

# 摘 要

宽禁带半导体材料（如 GaN、ZnO 等）是目前半导体材料研究领域的热点之一，在光电器件、高温电子器件、透明电子器件等方面具有重要的应用前景。二氧化锡（SnO<sub>2</sub>）是一种宽带隙氧化物半导体（ $E_g=3.6\sim 4.0\text{ eV}$ ），具有对可见光透过率高、电阻率低、热稳定性好、化学性能稳定以及成本低等优点，广泛应用于气敏材料、太阳能电池、透明电极材料以及电热材料等领域。但是，目前应用最多的透明导电氧化物（TCO）薄膜（如 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn、SnO<sub>2</sub>:F 等）均为 n 型导电，而 p 型的 TCO 薄膜大多在研究阶段。性能优越的 p 型 TCO 薄膜的制备是制备透明 pn 结的必需，如果成功将对透明电子元件的制造产生深远的意义。

本论文综合介绍了各种制备 SnO<sub>2</sub> 薄膜的工艺方法、SnO<sub>2</sub> 薄膜的特性及其应用，SnO<sub>2</sub> 薄膜的 p 型掺杂机理，并分析了在相对低的温度下获得性能良好的 p 型 TCO 薄膜的途径。本文实验中采用不同的元素对 SnO<sub>2</sub> 进行 p 型掺杂，并通过不同的工艺参数来制备 p 型的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的性能。通过直流磁控溅射合金靶沉积合金膜（掺杂金属与 Sn 原子比均为 0.2），然后在空气中热氧化得到 p 型的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的方法，分别对 SnO<sub>2</sub> 薄膜进行了掺 In、掺 Ga 试验，成功地获得了 p 型的 SnO<sub>2</sub>:In 和 SnO<sub>2</sub>:Ga 透明导电薄膜。实验发现，600℃~700℃温度范围内热氧化得到的 SnO<sub>2</sub>:In 薄膜，在可见光范围的平均透过率可以达到 80%以上，空穴浓度最高可以达到  $9.61\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 。但用同样方法制备的 p 型的 SnO<sub>2</sub>:Ga 薄膜的电学性能比 SnO<sub>2</sub>:In 薄膜的差。表明对磁控溅射法制备 p 型 SnO<sub>2</sub> 薄膜时，掺 In 比掺 Ga 更有效。实验还通过反应溅射法沉积了 SnO<sub>2</sub>:In 薄膜，发现其电学性能远不及先沉积合金膜，然后热氧化法制备的 SnO<sub>2</sub>:In 薄膜。

本论文还通过磁控溅射多靶沉积法制备了掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜。但实验结果发现铜没有进入 Sn 的替代位成为双重受主，却以铜的氧化物的形式存在。因此没有实现预期的 p 型掺杂，但在较低的热氧化温度下，薄膜呈现出弱 p 型导电特性，这可能是薄膜中存在少量的 p 型导电的 Cu<sub>2</sub>O 所致。另外，掺 Cu 量的增加或热氧化温度的升高均会导致掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的晶体结构从正交结构转变为四方结构。

关键词：透明导电薄膜，磁控溅射，p 型掺杂，二氧化锡

## Abstract

Wide band-gap semiconductor materials are a kind of hottest semiconductor materials in recent years, such as GaN, ZnO, etc. Tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) is a kind of wide band gap semiconductor material with bandgap  $E_g \sim 3.6\text{-}4.0\text{ eV}$ . Due to its high optical transparency, low resistivity, thermal and chemical stabilities, and low cost of the source materials,  $\text{SnO}_2$  has been widely used in many applications such as gas sensors, solar cells, transparent electrodes, electric heating devices, and etc. However, almost all the transparent conductive oxide (TCO) films (e.g.,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) are n-type conducting, and the p-type TCO films are mostly in research to fabricate transparent pn junctions which are necessary for transparent electronic devices.

In this thesis, the preparation technology, property, application and p-type doping mechanism of  $\text{SnO}_2$  were introduced. P-type transparent  $\text{SnO}_2$  thin films were successfully fabricated by two-step method: alloy films deposited by DC magnetron sputtering (doped with In, Ga/Sn=0.2, respectively), and then thermally oxidized in the air at high temperature. In-doped  $\text{SnO}_2$  with transmittance over 80% in the visible region and hole concentration as high as  $9.61 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  were obtained after oxidized between  $600^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$ , which are superior to Ga-doped  $\text{SnO}_2$  films fabricated by the exactly same process. It shows that indium doping is more effective than Ga doping for p-type doping in  $\text{SnO}_2$ . In addition,  $\text{SnO}_2\text{:In}$  films were prepared by reactive DC magnetron sputtering under different parameters, but the electrical properties of the films are inferior to the films fabricated by the two-step method mentioned above. Cu-doped  $\text{SnO}_2$  thin films were also tested to realize p-type conduction, but the results showed that Cu did not substitute Sn to behave as a bi-acceptor as expected, only weak p-type conductance of the film was observed after thermal oxidation, which was possibly due to the existence of some  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase in the films. However, the crystallinity of  $\text{SnO}_2$  thin films was improved and phase transformation was found.

**Keywords:** transparent conductive oxide, magnetron sputtering, p-type doping,  $\text{SnO}_2$

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

近年来,随着电子工业技术的迅猛发展,薄膜技术日益成熟和新的工艺不断涌现,使得氧化物功能薄膜作为半导体材料、电极材料、介电材料、催化剂和传感器等新材料,并在许多领域得到广泛应用。一个新的高科技产业—薄膜产业由此应运而生,其中以透明导电薄膜、传感器、薄膜太阳能电池等为代表的薄膜产业尤为突出。众所周知,透明导电的二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )薄膜是最早使用也是目前应用最广的一种多功能材料,可称为是整个薄膜行业的基础。因此,国内外有关  $\text{SnO}_2$  薄膜的制备及其性能的研究依然受到高度重视。

从理论上讲,纯  $\text{SnO}_2$  属于典型的氧化物绝缘体,但由于  $\text{SnO}_2$  晶体中存在氧空位,在禁带内形成施主能级,因而纯  $\text{SnO}_2$  薄膜也是一种 n 型半导体。一直以来, n 型高电导率  $\text{SnO}_2$  薄膜的掺杂都是研究的热点,尤其是以掺 F、P、Sb 的 n 型  $\text{SnO}_2$  薄膜最为成熟,其应用也最为广泛。因为人为地掺入 F、P、Sb 等元素可使电导率提高一个数量级,其中掺 F 制备  $\text{SnO}_2:\text{F}$  薄膜的电导率比掺 Sb 薄膜的还要高<sup>[1-3]</sup>。

n 型掺杂的  $\text{SnO}_2$  薄膜材料具有一些独特的性能,不仅兼备低的电阻率( $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ),高的可见光透过率(80%以上),在红外光区的反射率可高达 80%~90%,还具有优良的膜强度、化学和热稳定性<sup>[4,5]</sup>。由于这些优点,近年来  $\text{SnO}_2$  薄膜广泛应用于气敏传感器、薄膜电阻、电热转换薄膜、热反射镜、液晶显示器、太阳能电池、玻璃及其玻璃器皿的表面保护层等领域<sup>[6-12]</sup>。另外,由于  $\text{SnO}_2$  薄膜具有良好的吸附性及化学稳定性,因而可以在诸如玻璃、陶瓷材料、氧化物材料及其它种类的衬底材料上沉积  $\text{SnO}_2$  薄膜,使这些材料的性能得到极大改善<sup>[13]</sup>。

但是,目前普遍研究和应用的透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, 简称 TCO)薄膜大都属于 n 型半导体。如果没有 p 型半导体 TCO 材料,则无法实现由 TCO 材料构成的 p-n 结和相应的透明半导体器件。目前,虽然对 p 型半导体 TCO 材料的研究开始关注,但是符合高性能使用要求的 p 型 TCO 材料仍比较缺少,其主要原因是由金属氧化物的电子结构特性造成的。金属氧化物中氧的 2p 能级往往远低于金属原子的价带电子能级,故金属氧化物具有离子化合物的性质。通过 p 型掺杂产生的空穴容易被氧离子牢牢地吸引住,即使在外加电场作用下也很难移动,其电学性能也就得不到优化。因此,减小这种空穴被固定的程度是设计 p 型 TCO 薄膜的首要问题<sup>[14,15]</sup>。通过解决此问题可以有效提高 p 型 TCO 薄膜的载流子

浓度及其迁移率。一旦研制成具有优异性能的 p 型 TCO 薄膜并得以产业化, 就能满足电子器件材料更高的要求 and 更多的需求, 加速电子行业的发展步伐。尤其是能制备出满足性能要求的 p 型掺杂的  $\text{SnO}_2$  透明导电薄膜, 因为目前 n 型的二氧化锡透明导电薄膜在研究和应用上尤为成熟, 性能优异, 制备工艺简单、成本低廉 [16,17]。倘若能制备出性能良好的 p 型  $\text{SnO}_2$  透明导电薄膜, 则可望制成  $\text{SnO}_2$  为基体材料的透明同质 p-n 结, 应用于各类电子器件中。

但是, 对透明  $\text{SnO}_2$  进行有效的 p 型掺杂并非易事, 因为  $\text{SnO}_2$  薄膜本身就带有金属间隙原子、氧空位等施主缺陷, 掺杂的受主往往先要补偿施主缺陷才能够起到受主作用; 同时受主的有效掺杂还受到受主在氧化物中的固溶度和能否成为浅受主能级等因素的影响。因此, 本实验主要目的就是研究寻找合适的受主掺杂剂对  $\text{SnO}_2$  薄膜进行有效的 p 型掺杂, 并希望受主掺杂剂能够在相对较低的温度下被激活起到受主作用。在本论文中, 开展的主要工作就是研究探索  $\text{SnO}_2$  薄膜的有效 p 型掺杂, 通过掺杂 In、Ga、Cu 等元素, 并改变薄膜制备工艺参数等条件, 在尽可能低的温度下以求获得电阻率低、载流子浓度高、迁移率高和可见光透过率高的 p 型  $\text{SnO}_2$  透明导电薄膜。

## 1.2 $\text{SnO}_2$ 薄膜的特性

### 1.2.1 $\text{SnO}_2$ 薄膜的晶体结构

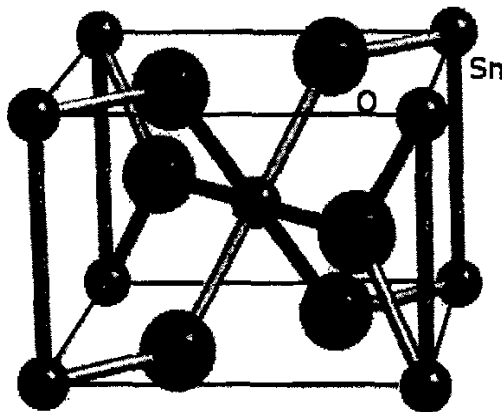


图 1-1  $\text{SnO}_2$  的金红石结构

$\text{SnO}_2$  薄膜是一种  $\text{MO}_2$  型的金属氧化物, 其晶体一般为金红石结构, 属于四方晶系。晶体结构如图 1-1 所示, 其晶胞为体心正交平行六面体, 体心和顶角由  $\text{Sn}^{4+}$

占据, 晶胞参数  $a=b=0.4738$  nm,  $c=0.1388$  nm。阴阳离子配位数为 6:3, 每个  $\text{Sn}^{4+}$  都与 6 个  $\text{O}^{2-}$  相邻, 每个氧离子都与 3 个锡离子相邻。在一般的沉积条件下获得的  $\text{SnO}_2$  薄膜为多晶的金红石结构, 薄膜的择优位相强烈地依赖于沉积过程中的衬底温度和氧的含量。沉积的  $\text{SnO}_2$  薄膜经过较高温度热处理后会通常以 (110)、(101)、(200) 及 (211) 等晶面生长。 $\text{SnO}_2$  薄膜电导率和晶粒尺寸都随温度的升高而增大。

## 1.2.2 $\text{SnO}_2$ 薄膜的光电特性

二氧化锡的价带是由氧的 2p 带构成, 导带是由锡的 5s 和 5p 带构成。 $\text{SnO}_2$  薄膜是一种非常重要的宽禁带氧化物半导体材料, 其禁带宽度为  $3.6\sim 4.0$  eV<sup>[18-21]</sup>, 因此  $\text{SnO}_2$  薄膜对可见光几乎不吸收, 具有很好的可见光透过性能, 在可见光区的透过率达 80% 以上, 对可见光的折射率则为  $1.8\sim 2.0$ 。透明导电的  $\text{SnO}_2$  薄膜的电子有效质量为  $0.1\sim 0.2m_0$ , 室温下载流子浓度为  $10^{15}\sim 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , 迁移率为  $5\sim 30$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ , 电阻率为  $10^{-4}\sim 10^{-3}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ 。 $\text{SnO}_2$  薄膜之所以有电阻率低特性是因为: 薄膜化学计量比的偏离 (即晶格产生了氧空位), 还有制备工艺中氯化物的掺杂造成的。由于  $\text{SnO}_2$  薄膜的电阻率低、在可见光区的透过率高优异光电特性, 使得  $\text{SnO}_2$  及其掺杂化合物薄膜广泛应用于透明电极材料、薄膜电阻器、太阳能电池、液晶显示器、光电子器件、热反射镜等领域。

## 1.2.3 $\text{SnO}_2$ 薄膜的气敏特性

半导体氧化物气敏材料是开发最早和应用最广泛的气敏材料之一。而  $\text{SnO}_2$  薄膜正是一种应用广泛的电导型气敏材料。它主要的特点是电导率随温度、电压、气体、水分等物理、化学环境的变化而变化。这些性质与  $\text{SnO}_2$  的结构密切相关。 $\text{SnO}_2$  半导体薄膜的特点就是对氧化和还原性气体都有很好气敏的响应。对  $\text{SnO}_2$  气敏器件的工作原理我们可以用表面吸附控制模型<sup>[22]</sup>来解释。在洁净的空气(氧化性气氛)中加热到一定的温度时, 对氧进行表面吸附(由于二氧化锡处于  $\text{SnO}_2$  的状态, 表面活性较高, 在有催化剂的情况下很容易吸附氧), 在材料的晶界处 (材料处于多晶状态, 或本身就是由纳米级的微粒组成的) 形成势垒, 该势垒能束缚电子在电场作用下的漂移运动, 使之不易穿过势垒, 从而引起材料电导降低; 在还原性被测气氛中, 吸附被测气体并与吸附氧交换位置或发生反应, 使晶界处的吸附氧脱附, 致使表面势垒降低, 从而引起材料电导的增加。通过材料电导的变化可用来检测气体。纯  $\text{SnO}_2$  薄膜对气体的响应比较慢, 但是通过适当的掺杂后, 可以

占据, 晶胞参数  $a=b=0.4738$  nm,  $c=0.1388$  nm。阴阳离子配位数为 6:3, 每个  $\text{Sn}^{4+}$  都与 6 个  $\text{O}^{2-}$  相邻, 每个氧离子都与 3 个锡离子相邻。在一般的沉积条件下获得的  $\text{SnO}_2$  薄膜为多晶的金红石结构, 薄膜的择优位相强烈地依赖于沉积过程中的衬底温度和氧的含量。沉积的  $\text{SnO}_2$  薄膜经过较高温度热处理后会通常以 (110)、(101)、(200) 及 (211) 等晶面生长。 $\text{SnO}_2$  薄膜电导率和晶粒尺寸都随温度的升高而增大。

## 1.2.2 $\text{SnO}_2$ 薄膜的光电特性

二氧化锡的价带是由氧的 2p 带构成, 导带是由锡的 5s 和 5p 带构成。 $\text{SnO}_2$  薄膜是一种非常重要的宽禁带氧化物半导体材料, 其禁带宽度为  $3.6\sim 4.0$  eV<sup>[18-21]</sup>, 因此  $\text{SnO}_2$  薄膜对可见光几乎不吸收, 具有很好的可见光透过性能, 在可见光区的透过率达 80% 以上, 对可见光的折射率则为  $1.8\sim 2.0$ 。透明导电的  $\text{SnO}_2$  薄膜的电子有效质量为  $0.1\sim 0.2m_0$ , 室温下载流子浓度为  $10^{15}\sim 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , 迁移率为  $5\sim 30$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ , 电阻率为  $10^{-4}\sim 10^{-3}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ 。 $\text{SnO}_2$  薄膜之所以有电阻率低特性是因为: 薄膜化学计量比的偏离 (即晶格产生了氧空位), 还有制备工艺中氯化物的掺杂造成的。由于  $\text{SnO}_2$  薄膜的电阻率低、在可见光区的透过率高优异光电特性, 使得  $\text{SnO}_2$  及其掺杂化合物薄膜广泛应用于透明电极材料、薄膜电阻器、太阳能电池、液晶显示器、光电子器件、热反射镜等领域。

## 1.2.3 $\text{SnO}_2$ 薄膜的气敏特性

半导体氧化物气敏材料是开发最早和应用最广泛的气敏材料之一。而  $\text{SnO}_2$  薄膜正是一种应用广泛的电导型气敏材料。它主要的特点是电导率随温度、电压、气体、水分等物理、化学环境的变化而变化。这些性质与  $\text{SnO}_2$  的结构密切相关。 $\text{SnO}_2$  半导体薄膜的特点就是对氧化和还原性气体都有很好气敏的响应。对  $\text{SnO}_2$  气敏器件的工作原理我们可以用表面吸附控制模型<sup>[22]</sup>来解释。在洁净的空气(氧化性气氛)中加热到一定的温度时, 对氧进行表面吸附(由于二氧化锡处于  $\text{SnO}_2$  的状态, 表面活性较高, 在有催化剂的情况下很容易吸附氧), 在材料的晶界处 (材料处于多晶状态, 或本身就是由纳米级的微粒组成的) 形成势垒, 该势垒能束缚电子在电场作用下的漂移运动, 使之不易穿过势垒, 从而引起材料电导降低; 在还原性被测气氛中, 吸附被测气体并与吸附氧交换位置或发生反应, 使晶界处的吸附氧脱附, 致使表面势垒降低, 从而引起材料电导的增加。通过材料电导的变化可以用来检测气体。纯  $\text{SnO}_2$  薄膜对气体的响应比较慢, 但是通过适当的掺杂后, 可以用来检测气体。纯  $\text{SnO}_2$  薄膜对气体的响应比较慢, 但是通过适当的掺杂后, 可以

大大提高 SnO<sub>2</sub> 薄膜对某些特定气体的响应速度，满足实际的应用。

## 1.2.4 SnO<sub>2</sub> 薄膜的湿敏特性

湿敏材料及湿度传感器是传感器技术领域的热点。SnO<sub>2</sub> 薄膜对环境的相对湿度也十分敏感。SnO<sub>2</sub> 薄膜的交流阻抗随湿度的增大而减小。这可能是由于样品表面吸附水分子导致表面能级的瞬时涨落使表面栅极电压降低引起的。国内有研究学者<sup>[23]</sup>发现，SnO<sub>2</sub> 薄膜从低湿到高湿样品的响应比较快，环境从 11.3%RH 变化到 93.58%RH，样品响应时间不到 1 分钟。而且将该样品从高湿环境中取出后，在低于湿度 11.3%RH 环境中放置 6 小时即恢复到原阻值状态。有研究者认为，孔结构是影响湿度敏感性能最主要的因素，其较佳范围在 0.1~1 μm，而且较大的孔隙对应较好的湿度灵敏度<sup>[24]</sup>。

## 1.3 SnO<sub>2</sub> 薄膜的应用

二氧化锡属于 n 型半导体材料，根据多晶半导体能带模型，当它放到空气中时，吸附氧，氧与电子亲和力大，从半导体表面夺取电子，产生空间电荷层，使能带向上弯曲，电导率下降，电阻上升。在吸附还原性气体时，还原性气体与氧结合，氧放出电子并回至导带，使势垒下降，元件电导率上升，电阻值下降<sup>[25]</sup>。另外，经过适当得掺杂可得到电阻率低的二氧化锡薄膜，而且它还是一种直接禁带半导体，禁带宽度较大，对可见光几乎不吸收，因此二氧化锡薄膜具有很好的可见光透过性和红外反射能力。基于以上特点，二氧化锡被广泛用于制备气敏薄膜材料、导电薄膜材料、电阻材料及玻璃工业材料等领域。

### 1.3.1 SnO<sub>2</sub> 薄膜在气敏材料上的应用

金属氧化物的固态气敏传感器具有灵敏度高，结构简单，使用方便，价格便宜等优点，近年来得到了迅速的发展。尤其是 SnO<sub>2</sub> 薄膜已成为广泛使用的气敏传感器材料。SnO<sub>2</sub> 薄膜材料敏感特性主要取决于二氧化锡中电子浓度的变化。在洁净的空气(氧化性气氛)中加热到一定的温度时，对氧进行表面吸附(由于二氧化锡处于 SnO<sub>2</sub> 的状态，表面活性较高，在有催化剂的情况下很容易吸附氧)，吸附二氧化锡表面的 O<sub>2</sub> 捕获电子，并吸附大量负电荷，从而使载流子浓度减少，因此此时二氧化锡半导体材料处于高阻状态；在还原性被测气氛中，吸附被测气体并与吸附氧交换位置或发生反应，使晶界处的吸附氧脱附，被吸附的电子释放出来，使

载流子浓度增加，从而使传感器的阻抗大大减低。通过传感器电阻的变化可用来检测气体，其具体变化见图 1-2 所示（以 CO 为例）。

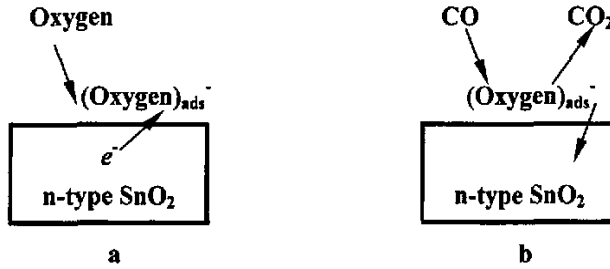


图 1-2 a. 表面氧空位俘获传导电子，电阻率升高

b. 当氧负离子和易燃气体反应，被俘获电子返回导带时，电阻率降低

SnO<sub>2</sub> 传感器如今已经得到了普遍使用。由 SnO<sub>2</sub> 组成的传感器，已成为需要及时准确的对易燃、易爆、有毒有害气体进行检测预报和自动控制的天然气、煤炭、石油、化工等部门不可缺少的一部分。到目前为止，这种半导体传感器已可检测包括城市煤气、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、甲苯、二甲苯等多种气体，并且已有各种固定型号的传感器在市场上出售，甚至还有一些“专职传感器”，如费加罗技和矢崎技器分别独立完成的 CO 传感器。另外，智能型 SnO<sub>2</sub> 气敏传感器在高新技术领域的应用更为广泛，例如结合仿生学和传感器电子技术而研制的性能类似狗鼻子的“电子鼻”，能在复杂的混合气体中对气体进行定量组分分析和识别<sup>[26]</sup>。“电子鼻”一经问世，便引起了广泛的关注。D. S. Lee 等人<sup>[27]</sup>研究 9 个分离传感器的传感阵列，该阵列可以定性识别一些可燃气体，如甲烷、丙烷等。通过使用搭载了不同添加剂的纳米传感材料，这种阵列能产生均匀的热分布，并且在低温下具有高灵敏度和良好的重现性。而且薄膜经过不同掺杂后，可以极大地提高探测灵敏度，并且可以做到有选择性的探测。

### 1.3.2 SnO<sub>2</sub> 薄膜在电子工业上的应用

二氧化锡薄膜具有电阻率低、在可见光区的透过率高、化学稳定性和热稳定性好等优异特性。在电子工业上，SnO<sub>2</sub> 及其掺杂化合物可用于导电材料，薄膜电阻器、太阳能电池、光电子器件、热反射镜、敏感材料、荧光灯和电极材料等领域。



### 1.3.2.1 SnO<sub>2</sub> 电热膜

二氧化锡电热膜又称半导体电热膜、无机电热膜、透明电热膜等，是电热膜中最常用的一种。该膜本身硬度高，与载体结合牢，高温性能稳定，能在较高温度下工作，有很好的抗氧化性、化学腐蚀能力，以及较好的阻值稳定性，并具有节能、轻巧、长寿、无明火、起动电流小等主要特性。SnO<sub>2</sub>膜是国内半导体电热膜最早研究的课题，开始是作为小型固体电阻使用，而作为大面积电热膜还是最近几年的事。由于该膜只能在中低温范围内使用，主要应用于取暖器、电热锅、电热杯、淋浴器、热水器、加热板等。

### 1.3.2.2 SnO<sub>2</sub> 透明导电膜

SnO<sub>2</sub>透明导电膜及相应的导电玻璃，不仅在电子工业中的液晶显示器基板中大量应用，而且在大规模集成电路、光刻基板、光盘基板、太阳能电池盖板、复印机用表层玻璃、传真机用玻璃透镜片、照相制版、电脑屏幕、卫星被动热控制器、汽车电热窗以及特殊建筑用幕墙玻璃等领域也得到广泛的应用。

SnO<sub>2</sub>透明导电膜因比 ITO 膜具有更稳定的力学和化学性质<sup>[28]</sup>，从而加深了它在太阳能电池上应用的研究，通过适当的掺杂，可进一步降低 SnO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率。由氟掺杂的 SnO<sub>2</sub> 薄膜比其他掺杂剂掺杂的膜具有更高的电导率、光透过率和红外反射率；而且采用绒面透明导电膜作电极，可以得到更大的短路电流和更高的转换效率。二氧化锡透明半导体膜是薄膜太阳电池、如非晶硅太阳电池、铋化镉/硫化镉太阳电池、染料敏化纳米电化学太阳电池及其他一些薄膜太阳电池必须采用的透明电极薄膜材料。近年来，由于纳米半导体低微材料存在着显著的量子尺寸效应，以及纳米晶 SnO<sub>2</sub> 薄膜在高效再生锂电池等方面的成功应用，使得纳米晶 SnO<sub>2</sub> 薄膜的研究成为热点之一。在大功率的激光系统中，光学薄膜材料极易受强光的照射而发生损伤。透明导电 SnO<sub>2</sub> 薄膜在大功率激光系统中是极好的光学材料的保护膜。P. Radak Shan 和 K. Sathiadm<sup>[29]</sup>比较几种透明导电薄膜的损伤阈值后，认为 CVD 法生长的 SnO<sub>2</sub> 薄膜具有良好的损伤阈值 ( $1.42 \pm 0.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。

### 1.3.2.3 SnO<sub>2</sub> 薄膜电阻器

SnO<sub>2</sub> 薄膜具有较低的电阻温度系数及良好的热稳定性，SnO<sub>2</sub> 薄膜又可作为薄膜电阻器。L. I. Maissel 等人<sup>[30]</sup>的实验室结果表明，方块电阻在  $1000 \Omega/\square$  左右，纯

SnO<sub>2</sub> 薄膜在 500℃ 以上氧化气氛下仍有良好的稳定性。可以通过调节 SnO<sub>2</sub> 薄膜的掺杂和薄膜的厚度来获得不同阻值的 SnO<sub>2</sub> 薄膜电阻器。

### 1.3.2.4 太阳能电池

SnO<sub>2</sub> 结构中具有特殊的孔道适用于离子交换剂和可充电锂离子电池的负极材料。另外, 由于折射率为 1.8-2.0 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜具有良好的可见光透过率(80%以上)和低的光谱吸收率(3%以下), SnO<sub>2</sub> 还可用于太阳能电池光学减反射涂层, 通过对薄膜的氟掺杂, 将其电阻大大降低, 因而是良好的太阳能电池导电膜。在硅太阳能电池表面喷涂 SnO<sub>2</sub> 薄膜还能降低载流子表面复合速率, 从而提高了太阳能电池的短路电流。

### 1.3.3 SnO<sub>2</sub> 薄膜在玻璃工业上的应用

在玻璃镀膜工业上, 氧化锡薄膜可以通过以下不同的方法沉积于玻璃的表面上, 如热解沉积、粉末沉积、化学气相沉积和阴极溅射等。日本公开特许公报昭 63-112441 公开了一种透明热反射板的产品, 其膜层结构为玻璃+氧化锡+铁+氧化锡, 为三层膜系产品, 使玻璃的反射色为青色。联邦德国 DE3413587 公开了一种“磁控反应溅射进行热反射镀膜玻璃的氧化锡干涉膜的沉积”的方法, 为三层膜结构, 使玻璃具备一定的红外反射能力。镀膜技术工艺的成熟和多层镀膜技术的使用, 提高了其工作性能。利用二氧化锡薄膜在玻璃表面上的电性能, 可制造电导发光显像屏、特殊照明器材、除冰玻璃、安全报警用玻璃、电敏仪和抗静电盖罩玻璃以及阴极射线管的电子束控制装置等。

另外, 由于 SnO<sub>2</sub> 薄膜具有较高的硬度, 为了防止玻璃器皿在制作及应用过程中受到划伤和破损, 可以在玻璃表面沉积一层透明的 SnO<sub>2</sub> 保护层。气相沉积的 SnO<sub>2</sub> 薄膜已经成功应用于此目的上。

## 1.4 SnO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法

目前, SnO<sub>2</sub> 薄膜的研究和应用较为成熟, 因此制备 SnO<sub>2</sub> 薄膜的方法也很多。用来制备 SnO<sub>2</sub> 薄膜的方法主要有溶胶凝胶法 (Sol-Gel)<sup>[31]</sup>、喷涂热解法 (Spray Pyrolysis)<sup>[32]</sup>、化学气相沉积法 (CVD)<sup>[33]</sup> 和物理气相沉积法 (PVD) 等一系列方法。其中物理气相沉积法具体有热蒸发法、射频溅射法 (RF Sputtering)<sup>[34]</sup>、直流磁控溅射法 (DC Magnetron Sputtering)<sup>[35]</sup> 和脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser

Deposition) [36]等。

### 1.4.1 溶胶凝胶法 (Sol-Gel)

一个呈液态、分散高度均匀的体系(溶液或液胶),经化学或物理方式的处理整体转变成一个呈类固态、分散高度均匀的体系(凝胶)的过程,称为溶胶-凝胶过程;利用这个过程来合成或制备材料的方法,称为溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)。

溶胶-凝胶法作为低温或温和条件下合成无机化合物或无机材料的重要方法,在软化学合成中占有重要地位。该法采用无机盐或金属有机化合物,如醇盐(即金属烷氧基化合物)为前驱物,首先将其溶于溶剂(水或有机液体)中,通过在溶剂内发生水解或醇解作用,反应生成物缩合聚集形成溶胶,然后经蒸发干燥由溶胶转变为凝胶[37]。通常采用旋转涂附 (Spin-Coating) 或浸渍提拉 (Dip-Coating) 的涂膜方法将溶胶均匀涂于衬底上,然后在一定的温度下预热处理进行烘干得到凝胶,待薄膜涂附或提拉需要的厚度后再在一定的温度下进行退火,从而生长成  $\text{SnO}_2$  薄膜。溶胶-凝胶法工艺流程如图1-3所示。

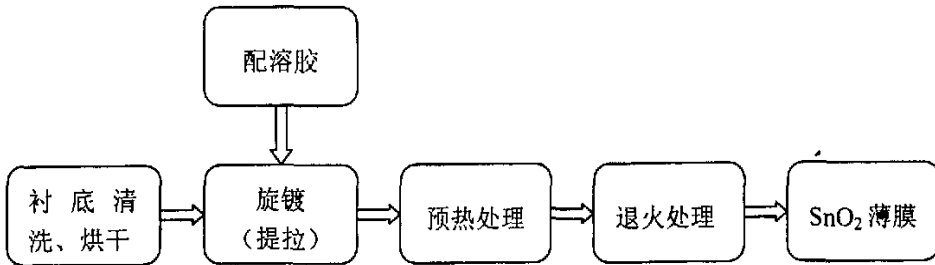


图 1-3 溶胶-凝胶法工艺流程图

用溶胶-凝胶技术制备二氧化锡薄膜,既具有低温操作的优点,又可严格控制掺杂量的准确性,而且还克服了其他方法制备较大面积薄膜时的困难,因此获得了广泛应用。如S. S. Park<sup>[38]</sup>以锡的异丙醇盐为前驱物,用溶胶-凝胶法制成 $\text{SnO}_2$ 薄膜,研究了反应物浓度、pH、基片提拉速度、热处理温度、时间等因素对薄膜的厚度、电学以及光学性能的影响。刘威等人<sup>[39]</sup>以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及乙醇为原料,利用溶胶凝胶法制备了纳米 $\text{SnO}_2$ 薄膜,探讨了制膜的工艺条件,同时研究了薄膜的晶相结构、晶粒尺寸、表面形貌以及薄膜中元素的化学状态与热处理条件之间的相互关系。郭玉忠等人<sup>[40]</sup>通过溶胶体系流变学实验研究,给出了切粘度、特性粘度及pH随时间的变化曲线,在此基础上深入研究分析了 $\text{SnO}_2$ 胶粒生长动力学过程特征、结构演变规律及其生长过程中伴随的质子 $\text{H}^+$ 释放现象。实验和理论揭示出 $\text{SnO}_2$ 胶粒遵循三阶段模型和胶粒结构不变性规律,同时溶胶酸性对生长动力学速

率有较大影响，这为SnO<sub>2</sub>薄膜溶胶—凝胶工艺提供了深厚的理论基础。

但是溶胶—凝胶法也有不足之处，比如原料成本较高，制备周期较长，很难得到致密均匀的薄膜，薄膜厚度不易做厚，在热处理过程中易发生薄膜龟裂的现象等等。

## 1.4.2 喷涂热解法 (Spray Pyrolysis)

利用喷涂热解工艺来制备 SnO<sub>2</sub> 薄膜即将反应物的溶液喷涂在加热的衬底表面并在衬底表面，经热分解而生成 SnO<sub>2</sub> 薄膜。在此工艺中，反应溶液多采用 SnCl<sub>4</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等的水溶液，水为氧化剂、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等为携带气体，酒精、甲醇等物质作为稀释剂加入反应溶液中。热喷涂热解法由于其液相中的原材料是离子、聚合物、离子团，甚至是溶胶，因此在形成复杂化合物和固溶体薄膜的同时，可以比较容易控制其微观结构。它是目前制备薄膜普遍采用的方法之一。

越泽廷等人<sup>[41]</sup>根据气敏光学特性的要求，用可控气压喷涂和高温处理的新方法，制成SnO<sub>2</sub>膜。膜面平整均匀，晶粒结构细密，缺陷较少，其光学特性比用其他方法制成的薄膜好，使用的设备及工艺简单。用这种方法可在外型结构较为复杂的光波导表面上喷涂上敏感膜，还可用于各种膜片（包括电阻型气敏膜）的制作，并适合工业化生产。

超声雾化喷涂法是在常压喷涂工艺的基础上采用超声增强雾化的一种新工艺。我们知道，振荡频率为10<sup>13</sup> Hz数量级的超声波，可穿透金属、玻璃等固体材料，而SnCl<sub>4</sub>水溶液吸收超声波后，会分解生成以水分子和SnCl<sub>4</sub>分子为主组成的雾化蒸气，向雾化杯中通以氧气或氮气，携带出雾化的SnCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O蒸汽，喷洒在加热的衬底表面上，反应物在衬底表面受热氧化，从而生成SnO<sub>2</sub>薄膜。周之斌等人<sup>[42]</sup>运用该技术成功地制备了SnO<sub>2</sub>薄膜，将其用于太阳能电池光学减反射涂层，获得初步成功。

喷涂热解法制备薄膜的工艺主要受以下参数影响：反应物溶液的组分、携带气体的流量、喷出液体雾化效果、喷嘴到衬底的距离、衬底温度以及沉积时间等。

## 1.4.3 化学气相沉积法 (CVD)

顾名思义，化学气相沉积 (CVD) 法是利用一种或多种气态(蒸气)物质在热固体表面（称为衬底或基体）上进行化学反应，形成一层固态沉积物的过程。由于它是通过一个个分子的成核和生长，特别适宜在形状复杂的基体上形成高度致密和厚度均匀的薄膜，且沉积温度远低于薄膜组份物的熔点，从而成为高技术领域

不可或缺的薄膜制备技术。 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 及含锡的有机化合物（如 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ），常用作沉积 $\text{SnO}_2$ 薄膜的反应物源。在化学气相沉积反应中，衬底表面吸附的氧原子（或水分子）与气相的锡碰撞，在衬底表面生长成 $\text{SnO}_2$ 薄膜。但是在高温条件下，体相反应将严重影响薄膜的沉积速率，并在表面形成薄雾。通过加大反应气体的流速，可以部分地消除这种影响。图1-4是化学气相沉积装置的示意图。

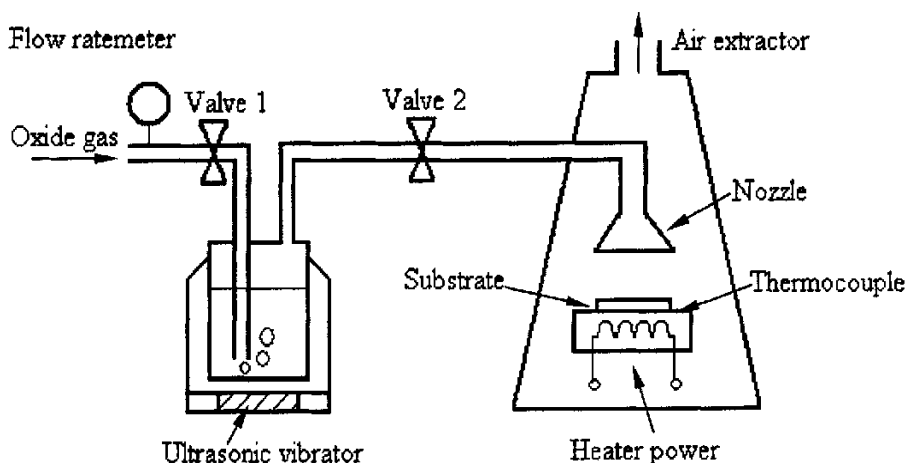


图 1-4 化学气相沉积的装置示意图

S. W. Lee等人<sup>[43]</sup>采用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)，以四乙基锡作为有机金属源制备 $\text{SnO}_2$ 薄膜，利用XRD、SEM、AES等方法对其结构进行表征，并与采用金属有机分解法(MOD)制备的 $\text{SnO}_2$ 薄膜进行微结构比较，得出了如下结论：MOCVD法制得的薄膜具有粗糙、浓密的柱状结构，而MOD法制得的厚膜具有孔结构。王雅静等人<sup>[44]</sup>用等离子增强化学气相沉积法(PECVD)制备了非晶 $\text{SnO}_2$ 薄膜。PECVD是制备薄膜的一种新型方法，它兼备了化学气相沉积和等离子体沉积的低反应温度、高活化能的优点。另外，准分子激光CVD是近年来迅速崛起的精确成膜技术，它可利用激光光束的选择性以及光强依赖性，实现图形的转换以及直接图形生长。

化学气相沉积工艺的设备简单成本低并且易于操作，沉积温度低，易于实现掺杂。它还可以有效地控制薄膜的化学成分，与其他相关工艺具有较好的相容性等。制得的 $\text{SnO}_2$ 薄膜致密性比较好。在化学气相沉积工艺中，主要得控制参数是反应气体的流量、反应气体中个反应物的计量比、衬底温度和反应装置的几何形状等。沉积速率主要由反应气体的流量和衬底的温度控制。化学气相沉积制得的 $\text{SnO}_2$ 薄膜具有薄膜均匀性好、结构致密、薄膜厚度易于达到、迁移率高等优点。

## 1.4.4 物理气相沉积法 (PVD)

物理气相沉积法 (PVD) 是用电弧、高频或等离子体将原料加热, 使之气化或形成等离子体, 然后骤冷使之凝结成超微粒子。可采取通入惰性气体, 改变压力的办法来控制微粒大小。通常, 它包括真空蒸发、溅射、离子镀等方法。真空蒸发工艺是在真空中加热镀膜材料, 使它在极短时间内蒸发, 蒸发了的镀膜材料分子沉积在基材表面上形成镀膜层。而溅射工艺则是以惰性气体放电而产生的正离子轰击固体阴极而将其材料轰击出来, 沉积到衬底上形成薄膜。溅射按工作电源的不同可分为射频 (RF) 溅射和直流 (DC) 磁控溅射两种。溅射工艺重复性和可控性好, 可以制备超细微粒、致密、高质量的薄膜。

### 1.4.4.1 真空蒸发工艺

用真空蒸发工艺来制备  $\text{SnO}_2$  薄膜的研究也不少, 即先采用真空蒸发工艺生长锡的金属薄膜, 再将锡薄膜氧化而得到薄膜。金属锡或氧化锡常被用作蒸发源。 $\text{SnO}_2$  薄膜的电学和光学特性主要由氧化温度决定。氧化温度一般在  $350\sim 500^\circ\text{C}$ , 如果氧化不完全, 会有  $\text{SnO}$  相存在,  $\text{SnO}_2$  薄膜的电导率和透光率都会降低。传统的电子束蒸发 (EBE) 制备  $\text{SnO}_2$  薄膜效果不是很好, 原因是这种方法在制备  $\text{SnO}_2$  薄膜时, 化学成分严重失调, 即使衬底温度很高也很难达到适量的氧空位。晏继文等人<sup>[45]</sup>在电子束蒸发系统中引入了等离子增强体技术, 工艺条件为氧分压  $P_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ , 衬底温度  $T_s = 450^\circ\text{C}$ , 沉积速率  $R = 2\sim 3 \text{ \AA/s}$ , 然后进行退火处理制得了性能良好的掺杂  $\text{SnO}_2$  薄膜 (透过率  $T$  达 90%, 电阻率  $\rho$  为  $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.4.4.2 射频溅射法 (RF Sputtering)

射频溅射是利用射频放电等离子体进行溅射的一类方法, 其频率为 13.56 MHz。它利用高频振荡器产生频率为 13.56 MHz 的高频电源, 通过射频匹配箱连接到溅射靶上, 工作时电子在高频电场的作用下和氩气碰撞使氩原子电离, 高能氩离子在电场作用下朝阴极靶加速并轰击阴极溅射出靶材原子或分子, 原子或分子运动到衬底上经冷凝、形核、长大从而形成薄膜。射频溅射所使用的靶材包括导体、半导体和绝缘材料等, 因此其应用范围较广。有研究者<sup>[46]</sup>直接用  $\text{SnO}_2$  粉末和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  粉末高温烧结作成靶, 溅射沉积得到性能良好的掺 Sb 的二氧化锡薄膜。也有一些研究者采用锡靶先射频溅射形成纯锡膜, 然后再进行氧化处理, 获得细小均

匀的二氧化锡薄膜。

刘庆业等人<sup>[47]</sup>采用高纯Sn(99.99%)金属作为靶材,采用射频溅射法在SY-1000型射频溅射仪(中国科学院微电子研究所研制)上首先溅射形成纯锡膜,然后再进行氧化处理,获得细小均匀的纳米级、性能良好的SnO<sub>2</sub>纳米薄膜。其装置示意图1-5所示。

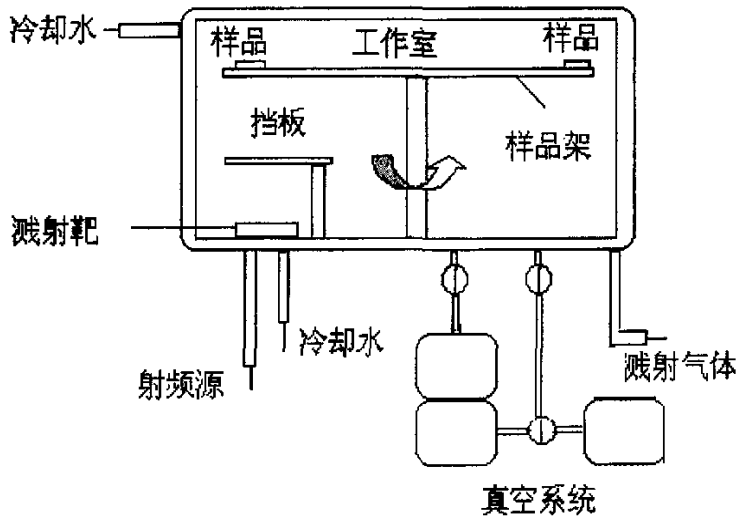


图1-5 射频溅射仪示意图

获得纳米薄膜的工艺为:射频功率为300 W,溅射靶与衬底的距离为150 mm,样品台的旋转速度为8 r/min,衬底温度为室温,背底真空度为 $4.5 \times 10^{-3}$  Pa,工作气体为99.999%的高纯氩气,溅射时工作室内的压力维持在0.1 Pa;然后将锡膜在550℃进行氧化热处理2~3小时。

该新工艺易于控制,操作简单,可重复性好,作为制备二氧化锡的一种新工艺,具有良好的应用前景。但缺点是沉积速率较低、荷能离子对薄膜表面会有损伤。

#### 1.4.4.3 直流磁控溅射法 (DC Magnetron Sputtering)

直流磁控溅射技术是一种沉积速度较高、工作气体压力较低的溅射技术,具有其独特的优越性。其基本原理是在真空下电离惰性气体形成等离子体,气体等离子在靶上附加偏压的吸引下,轰击靶材,溅射出金属离子沉积到衬底上。有时为了需要,还通入反应气体如氧气等。溅射用的惰性气体一般选择氩气,因为它的溅射率最高。

直流磁控溅射仪的装置如1-6图所示。

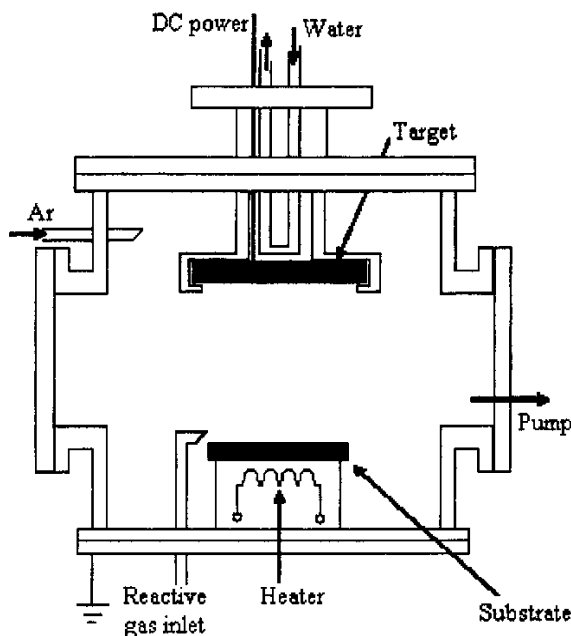


图1-6 直流磁控溅射仪的装置示意图

利用磁控溅射法制备高质量的 $\text{SnO}_2$ 薄膜的研究报道也很多。通过磁控溅射方法得到致密均匀的薄膜，然后通过适当的热处理工艺得到性能良好的 $\text{SnO}_2$ 薄膜。

林伟等人<sup>[48]</sup>采用磁控溅射仪，直流反应溅射 $\text{SnO}_2$ 薄膜，工艺参数条件为：溅射气压为0.5 Pa， $\text{O}_2$ 与Ar体积比为1:10，溅射功率为150 W，溅射时间为5 min，然后将溅射好的 $\text{SnO}_2$ 薄膜在500℃下烧结2 h，从而得到质量高、性能好的 $\text{SnO}_2$ 薄膜。

目前，磁控溅射是应用最广泛的一种溅射沉积方法，其主要原因是这种方法的沉积速率可以比其他溅射方法高出一个数量级。这一方面要归结于在磁场中电子的电离效率提高，另一方面还因为在较低气压条件下溅射原子被散射的几率减小。另外，由于磁场有效地提高了电子与气体分子的碰撞几率，因而工作气压可以明显降低，即可由1 Pa降低至 $10^{-1}$  Pa，这一方面降低了薄膜污染的倾向，另一方面也将提高入射到衬底表面原子的能量，因而将可以在很大程度上改善薄膜的质量。

#### 1.4.4.4 脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition)

脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition)也是制备 $\text{SnO}_2$ 薄膜的一种有效方法。与其他方法相比，它具有污染小、沉积速率高、好的空间选择性等优点，但设备



价格昂贵。张兵临等人<sup>[49]</sup>运用该技术成功制备了 SnO<sub>2</sub> 薄膜。结果表明, 采用该技术制备的薄膜, 比用蒸发成膜所制备的薄膜具有较高的分辨率。

## 1.5 掺杂 SnO<sub>2</sub> 薄膜的研究进展

### 1.5.1 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 n 型掺杂

近年来, 国内外有关 SnO<sub>2</sub> 的研究转移到各种不同掺杂剂对 SnO<sub>2</sub> 的性能影响上来。掺杂的 SnO<sub>2</sub> 薄膜属于透明导电的 n 型半导体材料, 导电性质介于传统半导体(如 Si、Ge、GaAs)和金属之间。纯 SnO<sub>2</sub> 理论上属于典型的绝缘体, 但由于存在晶格氧空位, 在禁带内形成  $E_d = -0.15$  eV 的施主能级, 向导带提供  $10^{15} \sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 浓度的电子, 因而纯 SnO<sub>2</sub> 应属 n 型半导体。五价元素(如 Sb、P、As)或 F 元素掺杂均能形成浅施主能级。掺杂的原子数含量大于 1.0% 时, 电阻率可达  $10^{-1} \sim 10^{-4}$  Ω·cm, SnO<sub>2</sub> 转变为导体; 另一方面, 其本征吸收边缘位于  $\lambda = 3450$  Å, 决定其有 90% 的紫外吸收和 80% 以上的可见光透过率。因而 SnO<sub>2</sub> 的掺杂氧化物属于所谓的透明导电氧化物(TCO), 常见的此类 TCO 有掺氟的二氧化锡 (FTO)<sup>[50]</sup>、掺铟的二氧化锡 (ATO)<sup>[51]</sup>和掺磷的二氧化锡<sup>[2]</sup>等等。

#### 1.5.1.1 掺氟的 SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>:F)

掺氟的 SnO<sub>2</sub> 制备过程中, 氟源多用 NH<sub>4</sub>F 或 HF。SnO<sub>2</sub>:F 薄膜的载流子浓度为  $5 \times 10^{20} \sim 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>, 电阻率大约为  $10^{-4}$  Ω·cm, 可见光透过率为 80%~90%。掺氟 SnO<sub>2</sub>:F 薄膜的禁带宽度比未掺杂的 SnO<sub>2</sub> 薄膜禁带宽度稍大。J. P. Raghunath 等人<sup>[50]</sup>认为, 由于 SnO<sub>2</sub>:F 薄膜的载流子浓度大于非掺杂 SnO<sub>2</sub> 的载流子浓度, 导带底能级被自由载流子填充。价带电子不可能跃迁到导带底的较低能级上, 跃迁只能发生在具有较高能量的电子态中, 因此测得的 SnO<sub>2</sub>:F 带隙表观值大于非掺杂 SnO<sub>2</sub> 的带隙。

许多研究学者的实验表明迁移率开始随源中氟浓度的增加而增加, 但若源中氟达到一定值后, 反而随源中氟浓度的增加而减少<sup>[52]</sup>。J. P. Raghunath 等人解释为, 在高浓度的掺氟中, 氟将导致薄膜结晶特性的恶化, 从而使迁移率降低<sup>[50]</sup>。而薄膜在可见光范围内的透过率随着源中氟浓度的增加而减少<sup>[53]</sup>。这是由于随源中氟的增加, 薄膜中的自由载流子浓度增加, 使得光子的自由载流子吸收增加, 导致透过率的减小。另外, 源中氟的增加使得薄膜表面粗糙度增加, 这也是引起透过

率减小的一个重要原因。

$\text{SnO}_2:\text{F}$  薄膜多为非晶结构, 掺氟通常不会引起晶格常数的变化, 仍然保持非掺杂  $\text{SnO}_2$  的金红石结构。M. Fantini 和 I. Torriani<sup>[54]</sup>通过理论计算与实验结果比较认为, 氧空位引起  $\text{SnO}_2$  在 (200) 晶面的择优取向, 在  $\text{SnO}_2:\text{F}$  薄膜中的氟原子以替位原子的形式占据氧原子的位置。随着氟浓度的增加, 部分地消除氧空位的作用, 使得 (200) 晶面的衍射强度降低, 相应地增加了 (211)、(110) 晶面的衍射强度。在 XRD 图谱上表现为, 随着源中氟浓度的增加, 最强衍射峰的位置从 (200) 转变到 (211) 和 (110)。

### 1.5.1.2 掺锑的 $\text{SnO}_2$ ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ )

$\text{SnO}_2:\text{Sb}$  薄膜晶体中 Sb 通常以替位原子的形式替代 Sn 的位置, 但是其晶格常数不会变化<sup>[52]</sup>。Sb 的掺杂能有效地改变  $\text{SnO}_2$  薄膜的导电性能。 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  的电阻率随着源中 Sb 的浓度的增加而减小, 郭玉忠等人<sup>[51]</sup>的研究发现,  $\text{Sb}\%_{\text{at}}=9.0$  附近, 载流子浓度  $n_c$  达到极大值  $1.16 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 而  $\text{Sb}\%_{\text{at}} \geq 3.0$  时, 其导电性趋于饱和。但是当源中 Sb 的浓度达到某一值后, 薄膜电阻率反而随着源中 Sb 浓度增加而增加。这一现象是由于离子杂质散射,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的大量沉积或不断增加的晶格缺陷造成的。

Sb 的掺杂也显著地改善了薄膜的透光性<sup>[55]</sup>。E. Shanthi 等人<sup>[52]</sup>在 Sb 掺杂过的  $\text{SnO}_2$  薄膜发现了显著的光吸收边的移动, 在可见光区透过率达 80% 以上。他们的样品是用喷雾热解法制备的。他们的研究结果显示, 当薄膜中载流子浓度从  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  增至  $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  时, 光基本吸收边从 3.95 eV 增至 4.62 eV, 电子有效质量从未掺杂的  $0.1m_0$  增至  $0.29m_0$ 。

### 1.5.1.3 掺磷的 $\text{SnO}_2$ ( $\text{SnO}_2:\text{P}$ )

适合的磷掺杂可以改善薄膜的可见光透过率。过量的掺杂反而使  $\text{SnO}_2:\text{P}$  在可见光区的透过率降低, 这是因为过量磷的掺杂会产生晶格缺陷, 使得  $\text{SnO}_2:\text{P}$  对光子的散射增加造成的。光子的自由载流子吸收也可以使  $\text{SnO}_2:\text{P}$  的光学透过率降低。

过量的磷掺杂将使多晶的  $\text{SnO}_2:\text{P}$  转会为非晶结构。这种高掺杂浓度薄膜的非晶化是由于高强度的 P—O 键引起的。在高浓度时磷将降低反应物的迁移率, 而使得化学反应不能按正常的化学配比进行。

在一定的掺杂浓度下  $\text{SnO}_2:\text{P}$  为多晶的简并半导体。其显示的主要晶面有 (110)、(101)、(200)、(211)。在  $\text{SnO}_2:\text{P}$  中, 磷在  $\text{SnO}_2$  晶格中作为五价的施主

原子。 $\text{SnO}_2\text{:P}$  的电阻率随源中磷浓度的增加而减小。当源中磷浓度达到一定值后, 随源中磷浓度的增大反而增大。J. P. Upadhyay 等<sup>[2]</sup>研究认为, 在开始加入磷时, 磷作为施主原子使得载流子浓度增大, 从而使得  $\text{SnO}_2\text{:P}$  的电阻率降低。当达到一定值后, 进一步增加磷的浓度, 使得晶格中的有效散射机构(光子散射、离化杂质散射)增加, 导致电阻率上升。迁移率随着源中磷的掺入而增大, 到达一定值后, 随源中磷浓度的增加而减小。

#### 1.5.1.4 其他元素的掺杂

近年来, 许多研究学者还致力于研究并制备出了掺杂其他元素的  $\text{SnO}_2$  薄膜。例如: 掺稀土元素的  $\text{SnO}_2$  薄膜<sup>[56]</sup>, 掺杂各种金属氧化物(如钛<sup>[57]</sup>、钼<sup>[58]</sup>、钨<sup>[36]</sup>等)的  $\text{SnO}_2$  薄膜, 还有掺除氟外其他卤族元素的  $\text{SnO}_2$  薄膜等等。

### 1.5.2 $\text{SnO}_2$ 薄膜的 p 型掺杂

#### 1.5.2.1 p 型掺杂机理

掺杂可以改变  $\text{SnO}_2$  薄膜的电阻率、可见光透过率、载流子浓度甚至载流子类型。在  $\text{SnO}_2$  薄膜中掺入+5 价的离子 X (如 Sb、As、P 等), 当  $X^{5+}$  替换晶格点阵上的  $\text{Sn}^{4+}$  后, 会在半导体的导带底附近引入一个施主能级, 从而向导带提供电子。这就是  $\text{SnO}_2$  薄膜 n 型掺杂的机理。同样地, 如果我们在  $\text{SnO}_2$  薄膜中掺入一种+2、+3 价的离子 Y (如 Zn、In、Ga 等), 当  $Y^{3+}$  占据晶格中  $\text{Sn}^{4+}$  的位置后, 它会在半导体的价带顶附近引入一个受主能级, 从而向价带提供空穴。如果控制好掺杂的比例并经过适当的工艺处理后, 就可以激活掺杂剂起到受主作用, 从而改变  $\text{SnO}_2$  薄膜的载流子导电类型和浓度, 即由电子导电转变为空穴导电, 进而实现  $\text{SnO}_2$  薄膜的 p 型掺杂。因此, 从理论上来说  $\text{SnO}_2$  薄膜的 p 型掺杂是完全可以实现的。

#### 1.5.2.2 p 型 TCO 材料掺杂的研究进展

透明导电氧化物(TCO)薄膜因为具有在可见光区透过率高、红外区高反射和电阻率低等优异的光电性能, 所以被广泛的应用在各种光电器件中, 例如: 平面液晶显示器(LCD)、太阳能电池电极、节能视窗、汽车和飞机等的挡风玻璃、透明薄膜发热体、透明电磁波屏蔽窗、接触式控制板等。自从 1907 年 Badeker 制

备出 CdO 透明导电薄膜以后,人们就先后研制出了 SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 等为基体的多种透明导电薄膜以及 CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等多元透明导电氧化物薄膜。目前应用和研究最多的是掺锡的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (简称 ITO) 透明导电薄膜和掺铝的 ZnO (简称 AZO) 透明导电薄膜。

不过上述的这类氧化物有一个共同的特点: n 型透明导电,这使得透明导电薄膜的应用仅仅局限在了 n 型半导体的角色上。由于 p 型透明导电薄膜的缺乏,透明的 p-n 结的应用还不能产业化,因而也就不能把透明导电薄膜的应用扩展到价值更大、应用空间更广的半导体领域中去。

p 型透明导电薄膜研究有新的突破是在 1997 年, CuAlO<sub>2</sub> 导电薄膜的研制成功。H. Kawazoe<sup>[14]</sup> 在 Nature 上发表的关于 CuAlO<sub>2</sub> 导电薄膜的快报激起了近年来科学家们对 p 型透明导电氧化物研究的热切关注。H. Kawazoe 等人<sup>[15,59,60]</sup> 提出了一种方法,从金属离子的价电子能级和晶格结构两个方面来设计 p 型 TCO 薄膜。CuAlO<sub>2</sub> 导电薄膜的报道开启了 p 型透明导电氧化物薄膜研究的一个方向,即以 Cu<sub>2</sub>O 为基础通过对其结构的化学调整 (Chemical Modulation) 获得可透过可见光的宽禁带氧化物。与通过受主掺杂获得高空穴浓度相比, H. Kawazoe 把 p 型导电性能的优化集中在提高空穴的迁移率上。一般的氧化物价带通常为氧的 2p 层电子构成,而 O-2p 电子形成的价带,空穴迁移率很低<sup>[60]</sup>。因而 H. Kawazoe 提出利用过渡族金属的 3d 电子与 O-2p 电子可以形成 sp<sup>3</sup> 杂化轨道,有利于减弱氧离子的 2p 电子的局域性,这对形成 p 型半导体非常有利,即可以形成空穴迁移率较高的价带。基于这一点他认为从 Cu<sub>2</sub>O 结构发展出来的 CuAlO<sub>2</sub> 是非常有研究希望的 p 型透明导电氧化物材料。此后,科学家们除了对 CuAlO<sub>2</sub> 的进一步研究,还制备出了许多具有 CuAlO<sub>2</sub> 铜铁矿结构的 CuMO<sub>2</sub> 型 p 型透明导电材料,这些材料或是在导电性能或是在可见光透过率较最初的 CuAlO<sub>2</sub> 都有所提高<sup>[60,61]</sup>。

基于同样的设计理念, H. Kawazoe 研究组还制备了 p 型导电薄膜—掺 K 的 SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (SCO)<sup>[62]</sup>。这种新的 p 型透明导电材料比铜铁矿结构的材料在可见光范围具有更加稳定的透过性,因此他们用 n 型的 ZnO 与 p 型 SCO 构成异质结<sup>[63]</sup>,成功制备出透明的二极管。

p 型透明导电氧化物发展的另一研究方向是对宽禁带氧化物进行有效的受主 p 型掺杂。NiO 可以算是科学家们最早用于 p 型掺杂的氧化物了<sup>[64]</sup>。Li<sup>+</sup> 是 NiO 最主要的 p 型掺杂剂<sup>[65,66]</sup>。科学家们利用掺 Li 的 NiO 与 ZnO、ITO 等 n 型导电薄膜结合制备出了具有整流效应异质结二极管<sup>[67-69]</sup>。NiO 的光学禁带宽度虽然为 3.7 eV,但是由于 Ni<sup>2+</sup> 3d 电子层中 d-d 电子的跃迁,使其对可见光产生吸收,降低了其可见光范围的透过率<sup>[70-72]</sup>。虽然由于较窄的禁带宽度 (~2.17 eV) 而不具备透明的特性, Cu<sub>2</sub>O

还是由于其对 $\text{CuAlO}_2$ 等p型透明氧化物的贡献,近年来又再度受到人们的重视,最近又产生了许多关于其IV族、V族元素p型掺杂的报道<sup>[73-75]</sup>。

p型掺杂的ZnO是在所有宽禁带氧化物的p型掺杂中,近年来是被最广泛研究的。在过去的十多年的时间里,科学家们研究了I族元素对ZnO的掺杂<sup>[76,77]</sup>,V族元素对ZnO的掺杂<sup>[78,79]</sup>。N作为ZnO的浅受主(价带顶110 meV)受到了广泛的关注<sup>[79,80]</sup>。以掺N为基础的III-N共掺是目前ZnO的p型掺杂比较热门的研究方向<sup>[81-83]</sup>。J. M. Bian和X. M. Li<sup>[84]</sup>等采用常压超声喷雾热解法,通过氮和镉共掺杂,成功地制备出p型ZnO薄膜,其电学性能远远超过国外目前报道的最好水平(室温下薄膜电阻率为 $1.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,降低了2个数量级;霍尔迁移率为 $155 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,提高了2-3个数量级)。

在对宽禁带氧化物进行有效的p型受主掺杂的研究上,我们实验室也做了一些相应的研究工作。在2003年,我们实验室首次采用溶胶凝胶法成功制备了p型的掺镉 $\text{SnO}_2$ 透明导电薄膜<sup>[85]</sup>,该薄膜的空穴载流子浓度达到 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,载流子迁移率为 $1.57 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,电阻率为 $20.4 \Omega \cdot \text{cm}$ ,并且以此在ITO薄膜上成功制作了 $\text{n-In}_2\text{O}_3/\text{p-SnO}_2$ 异质结,电学性能测试在-15~15 V电压之间具有良好的I-V曲线特性<sup>[86]</sup>。虽然薄膜的电学性能仍不是很理想,但突破了以往 $\text{SnO}_2$ 薄膜均为n型掺杂的应用,为p型TCO薄膜的制备和研究开辟了一条很有应用价值的新途径。

这些p型透明导电薄膜的出现,使得透明电子器件如透明p-n结等的制造有了可能。总的来说,p型氧化物薄膜已经取得了很大的进展,但与已经商品化的n型氧化物透明导电薄膜相比,以上这些薄膜无论从电阻率、迁移率、材料的稳定性和实验的可重复性等方面离实际的生产应用还存在相当大的距离。

据美国1996年统计数据,用于低辐射窗口的镀有TCO薄膜的玻璃在1996年的销售量已达到7,300万平方米。可见透明导电薄膜将是最有发展潜力的薄膜材料之一。目前全球平板显示器行业及其市场增长迅猛。权威机构iSuppli预测在今后的未来5年内FPD的年增长率为15%,市场销售将由现在的700亿美元翻番至1,400亿美元,而所有主要的电子应用领域均需要显示器,可见透明电子器件的需求量是日益见长的。

p型透明导电薄膜的应用可以分为两个方面。第一,与n型透明导电薄膜一样可以作为电极应用在有机发光二极管(OLED)、太阳能电池等。p型的透明导电薄膜可以与p型掺杂材料形成更好的欧姆接触,提高器件的效率。第二,也是其最主要的用途是与n型透明导电材料结合,制成透明p-n结。这样的透明结可以用来制备紫外发光二极管、紫外激光器等。透明二极管的制成将会是一个崭新电子时代的开端,接踵而来的可能是透明的晶体管、透明的场效应管、透明的集成电路等

等，最终我们的电子器件会步入一个透明的光电子时代。

## 1.6 本文研究的目的及意义

随着光电器件的迅速发展，越来越多的电子器件不仅仅需要电子导电（n 型）的透明导电膜，而且还需要空穴导电（p 型）的透明导电薄膜，这是因为半导体光电器件中电极材料的功函数必须与器件工作区材料进行良好的匹配才能获得优异的性能。从电学性能上说，电极与器件之间的接触应该是欧姆接触，否则将在界面处引入接触势垒，导致器件性能劣化。对于 n 型区，我们希望功函数较小的材料，即功函数小的金属或重掺杂主的 n<sup>+</sup> 半导体材料作为电极，大多数透明导电氧化物薄膜均属于这一类。相反，对于 p 型区，我们希望功函数较大的材料，即功函数较大的金属材料或重掺杂主的 p<sup>+</sup> 半导体材料作为电极。这样的设计可以避免电极材料/半导体材料接触时引入较高的接触势垒，获得线性 I-V 特性的欧姆接触电极。另外，基于全氧化物半导体材料的透明电子器件也是一个重要的发展方向，这也要求能够获得载流子浓度可控、稳定的 p 型氧化物半导体材料。

H. Kawazoe 等人所研究的 CuMO<sub>2</sub> 系列薄膜的工艺复杂，成本非常昂贵，而且薄膜的透光率不稳定，可重复性较差；其他的 p 型透明导电薄膜（诸如掺 Li 的 NiO，p 型掺杂的 ZnO 等）大多都要么制备成本过高，要么空穴载流子浓度不高，要么载流子迁移率低，要么可见光区透过率不高等等因素制约着这些薄膜的实际应用。

p-n 同质结和异质结是现在电子元器件中非常重要的元件之一，如果能找到一种 TCO 基体材料，既能实现 p 型载流子导电也能实现 n 型载流子导电的，对获得 p-n 同质结非常的重要，而且还可以用做透明电极材料。与其他透明导电氧化物相比，铟锡氧化物具有电阻率低，性能稳定，可以光刻等诸多的优点。本实验室致力于其他基体材料暨 p 型二氧化锡薄膜的研究。鉴于 n 型 SnO<sub>2</sub> 薄膜具有优越的性能，并根据 SnO<sub>2</sub> 的 p 型掺杂的机理，我们试着研究探索 p 型 SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜的制备。在本文中，我们采用直流磁控溅射方法成功制备出了性能良好的 p 型掺杂的二氧化锡透明导电薄膜，工艺简单易操作，而且薄膜致密均匀，其薄膜厚度容易控制，所得 p 型薄膜最高载流子浓度可达到  $9.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，可见光区薄膜透过率达到 85% 以上，并且可重复性非常好，在电学性能方面比溶胶凝胶法制得的薄膜更优越。性能良好的 p 型 SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜的成功制得，可有望制成 SnO<sub>2</sub> 为基体材料的透明同质 p-n 结，应用于各类透明电子器件中（如透明发光二极管，太阳能电池，透明液晶显示器等等）。

## 1.7 本章小结

本章概括介绍了  $\text{SnO}_2$  薄膜的基本特性、各种制备方法及其应用，以及近年来  $\text{SnO}_2$  薄膜的研究进展，包括  $\text{SnO}_2$  薄膜的 n 型掺杂机理及其 n 型掺杂透明导电薄膜的研究。重点介绍了  $\text{SnO}_2$  薄膜的 p 型掺杂机理以及最近几年 p 型透明导电薄膜的研究进展。对比当前研究的 p 型 TCO 的材料，我们提出并成功制备了一种工艺简单，性能良好的 p 型 TCO 材料，即 p 型  $\text{SnO}_2$  薄膜，并详细阐述了 p 型掺杂的  $\text{SnO}_2$  薄膜的研究和应用价值。

## 第二章 磁控溅射法制备薄膜及其表征

磁控溅射是上世纪七十年代后期发展起来的一种先进工艺，利用了交叉电磁场对二次电子的约束作用，使二次电子与工作气体的碰撞几率大大增加，提高了等离子体的密度。在相同溅射偏压下，等离子体的密度增加，溅射率提高，增加了薄膜的沉积速率。而且由于二次电子和工作气体的碰撞电离率高，可以在较低工作气压和较低溅射电压下产生自持放电。它是制备薄膜材料的一种有效的方法，可以得到结晶质量高并且择优取向的薄膜晶体。它可以在较低的生长温度下工作，沉积速度比一般的溅射法快很多，而且可以在不同的生长气氛中制备大面积的薄膜材料<sup>[87-90]</sup>。

### 2.1 磁控溅射的基本原理

#### 2.1.1 溅射法原理

气体在辉光放电过程中被电离，产生的离子在电场加速下轰击靶的表面。此时可能发生以下几种情况：

- (1) 离子被散射（可能同时被中性化）
- (2) 离子轰击产生二次电子的发生
- (3) 离子轰击靶中，这称为离子注入（离子能量很大，一般为几十 keV）
- (4) 离子轰击使靶材表面结构发生改变，例如发生缺陷、位错等，这常称为辐射损伤，一般可通过退火消除，但有时却是需要的，这称为表面改性。
- (5) 离子撞击在离子和靶原子之间建立起一系列的碰撞，最后可能导致靶原子的发射，这种发射过程称为溅射。

在真空下电离惰性气体形成等离子体，气体等离子在靶上附加偏压的吸引下，轰击靶材，溅射出金属离子沉积到衬底上。溅射过程与入射原子的能量范围关系很大。溅射过程不单是两个离子的相撞，而是一系列的两体碰撞，这称为碰撞级联。显然，靶表面原子的溅射至少需要二次碰撞。入射原子（或离子）通过碰撞级联丧失能量，大部分能量转换成晶格振动，即热能。很显然，假设发射的效率是很低的。被溅射的原子的典型能量为入射原子能量的1% (>5 eV)。溅射原子的能量比蒸镀原子大一个数量级以上，能量大对沉积薄膜的形成很有帮助，它更有助于原子的有序排列，溅射制成的薄膜质量较好、较致密、粘附性很好。在工艺上，有人称为“硬膜”，而把CVD或蒸发制备所得的薄膜称为“软膜”。



溅射方式有直流溅射法、射频溅射法、磁控溅射法、反应溅射法、偏压溅射法。常用于制备TCO薄膜的方法是磁控溅射法。

## 2.1.2 磁控溅射技术

磁控溅射技术是把磁控原理与二极溅射技术结合。所谓磁控原理就是利用磁场的特殊分布控制电场中的电子运动轨迹。而“二极溅射”则是指阴极辉光及负辉光区中的阳离子被电场加速飞向阴极，以较高的能量打在阴极靶上，使阴极中的原子或原子团从表面逸出，逸出的原子多呈中性状态，但也会有部分在穿过辉光区时被高能电子电离。在溅射过程中，衬底一般放在负辉光区的位置，溅射出的靶材原子被吸附在冷衬底上便形成薄膜。这种镀膜方法有效地克服了阴极溅射速率低和电子使基板温度升高的致命弱点，在制备薄膜领域得到了广泛的应用。

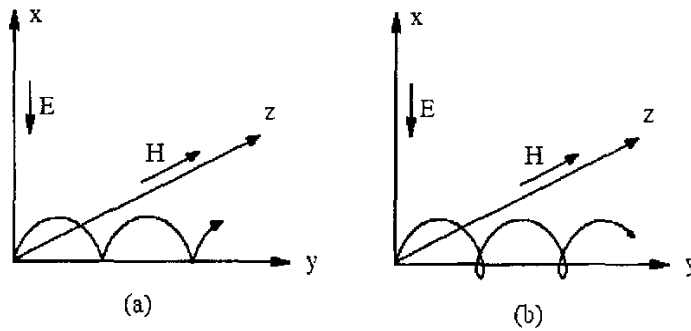


图 2-1 电子在正交电磁场中的运动轨迹。a) 初速度为零, b) 初速度不为零

在正交电磁场的作用下，电子的运动轨迹为摆线，如图2-1所示。电子的运动从直线变成了摆线，有效地将电子的运动限制在靶面附近，延长了电子运动路程，从而增加了同工作气体分子的碰撞几率，提高了电子的电离效率，因而使等离子体密度增大，致使磁控溅射速率数量级提高。由于电子每经过一次碰撞损失一部分能量，经过多次碰撞后，丧失了能量成为“最终电子”进入离阴极靶面较远的弱电场区，最后到达阳极时已经是能量消耗殆尽的低能电子，也不会使衬底过热，因此基板温度可以大大降低。同时高密度等离子体被磁场束缚在靶面附近，又不与衬底接触，这样电离产生的正离子能十分有效地轰击靶面，而衬底又免受等离子体的轰击，因而衬底的温度又可以降低。磁控溅射有效地解决了阴极溅射中衬底温度升高和溅射速率低这两个问题。

但是，磁控溅射存在三个问题，第一，不能实现强磁性材料的低温高速溅射，因为几乎所有的磁通都通过磁性靶，因而磁性靶难以被溅射出来；第二，绝缘靶

会使基板温度上升；第三，靶的利用率较低（约为30%），由于靶的侵蚀不均匀的原因。

### 2.1.3 溅射薄膜的形成理论

溅射沉积中薄膜的形成可以遵循“小岛成膜理论”。溅射是由入射高能离子的轰击引起的，因此，被溅射材料几乎总是以原子或分子的形成到达衬底，到达衬底后进行扩散或再蒸发，这受衬底的性质和温度影响，再扩散中会与其他原子结成原子对，甚至最后被吸附束缚固定到衬底表面。从能量上看，衬底表面象一个布满许多弹形坑的面，落在坑里的原子不再跃出，当它与其他原子结成原子对以后，它们跳跃的几率明显减少。原子对还可继续发展成三原子、四原子等，这就是薄膜生长的成核过程。核的扩展形成小岛，每个小岛还有几十至几百个原子，岛的密度为  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，（照此密度推算，岛的中心间距约为  $1000 \text{ \AA}$ ）。这些小岛随后象液点似的不断扩大而相互连接，直至成片，但在薄膜平均厚度达到几百埃之前，薄膜可能还没有成片。因此，薄膜的形成过程是：吸附→结对→成核→小岛→扩展→合并→薄膜。这个成膜过程偏重于微观分析，能够很好解释溅射法制备薄膜的原理。

## 2.2 磁控溅射系统

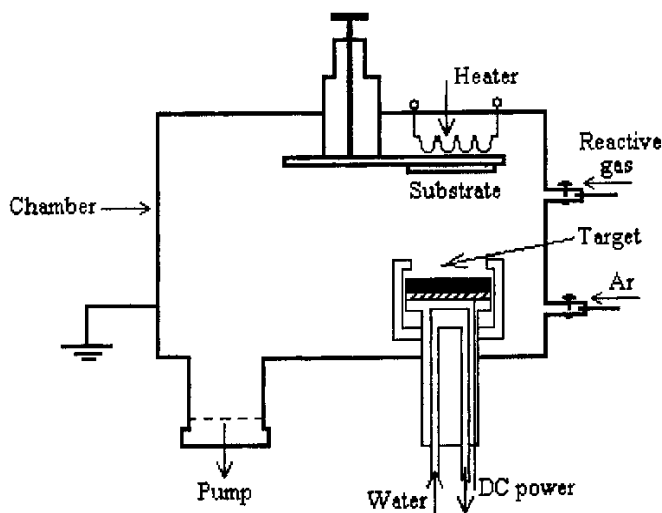


图 2-2 磁控溅射系统示意图

图 2-2 为磁控溅射系统的示意图。该系统包括真空系统、输气系统、加热系统和溅射系统。

- (1) 真空系统：真空系统由机械泵、分子泵和各种阀门组成。低真空下，由热偶型规管来测定真空度；高真空下由电离型规管来测量。系统的最高真空度可以达到  $10^{-4}$  Pa 数量级。
- (2) 输气系统：溅射中需要通入高纯氩气作为溅射气体。有时需要通入  $O_2$ 、 $N_2$  等进行反应溅射。系统现有两路质量流量计，所用的气体可以选择合适的流量进入真空室。
- (3) 加热系统：在样品托上配有加热电阻丝，衬底温度在室温~600℃ 范围内可调。衬底的温度可通过热电偶测量及其相连电路进行控制。
- (4) 溅射系统：磁控溅射仪的真空室中有三个磁控阴极靶，其直径为 66 mm，被水冷套冷却。真空室上部放置有直径为 70 mm 的圆形样品托。阴极靶与样品托之间的距离在 30~150 mm 内连续可调。

## 2.3 磁控溅射法制备薄膜

### 2.3.1 靶材的制备

在阴极处接不同类型的电源可以实现不同的溅射方式，常见的有射频溅射和直流溅射两种。射频磁控溅射中，可以使用绝缘的材料如陶瓷作为靶材，通过溅射沉积可以得到相应的化合物薄膜，这类靶材通常通过化合物粉末高温烧结制得。直流磁控溅射需要导电的金属（或是合金）材料作为靶材，通过溅射沉积可以得到金属膜，或是通过通入反应气体制得各种金属化合物薄膜（多为氧化物或是氮化物）。

本实验采用的磁控溅射仪是中国科学院沈阳科学仪器研究中心研制的，可以实现多靶溅射。因此可以在溅射的过程中依次用不同的靶溅射，实现不同成分比的掺杂。在制备铟锡、镓锡合金薄膜时我们采用的是合金靶，溅射铜锡多层膜是采用锡靶和铜靶双靶依次溅射沉积。本研究小组曾经研究用溶胶-凝胶法制备掺铟、掺镓的氧化锡薄膜，结果发现掺铟或镓过多时（0.3、0.4）会有氧化铟、氧化镓析出，从而导致空穴浓度的下降，因此掺杂量不宜超过0.2。借鉴本研究小组在溶胶-凝胶方面取得的经验，以及考虑到锡铟、锡镓合金靶的成本，我们在本文中只研究In/Sn、Ga/Sn的原子比为0.2的掺杂 $SnO_2$ 薄膜。

### 2.3.2 衬底的选择与清洗

磁控溅射法沉积薄膜时对衬底没有特别高的要求，衬底可以选取普通玻璃、石英、蓝宝石等，也可以选择柔性的有机衬底。在溅射时如果不对衬底进行加热，衬底的温度一般不高，在室温左右，这是由于磁场的加入大大减少了高能二次电子和正离子到达衬底的几率。但是如果在溅射时要对衬底进行加热，特别是当衬底温度升高到400℃以上时，这是就不能够选用普通的玻璃衬底了。这个温度已经接近玻璃的软化温度。由于本实验要对溅射沉积的薄膜进行高温热处理(>400℃)，所以选择石英玻璃作为衬底。

石英玻璃衬底一般依次在丙酮和去离子水中用超声波振荡清洗5~10 min，洗去表面有机物和污渍等，然后用氮气吹干，最后在400℃温度下烘烤除去吸附在表面的气体。

### 2.3.3 薄膜的制备

本文薄膜的制备工艺主要有两种：其一是直接通入氧气反应溅射生成透明导电薄膜，溅射中改变工艺参数（如O<sub>2</sub>流量、衬底温度、通入N<sub>2</sub>等），并把薄膜样品进行热处理以改善其性能；其二是先溅射沉积合金薄膜，然后在空气中不同温度下热氧化处理得到透明导电薄膜。

### 2.3.4 溅射成膜的影响因素

很多因素影响溅射成膜的质量与速率。其中比较重要的是溅射功率、溅射反应气体的偏压、衬底材料、衬底温度以及衬底与靶材的距离。

- (1) 溅射功率：溅射功率的提高有助于溅射速率的增加，在相同溅射时间下薄膜生长厚度增加。另一方面随着溅射功率的提高，用来轰击阴极的氩离子的能量也随着升高，从而阴极靶上溅射的粒子获得了更高的能量，这些高能量的溅射粒子将引起两种效应：a. 高能溅射粒子更易于在衬底表面被吸附和扩散并有足够的能量调整成键的方向和键的长度从而和邻近的原子最佳键合，这有利于薄膜的成核和生长；b. 高能溅射离子和二次电子对衬底的轰击可以使得衬底温度升高，使薄膜在较高的衬底温度下沉积，同样也有助于薄膜结晶水平的提高。但是功率也不能过高，防止弧光放电。
- (2) 反应气体的偏压对溅射的速率会有影响。一般而言反应气体电离后一般带负电，在电场的作用下会轰击衬底，所以会使溅射速率降低。反应气体的

偏压同时也会对薄膜的结晶性质和其他物理性质(如电学性质、光学性质)产生影响。

- (3) 衬底材料：由于薄膜所用衬底晶格取向、晶格常数等条件的不同，导致薄膜在衬底上的附着情况不同，薄膜与衬底材料的晶格适配度不同，致使薄膜的结晶情况也有所差别。
- (4) 衬底温度：一般而言较高的衬底温度可以促使溅射离子在衬底表面的吸附和扩散，这将有助于薄膜的成核和生长，有利于薄膜的结晶和择优取向。但是对于一些熔点较低的金属或合金而言，如果衬底温度过高可能会导致沉积的金属的蒸发，从而降低了薄膜的质量和沉积速率。
- (5) 衬底与靶材的距离：衬底与靶材的距离对薄膜沉积的结晶质量也有影响。若两者距离较大，则溅射出的粒子到达衬底时的动能较小，不利于随后离子在衬底上扩散；而若两者距离较小，则溅射出的离子动能较大，在衬底上易于迁移扩散，有利于致密薄膜的形成。不过，溅射出的离子动能过大也不好，反而会撞击衬底上形成的薄膜，造成薄膜损失、厚度不均。

### 2.3.5 薄膜的热处理

溅射沉积好的薄膜的结晶质量一般不是很好，因而要在一定的温度下进行热处理，提高薄膜的结晶质量。尤其是对掺杂的氧化物薄膜来说，通过较高温度的热处理可以让掺杂原子进入晶格位并取代晶格位上的离子，达到有效掺杂的目的，同时提高薄膜的结晶质量，优化薄膜的性能。

## 2.4 薄膜的表征

因为研究的是p型TCO薄膜，根据其特殊的性能要求，我们对制备得到的掺杂SnO<sub>2</sub>薄膜的表征，主要是对其晶体结构、薄膜成分、薄膜表面形貌、薄膜的光学性能和电学性能等方面进行表征。

### 2.4.1 薄膜晶体结构的表征

利用英国Bede Plc公司的D1 system高分辨X射线衍射仪对薄膜的晶体结构进行表征分析，该X射线衍射仪使用CuK $\alpha$ 射线源，波长 $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ 。通过X射线衍射图谱一般可以获得薄膜以下四个方面的晶体结构信息：

- (1) 晶体结构的分析：即相分析，不同的晶态物质，有不同的衍射花样，因此，

通过可衍射花样来测定不同的物质的和同一物质的晶体结构。

- (2) 晶体取向的分析：晶体取向就是通过测定晶体中微观晶轴、晶面与宏观参考基准的相对方位。对多晶来说，从 XRD 衍射线上来说，与标准粉末样相比较，取向生长意味着在某一晶向上的衍射峰强度与其他晶面衍射强度向比较，要高出很多。
- (3) 微晶尺度大小的测定：假定晶体中没有不均匀应变等晶格缺陷存在，那么衍射线宽化是由于晶粒尺寸太小引起，可以证明有如下的关系：

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-1)$$

式 2-1 中， $D_{hkl}$  是晶粒尺寸， $\lambda$  为 X 射线波长， $\theta$  为布拉格角， $\beta$  若取为半高宽，则  $K=0.89$ ；若取衍射峰积分宽度，则  $K=1$ 。

- (4) 当膜很薄（小于 100 nm），薄膜致密，表面平整度很高时，可以采用小角度 XRD 衍射来测量薄膜的厚度。当 X 光掠射时，在  $0^\circ$  附近的小角，可以观察到 X 光的干涉。这时可以通过近似公式：

$$2d\Delta\theta = \lambda \quad (2-2)$$

其中， $d$  为薄膜厚度， $\Delta\theta$  为相邻两个干涉峰的角度差， $\lambda$  为 X 射线波长。我们用这个方法来估算溅射不同薄膜时，我们的磁控溅射仪的溅射速率，从而可以近似推算所得薄膜的厚度。

## 2.4.2 薄膜表面形貌、成分分析和膜厚的测试

利用荷兰 FEI 公司 SIRION 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对薄膜的表面形貌进行观察。同时，利用场发射扫描电子显微镜携带的能谱 (EDAX) 功能对薄膜的成分进行了分析，并通过 FESEM 对薄膜断截面的观察测得薄膜的厚度。

## 2.4.3 薄膜光学性能的测试

利用 PERKIN ELMER 公司的 UV-Vis Spectrometer Lamda 20 型分光光度计测试薄膜在紫外-可见光波段的透过/吸收光谱。光源为 150 W 的氙灯，测量的波长范围为 200~1000 nm。通过透过光谱测试可直接获得可见光范围的透过率，而透过率是衡量 TCO 薄膜性能最重要的指标之一。

对于直接禁带半导体，吸收系数  $\alpha$  与光学带隙  $E_g$  存在下列关系：

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2-3)$$

式(2-3)中  $h\nu$  为光子能量,  $h$  为普朗克常数。可以通过做  $\alpha^2 \sim h\nu$  的关系曲线, 外推曲线的线性部分延长至  $\alpha = 0$  相交处, 可以得到薄膜的直接禁带宽度。

#### 2.4.4 薄膜电学性能的测试

薄膜电学性能的测试采用Bio-Rad公司的HL5500型霍耳效应测试仪。通过该系统可以测得薄膜样品的导电类型、载流子浓度、方块电阻、电阻率、载流子迁移率和霍耳系数等参数。霍耳效应测试仪的基本原理就是利用霍耳效应。测试时薄膜样品裁剪成Van de Pavn样品, 并在裁剪的正方形薄膜的四角用专用电极材料焊上电极, 确保与薄膜欧姆接触。薄膜电学性能的测试是在室温下进行。

### 2.5 本章小结

本章主要介绍了:

- (1) 磁控溅射的基本原理和溅射成膜的形成原理。
- (2) 实验中所采用的磁控溅射系统。
- (3) 影响沉积薄膜质量的因素。
- (4) 磁控溅射法制备薄膜工艺以及对薄膜的表征。

## 第三章 p 型 SnO<sub>2</sub>:In 透明导电薄膜的研究

利用氧化物制备 p 型导电薄膜会受一些因素所制约, 因为氧化物薄膜中本征缺陷氧空位(施主)的存在, 会对掺杂的受主进行自补偿。但是目前有些研究者<sup>[83,84]</sup>已经通过合适的掺杂制备出了性能比较稳定的 p 型 ZnO 薄膜。与 ZnO 一样, SnO<sub>2</sub> 也是一种重要的透明导电薄膜。同时 SnO<sub>2</sub> 具有光电性能优良、稳定性高、耐化学腐蚀性强等优点。II 族、III 族元素的掺杂来替代 Sn, V 族元素的掺杂来替代 O, 都有可能实现 SnO<sub>2</sub> 的 p 型掺杂, 在掺杂元素的选取角度, SnO<sub>2</sub> 的 p 型掺杂要比 ZnO 的选择余地更大。由于实验室在掺 In 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜方面已有一定的研究, 用溶胶-凝胶法制备掺 In 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜, 发现 In/Sn 原子比为 0.2 时的掺杂量为最佳, 过多或过少都会导致空穴浓度的下降<sup>[85]</sup>。鉴于溶胶-凝胶法制得的掺 In 的 p 型 SnO<sub>2</sub> 薄膜不够致密、结晶质量不好、膜不够厚、电阻率较大、载流子浓度不高和空穴迁移率低等因素, 于是想通过磁控溅射法来制备结晶质量好、光学性能和电学性能优良的致密薄膜。对 In 的掺杂量, 我们选最佳的 In/Sn 原子掺杂比: 0.2。

对于掺 In 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的研究, 我们在其薄膜的制备上做了很多研究工作和探索。薄膜的制备工艺主要有两种: 其一是通入氧气直接反应溅射生成 SnO<sub>2</sub>:In 的薄膜, 溅射中改变工艺参数(如 O<sub>2</sub> 流量、衬底温度、通入 N<sub>2</sub> 等), 并把样品进行热处理以改善其性能; 其二是先溅射 InSn 合金薄膜后在空气中不同温度下进行热氧化处理得到 SnO<sub>2</sub>:In 的薄膜。

### 3.1 反应溅射法 SnO<sub>2</sub>:In 薄膜的制备与表征

#### 3.1.1 实验设备

实验制备薄膜用的磁控溅射仪是中国科学院沈阳科学仪器研究中心研制的多靶磁控溅射仪。该磁控溅射仪的示意图如图 2-2 所示。

#### 3.1.2 溅射靶材的制备

本实验薄膜的制备是直接通入氧气反应溅射生成 SnO<sub>2</sub>:In (TIO) 的薄膜, 接着在不同温度下进行热处理以改善性能, 所选用的靶材为纯 InSn 的合金靶。

制靶材料使用纯度为 99.999% 的 Sn 粒和 99.999% 的 In 粒。在内径为 66mm(尺寸与磁控溅射仪中靶托一致) 模具上将两种金属熔化, In/Sn 的原子比约为 0.2。在



真空中温度升高到 300℃左右两种金属完全熔化并且均匀混合 (Sn 的熔点为 231.99℃, In 的熔点为 156.6℃), 保温一段时间缓慢冷却凝固后, 即得到磁控溅射用的合金靶材。

### 3.1.3 反应溅射法 TIO 薄膜的制备

在溅射时通入氧气, 直接反应溅射生成 TIO 薄膜, 并通过改变溅射的工艺参数以制得性能好的薄膜, 选石英玻璃为衬底, 靶与衬底的距离为 80 mm, 溅射时的工艺参数改变主要为: A. 在室温下改变氧气的流量 (10、20、60、75、100 sccm); B. 氧气流量 (60 sccm) 不变, 改变衬底温度 (室温、100℃, 200℃、300℃、400℃); C. Ar=90 sccm 和 O<sub>2</sub>=60 sccm 不变, 反应溅射的同时通入氮气 (流量从 10~60 sccm 变化), 目的是想实现 In 和 N 的共掺, 此时溅射功率保持 25 W 不变, 衬底温度为室温 (R.T.), 沉积时间为 15 min。所得的三组样品在不同温度下进行热处理, 具体的溅射工艺以及后处理的流程图如图 3-1 所示。其中, A、B 两组样品溅射时的参数为: 氩气的流量为 120 sccm, 溅射时的压强在 2~4 Pa 之间, 溅射采用直流脉冲方式进行, 高压的开关时间由计算机精确控制, 溅射功率为 25W 不变, A 组样品的溅射时间为 15 min, B 组样品的溅射时间也为 15 min。三组样品在各自条件下沉积 4 个薄膜样品, 并分别在 400~550℃ (间隔 50℃) 下进行热处理, 热处理时缓慢升温, 保温时间均为 3 小时, 然后缓慢冷却至室温。

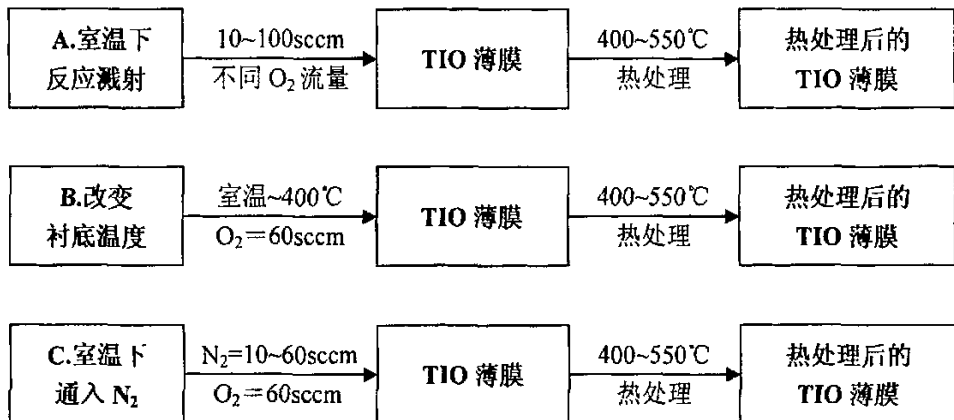


图 3-1 反应溅射工艺参数及后处理流程图

### 3.1.4 反应溅射法 TIO 薄膜的表征与分析

#### 3.1.4.1 A 组 TIO 薄膜的表征与分析

反应溅射得到的 A 组薄膜样品经过热处理后, 经 XRD 测试发现, 大多样品仍处于非晶状态, 只有少量的结晶, 但结晶质量很差。唯独氧气流量为 10sccm 那一组样品经过不同温度热处理后, 结晶性能良好。所得的掺铟  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 图谱如图 3-2 所示。

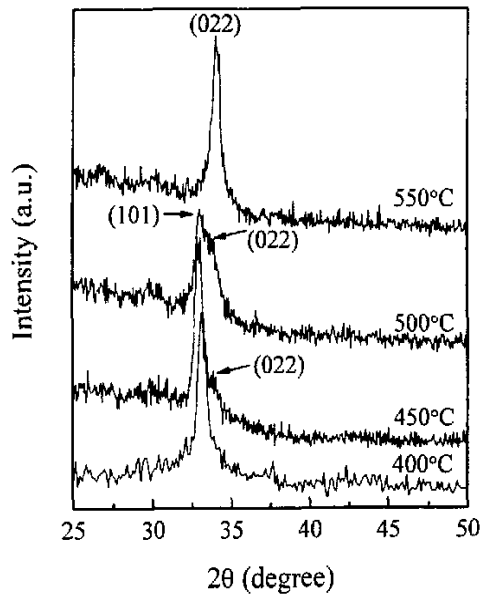


图 3-2  $\text{O}_2=10\text{sccm}$  组样品在不同温度下热处理后的 XRD 图谱

从图 3-2 中可见, 反应溅射生成的薄膜在不同温度下热处理后, 薄膜晶体结晶质量较好。由于氧气流量只有 10sccm, 反应溅射生成的薄膜并没有完全氧化, 透明度很差, 需要进一步经过热处理。在 400°C、450°C 热处理后的薄膜晶体以 (101) 取向生长, 但在 500°C 热处理后发现 (101) 衍射峰减弱, 在 34° 产生 (022) 衍射峰, 可见 500°C 时衍射峰较宽是两个峰有重叠所致。在 550°C 热处理后 (022) 衍射峰强度增强, 说明此时的薄膜已沿着 (022) 择优取向生长了。这种现象的出现可能与反应溅射时的  $\text{O}_2$  流量和热处理温度相关。由于氧气流量只有 10sccm, 反应溅射生成的薄膜并没有完全氧化, 处理前的薄膜中可能含有金属 Sn, 而 Sn 相是主要以在 33°、34° 的衍射峰最为强烈。残余的 Sn 相可能成为了  $\text{SnO}_2$  薄膜晶体的形核, 在较低温度热处理时,  $\text{SnO}_2$  薄膜在 (101) 晶面择优取向生长; 随着热处理温

度升高, 该薄膜取向生长改变, 沿 (022) 晶面取向生长。

另外对该组的样品的电学性能也进行了测试。霍尔效应测试仪测试结果如表 3-1 所示。

表 3-1  $O_2=10\text{sccm}$  组样品在不同温度下热处理后的霍尔测试结果

热处理温度 (°C)	电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	迁移率 ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	导电类型
400	3.84	$-2.04\times 10^{19}$	0.0795	n
450	4.41	$-2.32\times 10^{19}$	0.061	n
500	12.3	$-2.26\times 10^{18}$	0.224	n
550	112	$3.99\times 10^{17}$	0.419	p

从表 3-1 中的数据可见, 该组的 TIO 薄膜经过 400~500°C 热处理后, 薄膜为 n 型导电, 即以电子导电为主, 而且载流子浓度随热处理温度升高而减少, 电阻率增大。这是因为当 TIO 薄膜在较低温度热氧化处理时, 薄膜中的 In 原子没能获得足够的能量进入 Sn 离子的位置取代之, 因而薄膜中的 In 原子不能作为受主, 相反, 如果 In 原子处于间隙位置反而成为施主<sup>[85,91]</sup>。另外, 金属氧化物通常有大量的本征点缺陷 (如氧空位), 它们往往起着施主的作用, 因而此时的 TIO 薄膜呈 n 型导电。当热氧化温度升高后, 更多的  $\text{In}^{3+}$  离子进入  $\text{Sn}^{4+}$  的取代位, 起受主作用, 使产生的空穴载流子多于本征电子载流子, 如此 TIO 薄膜的导电类型成为了 p 型。即在 550°C 热处理后, 薄膜的导电类型转为 p 型, 但此时的电阻率较大, 载流子浓度也只有  $3.99\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。这与薄膜在高温热处理时产生很多本征缺陷有关, 因为产生的空穴载流子补偿复合了大量存在的本征电子载流子, 使得总的空穴载流子浓度偏低。

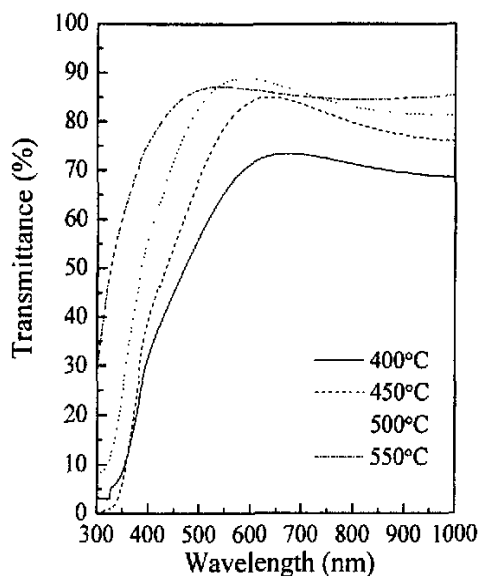


图 3-3 O<sub>2</sub>=10sccm 组样品在不同温度下热处理后的透射图谱

图 3-3 是该组样品在不同温度热处理后的透射谱。除 400℃ 热处理后的薄膜透过率较低外，其他的均在 80% 以上。而且很明显，随着热处理温度升高，TiO<sub>2</sub> 薄膜的透过率边呈蓝移趋势。这是因为 TiO<sub>2</sub> 薄膜热处理温度升高，晶体生长更好，结晶质量得到改善，可见光在晶界间的散射减少，薄膜的透过率增加，因而其透过率边向短波方向移动。

随着反应溅射时氧气流量的增加，所得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜（未热处理）在可见光区的透过率明显提高。其中，当 O<sub>2</sub>=60 sccm 时，尽管得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜经过热处理后结晶质量不好，但可以得到比 O<sub>2</sub>=10 sccm 组样品更佳的电学性能和光学性能。O<sub>2</sub>=60 sccm 组 TiO<sub>2</sub> 薄膜在不同热处理温度下热处理后的电学性能测试结果分别如表 3-2 所示。所得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜均为 p 型导电，并在 500℃ 热处理后得到空穴载流子浓度最高 ( $4.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )、电阻率最低 ( $15.7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。氧气流量

表 3-2 O<sub>2</sub>=60 sccm 组样品在不同温度下热处理后的霍尔测试结果

热处理温度 (°C)	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	迁移率 ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	导电类型
400	63.5	$3.46 \times 10^{15}$	28.4	p
450	16	$2.68 \times 10^{16}$	14.6	p
500	15.7	$4.75 \times 10^{17}$	0.838	p
550	987	$1.39 \times 10^{13}$	454	p

增加, 反应溅射时 InSn 合金膜得到完全氧化反应, 并会有氧间隙的存在, 再是高温热处理能使得  $\text{In}^{3+}$  替代  $\text{Sn}^{4+}$ , 这些都使得 TIO 薄膜呈 p 型导电。但由于是本征缺陷的限制, 掺杂得到的 TIO 薄膜的载流子浓度最高只能达到  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  的数量级。此时 TIO 薄膜在可见光区的透过率高达 90%, 反应溅射时氧气流量较大, 能够使溅射出的金属原子完全氧化,  $\text{O}_2=60 \text{ sccm}$  组 TIO 薄膜在不同热处理温度下热处理后的光学性能如图 3-4 所示。该组 TIO 薄膜随着热处理温度升高, 透过率边也呈向短波方向移动。

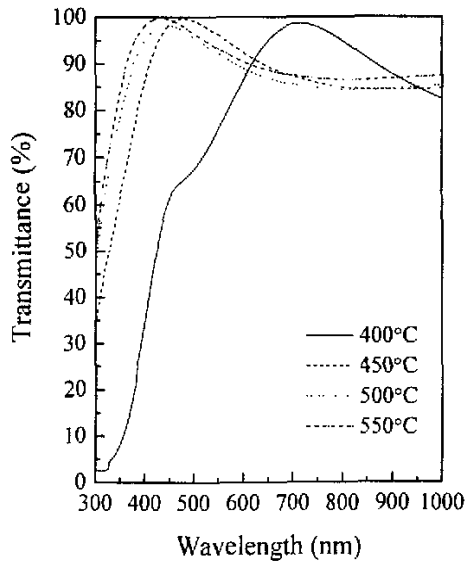


图 3-4  $\text{O}_2=60 \text{ sccm}$  组样品在不同温度下热处理后的透射图谱

### 3.1.4.2 B 组 TIO 薄膜的表征与分析

B 组 TIO 薄膜是反应溅射时  $\text{O}_2=60 \text{ sccm}$ , 改变衬底温度 (室温~ $400^\circ\text{C}$ ) 而沉积得到的。此时的 TIO 薄膜结晶质量很差, 基本上为非晶, 电学性能也不好, 电阻率很高。经过不同温度的热处理后, 测试得到在  $400^\circ\text{C}$  热处理后的电学性能得到改善。B 组 TIO 薄膜在  $400^\circ\text{C}$  热处理后的霍尔测试结果如表 3-3 所示。

表 3-3 B 组样品在 400℃ 下热处理后的霍尔测试结果

衬底温度 (°C)	电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	迁移率 ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	导电类型
R.T.	1.32	$-1.81\times 10^{19}$	0.262	n
100	0.61	$-1.92\times 10^{19}$	0.532	n
200	1.81	$1.67\times 10^{17}$	20.6	p
300	15500	$9.02\times 10^{13}$	4.47	p
400	3530	$2.30\times 10^{14}$	7.7	p

从表 3-3 中测得的结果分析, 衬底温度为 200℃ 的样品经过 400℃ 热处理后可获得电学性能最佳的 p 型导电薄膜, 该 TIO 薄膜电阻率低至 1.81  $\Omega\cdot\text{cm}$ , 其空穴载流子浓度为  $1.67\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ , 但此时载流子迁移率较高 ( $20.6\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )。一般而言较高的衬底温度可以促使溅射离子在衬底表面的吸附和扩散, 有助于薄膜的成核和生长。衬底温度较高, 沉积到衬底上的金属具有更强的扩散能力, 并且更易于与氧气发生反应形成氧化物薄膜。衬底温度较高, 也有利于  $\text{In}^{3+}$  离子的迁移并替代  $\text{Sn}^{4+}$  离子, 实现受主掺杂。但该组薄膜处于非晶状态, 再加上存在很多本征缺陷, 使得 TIO 薄膜的载流子浓度较低, 电学性能不够理想。

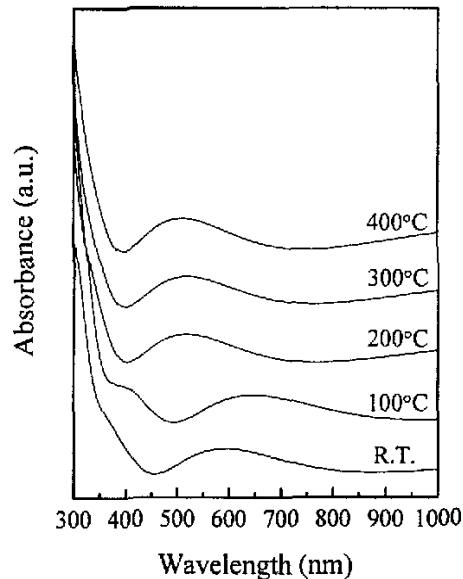


图 3-5 B 组样品在 400℃ 下热处理后的吸收谱

图 3-5 是不同衬底温度下沉积的 TIO 薄膜在 400℃ 热处理后得到的吸收谱。

从图中可见，所测薄膜的吸收谱曲线变化趋势并没有很大的区别。薄膜在可见波段的吸收较小，将吸收谱转换成透射谱，发现 TIO 薄膜在可见光区透过率达 90% 以上。另外，从吸收图谱可知，所测薄膜的吸收边约在 340 nm 左右，相应的光学禁带宽度约 3.65 eV。这与所报道的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的  $E_g$  值为 3.6~4.0eV 相符合<sup>[18-21]</sup>。

### 3.1.4.3 C 组 TIO 薄膜的表征与分析

C 组样品是在室温下反应溅射的同时通入氮气（流量变化范围 10~60 sccm），目的是想实现 In 和 N 的共掺。该组样品薄膜均为非晶状态，经过热处理后结果电学性能反而更差，用霍尔效应测试仪无法测量。未经过热处理的 TIO 薄膜的电学性能测试结果如表 3-4 所示。

表 3-4 C 组样品未热处理前的霍尔测试结果

N <sub>2</sub> 流量 (sccm)	电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	迁移率 ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	导电类型
10	926	$1.24\times 10^{15}$	5.44	p
20	99.8	$4.21\times 10^{16}$	1.49	p
30	227	$2.33\times 10^{16}$	1.18	p
40	156	$9.36\times 10^{15}$	4.27	p
50	265	$3.32\times 10^{16}$	0.709	p
60	330	$1.20\times 10^{16}$	1.57	p

从表 3-4 中的结果可见，在通 N<sub>2</sub> 条件下，TIO 薄膜均可获得 p 型的导电薄膜，而且在 N<sub>2</sub> 流量为 20 sccm 时，薄膜的电阻率最低、载流子浓度最高。与未通入 N<sub>2</sub> 时的薄膜（电阻率非常大）相比，其电学性能明显得到改善。通入 N<sub>2</sub> 进行反应溅射时，被离子化的 N 反应后或多或少进入了薄膜中，有些 N 可能处在薄膜晶格中的间隙位，有些 N 也有可能替代薄膜晶格中的 O，这些均会使 N 起到受主作用。而经过热处理后的薄膜可能使位于间隙位置或替代位置的氮负离子从薄膜中逸出，这样受主浓度就会减少，由此产生的空穴载流子浓度也就相应减少，从而导致薄膜电学性能下降。

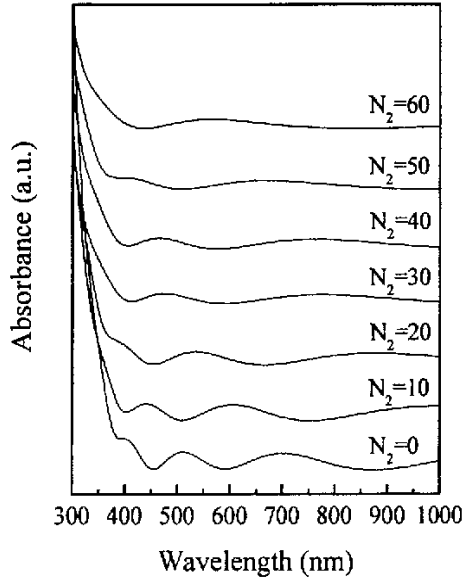


图 3-6 C 组样品未热处理前的吸收谱

图 3-6 是在室温下通入不同氮气流量 ( $N_2=0\sim 60$  sccm) 反应溅射得到的 TIO 薄膜的吸收谱。从图中可见, 所测薄膜的吸收谱曲线变化趋势不大。薄膜在可见波段的吸收较小, 将吸收谱转换成透射谱, 发现 TIO 薄膜在可见光区透过率达 90% 以上。

## 3.2 热氧化法 $\text{SnO}_2:\text{In}$ 薄膜的制备与表征

### 3.2.1 实验设备

实验制备薄膜用的磁控溅射仪是中国科学院沈阳科学仪器研究中心研制的多靶磁控溅射仪。该磁控溅射仪的示意图如图 2-2 所示。

### 3.2.2 溅射靶材的制备

本实验首先在石英玻璃衬底上溅射一层 InSn 合金膜, 然后在空气中热氧化的方法获得  $\text{SnO}_2:\text{In}$  (TIO) 的薄膜, 因此所选用的靶材为纯 InSn 的合金靶。

溅射靶材与通氧反应溅射用的靶材相同。制靶材料使用纯度为 99.999% 的 Sn 粒和 99.999% 的 In 粒。在内径为 66mm (尺寸与磁控溅射仪中靶托一致) 模具上将两种金属熔化, In/Sn 的原子比约为 0.2。在真空中温度升高到 300℃ 左右两种金



属完全熔化并且均匀混合 (Sn 的熔点为 231.99°C, In 的熔点为 156.6°C), 保温一段时间缓慢冷却凝固后, 即得到磁控溅射用的合金靶材。

### 3.2.3 热氧化法 TIO 薄膜的制备

鉴于直接通氧反应溅射生成的  $\text{SnO}_2:\text{In}$  薄膜的结晶性能和电学性能均不够理想, 所以在制备方法上做一些相应的调整和进一步的探索。在本实验中采用热氧化合金薄膜的方法来制备  $\text{SnO}_2:\text{In}$  薄膜, 其制备过程分成两步: 首先采用磁控溅射法沉积铟锡合金薄膜, 接着在空气中不同温度下热氧化形成透明的 TIO 的薄膜。

磁控溅射时的背景压强为  $10^{-3}$  Pa 数量级, 工作气体为高纯氩气 (99.999%)。采用石英玻璃作为衬底, 溅射前, 先将衬底在丙酮溶液里用超声波清洗, 再用去离子水漂洗, 然后用氮气吹干, 最后在 400°C 温度下烘烤除去吸附在表面的气体。在沉积合金薄膜前先预溅射 3 min 以除去靶材表面的氧化物和其他杂质, 溅射时不通氧气, 衬底不加热。具体的工艺参数为: 氩气的流量为 60 sccm, 靶与衬底的距离为 80 mm, 溅射时的压强为 3 Pa, 溅射采用直流脉冲方式进行, 高压的开关时间由计算机精确控制, 溅射电压为 220 V, 溅射电流为 0.1 A, 溅射功率约为 22 W, 溅射沉积时间为 5 min。

溅射后的铟锡合金薄膜在空气中缓慢升温 6 个小时, 接着分别在 400°C、450°C、500°C、550°C、600°C、650°C、700°C、750°C 下热氧化, 保温 6 小时, 使得合金薄膜充分氧化, 最后自然冷却至室温。

### 3.2.4 热氧化法 TIO 薄膜的表征与分析

依次对 TIO 薄膜的结构、成分、光学性能和电学性能进行了表征。用英国 Bedc Plc 公司的 D1 system 高分辨 X 射线衍射仪对 TIO 薄膜进行了结构测试, X 射线源为  $\text{CuK}\alpha$ 。用荷兰 FEI 公司的 SIRION 型场发射扫描电镜对薄膜进行了形貌观察和断横截面薄膜厚度的测量。用 PERKIN ELMER 公司的 Lambda 20 型分光光度计测试了 TIO 薄膜在紫外-可见光区(UV-Vis)的透过率, 光源为 150 W 的氙灯。用 Bio-Rad 公司的 HL5500PC 型霍耳效应测试仪测试了 TIO 薄膜的电阻率、载流子的类型、浓度及其迁移率。

### 3.2.4.1 XRD 对 TIO 薄膜的表征与分析

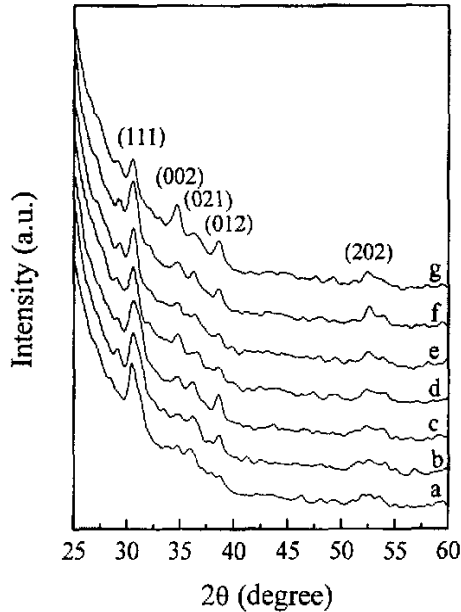


图 3-7 不同温度下热氧化后 TIO 薄膜的 XRD 图谱  
(a=450°C, b=500°C, c=550°C, d=600°C, e=650°C, f=700°C, g=750°C)

图 3-7 为不同温度热氧化后 TIO 薄膜的 XRD 图谱。图中均为  $\text{SnO}_2$  的衍射峰，没有  $\text{In}$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  相的析出，可见  $\text{In}$  可能进入  $\text{SnO}_2$  的晶格中，或在间隙位置，或替代  $\text{Sn}$  在  $\text{Sn}$  的晶格位置。通过 XRD 标准图谱的标定得出所制备的  $\text{SnO}_2$  为正交结构，与金红石结构的  $\text{SnO}_2$  不同。 $\text{SnO}_2$  的正交结构的晶格常数  $a=4.714 \text{ \AA}$ ,  $b=5.727 \text{ \AA}$ ,  $c=5.214 \text{ \AA}$ ，而四方金红石结构  $a=b=4.738 \text{ \AA}$ ,  $c=3.188 \text{ \AA}$ 。这两种结构在  $b$ 、 $c$  轴方向上晶格常数的变化较大，可能与  $\text{In}^{3+}$  的掺入有关，因为  $\text{In}^{3+}$  的离子半径 ( $0.8 \text{ \AA}$ ) 大于  $\text{Sn}^{4+}$  的离子半径 ( $0.71 \text{ \AA}$ )， $\text{In}^{3+}$  的掺入替代了  $\text{Sn}^{4+}$  使得晶体结构发生了变化。正交结构  $\text{SnO}_2$  的获得也可能与所采用的热氧化的制备方法有关。从图 3-7 的变化中我们可以看出：在温度较低时，以  $\text{SnO}_2$  的 (111) 晶面的衍射峰最强；随着热氧化温度的不断升高，出现了 (002)、(012) 晶面的衍射峰，而 (111) 晶面的衍射峰却在减弱。原因可能是：其一是由于热氧化温度的升高，晶体沿着各个晶面生长的随机性增加，因而出现了  $\text{SnO}_2$  正交结构的多个晶面的衍射峰。类似的情况在 Jie Zhao 等人采用热氧化法生长的  $\text{ZnO}$  薄膜中也有发生<sup>[92]</sup>。其二是随着热氧化温度的升高，掺入的  $\text{In}^{3+}$  从间隙位进入替代位，影响了晶体的结构和生长过程。在 750°C 热氧化后，XRD 图谱中所有的峰都比较明显。总的来说，随着温度的升

高，薄膜的结晶状况得到改善，正交结构的  $\text{SnO}_2$  向对称性更高的四方结构转变。

### 3.2.4.2 FESEM 对 TIO 薄膜的表征与分析

利用荷兰 FEI 公司的 SIRION 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对 TIO 薄膜的表面形貌进行观察；并通过场发射扫描电子显微镜对薄膜断横截面的观察来测得薄膜的厚度。

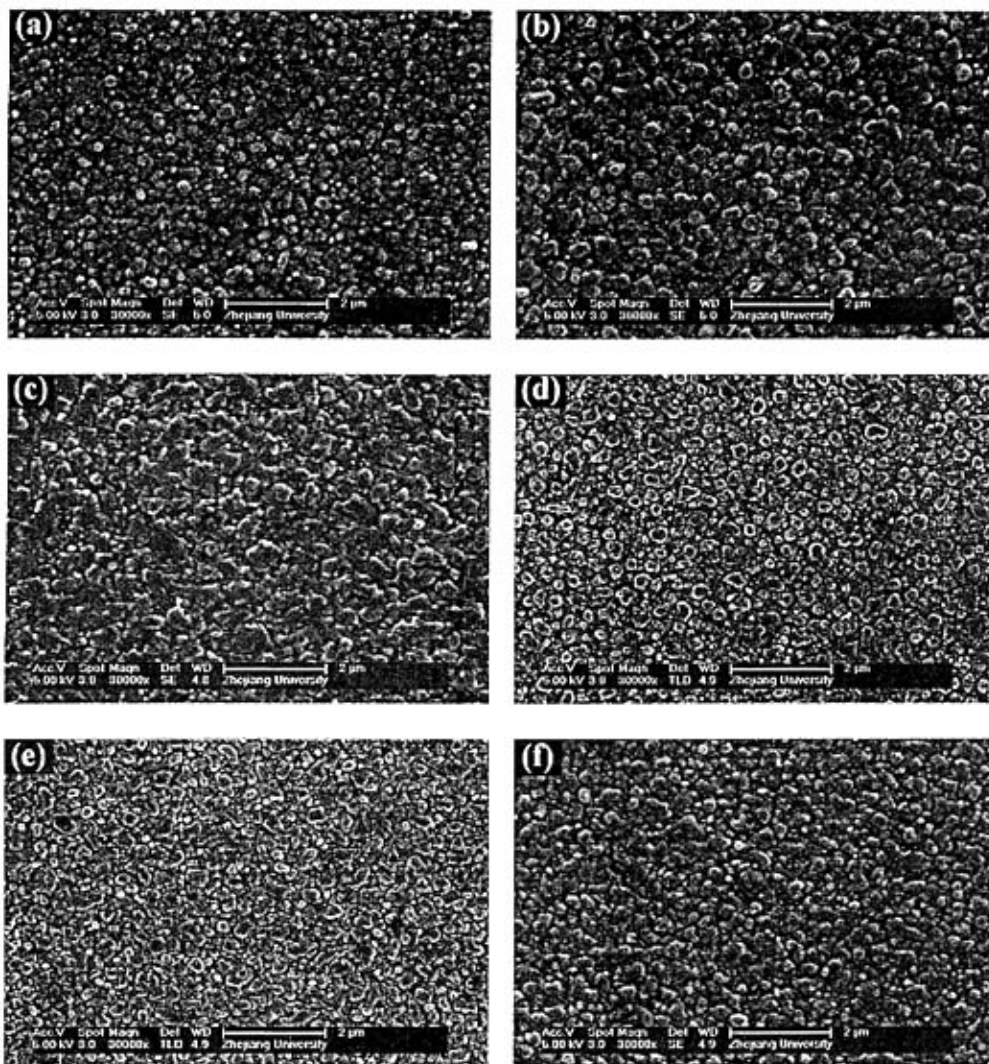


图 3-8 不同热氧化温度下 TIO 薄膜的 FESEM 图

(a)=450°C, (b)=500°C, (c)=550°C, (d)=600°C, (e)=650°C, (f)=700°C

图 3-8 为在不同热氧化温度下 (450°C~700°C) TIO 薄膜的 FESEM 表面形貌图像。从图中可见，各温度下热氧化后的薄膜的晶体颗粒大小和分布较均一，从

图中的(a)、(b)、(c)来看,晶粒大小随着热氧化温度的升高而增大,但增幅不大,而热氧化温度超过 600℃后(见图中的(d)、(e)、(f)),薄膜的平整度和致密度明显比低温下热氧化后的薄膜要好得多,可见薄膜的结晶质量得到了改善。

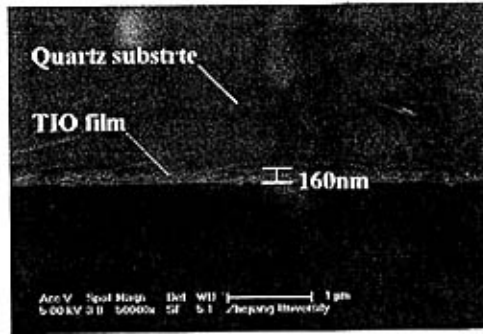


图 3-9 600℃热氧化处理后 TiO 薄膜的断截面图

图 3-9 是利用 FESEM 观察到的 TiO 薄膜的断截面图。该样品是 InSn 合金薄膜经过 600℃长时间热氧化处理后得到的。通过断截面图可见薄膜与衬底的界面平整、清晰可见,说明 TiO 薄膜与石英玻璃衬底结合得很好,薄膜在石英玻璃衬底上生长得很好,测得薄膜的厚度约为 160 nm。

### 3.2.4.3 TiO 薄膜的光学性能表征与分析

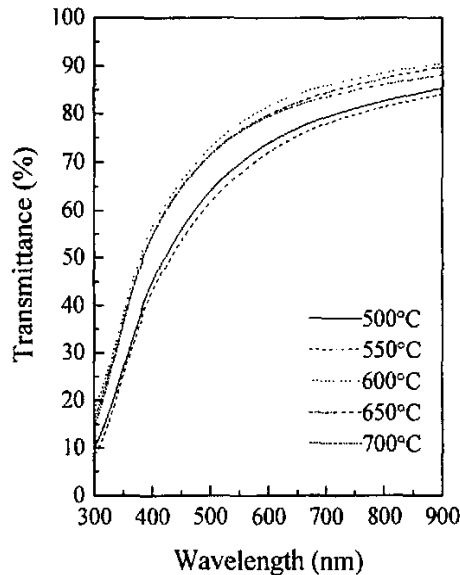


图 3-10 不同温度热氧化处理后 TiO 薄膜在可见光区的透过谱

图 3-10 是不同温度热氧化后 TiO 薄膜在可见光区的透过谱。从图中可以看出, 随着热氧化温度 (500~600°C) 的升高, 薄膜的透过率稍微有所提高。我们认为, 这是因为原先掺杂的 In 金属离子在间隙位置, 后来由于温度升高, In 金属离子获得足够的驱动力从而取代了晶格上的 Sn 金属离子, 这样, 掺杂的杂质造成的杂质散射影响减小, 所以在可见光区的透过率有所提高。温度升高到 600°C 以上时, 透过率曲线基本保持不变。600°C 以上样品在可见光范围的平均透过率约为 80%。同时, 600°C 以上热氧化处理后的透射谱与 600°C 以下的透射谱相对比, 其透过率边有向短波方向移动的趋势, 出现了类似蓝移的现象, 这可能与  $\text{In}^{3+}$  离子的掺入并替代了  $\text{Sn}^{4+}$  离子有关。 $\text{In}^{3+}$  离子的掺入破坏了原有的晶体场使得 TiO 薄膜的光学禁带宽度发生了变化。

### 3.2.4.4 TiO 薄膜的电学性能表征与分析

在室温下用霍耳效应测试仪测得 TiO 薄膜的电学性能。图 3-11、3-12、3-13 分别所描述的是热氧化温度对 TiO 薄膜的载流子浓度、载流子迁移率和电阻率的影响。

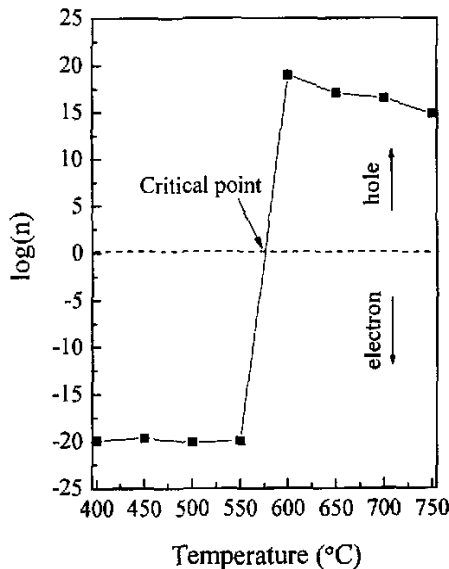


图 3-11 热氧化温度对 TiO 薄膜的载流子浓度的影响

从图 3-11 中可以看出, TiO 薄膜的载流子类型和浓度随温度变化而变化, 575°C 是薄膜从 n 型导电转变为 p 型导电的转折点温度。热氧化温度低于 575°C 时, TiO

薄膜导电类型为 n 型, 载流子浓度随温度增加而减小; 当热氧化温度高于 575℃ 时, TIO 薄膜呈 p 型导电, 其载流子浓度亦随温度增加而减小。

上述现象可解释如下: 当 TIO 薄膜在较低温度热氧化处理时, 薄膜中的 In 原子没能获得足够的能量进入 Sn 离子的位置取代之, 因而薄膜中的 In 原子不能成为受主, 相反, 如果 In 原子处于间隙位置反而成为施主<sup>[85,91]</sup>。另外, 金属氧化物通常有大量的本征点缺陷 (例如氧空位和金属锡间隙原子等), 它们往往起着施主的作用, 因此此时的 TIO 薄膜呈 n 型导电。当热氧化温度升高后, 越来越多的  $\text{In}^{3+}$  离子进入  $\text{Sn}^{4+}$  的取代位, 并起到受主作用。此时因受主产生更多的空穴载流子, 数量上还超过了本征电子载流子, 如此 TIO 薄膜的导电类型成为了 p 型。在 600℃ 热氧化处理后获得的 TIO 薄膜的空穴载流子浓度为最大, 达  $9.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。这种方法获得的 TIO 薄膜的空穴浓度要比溶胶凝胶法制备的 ITO 薄膜<sup>[85]</sup>的空穴浓度高一个数量级, 表明热氧化方法可以实现更有效的受主掺杂, 获得更高的载流子浓度。当热氧化温度高于 600℃ 后, 所获得的 TIO 薄膜的空穴载流子浓度随温度升高而减小, 这是因热氧化温度较高, 产生更多的施主缺陷 (点缺陷), 使得吉布斯自由能减小而导致的。显而易见, 在 InSn 合金薄膜的热氧化过程中, 热氧化温度是 TIO 薄膜获得 p 型导电的一个关键性的参数。

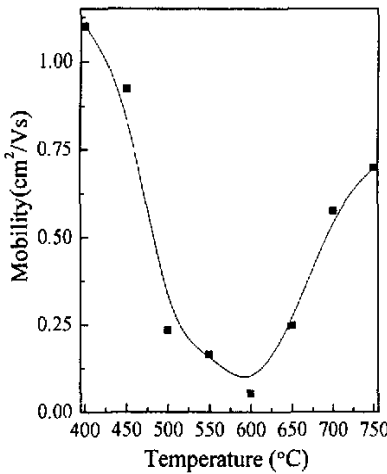


图 3-12 热氧化温度对 TIO 薄膜载流子迁移率的影响

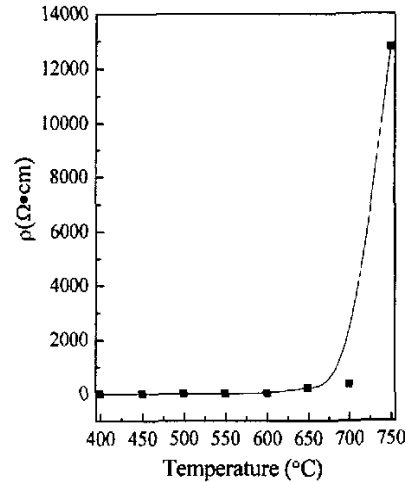


图 3-13 热氧化温度对 TIO 薄膜电阻率的影响

另外, 从图 3-12、3-13 中可知, p 型导电的 TIO 薄膜的载流子浓度很高时, 但是其迁移率却很低。电离杂质 (如电离受主) 的增加是导致 TIO 薄膜薄膜的载流子迁移率降低的主要原因。当热氧化温度升高时, 空穴浓度降低, 电离受主数目随之减少, 载流子的散射的影响也相应地减弱, 从而导致了载流子霍尔迁移率

的提高。这与 Ji et al 所报道的 p 型 SnO<sub>2</sub> 薄膜和 p 型 ZnO 薄膜中出现过的现象相类似<sup>[85,93]</sup>。

### 3.3 本章小结

- (1) 通氧反应溅射法沉积的 TiO 薄膜与氧气流量、衬底温度、氮气流量和热处理温度等条件密切相关。
- (2) A 组薄膜中, 氧气流量为 60 sccm 时, 500℃ 热处理后得到的 TiO 薄膜在可见光区透过率高 (90% 以上), 空穴载流子浓度为  $4.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率为  $15.7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 其光学和电学性能均优于 O<sub>2</sub>=10 sccm 时的薄膜。
- (3) B 组薄膜中, 衬底温度为 200℃ 时沉积的薄膜在 400℃ 热处理后得到电阻率低至  $1.81 \Omega \cdot \text{cm}$  的 p 型透明导电 TiO 薄膜。此时的空穴载流子浓度为  $1.67 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 载流子迁移率为  $20.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。
- (4) C 组薄膜中, 反应溅射时 N<sub>2</sub> 的通入, 反应后的 N 离子在薄膜中起着受主的作用, 获得 p 型透明导电 TiO 薄膜, 但热处理后会使之电学性能下降。
- (5) 通过直流磁控溅射铟锡合金靶 (In/Sn=0.2) 得到合金薄膜, 然后在空气中热氧化成为 TiO 薄膜的方法, 成功制备了 p 型的 TiO 透明导电薄膜。
- (6) 在 600~700℃ 温度范围内热氧化得到的 TiO 薄膜, 在可见光范围的平均透过率可以达到 80% 以上, 空穴浓度最高可以达到  $9.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。
- (7) 从结晶性能和电学性能上看, 先沉积溅射合金膜后热氧化的方法制得的 p 型 TiO 薄膜要优于通氧反应溅射得到的薄膜。

## 第四章 p 型 SnO<sub>2</sub>:Ga 透明导电薄膜的研究

掺 In 的 SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜的研究较为成功, 我们设想寻找其他类似的元素进行掺杂, 以求达到更好的掺杂效果。在元素周期表中, Ga 元素与 In 元素是同一主族的金属元素, 常态下的离子价为+3 价, 倘若 Ga 也能掺杂进入 SnO<sub>2</sub> 晶格位取代 Sn<sup>4+</sup> 的位置, 则也可实现受主掺杂, 产生更多的空穴载流子。

### 4.1 SnO<sub>2</sub>:Ga 薄膜的制备

#### 4.1.1 实验设备

实验制备薄膜用的磁控溅射仪是中国科学院沈阳科学仪器研究中心研制的多靶磁控溅射仪。该磁控溅射仪的示意图如图 2-2 所示。

#### 4.1.2 溅射靶材的制备

所选用的靶材为纯 SnGa 的合金靶, 其制作过程与 InSn 合金靶类似。靶原料是纯度为 99.999% 的 Sn 粒和 99.999% 的 Ga。在模具中将这两种金属熔化, Ga/Sn 的原子比约为 0.2。在真空中温度升高到 300℃ 均匀混合后缓慢冷却凝固而制成 (Sn 的熔点为 231.99℃, Ga 的熔点为 29.87℃)。

#### 4.1.3 SnO<sub>2</sub>:Ga 薄膜的制备与表征

借鉴 SnO<sub>2</sub>:In 薄膜的成功经验, 锡镓氧化物 SnO<sub>2</sub>:Ga (TGO) 也通过热氧化法获得。先利用直流磁控溅射沉积 SnGa 合金膜, 然后在空气中进行热氧化获得透明的 TGO 薄膜。磁控溅射时的背景压强为  $6 \times 10^{-3}$  Pa, 工作气体为高纯氩气 (99.999%)。采用石英玻璃作为衬底材料, 溅射前, 先将衬底在丙酮溶液里用超声波清洗, 再用去离子水漂洗, 然后用氮气吹干, 最后在 400℃ 温度下烘烤除去吸附在表面的气体。在沉积薄膜前先预溅射 3 min 以除去靶材表面的氧化物, 溅射时不通氧气, 衬底不加热。具体沉积工艺条件为: 氩气流量为 30 sccm, 靶与衬底的距离为 80 mm, 溅射功率为 30 w, 溅射时压强为 1 Pa, 溅射采用直流脉冲方式进行, 高压的开关时间由计算机精确控制。每个样品溅射总时间为 6 min, 沉积速度约为 (0.6~0.7) nm/s。SnGa 金属膜沉积好后放入有不同温区的热处理炉中, 在 450℃~850℃ (间



隔 50℃) 下进行热氧化处理。

依次对薄膜的结构、成分、光学性能和电学性能进行了表征。用英国 Bede plc 的 D1 system 高分辨 X 射线衍射仪对 TGO 薄膜进行了结构测试, X 射线源为  $\text{CuK}\alpha$ 。用荷兰 FEI 公司的 SIRION 型场发射电镜的能谱 (EDAX) 功能分析了薄膜的成分。用 PERKIN ELMER 公司的 Lambda 20 型分光光度计测试了 TGO 薄膜在紫外-可见光区 (UV-Vis) 的吸收特性, 光源为 150W 的氙灯。用 Bio-Rad 公司的 HL-5500PC 型霍尔效应测试仪测试了 TGO 薄膜中载流子的类型、浓度及其迁移率。

## 4.2 $\text{SnO}_2:\text{Ga}$ 薄膜的表征结果与分析

### 4.2.1 TGO 薄膜的晶体结构分析与成分分析

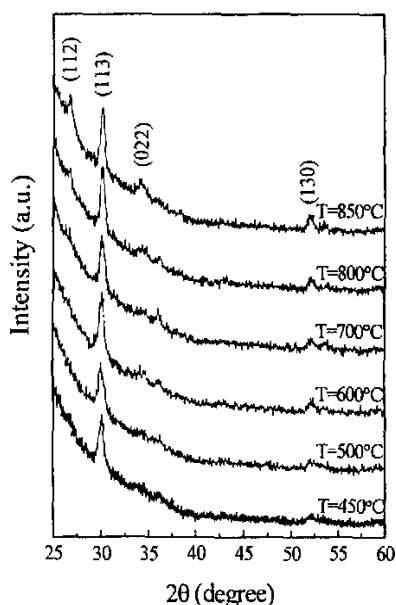


图 4-1 不同温度热氧化处理后 TGO 薄膜的 XRD 谱

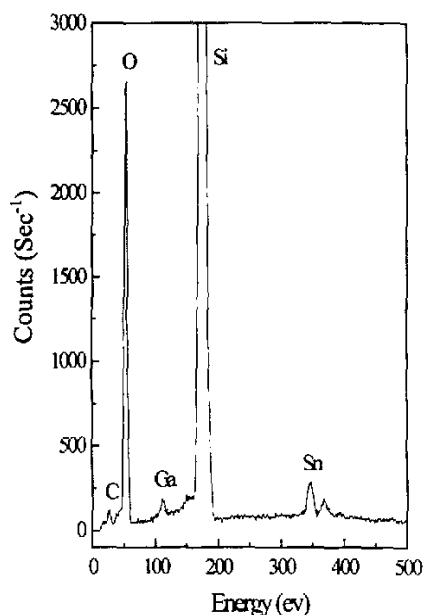


图 4-2 不同温度热氧化处理后 TGO 薄膜的 EDAX 图谱

图 4-1 为样品在不同温度下进行热氧化处理后得到的掺镓的  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 测试结果。与标准粉末衍射数据比较可以看出, 掺镓的  $\text{SnO}_2$  薄膜保持  $\text{SnO}_2$  原有的金红石结构, 且其 (113) 晶面族对应的衍射峰强度明显偏高, 表明  $\text{SnO}_2$  薄膜沿 (113) 方向择优取向生长。这与 Ji 等报道的 p 型掺杂的 ITO 薄膜沿 (101) 方向择优取向生长有所不同<sup>[85]</sup>。 $\text{SnO}_2$  薄膜沿 (113) 方向择优取向生长的现象可能与

这种热氧化的制备方法有关。在 M. Radecka<sup>[57]</sup>用热氧化方法制备 $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$  时晶体生长状况也是如此。另外, 图 4-2 的 TGO 薄膜的 EDAX 分析表明, 经计算薄膜 Ga/Sn 比为 0.26, 与靶材的 Ga/Sn 原子比相差较小, 原因可能是溅射时后沉积上去的粒子碰撞到衬底上的粒子, 使得衬底上的一些粒子被打掉, 造成衬底上 TGO 薄膜成分的损失, 另外高温热氧化过程中也会造成金属薄膜的热蒸发。

#### 4.2.2 TGO 薄膜的紫外可见吸收分析

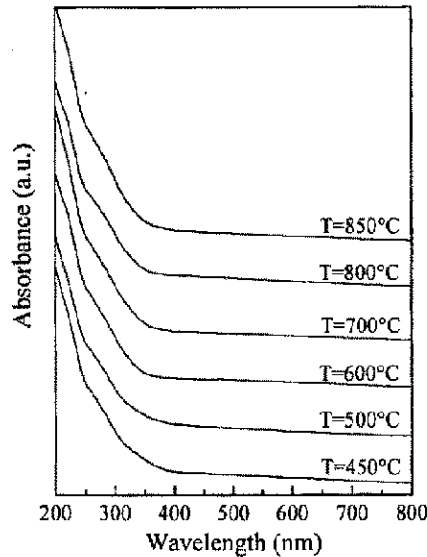


图 4-3 不同温度热氧化处理后 TGO 薄膜的吸收谱

图 4-3 为不同温度 450°C~850°C 热氧化后得到的 TGO 薄膜的吸收谱。从图中可见, 所测薄膜的吸收谱曲线变化趋势并没有很大的区别。薄膜在可见波段的吸收较小, 将吸收谱转换成透射谱, 发现当波长大于 350 nm 时透过率均大于 85%。通过测得的吸收谱及  $\text{SnO}_2$  薄膜的吸收系数<sup>[94]</sup>, 我们估算得到所沉积的薄膜厚度约 200 nm。另外, 从吸收图谱可知, 所测薄膜的吸收边均略有蓝移, 但变化不大, 约在 325 nm 左右, 相应的光学禁带宽度约 3.8 eV。这与所报道的  $\text{SnO}_2$  薄膜的  $E_g$  值为 3.6~4.0 eV 基本一致<sup>[18-21]</sup>。

### 4.2.3 TGO 薄膜的电学性能分析

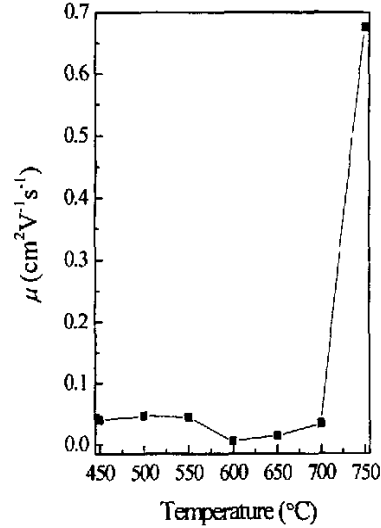
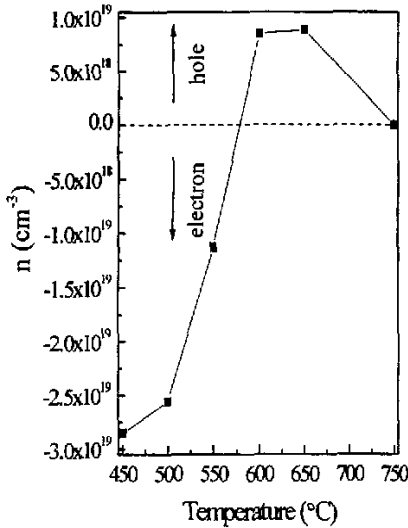


图 4-4 热氧化温度对载流子浓度的影响

图 4-5 热氧化温度对载流子移率的影响

图 4-4、图 4-5 和图 4-6 分别给出的是热氧化温度对掺镓的  $\text{SnO}_2$  薄膜的载流子浓度、载流子迁移率 和薄膜电阻率  $\rho$  的影响。注意，在图 4-4 中，负的载流子浓度表示电子，正的表示空穴。从图 4-4 可见，热氧化温度低于  $600^\circ\text{C}$  时，薄膜的导电类型为 n 型，同时电子浓度随着温度的升高而减小。我们认为这是因为当热氧化温度较低时，镓原子没有足够的能量进入锡的格位，不但起不到受主的作用，反而可能因为处于间隙位起施主作用，同时，由于氧空位及间隙锡等施主性缺陷的存在，导致薄膜呈 n 型。随着温度的升高，镓原子逐渐进入替代位成为受主，补偿部分电子，因此电子浓度逐渐减小。高于  $600^\circ\text{C}$  后，大量镓原子替代锡原子成为受主，产生的空穴浓度开始大于施主性缺陷产生的电子浓度，因此薄膜的导电类型转变为 p 型。薄膜的空穴浓度在热氧化温度为  $650^\circ\text{C}$  时达到极大值  $8.84 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。热氧化方法获得的 TGO 薄膜的空穴浓度与上一章 TIO 薄膜的空穴浓度差不多，表明在热氧化方法制备的  $\text{SnO}_2$  中，镓和铟都是有效的受主掺杂剂。随着热氧化温度的进一步升高，空穴浓度又开始下降。我们认为这是因为较高温度热氧化时薄膜中形成大量的施主性点缺陷导致电子浓度升高所致。这与 p 型导电的掺铟氧化锡薄膜及 p 型导电的氧化锌薄膜的情况基本一致<sup>[85,93]</sup>。另外，从图 4-5、图 4-6 中可以看出，当电阻率  $\rho$  达到最小值时 ( $48.5 \Omega \cdot \text{cm}$ )，迁移率  $\mu$  很小，仅为  $1.46 \times 10^{12} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，这种现象在 ITO 中也存在，我们认为迁移率下降的原因是由于电离杂质

大量增加而引起的<sup>[85]</sup>。

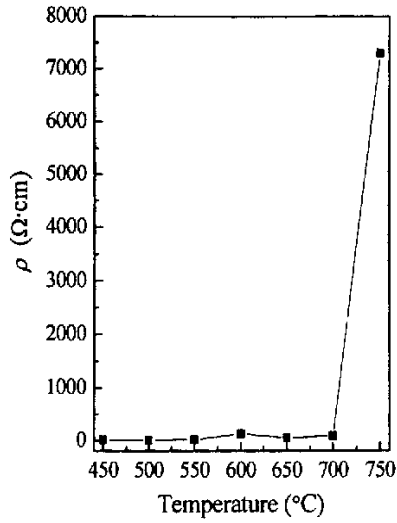


图 4-6 热氧化温度对 TGO 薄膜电阻率的影响

### 4.3 本章小结

- (1) 通过直流磁控溅射 SnGa 合金靶(Ga/Sn=0.2)及热氧化的方法，成功地制备了 p 型的锡镓氧化物透明导电薄膜。
- (2) 在 600~700°C 热氧化温度下，锡镓氧化物薄膜在可见光范围内透过率可达到 85%以上，空穴浓度最高达  $8.84\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ，电阻率为 50~100  $\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- (3) 由于氧化物半导体中施主性缺陷的存在，使得空穴的有效浓度没有掺杂比例所期望的那么高。

## 第五章 掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的研究

三价的金属元素在 SnO<sub>2</sub> 薄膜中均能获得有效的掺杂, 薄膜在光学和电学性能上的表现也比以前的研究有了更进一步。于是也想在二价的金属 Cu 的掺杂上做一些研究工作。在 SnO<sub>2</sub> 薄膜中掺铜, 希望 Cu<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>能够替代 Sn<sup>4+</sup>, 成为 SnO<sub>2</sub> 的双重受主, 获得 p 型导电的 SnO<sub>2</sub> 薄膜。这种掺杂设想基于以下两个原因: 第一, 无论是二价的铜还是一价的铜如果能够取代 SnO<sub>2</sub> 的 Sn<sup>4+</sup>都会成为受主离子, 实现 p 型掺杂; 第二, CuO、Cu<sub>2</sub>O 本身也为 p 型导电半导体材料<sup>[95,96]</sup>。但是, 由于 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的禁带宽度比较窄(CuO 在 1.21~1.5 eV 之间<sup>[97]</sup>, Cu<sub>2</sub>O 约为 2.17 eV<sup>[98]</sup>), 所以掺铜会降低对 SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光范围的透过率。

### 5.1 掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的制备

实验采用多靶直流磁控溅射仪, 在石英衬底上依次溅射一层金属铜膜、一层金属锡膜和一层金属铜膜, 类似于三明治结构的薄膜, 如图 5-1 所示。制得的薄膜在空气中进行热氧化处理, 使铜得到有效的扩散, 从而获得掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜。

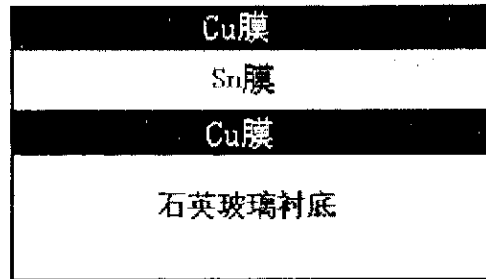


图 5-1 金属薄膜沉积的三明治结构示意图

#### 5.1.1 实验设备

实验制备薄膜用的磁控溅射仪是中国科学院沈阳科学仪器研究中心研制的多靶磁控溅射仪。该磁控溅射仪的示意图如图 2-2 所示。

## 5.1.2 溅射靶材的制备

锡靶的制备过程与铜锡合金靶基本相同。采用纯度为 99.999% 的 Sn 粒，在内径为 66 mm 的模具中 300℃ 左右熔化，缓慢冷却后凝固制成。铜靶通过机械加工纯铜棒材制得。

## 5.1.3 薄膜的制备

采用石英玻璃作为衬底材料（溅射前已采用了丙酮、去离子水在超声波下清洗，并在烘箱中烘干）。溅射时本底压强为  $\sim 10^{-3}$  Pa 数量级，溅射气体为高纯氩气（999.999%），衬底温度为室温。在生长薄膜前先预溅射 2 min 以除去靶材表面的氧化物和其他杂质。具体的工艺参数为：氩气的流量控制在 60 sccm，靶与衬底的距离为 80 mm，溅射时的压强在 2~3 Pa 之间，铜靶和锡靶的溅射电压分别为 260 V 和 220 V，溅射电流均为 0.1 A。溅射过程中先溅射一层铜膜，接着生长上一层锡膜，最后再溅射一层铜膜。锡膜溅射的时间保持在 5 min 不变。实验的样品制备分为两组。两组样品的制备及其处理流程如图 5-2 所示。

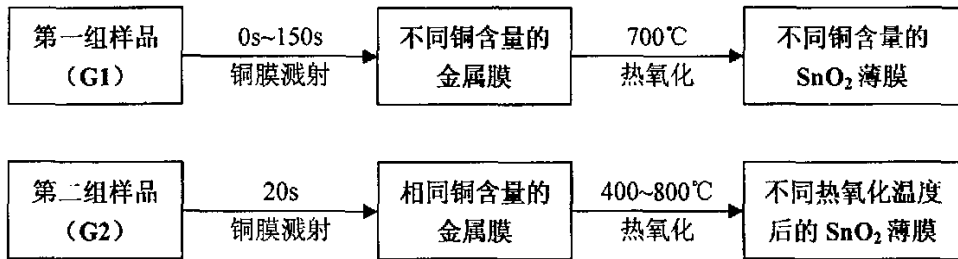


图 5-2 两组样品处理的流程图

第一组（G1）通过每层铜膜的生长时间从 0s、10s、30s、60s、100s、150s 的变化，获得了一组锡、铜不同配比的多层金属薄膜。制得的 6 个样品一起在 700℃ 下进行热氧化处理。保温 6 小时，自然冷却后得到掺铜的 SnO<sub>2</sub> 薄膜。

第二组（G2）保持每层铜膜的溅射时间 10s 不变，制得的锡铜多层金属薄膜分别在 400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃ 的温度下进行热氧化。保温 6 个小时后，自然冷却得到掺铜 SnO<sub>2</sub> 薄膜。

## 5.2 掺 Cu 的 $\text{SnO}_2$ 薄膜的晶体结构分析

### 5.2.1 铜含量对 $\text{SnO}_2$ 薄膜晶体结构的影响

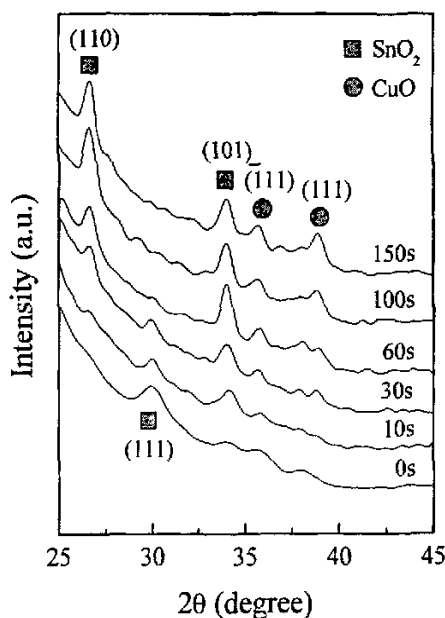


图 5-3 第一组的掺铜的  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 图谱

图 5-3 为第一组掺铜的  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 图谱。图中 0s、10s、30s、60s、100s、150s 分别是单层 Cu 膜的溅射时间。当溅射时间为 150s 时，该样品的两层 Cu 膜的总溅射时间与 Sn 膜的溅射时间 (5 min) 相等。从图中可以看出，无 Cu 膜时， $\text{SnO}_2$  薄膜的晶体结构与掺 In 的  $\text{SnO}_2$  薄膜一样，为正交结构， $30^\circ$  的 (111) 晶面的衍射峰最强。随着 Cu 膜溅射时间的增加 (即铜含量的增加)， $\text{SnO}_2$  薄膜的晶体结构发生了变化，从正交结构转变为四方结构 (金红石结构)。从 10s 铜的 XRD 图谱开始，出现了  $26^\circ$ 、 $34^\circ$  的四方结构的特征峰，同时正交结构的 (111) 衍射峰的强度逐渐减弱。到了 60s 铜的 XRD 图谱中，正交结构的 (111) 衍射峰基本消失。在 150s 铜的 XRD 图谱中，四方结构的两个特征峰成为了最强峰，由此可以判断此时  $\text{SnO}_2$  是四方金红石结构。与此同时，30s 铜的 XRD 图谱中出现了 CuO 在  $35.5^\circ$ 、 $38.6^\circ$  方向的两个特征峰，随着铜膜溅射时间的增加，这两个特征峰的强度也不断地增强。

从图 5-3 可知， $\text{SnO}_2$  金红石结构的衍射峰强度随含 Cu 量的增加而增强，同时

CuO 衍射峰也随之增强。由此可推断铜的掺入有利于  $\text{SnO}_2$  获得对称性更高的四方金红石结构。这是因为  $\text{SnO}_2$  晶体生长一般会受到其他的氧化物和温度的影响 [99,100]。

## 5.2.2 热氧化温度对掺铜 $\text{SnO}_2$ 薄膜晶体结构的影响

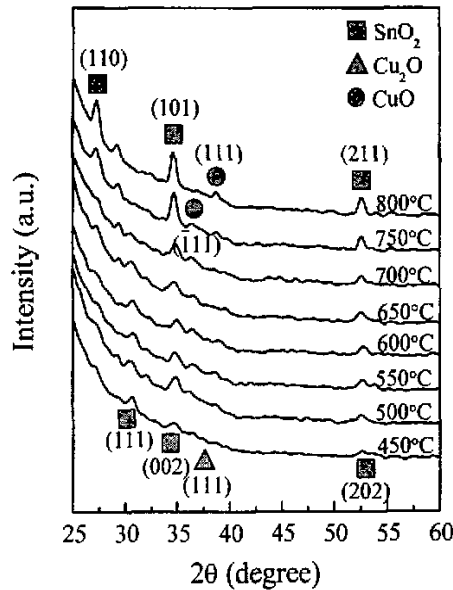


图 5-4 第二组掺 Cu 的  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 图谱

图 5-4 为每层 Cu 膜溅射时间均为 10s，在不同温度下热氧化后获得的掺铜的  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XRD 图谱。选择 10s 的 Cu 膜的溅射时间是因为在第一组样品 XRD 图谱中：Cu 膜的溅射时间为 10s 时获得的掺铜的  $\text{SnO}_2$  的薄膜还没有明显的 CuO 的衍射峰。从第二组样品的 XRD 图谱中看出，随着热氧化温度的升高，薄膜的晶体结构变化呈现出与第一组样品相同的趋势。 $\text{SnO}_2$  的晶体结构从正交转变为四方金红石结构。这是因为温度的升高使得  $\text{SnO}_2$  的晶体结构的对称性发生了转变<sup>[99]</sup>。从图谱中，我们可以比较明显的观察到  $\text{SnO}_2$  四方结构的 26°衍射峰的出现，而且衍射峰强度随热氧化温度升高而逐渐增强， $\text{SnO}_2$  的结晶质量也逐渐提高。另一方面，450°C 热氧化的 XRD 图谱中，存在  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 36.4°的 (111) 晶面的微弱的衍射峰。随着热氧化温度的升高，出现了 35.5°和 38.6°的 CuO 的特征峰，而  $\text{Cu}_2\text{O}$  的衍射峰消失。这种变化的趋势与 F. Mathis 等人研究的 Cu-Sn 合金中 Cu 在低温下氧化形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、在高温时形成 CuO 的结果一致<sup>[101]</sup>。但是，由于沉积的 Cu 金属薄膜时间较短，相对 Cu 含量就很低，热氧化后生成的铜的氧化物含量很少，所以其



衍射峰强度都不是很强。

## 5.3 掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能分析

### 5.3.1 铜含量对 SnO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能的影响

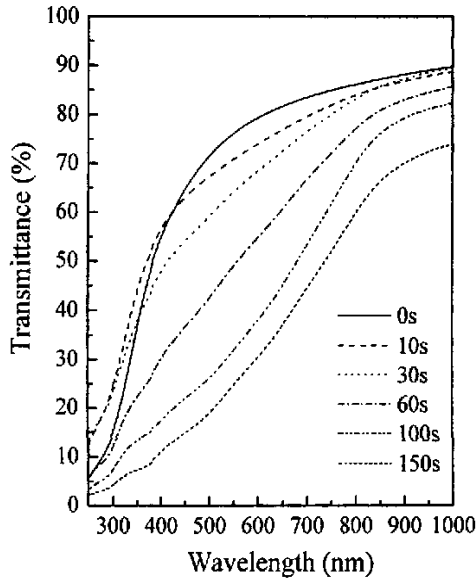


图 5-5 Cu 含量对 SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区透过率的影响

图 5-5 为 Cu 含量对 SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区透过率的影响。这一组样品是金属膜沉积后在 700℃ 下热氧化处理的。从图中我们可以清楚地看到随着 Cu 薄膜溅射时间的增加, SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区的透过率逐渐下降。这是因为有 Cu 薄膜沉积后, SnO<sub>2</sub> 薄膜中含有 Cu<sub>2</sub>O、CuO 相, 这个在前面晶体结构分析中得到证明, 而 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 的禁带宽度比较窄(CuO 在 1.21~1.5eV 之间<sup>[97]</sup>, Cu<sub>2</sub>O 约为 2.17eV<sup>[98]</sup>), 这必然会降低 SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区的透过率, 实验证明也正式如此, 而且随着 Cu 金属膜沉积时间的增加, SnO<sub>2</sub> 薄膜的透过率逐渐下降了。当没有沉积 Cu 金属膜时的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的透过谱所对应的吸收边约在 320 nm, 但随着 Cu 金属膜沉积时间的增加, 透过率边向长波方向移动, 并且透过率边有明显的拖尾现象。这些正是 CuO 相的存在使得薄膜的透过率发生这样的变化。

### 5.3.2 热氧化温度对 SnO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能的影响

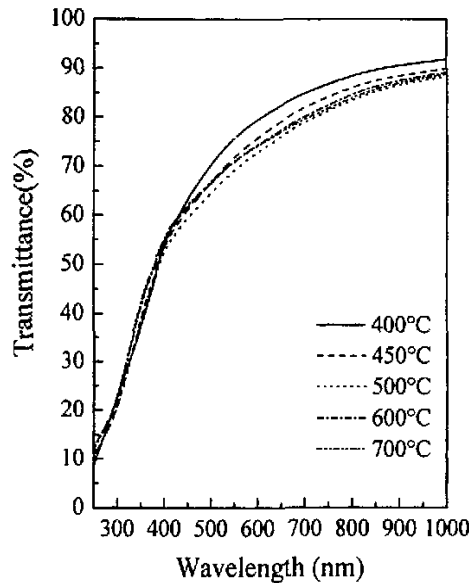


图 5-6 热氧化温度对掺铜的 SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区透过率的影响

图 5-6 是每层 Cu 膜溅射时间均为 10s, 热氧化温度对掺铜的 SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区透过率的影响图谱。从图上可知, 当热氧化温度从 400°C 升高到 500°C 后, 薄膜在可见光区的透过率有所降低。这种变化趋势与上述同组样品的 XRD 图谱的变化趋势相对应, 我们可解释为: 铜在低温下被氧化生成 Cu<sub>2</sub>O, 在高温下生成 CuO, 而 Cu<sub>2</sub>O 的禁带宽度 (2.17 eV) 比 CuO (1.21~1.5 eV) 大。故而在高温热氧化处理的薄膜中形成 CuO 后, SnO<sub>2</sub> 薄膜在可见光区的透过率自然有所下降。

## 5.4 掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的电学性能分析

不同铜含量, 在 700°C 热氧化处理后的第一组样品由于电阻率非常大, 导电性很差, 其电学性能各个参数无法在霍耳效应测试仪中测得。

第二组样品在低温处理后导电性能较好, 利用霍耳测试仪测试后得到的结果如表 5-1 所示。

表 5-1 热氧化温度对掺铜的  $\text{SnO}_2$  薄膜电学性能的影响

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	迁移率 ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	导电类型
400	34.2	$6.05\times 10^{17}$	0.227	p
450	227	$7.69\times 10^{16}$	0.357	p
500	1130	$-1.28\times 10^{16}$	0.302	n
550	279000	$8.68\times 10^{11}$	25.2	p

从表 5-1 中可知, 在  $400^{\circ}\text{C}$  热氧化处理后获得的  $\text{SnO}_2$  薄膜的导电类型为 p 型, 空穴载流子浓度最高 ( $6.05\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), 电阻率最小 ( $34.2 \Omega\cdot\text{cm}$ )。但  $\text{SnO}_2$  薄膜的导电类型为 p 型的原因, 我们认为并非是由于 Cu 原子取代了晶格中的  $\text{Sn}^{4+}$ , 而是  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$  相在薄膜中的存在使得  $\text{SnO}_2$  薄膜呈 p 型导电。我们知道,  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  都是比较典型的 p 型导电氧化物<sup>[1,2]</sup>。掺铜  $\text{SnO}_2$  薄膜的电学性能主要受掺铜后氧化形成的  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  的影响。在不进行掺杂的情况下, 铜空位是它们的主要受主<sup>[102]</sup>。对于  $\text{Cu}_2\text{O}$  来说铜空位的受主能级位于价带顶  $0.25\sim 0.4\text{eV}$ <sup>[103]</sup>。在较低温度下热氧化时形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 薄膜中存在铜空位所以薄膜呈 p 型导电。随着热氧化温度的提高,  $\text{Cu}_2\text{O}$  进一步氧化成为  $\text{CuO}$ , 由于铜氧比例的变化, 这时薄膜中会产生间隙铜、氧空位等施主, 对受主产生补偿作用, p 型导电能力下降, 甚至转变为 n 型导电。随着热氧化温度的进一步提高, 晶体的结晶质量得到改善; 由于补偿作用, 空穴载流子浓度也显著下降, 因而载流子散射相对减弱, 使得载流子迁移率也相应提高, 达  $25.2 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , 但此时载流子浓度只有  $10^{11} \text{cm}^{-3}$  数量级, 电阻率也很高。

## 5.5 本章小结

- (1) 通过多靶磁控溅射生成 Cu-Sn-Cu 多层金属膜后热氧化的方法制得了掺 Cu 的  $\text{SnO}_2$  薄膜。Cu 没有像希望的那样进入 Sn 的替代位成为双重受主使得  $\text{SnO}_2$  薄膜转变 p 型导电, 而是以 Cu 的氧化物的形式存在。
- (2) 在对不同 Cu 的掺入量和不同热氧化温度的两组样品的研究中发现, 铜的掺入量增加和热氧化温度的升高, 均使得  $\text{SnO}_2$  的晶体结构从正交结构转变为对称性更好的四方金红石结构。
- (3)  $\text{SnO}_2$  薄膜在可见光范围的透过率由于  $\text{CuO}$  的形成而不断下降, 透过率边

也逐渐向长波方向移动，出现透过率边的拖尾，表现出 CuO 透过谱的性质。

- (4) 较低温度下热氧化得到的薄膜具有 p 型导电性能，可能是  $\text{Cu}_2\text{O}$  中的 Cu 空位所致。

## 第六章 结 论

- (1) 用直流磁控溅射沉积 InSn、GaSn 合金薄膜加热氧化的两步法,成功地制备了 p 型的 TIO 和 TGO 透明导电薄膜。在 600℃~700℃热氧化后得到的 TIO 和 TGO 薄膜在可见光区的平均透过率达到 80%以上,空穴浓度最高可以达到  $9.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。TGO 薄膜在可见光区的透过率比 TIO 薄膜的高,但空穴浓度却较 TIO 薄膜的低。
- (2) 热氧化方法得到的 p 型 TIO 薄膜的结晶性能和电学性能均优于通氧反应溅射直接得到的 p 型 TIO 薄膜,但后者在可见光区的透过率更高。
- (3) 通过多靶磁控溅射沉积 CuSn 合金膜加热氧化的方法制得掺 Cu 的 SnO<sub>2</sub> 薄膜,但所掺的铜没有进入 Sn 的格位成为双重受主,生成的锡氧化物薄膜仅呈弱 p 型。
- (4) 掺铜可以使得 SnO<sub>2</sub> 薄膜的晶相从正交结构转变为四方结构,而且结晶性能得到提高。
- (5) 总之,对于 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 p 型掺杂,In 和 Ga 都是有效的受主掺杂剂,但 Cu 不是。合金氧化法获得的二氧化锡薄膜的 p 型电学性能比反应磁控溅射直接氧化法薄膜的好,但透光性能稍差。

## 参考文献

- [1] R. Chandrasekhar, K. L. Choy, Electrostatic spray assisted vapour deposition of fluorine doped tin oxide, *Journal of Crystal Growth*, 231 (2001), 215-221.
- [2] J. P. Upadhyay, S. R. Vishwakarma, H. C. Prasad, Studies of electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub>:P films, *Thin Solid Films*, 169 (1989), 195-204.
- [3] B. Canut, V. Teodorescu, J. A. Roge, M. G. Blanchin, K. Daoudi, C. Sandu, Radiation-induced densification of sol-gel SnO<sub>2</sub>:Sb films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 191 (2002), 783-788.
- [4] K. Y. Rajpure, M. N. Kusumade, Michael N. Neumann-Spallart, C. H. Bhosale, Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 64 (2000), 184-188.
- [5] M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, B. R. Mehta, S. Stappert, G. Dumpich, Tailored nanoparticle films from monosized tin oxide nanocrystals: Particle synthesis, film formation, and size-dependent gas-sensing properties, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003), 551-560.
- [6] W. Schmid, N. Bârsan, U. Weimar, Sensing of hydrocarbons with tin oxide sensors: possible reaction path as revealed by consumption measurements, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003), 232-236.
- [7] M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, Properties of reactively sputtered tin oxide films as CO gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 23 (1995), 193-195.
- [8] J. Sarradin, N. Benjelloum, G. Taillades, M. Ribes, Tin/tin oxide film electrodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 97/98 (2001), 208-210.
- [9] Q. Luo, X. Y. Chen, Z. G. Liu, Z. M. Sun, N. B. Ming, Deposition of oriented polymer films for liquid crystal alignment by pulsed laser ablation, *Applied Surface Science*, 108 (1997), 89-93.
- [10] S. C. Lee, J. H. Lee, T. S. Oh, Y. H. Kim, Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75 (2003), 481-487.
- [11] T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra, Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors, *Thin Solid Films*, 289 (1996), 22-28.

- [12] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tnanbe, FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 164 (2004), 199-202.
- [13] 李玉, 郑其经. 二氧化锡薄膜的制备、特性及应用, *材料科学与工程*, 1992, 10 (2), 21-27.
- [14] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ , *Nature*, 389 (1997), 939-942.
- [15] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Transparent p-type conducting oxides: Design and fabrication of p-n heterojunctions, *MRS Bulletin*, 25 (2000), 28-37.
- [16] B. L. Lewis, D. C. Paine, Application and processing of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, 25 (2000), 22-27.
- [17] R. G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors, *MRS Bulletin*, 25 (2000), 52-57.
- [18] W. Spence, The uv Absorption Edge of Tin Oxide Thin Films, *Journal of Applied Physics*, 38 (1967), 3767-3770.
- [19] H. Galindo, A. B. Vincent, J. C. Sánchez-R., L. D. Laude, Excimer laser processing for surface improvement of tin oxide thin films, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993), 645-648.
- [20] H. M. Phillips, Y. J. Li, Z. Q. Bi, B. L. Zhang, Reactive pulsed laser deposition and laser induced crystallization of  $\text{SnO}_2$  transparent conducting thin films, *Applied Physics A*, 63 (1996), 347-351.
- [21] P. S. Patil, R. K. Kavar, T. Seth, D. P. Amalnerkar, P. S. Chigare, Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) thin films, *Ceramics International*, 29 (2003), 725-734.
- [22] 张正勇, 张耀华, 焦正, 李民强, 张蓉, 刘锦淮. 半导体氧化物气体传感器测试新原理与方法, *传感技术学报*, 2000, 13 (2), 106-110.
- [23] 张锦文, 武光明, 宋世庚, 陶明德.  $\text{SnO}_2$ 薄膜的湿敏效应, *半导体技术*, 1999, 24 (6), 42-44.
- [24] 严百平, 朱秉升.  $\text{Sn-SnO}_x$ 薄膜的湿敏特性研究, *西安交通大学学报*, 1995, 29 (4), 20-25.
- [25] 郑昌琼, 冉均国. 新型无机材料, 科学出版社, 2003, 212-220.

- [26] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Sensors and Sensory Systems for Electronic*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [27] D. S. Lee, H. Y. Jung, J. W. Lim, M. Lee, S. W. Ban, J. S. Huh, D. D. Lee, Explosive gas recognition system using thick film sensor array and neural network, *Sensors and Actuators B*, 71 (2000), 90-98.
- [28] 吕宝堂, 赵晖, 郑君, 邹邦涛, 贾兆滨. 外连式 SnO<sub>2</sub> 导电薄膜非晶硅太阳电池, *电源技术*, 2002, 26 (2), 89-91.
- [29] P. Radhakrishnan, K. Sathianandan, N. Subhash, Laser-induced damage to spary pyrolysis deposited transparent conducting films, *Journal of Applied Physics*, 59 (1986), 902-904.
- [30] L. I. Maissel, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, 1970, Chap.18
- [31] A. P. Rizzato, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Characterization of Tin Oxide Based Sol-Gel Coatings on Borosilicate Glasses by X-Ray Reflectivity, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19 (2000), 811-816.
- [32] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. A. Ramazaniyan, Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998), 1049-1057.
- [33] M. Kojima, H. Kato, A. Imai, Electronic conduction of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 84 (1988), 1902-1905.
- [34] B. Stjerna, E. Olsson, C. G. Granqvist, Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo, *Journal of Applied Physics*, 76 (1994), 3797-3817.
- [35] H. Ohsaki, DC reactive sputtering of electro-conductive transparent tin suboxide using a Sn-O<sub>2</sub>/Ar system, *Thin Solid Films*, 281-282 (1996), 223-227.
- [36] Y. Suda, H. Kawasaki, J. Namba, K. Iwatsuji, K. Doi, K. Wada, Properties of palladium doped tin oxide thin films for gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003), 1293-1296.
- [37] 徐如人, 庞文琴. *无机合成与制备化学*, 高等教育出版社, 2001.
- [38] S. S. Park, J. D. Mackenzie, Sol-gel-derived tin oxide thin films, *Thin Solid Films*, 258 (1995), 268-273.
- [39] 刘威, 曹立礼. 溶胶-凝胶法制备 SnO<sub>2</sub> 气敏薄膜的研究, *中山大学学报 (自然科学版)*, 2001, 40 (3), 56-59.



- [40] 郭玉忠, 黄瑞安, 孙加林. SnO<sub>2</sub>系溶胶—凝胶转变的流变学研究, 材料无机学报, 2001, 16 (2), 249-255.
- [41] 越泽廷, 姚纲照, 周佐平. 气敏膜的喷涂—热处理法研究, 华南理工大学学报 (自然科学版), 1997, 25 (7), 35-39.
- [42] 周之斌, 崔容强, 徐秀琴, 徐林, 孙铁囤. 一种喷涂SnO<sub>2</sub>减反射薄膜的新工艺及材料研究, 太阳能学报, 2000, 21 (1), 106-109.
- [43] S. W. Lee, P. P. Tsai, H. Chen, Comparison study of SnO<sub>2</sub> thin- and thick-film gas sensors, Sensors and Actuators B, 67 (2000), 122-127.
- [44] 王雅静, 姜月顺, 戴国瑞, 李枚枚. 二氧化锡非晶超微粒薄膜制备与薄膜性能的研究, 化学研究与应用, 1999, 11 (1), 37-40.
- [45] 晏继文, 石自光, 张光华. 用改进的电子束蒸发法淀积的SnO<sub>2</sub>薄膜的性质, 薄膜科学与技术, 1991, 4 (1), 56-61.
- [46] 王玉恒, 马瑾, 计峰, 余旭浒, 张锡健, 马洪磊. 射频磁控溅射法制备SnO<sub>2</sub>:Sb薄膜的结构和光致发光性质研究, 物理学报, 2005, 54 (4), 1731-1735.
- [47] 刘庆业, 蒙冕武, 邓希敏, 刘明登. 射频溅射法研制SnO<sub>2</sub>纳米薄膜, 广西师范大学学报 (自然科学版), 2001, 19 (4), 64-67.
- [48] 林伟, 黄世震, 黄兆新, 陈伟. 磁控溅射纳米SnO<sub>2</sub>薄膜的气敏特性, 传感器技术, 2003, 22 (1), 61-64.
- [49] 张兵临, 覃东杰, 徐彬, 李运钧, 张兰. SnO<sub>2</sub>薄膜的脉冲激光沉积, 光电子·激光, 1995, 6 (1), 39-42.
- [50] J. P. Raghunath, A. K. Mallik, L. R. Jawaleker, Uv absorption studies of undoped and fluorine-doped tin oxide films, Thin Solid Films, 143 (1986), 113-118.
- [51] 郭玉忠, 王剑华, 黄瑞安, 王贵青. 掺杂SnO<sub>2</sub>透明导电薄膜电学及光学性能研究, 无机材料学报, 2002, 17 (1), 131-138.
- [52] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K. L. Chopra, Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, Journal of Applied Physics, 51 (1980), 6243-6251.
- [53] 马黎君, 魏京花. 掺杂与SnO<sub>2</sub>薄膜性能影响研究, 北京建筑工程学院学报, 2001, 17 (2), 70-73.
- [54] M. Fantini, I. Torriani, The compositional and structural properties of sprayed SnO<sub>2</sub>:F thin films, Thin Solid Films, 138 (1986), 255-265.
- [55] 李蓉萍, 季秉厚. 真空蒸发CVD法研制超微粒SnO<sub>2</sub>薄膜, 内蒙古大学学报 (自然科学版), 1990, 21 (4), 521-526.

- [56] D. F. Crabtree, Luminescence and charge compensation in SnO<sub>2</sub> doped with rare-earth ions, *Journal Physics D: Applied Physics*, 11 (1978), 1543-1551.
- [57] M. Radecka, J. Przewoźnik, K. Zakrzewska, Microstructure and gas-sensing properties of (Sn,Ti)O<sub>2</sub> thin films deposited by RGTO technique, *Thin Solid Films*, 391 (2000), 247-254.
- [58] B. Stjerna, C. G. Granqvist, Optical and electrical properties of sputter-deposited Mo-doped tin oxide thin films, *Journal Physics D: Applied Physics*, 26 (1993), 1011-1012.
- [59] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, Chemical design and thin film preparation of p-type conductive transparent oxides, *Journal of Electroceramics*, 4 (2000), 407-414.
- [60] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight, p-type conductivity in the delafossite structure, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001), 265-270.
- [61] J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, R. L. Hoffman, P-type oxides for use in transparent diodes, *Thin Solid Films*, 411 (2002), 119-124.
- [62] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A p-type conductive oxide with wide band gap, *Applied Physics Letters*, 73 (1998), 220-222.
- [63] A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano, Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors, *Applied Physics Letters*, 75 (1999), 2851-2853.
- [64] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 236 (1993), 27-31.
- [65] W. C. Machrodt, N. M. Harrison, V. R. Saunders, N. L. Allan, M. D. Towler, Direct evidence of O(p) holes in Li-doped NiO from Hartree-Fock calculations, *Chemical Physics Letters*, 250 (1996), 66-70.
- [66] W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago, Thermoelectric power generation using Li-doped NiO and (Ba,Sr)PbO<sub>3</sub> module, *Journal of Power Sources*, 103 (2001), 80-85.
- [67] W. Y. Lee, D. Mauri, C. Hwang, High-current-density ITO<sub>x</sub>/NiO<sub>x</sub> thin films diodes, *Applied Physics Letters*, 72 (1998), 1584-1586.
- [68] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya,

- T. Kamiya, H. Hosono, Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO, *Applied Physics Letters*, 83 (2003), 1029-1031.
- [69] H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO, *Thin Solid Films*, 445 (2003), 317-321.
- [70] R. J. Powell and W. E. Spicer, Optical properties of NiO and CoO, *Physical Review B*, 2 (1970), 2182-2193.
- [71] A. Fujimori, F. Minami, Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds, *Physical Review B*, 30 (1984), 957-971.
- [72] G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO, *Physical Review Letters*, 53 (1984), 2339-2342.
- [73] S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, K. Akimoto, Control of hole carrier density of polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by Si doping, *Applied Physics Letters*, 80 (2002), 950-952.
- [74] Y. Okamoto, S. Ishizuka, S. Kato, T. Sakurai, N. Fujiwara, H. Kobayashi, K. Akimoto, Passivation of defects in nitrogen-doped polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by crown-ether cyanide treatment, *Applied Physics Letters*, 82 (2003), 1060-1062.
- [75] S. Ishizuka, K. Akimoto, Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by group-IV elements doping, *Applied Physics Letters*, 85 (2004), 4920-4922.
- [76] Y. Kanai, Admittance Spectroscopy of Cu-doped ZnO crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30 (1991), 703-705.
- [77] Y. Kanai, Admittance Spectroscopy of ZnO crystals containing Ag, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30 (1991), 2021-2024.
- [78] D. K. Hwang, H. S. Kin, J. H. Lim, J. Y. Oh, J. H. Yang, S. J. Park, K. K. Kim, D. C. Look, Y. S. Park, Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering, *Applied Physics Letters*, 86 (2005), 1519-1521.
- [79] J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, W. D. Yu, X. D. Gao, P-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions, *Applied Physics Letters* 85 (2004), 4070-4072.
- [80] T. M. Barnes, K. Olson, C. A. Wolden, On the formation and stability of p-type

- conductivity in nitrogen-doped zinc oxide, *Applied Physics Letters*, 86 (2005), 112112.
- [81] M. Joseph, H. Tabarta, T. Kawai, P-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38 (1999), 1025-1030.
- [82] M. Sanmyo, Y. Tomita, K. Kabayashi, Preparation of p-type ZnO films by doping of Be-N bonds, *Chemistry of Materials*, 15 (2003), 819-821.
- [83] G. D. Yuan, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, Q. Qian, B. H. Zhao, R. X. Fan, Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films, *Applied Physics Letters*, 86 (2005), 202106.
- [84] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, L. D. Chen, Deposition and electrical properties of N-In codepd p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Physics Letters*, 84 (2004), 541-543.
- [85] Z. G. Ji, Z. J. He, Y. L. Song, K. Liu, Z. Z. Ye, Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO<sub>2</sub> thin films, *Journal of Crystal Growth* 259 (2003), 282-285.
- [86] Z. G. Ji, Z. J. He, Y. L. Song, K. Liu, Y. Xiang, A novel transparent pn<sup>+</sup> junction based on indium tin oxides, *Thin Solid Films* 460 (2004), 324-326.
- [87] 顾培夫. 薄膜技术, 浙江大学出版社, 1990.
- [88] 王力衡, 黄运添, 郑海涛. 薄膜技术, 清华大学出版社, 1991.
- [89] 严一心, 林鸿海. 薄膜技术, 兵器工业出版社, 1994.
- [90] 曹茂盛, 徐群, 杨邴等. 材料合成与制备方法, 哈尔滨工业大学出版社, 2002.
- [91] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, I. Akyuz, The effect of Zn concentration on some physical properties of tin oxide films obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Letters*, 58 (2004), 3686-3693.
- [92] J. Zhao, L. Z. Hu, Z. Y. Wang, Y. Zhao, X. P. Liang, M. Wang, High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn, *Applied Surface Science*, 229 (2004), 311-315.
- [93] Z. G. Ji, C. X. Yang, K. Liu, Z. Z. Ye, Fabrication and characterization of p-type ZnO films by pyrolysis of zinc-acetate-ammonia solution, *Journal of Crystal Growth*, 253 (2003), 239-242.
- [94] Z. Nabi, A. Kellou, S. Méçabih, A. Khalfi, N. Benosman, Opto-electronic properties of rutile SnO<sub>2</sub> and orthorhombic SnS and SnSe compounds, *Materials Science and Engineering B*, 98 (2003), 104-115.

- [95] N. Serim, T. Serin, Ş. Horzum, Y. Çelik, Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semiconductor Science and Technology*, 20 (2005), 398-401.
- [96] B. Balamurugan, B. R. Mehta, Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation, *Thin Solid Films*, 396 (2001), 90-96.
- [97] F. Marabelli, G. B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli, Optical gap of CuO, *Physical Review B*, 52 (1995), 1433-1436.
- [98] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, M. T. Czyzyk, Electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO, *Physical Review B*, 38 (1988), 11322-11330.
- [99] G. Mangamma, V. Jayaraman, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, Effects of silica additions on H<sub>2</sub>S sensing properties of CuO-SnO<sub>2</sub> sensors, *Sensors and Actuators B*, 53 (1998), 133-139.
- [100] J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, N. Yamazoe, Element for highly sensitive and selective detector, *Sensors and Actuators B*, 9 (1992), 197-203.
- [101] F. Mathis, J. Salomon, B. Moignard, L. Pichon, M. Aucouturier, J. C. Dran, Real time RBS study of Cu-Sn alloy thermal oxidation by means of a <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> external micro-beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 226 (2004), 147-152.
- [102] Y. L. Liu, Y. C. Liu, R. Mu, H. Yang, C. L. Shao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, The structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>O films electrodeposited on different substrates, *Semiconductor Science and Technology*, 20 (2005), 44-49.
- [103] G. P. Pollack, D. Trivich, Photoelectric properties of cuprous oxide, *Journal of Applied Physics*, 46 (1975), 163-172.

## 攻读硕士期间发表的论文

1. 季振国, 陈琛, 王超, 周强, 赵丽娜. p 型透明导电的锡镓氧化物薄膜的制备及其表征, 真空科学与技术学报, Vol.25, No.2, 2005. (EI)
2. **Chen Chen**, Zhenguo Ji, Chao Wang, Lina Zhao, Qiang Zhou, P-type Indium-Tin Oxide Films Prepared by Thermal Oxidation of metallic InSn Alloy Films, Materials Letters. (Accepted, SCI)
3. 季振国, 赵丽娜, 何作鹏, 陈琛, 周强. 喷雾热解法制备 p 型铟锡氧化物透明导电薄膜, 无机材料学报, Vol.21, No.1, 2006. (SCI)
4. 周强, 季振国, 赵丽娜, 陈琛, 王超. Cu/Al 比对 p 型透明导电铜铝氧薄膜性能的影响, 半导体光电, Vol.26, No.6, 2005.
5. Zhenguo Ji, Lina Zhao, Zuopeng He, Qiang Zhou, **Chen Chen**, Transparent p-type conducting indium-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis, Materials Letters, 60 (2006),1387-1389. (SCI)

## 致 谢

本论文得到国家自然科学基金 (No.60576063)、教育部博士点基金 (No.20050335036)、浙江省分析测试基金(03103)、十五“985”等项目的资助。

在本硕士学位论文即将完成之际, 首先我要衷心感谢我的导师季振国教授的悉心指导。季老师严谨踏实的治学态度、诲人不倦的学者风范给我树立了学习的好榜样。是季老师引导我、帮助我引入半导体材料的研究领域, 他广博而扎实的理论知识, 熟练而活用的科研技能, 使我在近三年的学习中受益匪浅。季老师不仅在学业上, 更在为人和处事方面给我以关心和教导。这些对我的求学和成长过程给予了莫大的帮助, 并将使我受益终身。对导师的感激之情, 源由心生。在此我向季老师致以最崇高的敬意和最诚挚的谢意!

感谢硅材料国家重点实验室各位领导和老师, 以及浙江大学材化学院的樊先平老师、浙江大学分析测试中心的王幼文老师、袁明永老师、唐小明老师, 硅材料实验室的师兄、师姐们在实验测试方面给我的帮助, 在此向他们表示感谢。

感谢刘坤、王超、赵士超、杜鹃、孙兰侠、何振杰、何作鹏等师兄师姐, 在实验开始阶段给了我很大的指导和帮助。几位师兄师姐刻苦的学习态度和严谨的科研精神极大的鼓舞了我, 给我树立了榜样, 才使我能够顺利的完成学业。也非常感谢周强、赵丽娜、胡彬彬、席俊华等同学, 他们也给予了我很大的帮助, 是他们的友谊伴随我快乐地走过这两年半的风风雨雨。同时, 我还要感谢我的室友陈顺国和孙霆同学, 感谢他们在生活和学习上给予我的关心和照顾, 三年的生活亲如兄弟一般, 其乐融融。

最后要感谢我的家人和朋友, 特别感谢我的父母, 他们辛劳一辈子, 默默地培养和支持着我在外求学, 他们把无私的爱都奉献给了我。这也是一直鼓励着我能一直走到今天, 使我克服一个又一个困难, 不断向更高的高峰攀登。

最后再一次感谢所有帮助过我的老师和朋友们! 谢谢大家!

陈琛

2006年2月于浙大求是园