

负压雾化制备透明电导膜

张苑岳 余秉才

(物理学系)

一、引言

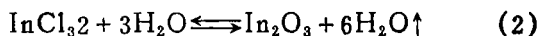
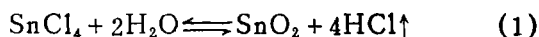
SnO_2 和ITO(Indium—Tin—Oxide)透明导电膜由于具有制造工艺简单、成本低、导电性能好、对可见和近红外光高度透明、对红外光强反射、以及抗蚀性、与其他物体间的良好粘附性、能与其他半导体形成异质结等一系列的优点,已被用来制造光电器件的透明电极和热镜等。近年来,由于太阳能电池的研究工作广泛开展,透明导电膜的研究更受重视。

透明导电薄膜制备的方法有:射频或直流溅射法^[1];电子束、离子束或热蒸发法^[2];溶液淀积法^[3];化学蒸发淀积法^[4];离子反应喷镀法^[5,6]和热水解法^[7-10]等。

本文叙述的负压雾化热水解制备 SnO_2 和ITO透明导电薄膜的方法,与正压喷雾热水解法相比,更容易获得大面积均匀、导电性能好、透过率高的薄膜。值得注意的是,这种方法重复性好,所需的基片温度比正压喷雾法低 50°C 以上。这对于在加工温度要求尽可能低的材料上淀积这种透明导电膜是有好处的。

二、制备方法和实验装置

负压雾化热水解制备 SnO_2 或ITO薄膜是基于 SnCl_4 或 InCl_3 在被加热基片上的热水解原理进行的。在 $300\sim 650^\circ\text{C}$ 的基片温度下, SnCl_4 或 InCl_3 发生下列水解过程:



上述过程淀积的薄膜,往往由于氧缺位或有意掺F代O,掺Sb代Sn或掺Sn代In,导致禁带中施主能级的出现。因此,这种薄膜总是呈现n型的导电性^[7,10],而且氧缺位和代位杂质的多寡,决定了薄膜的导电性。

实验装置示于图1。带喷头和贮液泡的雾化管穿过并固定安装在真空室底盘的侧边。实验时把配置好的溶液注进贮液泡中。当基片达到预定的温度后,对真空室进行抽气,并通过控制机械泵的抽速和通入雾化管的气体流量使溶

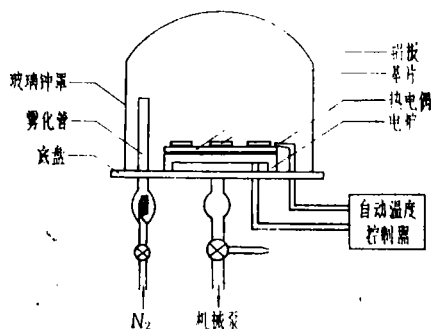


图1 负压雾化制备透明导电膜装置

对真空室进行抽气,并通过控制机械泵的抽速和通入雾化管的气体流量使溶

● 本文于1982年10月收到。张坚和陈立兵同志参加了部分实验工作。

液雾化，便可制备大面积均匀的透明导电膜。

三、结果和讨论

1. 利用上述装置制备导电膜时，只要保证基片温度一致，便能获得厚度相当均匀的导电薄膜。例如，用直径为7cm的均热器，可制备6cm×6cm厚度均匀的大面积导电膜。

2. 薄膜电阻率与基片温度的关系：

图2为掺Sb的SnO₂薄膜电阻率ρ与基片温度T_s的关系曲线。实验是按文献〔8〕的方法配制溶液后，以SbCl₃和SnCl₄溶液的体积比为1比9的比例混合，进行雾化热水解沉积SnO₂:Sb薄膜。

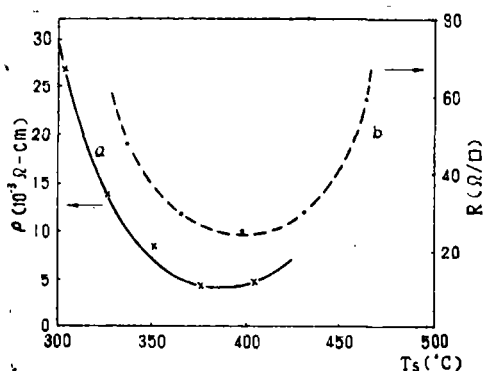


图2 SnO₂:Sb薄膜电阻率ρ随基片温度T_s的变化
(a) 实验曲线 (b) 取自文献〔7〕的实验曲线

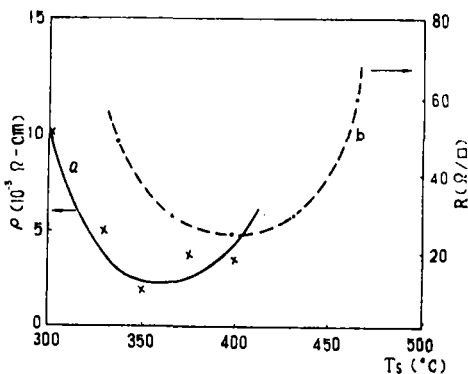


图3 SnO₂:F薄膜电阻率ρ随基片温度T_s的变化
(a) 实验曲线 (b) 取自文献〔7〕实验曲线

图3为掺F的SnO₂膜电阻率ρ与基片温度T_s的关系曲线。NH₄F与SnCl₄溶液体积比为2.5比100。

图4为ITO薄膜电阻率ρ与基片温度Ts的关系。按Sn/In原子比为2%配制溶液。

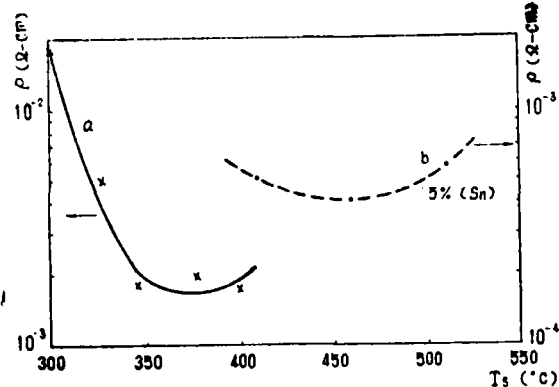


图4 ITO薄膜电阻率ρ随基片温度T_s的变化
(a) 实验曲线 (b) 取自文献〔7〕的实验曲线

由图2、3和4可知，负压雾化热水解方法制备导电膜的最佳基片温度比常规方法下降了50°C以上。原因是热水解在抽气情况下进行，因而使方程(1)或(2)的反应过程所产生的HCl不断被抽走，有利于反应向右方进行。这就能在较低的温度下沉积薄膜，并使获得最佳导电薄膜的基片温度也相应下降。

3. 薄膜电阻率ρ与掺杂浓度C的关系：

图5和6是在给定衬底温度下，不同杂质及溶液配量对薄膜电阻率的影响。

从图 5 和 6 可知，杂质含量对SnO₂或ITO电阻率ρ的影响很大。在杂质浓度较低时，由于杂质浓度的增加给薄膜提供了更多的载流子。因此，使薄膜的电阻率迅速下降，并达到最小值。但是当杂质增加到达某一浓度后，杂质对载流子的散射作用显著加强，以致使薄膜的电阻率又随杂质浓度的进一步增加而增加。从实验曲线很容易找到最佳电导所应掺杂的浓度。

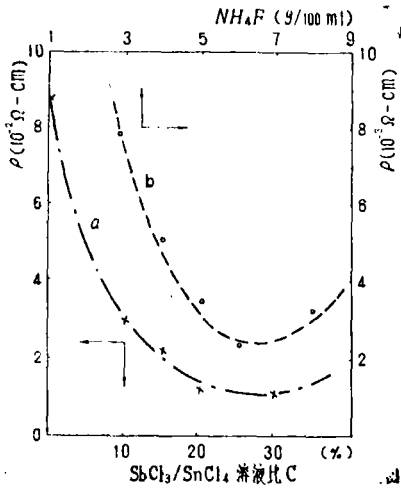


图 5 a, T_s = 300°C下，薄膜电阻率ρ随SbCl₃/SnCl₄溶液比C的变化
 b, T_s = 350°C下，薄膜电阻率ρ随 SnCl₄溶液中含NH₄F量C的变化

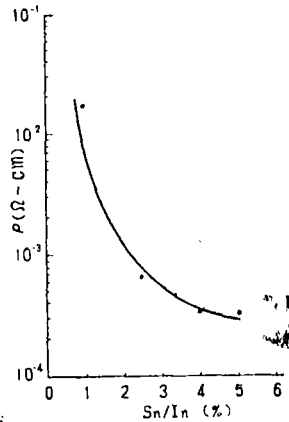


图 6 T_s = 350°C下，ITO 薄膜电阻率ρ随Sn/In原子比C的变化

4. 薄膜的透过率T_v

对于图 2—6 的各个样品，测得的薄膜厚度均在0.1~0.4μm范围内，其可见光的透过率均超过90%，而且薄膜厚度对它影响不大。在此波段内透过率也基本上不随入射光波长而变化。样品在波长短于3500Å的紫外光的透过率急剧下降，这是本征吸收所致⁽⁹⁾。

5. 携带气体对薄膜特性的影响：

表 1 列出了在300°C的基片温度下，以相同的混合溶液 (0.49gNH₄/100ml SnCl₄ 溶液) 分别用不同的气体(N₂、空气和Ar)携带进行实验。结果表明，用N₂作携带气体为最佳。

表 1：携带气体对薄膜电阻率的影响

气体类别	空气	N ₂	Ar
电阻率(Ω-cm)	1.1 × 10 ⁻²	2.2 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻²

6. SnO₂-Si异质结光电管的特性：

利用上述装置，在电阻率ρ = 2.5~3.0Ω-cm的N型Si外延片上制备SnO₂/Si异质结光电管。其中样品a为按SnCl₄和SbCl₃溶液体积比为7比3，在基片温度 T_s = 300°C 下制

备的 $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ 异质结光电管, 样品b为无掺杂 $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$, 在 $T_s = 400^\circ\text{C}$ 下制备的光电管。它们都具有比一般P-N结型光电管更高的灵敏度和更好的短波响应灵敏度。由图7可知, 这种类型的光电管在 $5,000 \sim 8,000 \text{ \AA}$ 的波长范围内的等能相对光谱灵敏度均大于85%。为便于比较, 图中同时绘制了一般P-N结型光电管的光谱响应曲线⁽¹¹⁾。

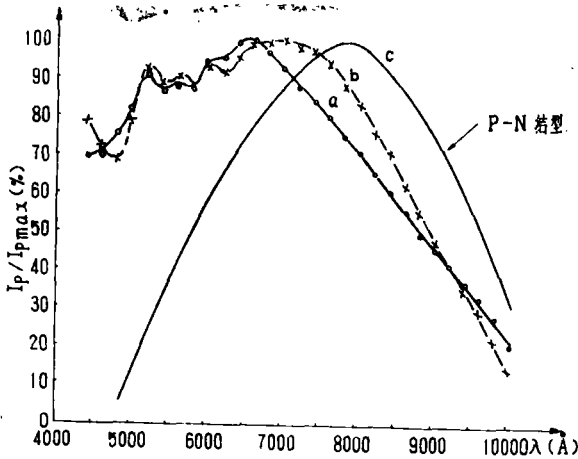


图7 光电管的等能相对光谱响应曲线
(a) $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{n-Si}$ 响应曲线
(b) $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ 响应曲线
(c) 典型的P-N结型光电管的响应曲线

SnO_2/Si 异质结具有比普通P-N结型光电管更高的灵敏度和更好的短波光谱响应特性的原因主要是, SnO_2 在可见光与近红外区有90%左右的透过率, 穿过 SnO_2 薄膜进入Si表面内产生的光生载流子在异质结电场作用下, 形成光生电流。因为Si表面就处在电场区, 减少了P-N结型光电二极管那种表面“死层”造成的光生载流子的表面复合损失, 而提高了响应灵敏度。又因短波光子主要为表面层吸收产生光生载流子, 故大大提高了光电管的短波响应灵敏度。其

次, SnO_2/Si 异质结均在低于 400°C 的温度下制备, 因而避免P-N结型光电管制造过程中, 高温过程或离子注入所造成的沾污和损伤所导致的Si材料少数载流的严重下降, 这也提高了光电管的灵敏度。

四、结论

负压雾化热水解法制备 SnO_2 或ITO透明导电薄膜的最佳基片温度比普通的热水解法降低 50°C 以上。

以 N_2 作为携带气体效果比较好。

ITO、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 和 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 三种薄膜比较, ITO薄膜具有最佳的透过率和导电率, $\text{SnO}_2:\text{F}$ 次之。

SnO_2/Si 异质结光电管具有工艺简单、耗费少, 灵敏度高以及光谱特性好的优点, 如解决好稳定性问题后, 将是一种优良的光电器件。

参 考 文 献

- [1] John C.C. Fan and Frank J. Bachner, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 1719-1714.
- [2] J. C. Manificier et al., *Thin Solid Films*, 41 (1977), 127-135.
- [3] C. A. Vicent and D. G. C. Westen, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972), 518-521.
- [4] T. Muranio and M. Furukoshi, *Thin Solid Films*, 48 (1978), 309-318.
- [5] R. P. Howson et al., *Thin Solid Films*, 58 (1979), 379.
- [6] J. Machet et al., *Thin Solid Films*, 80 (1981), 149-155.
- [7] R. Pommier et al., *Thin Solid Films*, 77 (1981), 91-97.
- [8] J. Sanz Maudes and T. Rodrigues, *Thin Solid Films*, 69 (1980), 183-189.
- [9] J. C. Manificier and J. P. Fillard, *Thin Solid Films*, 77 (1981), 67-80.
- [10] J. L. Vossen, *Physics of Thin Films*, 9 (1977), 9-12.
- [11] S. M. Sze, 半导体器件物理(中译本), 辽河实验工厂情报资料室译, 1972年, 379.