

文章编号: 1000-7032(2010)04-0605-04

透明导电铟铋氧化物薄膜的制备及其性能

田苗苗^{1,2}, 范 翊¹, 刘星元^{1*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以氧化铟为主体材料, 以铋为掺杂材料, 采用真空热蒸发方法研制出 2.5% 铋掺杂的透明导电氧化物薄膜(IBO)。实验表明: IBO 薄膜具有良好的表面形貌, 载流子浓度为 $3.955 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率达到 $50.21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电导率为 $3.143 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光范围内的平均透过率超过 82%, 功函数为 4.76 eV。采用其作为阳极制作的 OLED 得到最大亮度 $30\ 230 \text{ cd/m}^2$, 最大电流效率为 5.1 cd/A。结果表明 IBO 是一种良好的光电器件阳极材料。

关 键 词: 透明导电氧化物; 掺杂; In_2O_3 ; Bi_2O_3 ; 有机电致发光器件

中图分类号: O484.4; TN383+.1 **PACS:** 73.61.Le; 78.66.-w **PACC:** 7360L; 7865 **文献标识码:** A

1 引 言

透明导电氧化物 (transparent conducting oxide, TCO) 薄膜是一种优良的光电信息材料。TCO 薄膜在可见光范围内具有高透光性与高导电性, 同时具有良好的物理与化学稳定性, 因而其在液晶显示屏、电致发光显示器、太阳能电池、薄膜晶体管、有机和无机半导体激光器等光电信息领域有着广泛的应用^[1-2]。从 20 世纪 70 年代开始, 具有优良光电性能的 TCO 薄膜一直是人们关注的研究热点。目前, 磁控溅射、脉冲激光沉积、真空反应蒸发、喷射热分解、溶胶-凝胶、化学气相沉积等薄膜的制备方法及其理论研究取得了很大的进展, 为 TCO 薄膜的研究奠定了良好的基础^[3-4]。对于 TCO 薄膜, 目前已经大面积商品化的是掺锡 (Sn) 的氧化铟 (In_2O_3) 薄膜 (简称 ITO)^[5-7]。随着光电信息材料与技术的不断发展, 人们对 TCO 薄膜的光电性能提出了更高的要求。进一步提高现有 TCO 薄膜的光电性能或者开发新型高性能 TCO 薄膜具有重要的科学意义和应用价值。研制 TCO 薄膜一般需考虑如下条件: 掺杂离子的半径理论上不能大于主体材料的离子半径; 掺杂材料要有较高的载流子迁移率; 不

能再形成新的绝缘层; 薄膜有着良好的附着性能等^[8]。本文采用真空热蒸发方法在普通的抛光玻璃衬底上制备了透明导电铟铋氧化物 (IBO) 薄膜, 并研究了其光电性能及其在有机电致发光器件 (OLED) 的应用。

2 实 验

原材料金属 In 粒、 Bi_2O_3 粉末分别置于真空腔体内的钼舟与钨舟中, 经过抛光的玻璃衬底置于两舟的中央正上方约 15 cm 处。实验中, 腔体内充入氧气, 通过校准的石英电离规管监测其真空度, 使之维持在恒定气压 $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。真空腔体内采用卤钨灯对衬底进行加热, 并用热电偶监测基片温度, 使之维持在 250 °C。薄膜厚度以及 Bi_2O_3 的掺杂含量均通过石英晶振探头来监测, 且蒸发速率维持在 0.1 ~ 0.5 nm/s 之间。IBO 薄膜的室温载流子浓度、电导率、载流子迁移率通过霍尔效应测试; 紫外-可见-近红外的透过率通过 Shimadzu UV-3101PC 分光光度计来测试; 薄膜的表面形貌、成分通过 Hitachi S-4800 扫描电镜和 GENE SIS2000 XMS 60S (EDAX Inc.) 来测试。对于采用 IBO 作为阳极的 OLED 器件, 我们分别采用 N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,

收稿日期: 2010-01-20; 修订日期: 2010-03-24

基金项目: 吉林省科技发展计划重点项目 (20090346) 资助

作者简介: 田苗苗 (1980-), 女, 吉林长春人, 博士研究生, 主要从事有机半导体材料激光特性的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: xingyuanliu@hotmail.com, Tel: (0431) 86176341

1Vbiphenyl-4,4V-diamine (NPB) 和 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) 作为空穴传输层与发光层, 阴极采用 LiF/Al 的结构。器件中的有机层薄膜及 LiF/Al 均在真空度为 5×10^{-4} Pa 的真空中沉积制作, 且蒸镀速率维持在 $0.1 \sim 1.0$ nm/s 之内。OLED 器件的电流密度-电压-亮度通过 Keithley 2400 数字源表与 PR705 光谱扫描色度计来测试。所有测量均在大气氛围中完成。

3 结果与讨论

实验中, IBO 薄膜沉积在抛光的普通玻璃衬底上, 且薄膜没有进行退火后处理。由半导体物理理论可知, In 为 +3 价, 而 Bi 为 +5 或 +3 价。在 IBO 薄膜中, Bi 的阳离子将取代 In_2O_3 中的三价 In 离子进行替位掺杂, 从而为薄膜导带提供了电子。对制备后的样品进行了室温霍尔效应测试, 其载流子浓度为 $3.955 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率高达 $50.21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电导率为 $3.143 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。结果显示, 与传统的商业 ITO $10 \sim 40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率相比, IBO 薄膜的载流子迁移率要高很多, 这对于其在光电子器件中的应用尤为重要。台阶仪测试结果表明薄膜的实际物理厚度约为 150 nm。薄膜的方块电阻测试结果为 $200 \Omega/\square$, 其值略高于普通的商业 ITO, 可能与薄膜的厚度、Bi 掺杂含量及未进行退火后处理有关。

图 1 为 IBO 薄膜的扫描电镜图像, 图像显示 IBO 薄膜具有明显的多晶微观结构, 晶粒尺寸约为 50 nm 量级, 且薄膜具有良好的表面形貌结构。分析原因, 造成薄膜晶粒尺寸稍大的结果可能与衬底加热温度、蒸发速率及未进行后退火处理有关。XMS 测试结果表明 IBO 薄膜中 Bi 的掺杂含

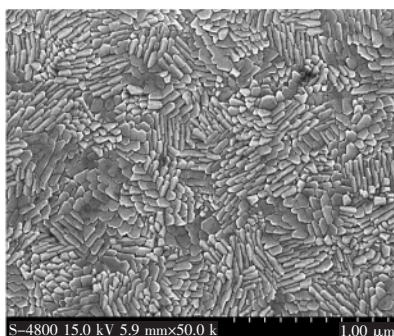


图 1 IBO 薄膜样品的扫描电镜图像
Fig. 1 SEM image of thin IBO film

量为 2.5%, 即 $\text{Bi}/(\text{Bi} + \text{In})$ 为 2.5%。

图 2 为沉积在抛光玻璃衬底上的 IBO 薄膜及抛光玻璃的紫外-可见-近红外透射光谱的曲线。从图中的虚线可以看出, 抛光玻璃衬底在可见光谱区的平均透射率约为 90%。在抛光玻璃上生长了 IBO 薄膜的样品的光谱透射率低于衬底的透射率, 但是 IBO 薄膜在 470 nm 处显示出近 90% 的最大透射率。IBO 薄膜在整个可见-近红外波段显示出良好的透射率, 且其可见光平均透射率超过 82%。

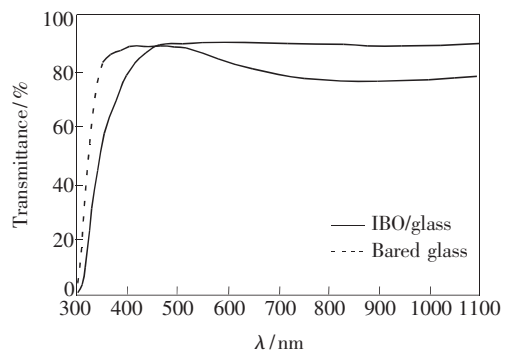


图 2 IBO/Glass 及抛光玻璃的透射光谱
Fig. 2 The transmittance spectra of IBO film and bared glass

图 3 表示的是采用开尔文探针测试的 IBO 薄膜样品的功函数统计数据, 数据采集点为 40 个, 测试环境为室温大气环境。图中连续的实体黑直线为经过直线拟合后的功函数曲线。从图中可以看出拟合后的直线在 y 轴上的截距约为 4.7 eV, 这个值与普通商业 ITO 薄膜的功函数值相当。经过计算, IBO 薄膜的功函数统计平均值约为 4.76 eV, 略高于普通 ITO 的 4.7 eV。

为了表征 IBO 薄膜的光电性质, 我们制备了基于 IBO 阳极的 OLED, 结构为 Glass/IBO/MoO₃ (2 nm)/NPB (70 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm) /

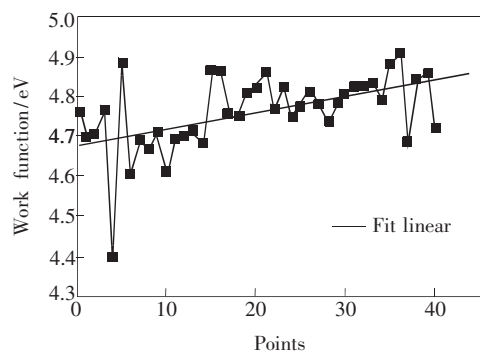


图 3 IBO 薄膜的功函数测试统计曲线
Fig. 3 Statistics data of work function of thin IBO film

Al(60 nm)。器件的有效发光面积为 $1\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 。图 4 为基于 IBO 阳极的 OLED 的电压-电流密度关系的曲线,从图中可以看出, OLED 的启亮电压约为 2.5 V,这可能与 IBO 薄膜的高功函数有关,因为功函数相对较高的阳极能够有效的降低空穴注入势垒,提高空穴注入效率,从而平衡载流子注入而使器件的启亮电压降低。

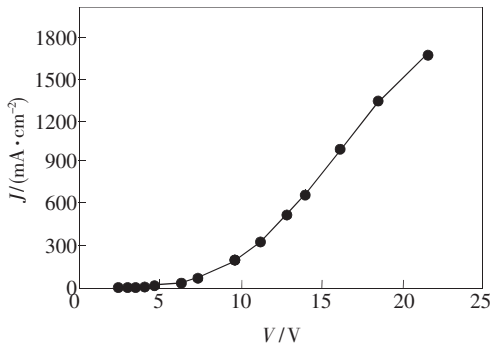


图 4 OLED 器件的电压-电流密度关系

Fig. 4 The current density-voltage characteristic of the OLED

图 5 为 OLED 的亮度-电流密度-电流效率关系曲线图。基于 IBO 阳极的 OLED 在 $1\ 666\text{ mA/cm}^2$ 时得到最大亮度 $30\ 230\text{ cd/m}^2$,在 100 mA/cm^2 处的电流效率为 5.1 cd/A 。当器件处于最大电流密度时电流效率为 1.81 cd/A 。整个器件可以承受较高的电流密度。结果表明: IBO 薄膜具有良好的载流子注入能力,是一种潜在的 OLED 阳极材料。

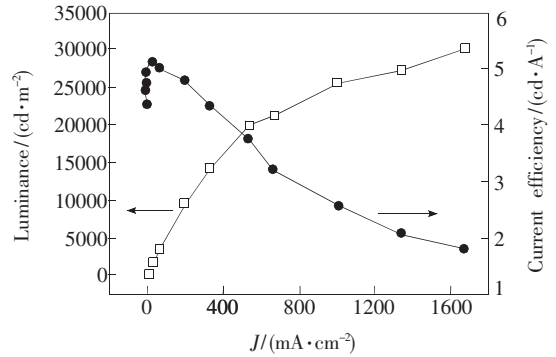


图 5 OLED 器件的亮度-电流效率-电流密度关系

Fig. 5 The luminance-current and efficiency-current density curves of the OLED fabricated on the IBO

4 结 论

以 In 粒、 Bi_2O_3 粉末为原材料,采用真空热蒸发方法在抛光玻璃衬底上制备了厚度为 150 nm 的掺铋 2.5% 的氧化铟薄膜。测试结果表明薄膜具有良好的光电特性,其中载流子迁移率高达 $50.21\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,可见光平均透过率超过 82%,薄膜的表面功函数为 4.76 eV,且薄膜具有均匀的多晶表面形貌。采用 IBO 作为阳极制作的有机电致发光器件表现出良好的发光性能,器件的最大亮度及最大电流效率分别为 $30\ 230\text{ cd/m}^2$ 和 5.1 cd/A 。结果表明 IBO 是一种潜在的光电器件阳极材料。

参 考 文 献:

- [1] Lewis B G, Paine D C. Applications and processing of transparent conducting oxides [J]. *MRS Bulletin*, 2000, **25**(8): 22-27.
- [2] Dawar A L, Joshi J C. Semiconducting transparent thin films: their properties and applications [J]. *Mater. Sci.*, 1984, **19**(1): 1-23.
- [3] Minami T. New n-type transparent conducting oxides [J]. *MRS Bulletin*, 2000, **25**(8): 38-44.
- [4] Pan C A, Ma T P. High quality transparent oxide thin films prepared by thermal evaporation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**(2): 163-166.
- [5] Wang Xin, Xiang Rong, Li Ye, et al. Effect of thickness on the properties of ITO thin films grown on sapphire substrate [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(5): 712-716 (in Chinese).
- [6] Zhang Y, Yin H, Huang J, et al. Recent progress in transparent and conducting films [J]. *OME Information*, 2006, **2**(1): 56-60.
- [7] Wang Y, Yan Y, Shen M, et al. Advances in transparent conducting thin films [J]. *Materials Review*, 2006, **5**(20): 317-319.
- [8] Gillham E J, Preston J S. Transparent conducting films [J]. *Phys. Soc. B*, 1952, **65**(8): 649.

Fabrication and Characteristics of Transparent Conducting Bismuth-doped Thin Indium Oxide Film

TIAN Miao-miao^{1,2}, FAN Yi¹, LIU Xing-yuan¹

(1. *Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: Transparent conducting thin indium bismuth oxide (IBO) film was prepared by using a modification-specific reactive thermal co-evaporation method. The room temperature carrier concentrations, resistivities and Hall carrier mobilities of the IBO coating were estimated from Hall effect measurement system. Transmittance spectra were measured with a Shimadzu UV-3101PC spectrophotometer. A field emission scanning electron microscopy (SEM) Hitachi S-4800 and GENE SIS2000 XMS 60S (EDAX Inc.) were used to investigate the morphology and ingredient of the IBO film, respectively. The thin IBO film shows a good optical transmittance in the visible spectra range and a electrical resistivity of $3.143 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ corresponding to a carrier density of $3.955 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and a Hall mobility of $50.21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. Using IBO film as the anode, organic light-emitting diode (OLED) with the structure of Glass/IBO/MoO₃/NPB/Alq₃/LiF/Al exhibits a high luminance of 30 230 cd/m² and an EL efficiency of 5.1 cd/A. Our results indicated that IBO is a promising transparent conducting oxide material, and a suitable electrical contact for optoelectronic devices.

Key words: transparent conducting oxide; doped; In₂O₃; Bi₂O₃; organic light-emitting device

CLC number: O484.4; TN383.1 **PACS:** 73.61.Le; 78.66.-w **PACC:** 7360L; 7865 **Document code:** A