文章编号: 1000-7032(2015)07-0829-05

Sr-F 共掺杂的 SnO_2 基透明导电薄膜

吴绍航[1,2], 张 楠[1], 郭晓阳[1], 蒋大鹏[1], 刘星元[1*]
(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用离子源辅助的电子束热蒸发技术研制了高性能的 Sr-F 共掺杂 SnO_2(SFTO)基透明导电薄膜。所制备的 SFTO 薄膜具有良好的导电性和透过率,电阻率低于 3.9×10^{-3} Ω·cm, 380～2 500 nm 波段的平均透过率大于 85%,功函数约为 5.10 eV。SFTO 透明导电薄膜为非晶态薄膜,具有较好的表面平整度($R_q<1.5$ nm)。与工业上 F 掺杂 SnO_2 薄膜的衬底温度(>450 ℃)相比,本文所用的衬底温度仅为 300 ℃,有望直接将 SnO_2 基透明导电非晶薄膜制备到柔性的塑料(PI、PAR 或 PCO)衬底上以获得性能良好的柔性电极。

关 键 词: 透明导电薄膜; 无铟; SnO_2; 半导体掺杂
中图分类号: O484.4　　**文献标识码:** A　　**DOI:** 10.3788/fgxb20153607.0829

Sr-F Codoped SnO_2 Transparent Conductive Film

WU Shao-hang[1,2], ZHANG Nan[1], GUO Xiao-yang[1], JIANG Da-peng[1], LIU Xing-yuan[1*]
(1. *State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Insitute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)
* *Corresponding Author, E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn*

Abstract: Sr-F codoped SnO_2(SFTO) transparent conductive oxide films were prepared by ion-assisted electron beam deposition at a low temperature. The films show electrical resistivity of less than 3.9×10^{-3} Ω·cm, high average optical transmittance of 85% from 380 nm to 2 500 nm, and high work function of about 5.1 eV. The films are amorphous and have favorable surface morphology with average roughness of about 1.5 nm. The deposition temperature of SFTO film is 300 ℃, which is much lower than that of FTO products. SFTO transparent conductive amorphous thin film can be expected to be directly prepared on flexible plastic (PI, PAR or PCO) substrate, in order to obtain flexible electrodes with good performance.

Key words: transparent conductive film; non-indium; SnO_2; semiconductor doping

1 引 言

以 ITO(Indium tin oxide)为代表的透明导电氧化物薄膜已经普遍应用于有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)、有机太阳能电池(Organic solar cell, OSC)、有机薄膜晶体管(Organic thin film transistor, OTFT)、智能窗口等,涵盖了发光、能源、电子、智能技术等多个重要领域[1-8]。随着人们对器件性能和成本要求的不断提高,对透明导体薄膜也提出了更高的要求[9]。就

收稿日期: 2015-04-09; **修订日期:** 2015-05-06
基金项目: 国家自然科学基金(51102228, 61106057); 吉林省科技发展计划(20140520119J)资助项目

有机光电子器件而言,当电极的功函数与活性层能级良好匹配时可以有效提高载流子传输效率,显著提高器件性能[10-11]。因此人们对电极的功函数和电极-活性层的缓冲层做了大量的研究。ITO 薄膜表面功函数一般比较低,为 4.0 ~ 5.0 eV。在 OLED 中,一般的空穴传输材料和空穴注入材料都具有比较高的 HOMO (Highest occupied molecular orbital) 能级,如 N,N′-bis(naphthyl)-N,N′-diphenyl-1,1′-biphenyl-4,4′-diamine(5.2 eV)、phthalocyanine copper (Ⅱ) (5.3 eV)、4,4′,4″-tris (N-2-naphthyl-N-phenyl-amino) triphenylamine (5.1 eV)[12-13]。当 ITO 薄膜作为 OLED 的阳极时,ITO 薄膜与空穴注入材料/空穴传输材料之间的能级差会使得它们之间形成势垒,导致空穴注入效率低下,进而使整个器件性能不佳[14]。为了提高空穴注入发光层的效率,一方面可以通过较高功函数的电极直接注入,另一方面也可以加入修饰层形成能级梯度来降低注入势垒从而提高注入效率。显然,直接利用高功函数的电极在工艺上会更简单,而且增加器件的薄膜层数既增加了成本也会引入更多的影响因素。对于提高透明导电薄膜的高功函数而言,常用的处理方法是对其表面进行氧化或氯化处理。实验发现,经过表面处理后的 ITO 可以显著增加功函数,器件效率大幅提升,但是会对器件稳定性造成一定的影响[15]。

FTO(SnO_2:F) 和 AZO(ZnO:Al) 均具备较好的可见光透过率和电导性,但是它们的功函数也都是在 4.0 ~ 5.0 eV 之间[16-17]。此外,ZnO 基透明导电薄膜的环境稳定性并不理想。而 SnO_2 基透明导电薄膜一般都需要较高的衬底温度,商品化的 FTO 制备工艺需要 450 ℃以上的衬底温度,而且成膜方式一般为化学方法,薄膜平整度并不是很好,难以直接制备到柔性衬底上。在前期 Pr-F 共掺杂的 SnO_2 基透明导电薄膜(PFTO) 的工作基础上[18],本文利用离子源辅助的电子束热蒸发技术成功地在较低的衬底温度下制备了性能优良的 Sr-F 共掺杂的 SnO_2 基透明导电薄膜(SFTO),电阻率低于 3.9×10^{-3} Ω·cm,380 ~ 2 500 nm 波段的平均透过率大于 85%,功函数约为 5.10 eV。

2 实 验

此前的研究已经表明,3% 摩尔分数 PrF_3 掺杂的 SnO_2 靶材制备出的薄膜综合性能最优[18]。因此,这里我们先将 3% 摩尔分数的 SrF_2 与 SnO_2 充分混合,然后在 8 MPa 压力下将材料压制成直径 25 mm、高度 20 mm 的小圆柱体靶材。压制后的材料较为牢固,易于蒸镀。具体的蒸镀步骤如下:

(1) 超声清洗玻璃衬底并烘干。

(2) 把衬底和靶材料放入设备,并且对设备进行抽真空和衬底升温,直到温度达到设定温度 300 ℃而且真空度达到 3×10^{-3} Pa。

(3) 充入流量为 10 cm^3/min 的 O_2,并用离子源将 O_2 离化,离化电压为 160 V,离化电流为 2 A。

(4) 利用电子束轰击靶材料使得其蒸发到衬底上。蒸镀过程中,腔体气压为$(1\sim3)\times10^{-3}$ Pa。利用石英膜厚仪实时监控薄膜速率和厚度,以 0.4 nm/s 速率蒸镀薄膜,直到厚度达到 150 nm。

(5) 蒸镀完薄膜后冷却样品和设备,然后取样,关闭设备。

利用分光光度计(UV-3101PC,Shimadzu,Japan) 测试薄膜透过率。载流子迁移率通过霍尔效应仪(HMS-3000,Ecopia,Korea) 获得。实验中利用台阶仪(XP-1,Ambios,USA) 矫正薄膜厚度。利用开尔文探针(KP Technology,UK) 测试薄膜表面功函数。利用原子力测试系统(SPM 9700,Shimadzu,Japan) 表征薄膜表面形貌。利用 X 射线衍射仪(D8 Focus,Bruker,Germany) 测量薄膜的晶体结构。本实验也对 PFTO 以及商品化的 FTO 薄膜的性能进行了测量。本文制备的 SFTO 薄膜厚度与 PFTO 薄膜一样,均为 150 nm,而商品化的 FTO 薄膜厚度约为 350 nm。

3 结果与讨论

如图1所示,本文制备的 SFTO 薄膜与 PFTO 薄膜类似,均具有透明区域较宽的透射光谱。PFTO 和 SFTO 薄膜的透过率很相似,380 ~ 2 500 nm 波段的平均透过率大于 85%。相比之下,FTO 透过率在 750 nm 波长以后就已低于 80%。SnO_2 的理论带隙约为 3.6 eV,对应的短波吸收边应该为 344 nm 左右。然而 SFTO、PFTO 和 FTO 薄膜的短波吸收边均小于 344 nm,分别为 278,260,314 nm。这主要是由于 Burstein-Moss 效应引起的光学带隙展宽引起的[19-20]。对于直接带隙的半导体而言,光学带隙、入射光能量和吸收系数存在如下关系:

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

其中，A 为常数，a 为吸收系数，E_g 为光学带隙，$h\upsilon$ 为入射光能量。绘制 $h\upsilon \sim (ah\upsilon)^2$ 曲线，通过线性外延便可以得到薄膜的光学带隙，如图 1 中的插图所示。SFTO、PFTO 和 FTO 薄膜的光学带隙分别为 4.46，4.60，3.95 eV。

通常认为，透明导电薄膜在长波波段的吸收是自由电子的共振吸收引起的，其等离子体频率 ω_p 为[21]：

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}} = \frac{2\pi c_0}{\lambda_p}, \qquad (2)$$

这里，ε_o 为真空介电常数，ε_∞ 为高频介电常数，m^* 为电子有效质量，n 为载流子浓度，e 为电荷电量，c_o 为真空中的光速，λ_p 为等离子体频率对应的波长。对同一主体材料而言，ε_∞ 和 m^* 可以近似认为相差不大，所以载流子浓度越高则共振频率越往短波移动。由此可见，SFTO 和 PFTO 应该具有相似的载流子浓度而且浓度比 FTO 的小。

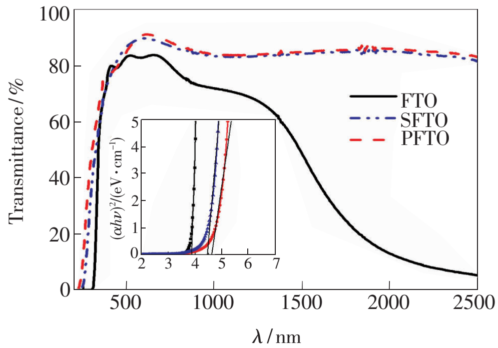

图 1 SFTO、PFTO 和 FTO 薄膜的透射光谱。

Fig. 1 Transmittance spectra of SFTO, PFTO, and FTO films, respectively.

表 1 SFTO、PFTO 和 FTO 薄膜的电学性质

Table 1 Electrical property of SFTO, PFTO, and FTO films

	Carrier concentration/ (10^{20} cm^{-3})	Hall mobility (cm^2 • V^{-1} • s^{-1})	Resistivity/ (10^{-4} Ω • cm)	Work function/eV
FTO	-2.833	33.32	6.6	4.57
PFTO	-1.298	12.99	37.0	5.15
SFTO	-1.220	13.28	38.6	5.10

利用霍尔效应测试薄膜的载流子浓度，结果显示 SFTO、PFTO 和 FTO 均为负值，即它们均为 N 型导电薄膜。而且 SFTO 和 PFTO 薄膜的载流子浓度相差不多，而 FTO 的载流子浓度比它们大一倍以上，这与前文等离子共振频率的推断一致。FTO 的衬底温度在 450 ℃以上，而 SFTO 和 PFTO 衬底温度均为 300 ℃。较高的衬底温度影响着薄膜结晶且有利于激活更多杂质成为有效的施主[22]，因而 FTO 薄膜具有较高的载流子浓度。SFTO 与 PFTO 薄膜的迁移率相仿而 FTO 薄膜的迁移率较高，可以推测 SFTO 和 PFTO 具有相似的形貌结构而 FTO 则不太相同。虽然 SFTO 和 PFTO 薄膜的导电性均不及 FTO，但是它们的功函数均达到 5.1 eV 左右，大于 FTO。

图 2 给出了薄膜的 XRD 谱，衍射角测量范围为 20°~40°。FTO 有 3 个明显的衍射峰，分别位于 26.545°，33.718°，37.767°，与金红石结构 SnO_2 (JCPDS No. 46-1088) 的 (110)、(101) 和 (200) 峰吻合。PFTO 和 SFTO 的衍射谱基本重叠，均没有明显的衍射峰，并且此前的工作已经证明 PFTO 为非晶薄膜，由此推断 SFTO 也为非晶薄膜。

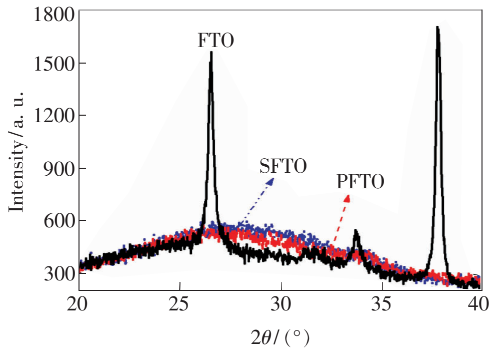

图 2 SFTO、PFTO 和 FTO 薄膜的 XRD 衍射图谱。

Fig. 2 XRD patterns of SFTO, PFTO, and FTO films, respectively.

从图 3 的 AFM 表面形貌图中可以看出，SFTO 与 PFTO 薄膜表面的颗粒大小相仿，分别为 38 nm 和 30 nm；而 FTO 薄膜表面的颗粒尺寸则远远大于 PFTO 的水平，达到了 109 nm。颗粒的增大导致其数目减小，可以减少颗粒界面的散射效应以及库伦作用等效应的影响，有利于获得高的迁移率[23]。影响载流子迁移率的因素主要是电离杂质(Ionized impurities)、原子振动(Atomic vibrations)和边界散射(Grain boundary scattering)。它

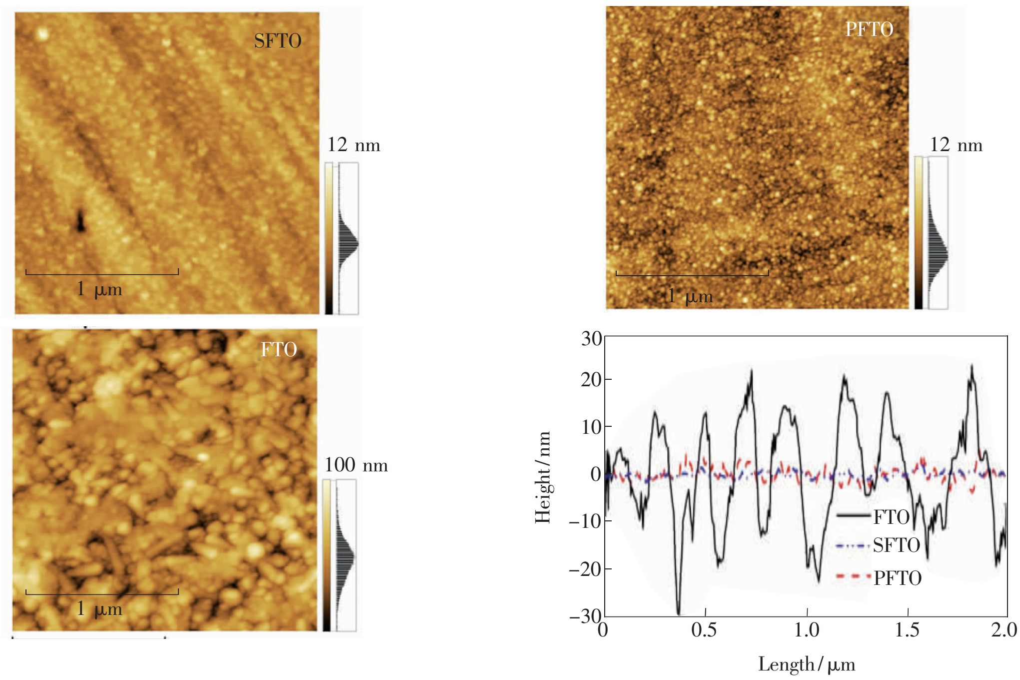

图 3 SFTO、PFTO 和 FTO 薄膜的 AFM 形貌图。PFTO/SFTO 薄膜的垂直分布范围为 12 nm,而 FTO 为 100 nm。每个形貌图右侧分别给出了该样品的高度分布图。右下角为 2 μm 的断面图以比较样品的平整度。

Fig. 3 AFM surface topography of SFTO, PFTO, and FTO films, respectively. The height of PFTO/SFTO and FTO films is aligned to 12 nm and 100 nm, respectively. The height distribution map of the sample is given on the right side of each pattern. A 2-μm section of each film is shown at the lower right corner for comparison of flatness.

们对迁移率的影响可以表示为:

薄膜颗粒影响着边界散射,薄膜晶态结构和温度影响原子振动,掺杂影响电离杂质。SFTO 和 PFTO 薄膜在薄膜颗粒、晶态结构和载流子浓度上均很相似,因此也具有相似的迁移率。由于良好的结晶有利于迁移率的提升,因此高温制备的多晶 FTO 薄膜的迁移率高于 SFTO 和 PFTO 薄膜。非晶态 Si 的迁移率要比晶态 Si 的迁移率低 2 个量级,而本文非晶态 SFTO 和 PFTO 具有和多晶 FTO 薄膜相同量级的迁移率,这可归结为 Sn 元素较大的 S 轨道半径导致了较强的 S-S 轨道交叠,其详细的机制与 IGZO 类似[23-26]。

非晶薄膜在生长过程中没有择优方向,因此通常具有较好的表面平整度。从表面均方根粗糙度来看,SFTO 和 PFTO 薄膜分别为 1.0 nm 和 1.5 nm,而 FTO 则达到了 12.7 nm,可见 SFTO 和 PFTO 薄膜的表面均比 FTO 平滑很多,这与三者的薄膜晶态吻合。

4 结 论

利用离子源辅助的电子束热蒸发技术制备了 Sr-F 共掺杂的 SnO_2 透明导电氧化物薄膜(SFTO),并与 PFTO 和 FTO 薄膜进行了比较。SFTO 薄膜和 PFTO 薄膜具有较好的导电性(电阻率分别为 $3.86\times10^{-3}\ \Omega\cdot cm$、$3.7\times10^{-3}\ \Omega\cdot cm$),380 ~ 2 500 nm 波段的平均透过率均大于 85%,功函数约为 5.10 eV。SFTO 薄膜和 PFTO 薄膜具有较好的表面平整度,且均为非晶薄膜。非晶薄膜比多晶薄膜具有更好的柔性性能,所以 SFTO 和 PFTO 薄膜作为无铟透明导电氧化物薄膜更有利于制备柔性器件。

参 考 文 献:

[1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.

[2] Major S, Chopra K L. Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells [J]. *Sol. Energy Mater.*, 1988, 17(5):319-327.

[3] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(2):183-185.

[4] Xiang C, Koo W, So F, *et al.* A systematic study on efficiency enhancements in phosphorescent green, red and blue microcavity organic light emitting devices [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2013, 2(6): e74.

[5] Hoffman R L, Norris B J, Wager J F. ZnO-based transparent thin-film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(5): 733-735.

[6] Song Q M, Lyu M C, Tan X, *et al.* Influence of H/Al co-doping on eletrical and optical properties and crystal structure of ZnO-based transparent conducting films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(4): 393-398 (in Chinese).

[7] Gu W, Xu T, Shi J F, *et al.* Effect of the film thickness on the performance of GZO transparent conductive layer and LEDs with GZO electrode [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(8): 1022-1027 (in Chinese).

[8] Lewis B G, Paine D C. Applications and processing of transparent conducting oxides [J]. *MRS Bull.*, 2000, 25(8): 22-27.

[9] Ellmer K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes [J]. *Nat. Photon.*, 2012, 6(12): 808-816.

[10] Helander M G, Wang Z B, Qiu J, *et al.* Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility [J]. *Science*, 2011, 332(6032): 944-947.

[11] Liao Y, Lu Q, Fan Y, *et al.* Manganese-doped indium oxide and its application in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(2): 023302-1-3.

[12] Adamovich V I, Cordero S R, Djurovich P I, *et al.* New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2003, 4(2): 77-87.

[13] Greiner M T, Helander M G, Tang W M, *et al.* Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11(1): 76-81.

[14] Shen Y, Jacobs D, Malliaras G, *et al.* Modification of indium tin oxide for improved hole injection in organic light emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(16): 1234-1238.

[15] Lo M F, Ng T W, Mo H W, *et al.* Direct threat of a UV-ozone treated indium-tin-oxide substrate to the stabilities of common organic semiconductors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(13): 1718-1723.

[16] Minami T. New n-type transparent conducting oxides [J]. *MRS Bull.*, 2000, 25(8): 38-44.

[17] Andersson A, Johansson N, Bröms P, *et al.* Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer LEDs [J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10(11): 859-863.

[18] Wu S, Li Y, Luo J, *et al.* Pr and F co-doped SnO_2 transparent conductive films with high work function deposited by ion-assisted electron beam evaporation [J]. *Opt. Express*, 2014, 22(4): 4731-4737.

[19] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. *Phys. Rev.*, 1954, 93(3): 632-633.

[20] Moss T S. The interpretation of the properties of indium antimonide [J]. *Proc. Phys. Soc.* B, 1954, 67(10): 775-782.

[21] Coutts T J, Young D L, Li X. Characterization of transparent conducting oxides [J]. *MRS Bull.*, 2000, 25(8): 58-65.

[22] Consonni V, Rey G, Roussel H, *et al.* Preferential orientation of fluorine-doped SnO_2 thin films: The effects of growth temperature [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61(1): 22-31.

[23] Zhang D H, Ma H L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films [J]. *Appl. Phys.* A, 1996, 62(5): 487-492.

[24] Hosono H, Yasukawa M, Kawazoe H. Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 203: 334-344.

[25] Nomura K, Ohta H, Takagi A, *et al.* Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors [J]. *Nature*, 2004, 432(7016): 488-492.

[26] Macdonald W A. Engineered films for display technologies [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(1): 4-10.

吴绍航(1987－)，男，广西贵港人，博士研究生，2010 年于吉林大学获得学士学位，主要从事透明导体/半导体方面的研究。

E-mail: wu_shaohang@163.com

刘星元(1970－)，男，黑龙江伊春人，研究员，1999 年于中科院长春物理所获得博士学位，主要从事有机激光方面的研究。

E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn