

透明导电薄膜的研究进展

刘晓菲 王小平 王丽军 杨 灿 王子凤

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

摘要 主要对目前国际上研究较多的几种透明导电薄膜,如金属膜、透明导电氧化物(TCO)薄膜(In_2O_3 基、 SnO_2 基、 ZnO 基及 TiO_2 基薄膜)、p型材料及多层膜的性能、制备工艺、研究现状及最新进展进行了较为详细的阐述。介绍了一些较为特殊的透明导电薄膜材料。展望了透明导电薄膜未来的研究方向及发展前景。

关键词 薄膜;透明导电薄膜;金属膜;透明导电氧化物薄膜;多层膜

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.100003

Research Progress in Transparent Conducting Films

Liu Xiaofei Wang Xiaoping Wang Lijun Yang Can Wang Zifeng

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract The properties, preparing technique, research status and recent development of the transparent conducting films including metal film, transparent conducting oxide (TCO) film (doped with In_2O_3 , SnO_2 , ZnO or TiO_2), p-type materials and multilayer films are reviewed in detail. Some special transparent conducting film materials are also introduced. Finally, the research direction and application prospect of the transparent conducting films are discussed.

Key words thin films; transparent conducting film; metal film; transparent conducting oxide film; multilayer film

OCIS codes 310.7005; 310.1860; 310.3840

1 引言

自20世纪80年代以来,薄膜技术取得了突飞猛进的发展,无论在学术上还是在实际应用中都取得了丰硕的成果。薄膜技术和薄膜材料已经成为当今材料科学中最活跃的研究领域之一,其中透明导电薄膜由于其具有的高导电性、在可见光范围内的高透光性以及在中红外光范围内的高反射性等优点引起了学者们的广泛关注。

在人们的传统观念里,自然界中透明的物质通常是不导电的,如玻璃、水晶等;而导电的或者导电性能好的物质又往往是不透明的,如金属、石墨等。而透明导电薄膜正是将透明性与导电性相结合,成为功能材料中具有特色的一类薄膜,在光电产业中具有广阔的应用前景。自1907年,Bakdeker将溅射的镉进行热氧化首次制备出透明导电氧化镉薄膜以来,相继出现了 SnO_2 基薄膜、 In_2O_3 基薄膜等不同类型的透明导电薄膜材料,并在众多领域实现了应用,形成了一定的市场规模。

经过近一个世纪的研究,目前的透明导电薄膜家族中成员众多,主要包括金属膜、金属氧化物膜、其他化合物膜和多层膜等。本文将对各类透明导电薄膜的制备方法、应用水平及目前最新的研究进展进行较详细的介绍。

2 金属膜系

金属膜系的薄膜材料主要有Au、Ag、Pt、Pd、Al等。只有当金属薄膜厚度在3~15 nm范围附近时,才

收稿日期: 2012-05-02; 收到修改稿日期: 2012-06-12; 网络出版日期: 2012-07-20

基金项目: 上海市人才资金(2009023)和上海市大学生创新活动计划(SH1110252155)资助课题。

作者简介: 刘晓菲(1987—),女,硕士研究生,主要从事光电功能薄膜材料方面的研究。E-mail: liuxiaofei0802@126.com

导师简介: 王小平(1964—),男,博士,教授,主要从事固体薄膜材料光电特性方面的研究。

E-mail: wxpchina64@yahoo.com.cn

具有某种程度的可见光透光性,因而可被当成透明电极使用。

对于金属透明导电薄膜来说,要获得比较高的透射率,其厚度必须减薄到一定程度,因而透光性与导电性是相互矛盾的。而且如此薄的金属膜非常容易在沉积或使用过程中由于原子团的迁移等原因形成岛状结构,从而呈现出较高的电阻率,其光学透射率相应地也会降低。同时较薄的薄膜厚度还会直接导致金属膜系的耐摩擦能力和附着能力变差。因此,金属透明导电膜不是理想的透明导电材料,其唯一的优点在于可以在非常低的衬底温度下沉积。

3 透明氧化物膜系

由于金属薄膜对光的吸收偏大,而且具有硬度低、稳定性差等缺点,因此人们开始研究氧化物、氮化物和氟化物等透明导电薄膜的形成方法及特性。其中透明导电氧化物(TCO)薄膜已经成为透明导电膜的主角。由于其具有在可见光区的高透射率和低电阻率等优异的光电性能,所以被广泛应用于各种光电子器件中,如平面液晶显示器、太阳能电池、节能视窗、传感器和抗静电涂层等。目前,TCO主要有三大体系:In₂O₃基薄膜、SnO₂基薄膜及ZnO基薄膜,同时还有新型的TiO₂基薄膜。

3.1 n型透明导电氧化物薄膜

3.1.1 In₂O₃基透明导电薄膜

In₂O₃基薄膜是在1950年前后出现的,其结晶具有体心立方结构,禁带宽度为3.75~4.0 eV,直接跃迁的波长范围为330~473 nm,所以具有良好的透光性。且结晶结构中存在氧空位,因此存在过剩的自由电子,表现出一定的电子导电性。

目前用于In₂O₃薄膜的掺杂元素有Sn、W、Mo、Zr、Ti、Sb、F等。其中,Sn掺杂形成的薄膜自问世以来,一直在TCO薄膜中居主导地位。

3.1.1.1 In₂O₃:Sn透明导电薄膜

In₂O₃:Sn(ITO)薄膜是目前研究最多、制备技术最成熟、应用最广泛的TCO薄膜。它的电阻率可低达10⁻⁴ Ω·cm,在可见光范围内的透射率高达90%以上,对10 μm处的红外光反射率可高达80%。除此之外,它还具有膜层硬度高、耐化学腐蚀等一系列性能,因而在电子工业、交通和建筑等众多领域具有广泛的应用前景,也一直被视为平板显示中TCO薄膜的首选材料。

制备ITO薄膜的方法有很多种,几乎所有制备薄膜的方法都可以使用,包括磁控溅射法、真空蒸发法、激光脉冲沉积法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法和化学气相沉积法等。其中,磁控溅射法、溶胶-凝胶法及喷雾热分解法是目前最具有商业价值的方法,而磁控溅射法也是工业上应用较广的镀膜方法,生产线在工业中也已经完全得到规模化的应用。

目前学术上对ITO薄膜的研究主要集中在其机理与性能的研究、制备工艺的改进及创新、柔性沉底ITO的制备以及应用领域的拓展研究等方面。

例如,Liu等^[1]采用射频磁控溅射法在不同衬底上以不同的衬底温度生长ITO薄膜,研究其晶格结构及导电性能的变化。吴云龙等^[2]研究了ITO透明导电薄膜厚度与光电性能的关系,并得出在薄膜厚度为1387 nm时,薄膜电阻率最小。

3.1.1.2 In₂O₃:Mo透明导电薄膜

由于TCO薄膜的广泛应用,人们不断地开发新型材料来满足不同领域的需求。2001年,Meng等^[3]首次报道了用反应热蒸发法制备掺钼氧化铟In₂O₃:Mo(IMO)薄膜,其电阻率为1.7×10⁻⁴ Ω·cm,可见光透射率大于80%。IMO膜中Mo离子和In离子的高价态差被认为是低掺杂的条件下引起薄膜中载流子高迁移率的主要原因,即使在低掺杂情况下,薄膜也可以同时具有低电阻率和高透射率,对波长高于4 μm的红外光反射率大于80%,可见光区平均透射率在80%以上,等离子波长约为2.2 μm。在气候寒冷的地方,IMO更适合作为节能窗口,同时可满足平板显示器方面的应用要求,这一系列特点引起了人们的极大关注。

到目前为止,国内外研究人员对IMO薄膜进行了多方面的研究。例如,孟扬等^[4]研究了臭氧在热反应蒸发法低温制备IMO中的作用,表明了欲在较低温度的基底上制备In₂O₃基的高质量透明导电薄膜,则必须提高In的氧化程度和增大膜料粒子在基底上的动能。Kuo等^[5]研究了氧流量对IMO的微结构及其特性

的影响规律,并研究 IMO 的晶化质量、表面形貌以及光学电学特性。Kaleemulla 等^[6]研究了掺杂对 IMO 薄膜的影响,利用反应热蒸发工艺制备具有高电导率的薄膜,系统地研究了衬底温度对薄膜的结构、表面形貌、电学特性、光学特性和光致发光谱的影响。

除此之外,研究人员还利用喷淋热解、脉冲激光沉积、直流磁控溅射法和渠道火花烧蚀法等工艺对 IMO 膜进行了制备研究。

3.1.1.3 其他 In_2O_3 基掺杂透明导电薄膜

近年来研究发现,对于 In_2O_3 基,除了掺杂 Sn 及 Mo 之外,掺钨氧化铟(IWO)和掺铋氧化铟(IBO)也可制备高性能的透明导电薄膜。

国内外已经有许多关于 IWO 和 IBO 的报道,研究方法主要包括热蒸镀膜法、磁控溅射法、渠道火花烧蚀法、高密度等离子体及真空热蒸发等。其中,Li 等^[7]采用直流反射磁控溅射法制备的 IWO 薄膜最低电阻率能够达到 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,对应载流子迁移率高达 $33.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,透射率大于 87%^[7]。

但是目前对 IWO 和 IBO 的关注还只限于实验室,其各项性能、实际应用及制备方法等方面还存在一定的问题,这些均有待于更多的研究和探讨。

此外 In_2O_3 基薄膜也存在很大的缺点。首先由于 In 有毒,不仅污染环境,而且还会对人体健康造成危害。其次,In 资源稀缺,In 矿的品位又很低,无专门的冶炼,仅作为其他元素冶炼的副产品,所以生产成本高昂。正是由于这一点,从长远来看 ITO 薄膜的广泛应用也会受到相当大的制约,导致生产成本越来越高。

3.1.2 SnO_2 基透明导电薄膜

SnO_2 基薄膜是在 1950 年前后出现的,当时还制备出最早具有应用价值的透明导电薄膜 NESA ——一种 SnO_2 薄膜商品。这种薄膜对玻璃和陶瓷的附着力很强,但是具有成膜温度高、难刻蚀的缺点。由于 SnO_2 基薄膜的导电性无法与 ITO 薄膜相比,1975 年以后几乎不再应用。但因其极高的化学稳定性,20 世纪 90 年代以后又开始在非晶硅太阳能电池上作透明电极基板使用。

SnO_2 基透明导电薄膜在可见光波段具有良好的透光性、导电性、化学稳定性及吸附性,可以沉积在玻璃、陶瓷及其他衬底材料上,同时还具有反射红外辐射、遮光、化学性能稳定等特点,且 SnO_2 薄膜资源丰富、价格便宜和无毒等优点使其被广泛应用于液晶显示器、太阳能电池、气敏传感器等领域,特别是在节能窗等大面积建筑中取得了无可替代的绝对优势。因此, SnO_2 基透明导电薄膜引起了广大科研工作者的极大关注和兴趣。并且极有可能成为 ITO 薄膜的替代品。

一直以来,高电导率 SnO_2 薄膜的掺杂都是研究热点。在所有的掺杂元素中,掺杂效果最好、技术最成熟和应用最广泛的是 Sb 和 F(掺 Sb 的 SnO_2 简称 ATO,掺 F 的 SnO_2 简称 FTO);另外,P、As、Te、Cl 也可以作为 SnO_2 薄膜的掺杂元素。

3.1.2.1 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 透明导电膜

FTO 薄膜具有良好的光电性能,目前的研究已经非常成熟,电阻率约为 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区域透射率在 80%以上,被广泛用于平板显示器件、太阳电池、电加热面板和触摸屏等各种器件,并且在国外已经被应用于低辐射膜玻璃的商业化生产。制备 FTO 膜方法主要有常压化学气相沉积法(APCVD)、电子回旋共振金属有机化学气相沉积法(ECR-MOCVD)、激光脉冲沉积法、溶胶-凝胶法、静电喷雾气相沉积法和反应溅射法等。

目前学术上对 FTO 薄膜的研究主要集中在其结构与导电性能的研究、制备工艺的改进及创新、大面积制备的可行性以及应用领域的拓展等方面。例如 Yang 等^[8]采用 APCVD 方法制备 FTO 薄膜,研究其结构及光电性能,所制备的薄膜电阻率最低为 $3.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透射率为 82%以上。Bhattacharyya 等^[9]采用化学方法制备了不同厚度的 FTO 薄膜,以研究薄膜的光电特性。

3.1.2.2 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 透明导电膜

掺 Sb 能大幅度提高 SnO_2 的电导率,并且 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 膜具有良好的热稳定性,由于含有重金属氧化物且原子序数较大,可变价的高价离子 Sb^{5+} 有助于提高显示器的耐辐射性,因此 ATO 薄膜是一种很有应用潜力的低辐射薄膜。但有关掺 Sb 的 SnO_2 薄膜的研究还未受到相应的重视,相关的报道也十分少。目前 ATO 薄膜的主要制备方法有溶胶-凝胶法、射频磁控溅射法和喷雾热解法等。

对于其他掺杂,如 B^[10]、Cl^[11] 掺杂等,由于报道及应用极少,所以在此就不一一列举了。

3.1.3 ZnO 基透明导电薄膜

自 20 世纪 80 年代以来,掺杂 ZnO 的研究发展迅猛,且随着制膜及掺杂工艺不断发展,其性能正逐渐接近 ITO。相比于 ITO 薄膜,ZnO 薄膜具有价格低廉、资源丰富、无毒以及沉积温度相对较低等优势,被认为是最有希望替代 ITO 的材料。同时由于 SnO₂ 在氢等离子体氛围环境下光学特性会发生恶化,限制了其在微晶硅太阳能电池中作为透明导电前电极的应用,而 ZnO 抗氢等离子体辐射的特点刚好填补了该空白。因而,ZnO 基透明导电薄膜引起了科研工作者的广泛兴趣。

目前 ZnO 基透明导电薄膜的研究方向主要集中在研究各种制备方法的最佳工艺参数上,以获得电阻率低、透射率高、结晶质量高以及与基底附着性好的优质 ZnO 基透明导电薄膜,同时研究其导电机理以及微量掺杂性能,并摸索适合工业化生长的最佳条件。

3.1.3.1 ZnO 薄膜

未掺杂的 ZnO 薄膜电阻率可以在 $10^{-4} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间变化 17 个数量级。虽然具有较优异的光学特性,但是在温度超过 150 °C 后这种薄膜就会变得不稳定且电阻率会变高。ZnO 薄膜的制备方法众多,并处于不断优化当中。目前,国际上主要采用磁控溅射和 MOCVD 技术来制备 ZnO 薄膜,当然还有水热法、射频磁控溅射法等。

ZnO 掺入 B、F、Al 等元素后,热稳定温度可以分别提高到 250 °C、400 °C、500 °C 以上。通过用适当材料和比例进行掺杂以及退火可以使 ZnO 基透明导电薄膜具有良好的光电性能和热稳定性,对 ZnO 进行掺杂也成为近年来的研究热点之一。对于 ZnO 薄膜,可掺杂的元素包括 B、Al、Ga、Si、Sn、Zr、Ti 等。

3.1.3.2 ZnO:Al 透明导电薄膜

ZnO:Al(以下简称 AZO)薄膜是目前性能最好的 ZnO 系薄膜,其最低电阻率可达 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。AZO 膜具有低电阻率、高可见光透射率和高红外反射性,能满足相关电子器件及设备的要求,但对于高性能光电器件的要求还有一定的距离。目前大部分工艺还停留在开发研究阶段,只有太阳能电池方面目前可以实现工业化生产。

目前对 AZO 的研究主要集中在改善制备工艺以提高产品的稳定性及可重复性、降低制备成本等方面。例如,Guo 等^[12]采用直流磁控溅射工艺在 200 °C 的玻璃基板制备了大面积(110 mm×990 mm)AZO 薄膜。Kim 等^[13]研究了不同 Ar 气压对室温下制备的 AZO 结构、光学性能和电学性能的不同影响。

尽管目前 AZO 薄膜具有制备工艺难以控制的缺点,导致产品稳定性、均匀性和重复性均不理想,并因而不像 ITO 薄膜一样具有市场价值,但相信随着研究的深入,AZO 薄膜材料将成为下一代透明导电薄膜材料的主力。

3.1.3.3 ZnO:Ga 透明导电薄膜

在 AZO 薄膜的形成过程中,由于 Al 是一种活性很强的元素,在生长过程中容易出现 Al₂O₃ 相;而相比之下,Ga 的活性较弱,掺杂时不容易出现 Ga₂O₃ 相,可以获得更高的载流子浓度。另外,Ga 的原子半径与 Zn 的原子半径接近,Ga—O 键与 Zn—O 键的键长也相差不多,Ga 掺杂可以降低薄膜因高浓度掺杂而引起的晶格畸变,从而改善薄膜的结晶质量。因而,Ga 掺杂 ZnO(GZO)薄膜受到越来越多的科研人员的重视。

目前研究发现,GZO 薄膜可通过旋涂法、脉冲激光沉积法以及 MDCVD 等薄膜生长技术制备,此外,射频和直流磁控溅射法能够在较低温度下制备大面积、性能优良的 GZO 薄膜。Fortunato 等^[14]在室温下利用射频磁控溅射法在石英玻璃衬底上制备 GZO 薄膜,电导率最小可达到 $1.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光范围内的平均透射率大于 80%。You 等^[15]采用磁控溅射法研究了 GZO 透明导电薄膜的光学、电学性能及微观结构性能。

3.1.3.4 其他单元素掺杂 ZnO 基透明导电薄膜

除上述 ZnO 基透明导电薄膜外,目前其他掺杂的 ZnO 薄膜研究也极其广泛,如 In^[16]、B^[17]、Zr^[18]、Mn^[19]、Ti^[20]、Ta^[21] 掺杂等。其中 ZnO:Zr 薄膜有望满足反复在高温($T > 700 \text{ K}$)下稳定工作的需求,这解决了 ITO 薄膜在透明加热器和化学传感器等方面应用时会出现性能退化的问题。而对于 ZnO:B 薄膜,目前已经开发了生产线。

3.1.3.5 共掺杂 ZnO 基透明导电薄膜

适当的单元素掺杂能大幅度地提高 ZnO 薄膜的电学性能,如 Al、Ti、Ga 等元素的掺杂均能明显改善薄膜的电学性能,但薄膜的光学性能或化学稳定性还不尽如人意。近几年来,人们开始尝试通过共掺杂的方法来获得高性能的透明导电薄膜,如 Al-La^[22]、Mn-W^[23]、Ti-Ga^[24]、Cu-N^[25]等。

目前对共掺杂的研究报道相对较少,主要还是集中在改善制备工艺、开发新的研究材料等方面。张化福等^[23]利用直流磁控溅射法在低温玻璃衬底上制备出高导电透明 ZnO:(Mn,W)薄膜,电阻率仅为 $8.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透射率约为 89%;Shet 等^[26]采用射频磁控溅射法研究了气体环境对 ZnO:(N,Al)薄膜的影响,结果表明在合成 ZnO:(N,Al)薄膜的过程中,气体环境对于 N 掺杂 ZnO 有着非常重要的影响。

3.1.4 TiO₂ 基透明导电薄膜

TiO₂ 是一种重要的宽禁带半导体,其熔点高,粘附力强,无毒,具有高折射率及良好的介电性质和光催化性能,在可见光区和红外区均具有良好的透光性,被广泛应用于太阳能电池和光催化剂等相关领域。将其作为 TCO 薄膜进行研究则是从 2005 年才开始的,目前已报道的掺杂包括 TiO₂:Nb(NTO)、TiO₂:Ta 及 TiO₂:W 三种。

TiO₂ 薄膜的衬底通常选择玻璃、硅片、LaAlO₃(LAO)及 SrTiO₃(STO)单晶基片等。目前只有单晶薄膜在可见光区的最高透射率在 90%以上,多晶薄膜的透光效果并不好,而在上述衬底中,只有后两种可以外延生长出高质量的单晶薄膜,因而被广泛应用。TiO₂ 材料在自然界中存在三种晶体结构:金红石、锐钛矿和板钛矿结构。实验证明,只有锐钛矿结构的 TiO₂ 基薄膜具有稳定的结构及优良的光电性能,而金红石结构薄膜电阻率要高出 2~3 个量级,板钛矿结构电阻率则更高^[27]。

3.1.4.1 TiO₂:Nb 透明导电薄膜

2005 年,Furubayashi 等^[28]采用脉冲激光沉积法在 STO 单晶基片上首次成功制备了锐钛矿结构的 NTO 薄膜,在掺杂浓度 $x < 3\%$ 时,室温下的电阻率低至 $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透射率高达 97%,为透明导电薄膜开拓了新的研究领域。

NTO 薄膜作为一种新型的薄膜材料,其性能稳定,价格低廉,光电性能与 ITO、ZAO 相比不相上下,同时 Nb 的替代率可达到 80%以上,为 NTO 提供了大量的载流子,这是其他透明导电薄膜所无法实现的。这一系列优点使之成为非常理想的 TCO 薄膜材料,因而受到科研人员的广泛关注。近年来,各种相关报道相继出现。

Hitosugi 等^[29]采用溅射法在玻璃和聚酰亚胺衬底上制备 NTO 薄膜,结果表明当在真空中以 400 °C 退火后,可得到最小电阻率为 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透射率为 70%以上的实验结果;对 NTO 薄膜进行退火处理,结果发现在氢气或真空中退火,薄膜电阻率达到 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,但在空气中退火时,薄膜却表现出绝缘性,电阻率大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,因此氧空缺对于 NTO 薄膜导电性能的影响是不可忽略的^[30]。Liu 等^[31]采用溶胶-凝胶方法制备多晶结构的 NTO 薄膜,并研究退火工艺对薄膜导电性能的影响,得出溶胶-凝胶情况下的 Nb 最佳掺杂原子数分数为 12%。

作为一种新兴材料,NTO 薄膜目前的研究方向多种多样,主要包括各种工艺参数对光电性能的影响、如何降低衬底温度及退火温度以实现柔性衬底的沉积、开拓新的应用领域、晶体的微观结构对电导率的影响以及最佳掺杂浓度等,这些问题均由待进一步研究解决。

3.1.4.2 TiO₂ 基其他掺杂透明导电薄膜

对于 TiO₂ 基透明导电薄膜而言,除了 Nb 掺杂之外,其他掺杂材料如 Ta、W 也被认为是潜在的掺杂剂。但是相比于 NTO 薄膜的研究热潮,对 Ta 掺杂和 W 掺杂的研究则非常少。这主要是由于 Nb 原子比 Ta 原子、W 原子具有更强失去电子的能力,掺杂效果更加优良、性能更加稳定。

目前已报道的 TiO₂:Ta 最小电阻是 Hitosugi 等^[32]采用脉冲激光沉积法在 STO 衬底上制备的外延薄膜,在室温下电阻率可达到 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透射率为 95%,其光电性能可以与常规 TCO 薄膜相比。但对于衬底为玻璃等非单晶基片而言,TiO₂:Ta 的电阻率则会升至 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,这主要是由于在玻璃上生长的晶体结构具有随机性决定的。Chen 等^[33]通过第一性原理计算,在理论上得出 Ta 掺杂 TiO₂ 时,Ta 替代 Ti 过程会引起较大的晶格畸变,导致晶体生长受抑制,电子迁移能力减弱的结论。同时,这一结论

还通过实验得到了验证。

而对于 $\text{TiO}_2:\text{W}$ 薄膜而言,目前的最小电阻是 Takeuchi 等^[34]采用脉冲激光沉积技术在 $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ (LSAT)上制备的,其室温下的最小电阻率可达 $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Chen 等^[35]还采用磁控溅射法,以玻璃为衬底制备了 $\text{TiO}_2:\text{W}$ 薄膜,制得的薄膜在室温下的最小电阻率可达到 $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透射率约为 80%,并得到 W 的最佳掺杂原子数分数为 6.3%。

3.2 p 型透明导电氧化物薄膜

上述 TCO 薄膜如 ITO、FTO、AZO 及 NTO 等都是 n 型材料,其电阻率最低可达 $8.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。n 型 TCO 材料的光电特性已达到较好的水平,并作为无源器件的单一电学涂层或光学涂层被广泛地应用于工业生产中。而与之相对应的 p 型 TCO 材料的研究长期以来并未有重大突破,其电阻率相比于 n 型材料要高 3~4 个数量级,制约了透明 p-n 结、透明薄膜晶体管(TTFT)等全透明有源器件的实现^[36]。

p 型 TCO 材料缺少的主要原因在于氧化物中氧离子具有很大的电负性,氧化物材料的价带边缘对空穴有着强的局域化,即氧原子的 2p 能级往往远低于金属原子的价带电子能级。因此,在很强的能量下,空穴才能够克服氧离子作用形成的势垒,作为载流子在晶体中自由运动,参与导电。

其实,早在 1984 年就有人报道了 CuAlO_2 的 p 型导电性。早期 p 型透明导电薄膜的研究对象主要是具有铜铁矿结构的氧化铜材料体系,如 CuGaO_2 、 CuInO_2 、 CuYO_2 、 CuScO_2 等,其原因在于铜离子的 3d 能级与氧的 2p 能级相差不大,可以形成相互作用,进而削弱氧离子的负电性对引入空穴的局域化作用,使得空穴可以作为载流子自由移动。

20 世纪 90 年代,先后报道了具有 p 型导电性能的掺 Li 的 NiO 薄膜,和运用价带的化学调制方法制备出的 p 型 CuAlO_2 薄膜,NiO 是最早被用于 p 型掺杂的氧化物,而后一成果被认为是 p 型 TCO 材料里程碑式的发现,引起了人们广泛的关注。随后,各类 p 型薄膜相继出现,如 $\text{ZnO}:\text{N}$ 、 $\text{NiO}:\text{Li}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ag}_2\text{O}$ 等。其中,Chen 等^[37]研究了不同的 Cu 掺杂浓度对制备 NiO—Cu 复合薄膜的影响,结果显示所有薄膜均为 p 型薄膜,但随着掺杂浓度的升高,薄膜电阻率降低到 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$,而透射度却从 96%降低到 43%。施展等^[36]采用脉冲等离子体沉积技术在室温条件下制备 $\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ 透明导电薄膜,获得电导率最大为 $7.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,可见光区平均透射率为 65%的光电性能相对优良的 p 型透明导电薄膜。

总的来说,p 型透明导电薄膜目前已取得了较大的发展,但与 n 型相比,无论是电阻率、迁移率、稳定性还是实验的可重复性等各方面都还存在较大差异,需要更多的科研工作者对其加以研究。

4 特殊膜系

4.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 透明导电薄膜

近年来,由于紫外光电材料及其光电器件广泛的应用前景,宽带隙半导体材料受到人们的广泛关注。传统的 TCO 薄膜材料由于带隙较小,在深紫外区(小于 300 nm)是不透明的。而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是一种宽带隙化合物,禁带宽度为 4.9 eV,被认为是非常好的深紫外透明导电材料。而且它具有良好的化学性能和热稳定性,可广泛应用于薄膜电致发光显示(TFEL)、光平板印刷和深紫外光透射氧化物等方面。

本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 导电性很差,制约了其在光电领域的应用。近几年来通过掺杂提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光电性能的理论 and 实验研究吸引了众多研究者的关注。Stodilka 等^[38]用射频磁控溅射法制备了 Eu 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,经热处理后制成了性能良好的电致发光器件;Orita 等^[39]在 Ga_2O_3 中引入 Sn^{4+} 形成浅施主能级来实现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 对深紫外的透明导电,其电导率高达 $8.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;Yan 等^[40]采用射频磁控溅射法制备 n 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜,并研究了不同的氢偏压对薄膜结构性能造成的影响及不同光的发射波段。

4.2 TiN 透明导电薄膜

TiN 薄膜属于第 IV 族过渡金属氮化物,具有金属晶体和共价晶体共同的高硬度、高耐磨度、低摩擦系数和耐腐蚀等特点,具有广阔的应用前景。但是其本身是导电不透明的陶瓷材料,只有在膜厚度小于可见光波长时,才可以变为透明薄膜。有报道称通过动态离子束混合技术制备了 20 nm 和 10 nm TiN 透明导电膜,其方阻值分别为 5.4 k Ω 和 26 k Ω ^[41]。目前,对 TiN 透明导电膜的研究报道非常少,这方面还有待继续研究。

5 多层膜系

5.1 D/M/D 结构透明导电薄膜

由于纯金属的强度较低,为了提高其强度,常在上面沉积一层高强度的化合物介质保护膜,从而构成介质膜/金属/介质膜(D/M/D)的金属介质多层膜。这一想法是在 20 世纪 50 年代提出的,当时发现在 Au 膜两侧涂上 Bi_2O_3 有增透的作用。目前,D/M/D 多层膜作为一种重要的热镜材料而得到广泛研究和应用。近几年,D/M/D 多层膜又开始作为透明导电薄膜引起人们的关注。

D/M/D 膜具有很好的光学透射性能和导电性能。可以通过改变膜层的组分和厚度来改变器件透射谱的峰值位置和透射强度,以适用于不同波长范围的应用要求。在可见光区的平均光学透射率可以与传统的 ITO 材料相比拟,并且由于金属层的作用,多层膜材料在导电性能上优于一般的 ITO 材料,这显示出 D/M/D 膜良好的应用前景。

D/M/D 膜中的金属层材料必须具有高反射低吸收的特性,Ag、Al、Cu、Au 等材料比较适合 D/M/D 多层膜。其中,Ag 由于在可见光区吸收最小,导电性能好,而得到广泛应用;而另一方面,由于 Ag 膜极易氧化,同时易引起界面互扩散和界面反应,故性能很不稳定。目前作为电介质膜层的主要有 TiO_2 、ZnS、 Bi_2O_3 、ZnO 等。

5.2 TCO/M/TCO 结构透明导电薄膜

1998 年诞生的 ITO/金属/ITO(IMD)多层膜,其导电性及制备成本均优于 ITO 薄膜,这一发现引起了人们对 TCO/M/TCO 结构透明导电薄膜的广泛兴趣。目前的 TCO 多层膜主要有 ITO、IZO、ICO、ZITO、SCO、AZO 等,但其中研究最多的还是 ITO 多层结构薄膜。

对于多层膜结构而言,不同的薄膜厚度对于薄膜的性能有着非常重要的影响。T. Dimopoulos 等^[42]在制备 AZO/Au/AZO 高性能透明导电薄膜时发现,当 AZO 厚度为 50 nm 时,薄膜的透射率最优,为 79% 以上。且在 Au 的厚度由 5 nm 增加到 9 nm 的过程中,薄膜的表面电阻也由 30 Ω 降低到 12 Ω 。Jung 等^[43]在制备 GAZO/Ag/GAZO(GAZO 即 Ga-Al 共掺杂 ZnO 时)发现,当 GAZO 厚度为 50 nm、Ag 厚度为 12 nm 时,薄膜性能最好。此时的表面方阻为 9.1 Ω ,透射率为 96.4%。

5.3 具有缓冲层的氧化物透明导电薄膜

为了保护薄膜不受衬底污染,人们通常会在薄膜及衬底之间引入缓冲层。以 ITO 为例:ITO 通常以普通玻璃为基片,玻璃中的碱金属离子,特别是 Na^+ 在玻璃中很易发生迁移,若进入显示器件的功能层,就会导致器件性能恶化甚至失效。对此问题的解决方法就是在玻璃表面镀覆一层一定厚度的 SiO_2 薄膜,用以阻挡 Na^+ 的迁移。

除此之外,缓冲层还有降低薄膜电阻的作用。Sun 等^[44]采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上先溅射一层 ZnO 缓冲层,然后再溅射 ITO 薄膜,结果显示加入缓冲层后,ITO 薄膜的电阻率降低了 50%,而透射率基本一致,由此可见缓冲层的重要作用。

6 结 论

近几年来,薄膜工艺得到迅猛发展,特别是透明导电薄膜方面,部分已经实现了工业化生产,其中应用最广泛的是 ITO 薄膜。但是该薄膜制备过程及应用存在着很大的缺点,即 In 的毒性及 In 资源的稀缺,造成生产成本高昂。因而从长远看来,未来 ITO 薄膜的应用必将受到相当大的制约。

另一种应用较为广泛的透明导电薄膜是 FTO 薄膜,目前大多作为薄膜太阳能电池的透明电极使用。但这种薄膜也存在一定的不足,即 F 具有腐蚀性导致制备不易,成本较高,同时由于掺杂 F,使得制备过程具有毒性,对废弃物的处理也有一定的要求。同时,由于国内需求不大,投资成本较高,且开发出的 FTO 薄膜的可见光平均透射率仅能达到 80%,无法满足高尖端技术的需要,因而目前所应用的 FTO 薄膜主要依靠国外进口。

相比之下,AZO 薄膜具有价格低廉、资源丰富、无毒、沉积温度相对较低和抗氢等离子辐射的能力好等优点,同时其导电性也已达达到商业应用的要求,因而被认为是最有希望替代 ITO 的材料,而目前的应用研究

主要集中在实现 AZO 薄膜的大规模生产上。但是 AZO 薄膜也具有一定的缺陷,如抗腐蚀性仍不及 FTO,因而,进一步研究其他薄膜材料有着非常重要的意义。

对于其他材料,目前还处于实验室的研究阶段,研究方向主要包括:薄膜的导电机理及性能研究,薄膜的稳定性及耐磨性的提高,新型材料的开发,大规模生产的实现,制备工艺的改进及创新,工业成本的降低,应用领域的拓展等。这些问题都有待更广泛深入的研究。

参 考 文 献

- 1 Liu Jing, Zuo Yan. Crystallization and conductivity mechanism of ITO films on different substrates deposited with different substrate temperatures[J]. *J. Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2010, **25**(5): 753~759
- 2 Wu Yunlong, Cheng Huifeng, Yu Gang *et al.*. Relationship between optical/electrical properties and the thickness of the ITO films[J]. *J. Mater. Sci. & Engng.*, 2012, **30**(1): 14~16
吴云龙, 成惠峰, 余刚等. ITO 透明导电薄膜厚度与光电性能的关系[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, **30**(1): 14~16
- 3 Meng Yang, Yang Xiliang, Chen Huaxian *et al.*. A new transparent conductive thin film $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **394**(1): 219~223
- 4 Meng Yang, Yang Xiliang, Chen Huaxian *et al.*. Role of ozone in preparing transparent conductive IMO films at low temperature by thermal reactive evaporation[J]. *Vacuum Sci. & Technol.*, 2001, **21**(4): 259~268
孟扬, 杨锡良, 陈华仙等. 臭氧在热反应蒸发法低温制备透明导电薄膜 IMO 中的作用[J]. *真空科学与技术*, 2001, **21**(4): 259~268
- 5 C. C. Kuo, C. C. Liu, C. C. Lin *et al.*. Effects of oxygen flow rate on microstructure and properties of indium molybdenum oxide films by ion beam-assisted deposition[J]. *Vacuum*, 2008, **82**(5): 441~447
- 6 S. Kaleemulla, A. Sivadanker Reddy, S. Uthanna *et al.*. Effect of substrate temperature on physical properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ films; prepared by an activated reactive evaporation[J]. *Vacuum*, 2009, **83**(6): 970~975
- 7 Li Yuan, Wang Wenwen, Zhang Junying *et al.*. Preparation and properties of tungsten-doped indium oxide thin films[J]. *Rare Metals*, 2012, **31**(2): 158~163
- 8 Jingkai Yang, Wenchang Liu, Lizhong Dong *et al.*. Studies on the structural and electrical properties of F-doped SnO_2 film prepared by APCVD[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(24): 10499~10502
- 9 S. R. Bhattacharyya, S. Majumder. Optical and electrical properties of sol deposited fluorine-doped tin oxide ($\text{SnO}_2:\text{F}$) thin films[J]. *Adv. Sci. Lett.*, 2012, **5**(1): 268~274
- 10 B. Zhang, Y. Tian, J. X. Zhang *et al.*. The structural and electrical studies on the boron-doped SnO_2 films deposited by spray pyrolysis[J]. *Vacuum*, 2011, **85**(11): 986~989
- 11 Yin Shunhu, Gan Minquan. Study on conducting property of halogen-doped transparent conductive films[J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 1999, **18**(3): 48~52
殷顺胡, 干民权. 卤素掺杂对透明导电薄膜电导特性的研究[J]. *硅酸盐通报*, 1999, **18**(3): 48~52
- 12 Guo Xingyuan, Xu Sheng, Zeng Pengju *et al.*. Deposition of large-area AZO thin films by DC magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2010, **47**(4): 46~50
郭杏元, 许生, 曾鹏举等. 直流磁控溅射制备大面积 AZO 透明导电膜[J]. *真空*, 2010, **47**(4): 46~50
- 13 Deok Kyu Kim, Hong Bae Kim. Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by RF magnetron sputtering under different Ar gas pressure[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2011, **509**(2): 421~425
- 14 E. Fortunato, Alexandra Goncalves, Vitor Assuncao *et al.*. Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates; thickness dependence[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **442**(1-2): 121~126
- 15 Z. Z. You, G. J. Hua. Electrical, optical and microstructural properties of transparent conducting GZO thin films deposited by magnetron sputtering[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2012, **530**: 11~17
- 16 S. M. Rozati, F. Zarenejad, N. Memarian. Study on physical properties of indium-doped zinc oxide deposited by spray pyrolysis technique[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **520**(4): 1259~1262
- 17 Li Gao, Yan Zhang, Jian-Min Zhang *et al.*. Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(7): 2498~2502
- 18 Liu Hanfa, Zhang Huafu, Lei Chengxin *et al.*. Preparation of transparent conducting zirconium-doped zinc oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Electron. Components & Mater.*, 2008, **27**(11): 43~45
刘汉法, 张化福, 类成新等. 射频磁控溅射法制备掺锆氧化锌透明导电薄膜[J]. *电子元件与材料*, 2008, **27**(11): 43~45
- 19 F. Oliverira, M. F. Cerqueira, M. I. Vasilevskiy *et al.*. Room temperature paramagnetism of ZnO:Mn films grown by

- RF-sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(16): 4612~4614
- 20 Hung-Peng Chang, Fang-Hsing Wang, Jen-Chi Chao *et al.*. Effects of thickness and annealing on the properties of Ti-doped ZnO films by radio frequency magnetron sputtering[J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**(1): S185~S190
- 21 Chen Jinjun, Cao Ling, Song Xueping *et al.*. Effect of Ta₂O₅ content in target and annealing temperature on morphological properties of Ta-ZnO films[J]. *J. Functional Mater.*, 2010, **41**(4): 687~689
陈进军, 曹玲, 宋学萍等. 掺杂浓度及退火对 Ta-ZnO 透明导电薄膜表面形貌的影响[J]. *功能材料*, 2010, **41**(4): 687~689
- 22 Zhan Ketao, Zeng Fanqiang. Microstructure, optical and electrical properties of ZnO:(Al, La) thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s100110
战可涛, 曾凡强. 铝镧共掺 ZnO 透明导电薄膜的微观结构和光电性能研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(s1): s100110
- 23 Zhang Huaifu, Liu Ruijin, Liu Hanfa. Effect of film thickness on the properties of transparent conductive Mn-W co-doped zinc oxide films[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2011, **40**(1): 166~175
张化福, 刘瑞金, 刘汉法. 薄膜厚度对 Mn-W 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2011, **40**(1): 166~175
- 24 Liu Hanfa, Zhang Huaifu, Wang Zhenhuan. Impact of film thickness on properties of Ti-Ga co-doped ZnO films[J]. *Chin. J. Vacuum Sci. & Technol.*, 2011, **31**(2): 183~186
刘汉法, 张化福, 王振环. 薄膜厚度对 TGZO 透明导电薄膜光电性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2011, **31**(2): 183~186
- 25 Yue Zhao, Mintao Zhou, Zhao Li *et al.*. Effect of strain on the structural and optical properties of Cu-N co-doped ZnO thin films[J]. *J. Lumin.*, 2011, **131**(9): 1900~1903
- 26 Sudhakar Shet, Kwang Soon Ahn, Todd Deutsch *et al.*. Influence of gas ambient on the synthesis of co-doped ZnO:(Al, N) films for photoelectrochemical water splitting[J]. *J. Power Sources*, 2010, **195**(17): 5801~5805
- 27 S. X. Zhang, D. C. Kundaliya, W. YU *et al.*. Niobium doped TiO₂: intrinsic transparent metallic antise versus highly resistive rutile phase[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(1): 013701
- 28 Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto *et al.*. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(25): 252101
- 29 T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang *et al.*. Fabrication of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass and polyimide substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(10): 3106~3109
- 30 T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao *et al.*. Fabrication of highly conductive Ti_{1-x}N_xO₂ polycrystalline films on glass substrates via crystallization of amorphous phase grown by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(21): 212106
- 31 Jinming Liu, Xiaoru Zhao, Libing Duan *et al.*. Influence of annealing process on conductive properties of Nb-doped TiO₂ polycrystalline films prepared by sol-gel method[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(23): 10156~10160
- 32 T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda *et al.*. Ta-doped anatase TiO₂ epitaxial film as transparent conducting oxide[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(34): L1063~L1065
- 33 Deming Chen, Gang Xu, Lei Miao *et al.*. Sputter deposition and computational study of M-TiO₂ (M=Nb, Ta) transparent conducting oxide films[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **206**(5): 1020~1023
- 34 U. Takeuchi, A. Chikamatsu, T. Hitosugi *et al.*. Transport properties and electronic states of anatase Ti_{1-x}W_xO₂ epitaxial thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(2): 023705
- 35 Deming Chen, Gang Xu, Lei Miao *et al.*. W-doped anatase TiO₂ transparent conductive oxide films: theory and experiment [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(6): 063707
- 36 Shi Zhan, Yang Ming, Li Guifeng *et al.*. Study on p-type nickel-doped CuO transparent conductive films prepared at room temperature[J]. *Vacuum*, 2009, **46**(1): 13~16
施展, 杨铭, 李桂峰等. 室温制备 p 型透明导电 CuO:Ni 薄膜的研究[J]. *真空*, 2009, **46**(1): 13~16
- 37 S. C. Chen, T. Y. Kuo, Y. C. Lin *et al.*. Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(15): 4944~4947
- 38 D. Stodilka, A. H. Kitai, E. Huang. High brightness red emitting Ga₂O₃:Eu electroluminescent phosphor[J]. *SID Digest*, 2000, **31**(1): 253~257
- 39 M. Orita, H. Hidenori, O. Hiromichi *et al.*. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β-Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **411**(1): 134~139
- 40 Yan Jinliang, Zhang Yijun, Li Qingshan *et al.*. Optical properties of N-doped β-Ga₂O₃ films deposited by RF magnetron

- sputtering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(6): 852~856
- 41 Cai Xun, Wang Zhenguo. Progress and trend in study on the transparent conducting films[J]. *J. Functional Mater.*, 2004, **35**(suppl.): 76~82
- 蔡 珣, 王振国. 透明导电薄膜材料的研究与发展趋势[J]. *功能材料*, 2004, **35**(增刊): 76~82
- 42 T. Dimopoulos, G. Z. Radnoczi, B. Pecz *et al.*. Characterization of ZnO:Al/Au/ZnO:Al trilayers for high performance transparent conducting eletrodes[J]. *Thin Solid Films*, 2010, **519**(4): 1470~1474
- 43 Yu Sup Jung, Woo-Jae Kim, Hyung-Wook Choi *et al.*. Properties of GAZO/Ag/GAZO multilayer films prepared by FTS system[J]. *Microelectron. Engng.*, 2012, **89**: 124~128
- 44 X. W. Sun, L. D. Wang, H. S. Kwok. Improved ITO thin films with a thin ZnO buffer layer by sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **360**(1-2): 75~81