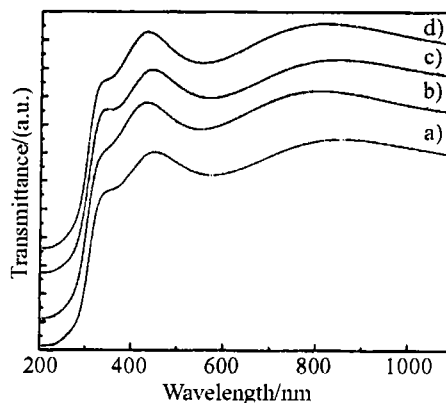


图 6 不同 In/Sn 比的薄膜的透射图谱

Fig. 6 UV-Visible transmission spectra of films with different In/Sn ratios

a): 0.1; b): 0.2; c): 0.3; d): 0.4

图 6 为相应薄膜的紫外 - 可见光透射谱, 可见不同掺杂浓度的薄膜的透射谱基本相同, 表明在 $\text{In}/\text{Sn}=0\sim 0.4$ 范围内掺杂不会引起光学性能发生明显变化. 图中还可看到由于干涉引起的透射强度振荡, 根据强度振荡极大值的位置, 由单层薄膜的干涉强度极大条件可以估算出薄膜的厚度为 $0.23\mu\text{m}$.

载流子浓度随铟含量的变化如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 随着铟含量的增加, 薄膜的载流子类型发生两次转变. 掺铟浓度过高或过低, 薄膜都呈现 n 型导电, 但当 $\text{In}/\text{Sn}=0.06\sim 0.25$ 时, 可以获得 p 型导电薄膜. 从图 7 可以看出, 当 $\text{In}/\text{Sn}=0.16$ 时, 空穴浓度有最大值. 这种变化趋势可以解释如下: 铟含量较低时, 由 SnO_2 薄膜中本征缺陷如氧空位或金属间隙原子提供的电子浓度远远高于 In 受主提供的空穴浓度, 所以薄膜呈 n 型导电; 随着铟受主浓度的提高, 施主型本征缺陷提供的电子被铟替换锡产生的受主提供的空穴超过, 使得薄膜呈 p 型导电. 当铟浓度进一步提高, 由于出现立方相的 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$, 使得受主浓度不但不再增加, 反而形成类似于 ITO 薄膜的组成相因此导电性再次成为 n 型.

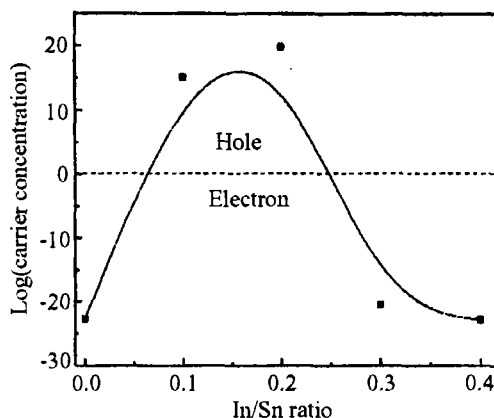


图 7 In/Sn 比与载流子浓度的关系图

Fig. 7 Dependence of the carrier concentration on In/Sn ratios

4 结论

以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过喷雾热解法制备 p 型的透明导电的掺铟锡氧化物薄膜. 结果表明, 当 In/Sn 比较小时, 薄膜为金红石结构的二氧化锡, 导电类型为 n 型; 当 In/Sn 比在 $0.06\sim 0.25$ 范围内且热处理温度 $T \geq 600^\circ\text{C}$ 时, 薄膜仍为金红石结构, 但导电类型转为 p 型的; 当 In/Sn 比超过 0.3 时, 薄膜中有立方相的 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ 生成. 由于 $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ 中氧空位的存在, 薄膜又转变为 n 型. 因此要获得 p 型导电的铟锡氧化物薄膜, In/Sn 比不宜过低, 也不能过高. 热处理温度对薄膜的导电类型也有影响, 对于 $\text{In}/\text{Sn}=0.2$ 的薄膜, 温度低于 550°C 时薄膜为 n 型导电, 但当热处理温度高于 550°C 时, 由于 In^{3+} 取代 Sn^{4+} , 因此薄膜为 p 型导电. 当热处理温度高于 700°C 时, 薄膜中空穴浓度达到饱和数值为 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 与此同时, 透射率在可见光范围内仍高达 80% 以上.

参考文献

- [1] Patil P S, Kwar R K, Seth T, et al. *Ceramics International*, 2003, **29**: 725-734.
- [2] Davazoglou D. *Thin Solid Films*, 1997, **302**: 204-213.
- [3] Reimann K, Steube K. *Solid State Communications*, 1998, **105** (10): 649-652.
- [4] Scott H Brewer, Stefan Franzen. *Chemical Physics*, 2004, **300**: 285-293.
- [5] 任 红. *Journal of Zhengzhou Instrument of Light Industry*, 1999, **14** (3): 17-19.
- [6] 彭国贤. *Electro-Optics Technology*, 2003, **44**(3): 12-20.
- [7] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, Yukinobu Toda, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **373**: 189-194.
- [8] Yadava Y P, Denicolo G, Arias A C, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, **48**: 263-267.
- [9] Edwin S Raj, Choy K L. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **82**: 489-492.
- [10] Rami M, Benamarb E, Messaoudi C, et al. *Solid State Inorg. Chem.*, 1998, **35**: 211-219.
- [11] Von Rottkay K, Rubin Mater M. *Tes. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **426**: 449.

- [12] Ji Zhen-guo, He Zhen-jie, Song Yong-liang, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2003, **259**: 282–285.
- [13] Sekhar C Ray, Malay K Karanjai, Dhruba Dasgupta. *Thin Solid Films*, 1997, **307**: 221–227.
- [14] Amanullaha F M, Pratapb K J, Hari Babuc H. *Materials Science and Engineering*, 1998, **B52**: 93–98.
- [15] Kim Young-Soon, Park Young-Chul, Ansari S G, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **426**: 124–131.
- [16] Ye Zhi-zhen, Zhu Ge-fei, Lu Jian-guo, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2004, **265**: 127–132.
- [17] Cui Hai-ning, Teixeira V, Moteiro A. *Vacuum*, 2002, **67**: 589–594.

P-type Transparent Conducting Indium-Tin Oxide Thin Films Deposited by Spray-pyrolysis

JI Zhen-Guo, ZHAO Li-Na, HE Zuo-Peng, ZHOU Qiang, CHEN Chen

(State Key Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University Hangzhou 310027, China)

Abstract: P-type transparent conducting indium-tin oxide thin films were successfully prepared by spray pyrolysis and characterized by XRD, Hall and UV-Visible transmission spectra. The results show that with small In/Sn ratio, the films are in rutile SnO_2 structure, and the films show n-type conductivity. With In/Sn ratio in the range of 0.06~0.25 and process temperature above 550°C , the films are still in rutile structure, but the conductivity type changes to p-type. For films with In/Sn ratio >0.3 , conductivity type changes back to n-type. The process temperature is also an important parameter to the films. With In/Sn=0.2, the films show n-type for $T < 550^\circ\text{C}$, and change to p-type for $T > 550^\circ\text{C}$. The hole concentration saturates at $T = 700^\circ\text{C}$, with hole concentration as high as $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Besides, all the films show transmission as high as 80% in the visible region.

Key words SnO_2 ; transparent conducting; spray pyrolysis; p-type doping