

锑掺杂二氧化锡薄膜的导电机理及其理论电导率

杨建广, 唐谟堂, 张保平, 唐朝波, 杨声海

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:归纳总结了锑掺杂二氧化锡(ATO)的导电机理,晶格的氧缺位、5价Sb杂质在 SnO_2 禁带形成施主能级并向导带提供n-型载流子是ATO导电的两种主要机理。从材料的电导率公式出发,定性分析了二氧化锡中掺杂锑的含量存在理论最佳值,根据已有模型计算证明了锑掺杂二氧化锡电导率存在理论上限。掺杂二氧化锡中锑的最佳理论含量为1.49%(质量分数),锑掺杂二氧化锡理论电导率最高为 $0.2 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,氧空位对ATO电导率的贡献为 $0.1392 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,大于掺杂电子对ATO电导率的贡献($0.061 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)。

关键词:锑掺杂二氧化锡;电导率;导电机理

中图分类号:TB34,TB43 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2004)04-0001-04

Conducting Mechanism and Theory Conductivity of Antimony Doped Tin Oxide

YANG Jian-guang, TANG Mo-tang, ZHANG Bao-ping,
TANG Chao-bo, YANG Sheng-hai

(School of Metallurgical Science and Technology, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The conducting mechanism of antimony doped tin oxide (ATO) is summed up. Oxygen vacancies and dopants Sb^{5+} , supply n-type charge carries to the conductivity of SnO_2 are the two conducting mechanisms. Using the formula of the material's conductivity, it is proved that there exists the optimum content of Sb in ATO. Based on the existent mode, it is also proved that there is a conductivity upper limit of ATO, the optimum dopant Sb in ATO is 1.49%, the theory maximum conductivity of ATO is $0.2 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. The contribution of the oxygen vacancies to ATO conductivity is $0.1392 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, which is greater than that of the dopant contribution ($0.061 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$).

Key words: antimony doped tin oxide; conductivity; conducting mechanism

纯 SnO_2 理论上属典型绝缘体,但由于存在晶格氧缺位,在禁带内形成 $E_d = -0.15 \text{ eV}$ 的施主能级,向导带提供 $10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 浓度的电子,故 SnO_2 具有n型半导体性质。5价元素如Sb、As或F元素掺

杂均能形成浅施主能级,掺杂量大于1.0%(质量分数)时,电阻率可达 $10^{-1} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,所以掺杂 SnO_2 属透明、导电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^[1]。

掺杂 SnO_2 的又称为透明导电氧化物(TCO),常见的TCO有铟锡氧化物(ITO)、掺氟或掺锑氧化锡(FTO、ATO)、掺铝或掺镓氧化锌(AZO、GZO)等。掺锑氧化锡(ATO)由于其在低电阻率和在可见光范围的高透光率而且具有广阔的应用前景。和工业用的ITO相比,ATO粉和ATO薄膜具有热稳定性高和机械性能强等特点^[2]。

ATO作为一种具有优异导电性能的金属氧化物复合粉,可作透明导电膜材料,其制备和应用研究目前在国内外都相当广泛,国外所用的抗静电膜主要是在涂层材料中加入ATO粉。ATO超细导电粉可以广泛应用于抗静电塑料、纤维、涂料显示器用“三防”涂层材料、红外吸收隔热材料、气敏元件、太阳能电池材料等,极具发展潜力。

1 导电机理

为使金属氧化物具有导电性,必须使费米半球的重心偏离动量空间原点,使被电子占据的能级和空能级之间不存在能隙(禁带),否则一束光入射会很容易引起光电效应,光子由于激发了电子失去能量而衰减。为了不产生光电效应,要求“禁带”宽度必须大于光子能量, SnO_2 “禁带”宽度与300 nm波长的紫外线相对应,足以通过可见光。如果 SnO_2 太纯,则导电性较差,但可利用“载流子密度”与“杂质半导体”性质的关系加以解决,即将Sb作“施主”按一定比例掺杂,增加载流子密度,从而出现空穴导电,这样就能得到吸收紫外、反射红外、透过可见光的ATO透明导电膜^[3]。

国外对ATO的导电机理研究较早,L D Loch在 $100 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内研究了掺杂 Sb_2O_3 的半导体 SnO_2 ,提出 SnO_2 是一种n型半导体,在很高的温

收稿日期:2003-09-18

基金项目:国家自然科学基金重点项目,编号:50234010。

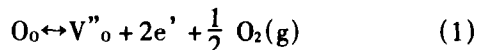
第一作者简介:杨建广(1976-),男,博士研究生。

2004年第4期

中国技术

1

度下和 Sb 浓度很低时,导电电子主要是 Sb 提供的,但对于如何能提供导电电子的机理未能阐明。R W Mar 研究 Sb 掺杂的 SnO_2 半导体的电阻率和氧分压间的关系后指出,高于 627°C 时,氧空位施主占优势。M. K. Paria 等研究了掺 Sb 的 SnO_2 半导体的电导在不同温度和氧分压下的关系,提出氧分压大于 1 Pa 时, Sb 离子主要以 Sb^{3+} 存在,即 Sb^{3+} 是施主;低于此氧分压则转变成 Sb^{3+} 。在较高氧分压下, SnO_2 半导体的主要缺陷结构为双电离的氧空位



Vicent 等从热力学函数计算得知,在合适的含氧气氛中加热掺杂 Sb 的 SnO_2 所得到的半导体是价控半导体。 SnO_2 中的 Sb_2O_3 在加热过程中氧化成 Sb_2O_4 ,而它可看成 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$,即 Sb^{3+} 不可能全部氧化成 Sb^{5+} 。

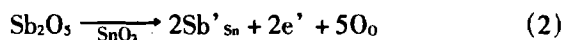
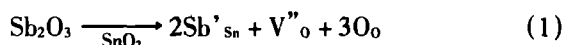
薄占满^[4]在我国最早研究锑掺杂二氧化锡半导体的导电机理,在研究了较高温度下锑掺杂二氧化锡的导电机理后认为: SnO_2 掺杂 Sb_2O_3 ,在半密封及 650°C 以上条件下 Sb_2O_3 转化为 $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5)$,它能固溶到 SnO_2 中,使它半导化。温度在 $650 \sim 1100^\circ\text{C}$ 时 $\text{Sn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 中的 Sb^{3+} 使 SnO_2 的半导化程度提高,而在 1200°C 时使 SnO_2 半导化的是 Sb^{3+} 和双电离的氧空位 V''_0 。ShokrE Kh 等人认为: ATO 粉体的载流子主要为替代 Sn^{4+} 进入晶格的 Sb^{3+} 转化为 Sb^{5+} 时所产生的自由电子,因而在 Sb^{3+} 浓度较低时,提高 Sb^{3+} 可使 Sb^{5+} 的浓度增加,从而增加载流子浓度,降低电阻率。但 Sb^{3+} 浓度达到一定峰值后再增加 Sb^{3+} 浓度, $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ 比例下降,由于 Sb^{3+} 的受主性质补偿了 Sb^{5+} 施主产生的自由电子以及氧空位产生的自由电子,晶格的无序化使施主活化能增大等原因使得总体上载流子数目下降。另外,随 Sb^{3+} 浓度增加,离子化杂质散射增强,载流子迁移率也会下降,电阻率与 Sb 掺杂量呈线性关系。这点在 M K Paria 的文章中也有类似的报道。郭玉忠等^[5]通过实验测量了 sol-gel 工艺制备的 Sb 掺杂 SnO_2 薄膜载流子浓度、迁移率、电阻率、膜厚、紫外-可见光区透射率、反射率等性质,研究了 Sb 掺杂 SnO_2 薄膜电学与光学性质,指出未掺杂时 ATO 以氧空位施主导电为主,其值 n_e 可达 $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, Sb 掺杂后, n_e 在 Sb 掺杂量为 9.0% 时达到峰值 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,而 Sb 掺杂量为 3.0% 后电阻率就趋于平稳值 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。李青山等^[6-8]在其有关 Sb 掺

杂二氧化锡的研究文章中对 ATO 粉体的导电机理也做了一定的介绍。刘杏芹等^[9]在用均匀共沉淀法制得 $\text{Sb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系半导体气敏材料后,研究了固溶体组成与电导的变化规律,并对导电机理进行了讨论。他们认为取代 SnO_2 晶格上 Sn 位置的 Sb 有 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 两种价态, $\text{Sb}^{3+}_{\text{sn}}$ 的形成使电导增大, $\text{Sb}^{5+}_{\text{sn}}$ 的形成使电导减小;固溶体中存在的平衡 $\text{Sb}^{3+}_{\text{sn}} + 2\text{e}' \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}_{\text{sn}}$ 控制着 $\text{Sb}^{5+}_{\text{sn}}$ 和 Sb^{3+} 相对含量,即控制着材料的电导。范志新^[10]从晶体结构、氧化物半导体和薄膜物理的基本概念出发,建立了氧化物中锡掺杂载流子浓度公式,并证明该浓度有极值存在,说明锡掺杂浓度有最佳值。该极值是: $n_{\text{max}} = 0.7263 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $s_{\text{max}} = 0.2324 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。氧化物透明导电薄膜掺杂电导率的提高受到理论上的限制,ITO 薄膜锡掺杂的理论公式对其它透明导电薄膜,例如掺锑的氧化锡薄膜和掺铝的氧化锌薄膜等同样适用。作者认为,该方法对深入理解锑掺杂二氧化锡的导电机理很有参考意义。

根据材料的电导率公式: $\sigma = c(ze^2)B$ (式中, σ 为电导率; c 为载流子浓度(单位面积的载流子数, cm^{-2}); z 为载流子价态; e 为电子电荷; B 为绝对迁移率(单位作用力下的载流子漂移速度))和根据粉体电阻公式: $R = \sum R_s + \sum R_c + \sum R_b$ (式中: $\sum R_s$, $\sum R_c$ 分别为导电粉末的自身电阻及导电粉末直接接触电阻; $\sum R_b$ 为夹层接触时的位垒电阻),可将 ATO 导电机理分析如下:

(1) 晶格的氧空位、5 价 Sb 杂质在 SnO_2 禁带形成施主能级并向导带提供 n-型载流子是 ATO 导电的两种主要机理。

(2) 随着掺锑浓度的增加,锑的两种氧化态 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 间存在着竞争。对应的缺陷方程式分别如式(1)和式(2)



在不同温度和氧分压下,式(1)和式(2)进行的条件不同,当氧分压比较高时,式(2)进行的可能性很小。如果 Sb^{3+} 取代 Sn^{4+} ,则引入一个距离 SnO_2 导带很近的施主能级; Sb^{5+} 取代 Sn^{4+} ,则产生一个距离 SnO_2 价带很近的受主能级。当这两种情况都发生时,将出现复合、补偿效应。当样品掺杂浓度比较低且处于空气中时, Sb^{3+} 占主导地位。随着 Sb 掺杂浓度的提高,导电载流子(电子)浓度 c 逐渐增加, $\sum$

R_s 减小, 此时 ΣR_s 起主导作用, 从而导致粉末电阻随掺杂浓度的提高而减小。继续提高掺杂浓度, 处于 Sb^{3+} 状态的锑开始增加, 并与施能级 Sb^{5+} 发生补偿作用, 减少了有效载流子浓度。同时, 提高掺杂浓度使粉末颗粒度减小, 导致 ΣR_c 和 ΣR_b 增大。另外, 随着掺杂浓度的提高, 载流子和杂质相遇的机会越来越多, 杂质离子对载流子的散射加强, 影响了载流子的迁移率 B , 这两种作用都使粉末电阻增大, 导电能力下降, 即二氧化锡中掺杂的电导率存在理论上限, 下面通过理论计算来证明该结论。

2 理论计算

关于 ATO 和 ITO 的最佳掺杂问题, 范志新等^[11]曾对二氧化锡的最佳掺杂含量理论表达式、ITO 薄膜载流子浓度的理论上限做过探讨, 但未对 ATO 的电导率的理论最大值进行计算, 本文就此问题进行计算。

在 SnO_2 晶体中, 每个锡离子除了与 6 个氧离子紧密相邻外, 接下来就是与本元胞内的 8 个顶点处的锡离子及上、下、左、右、前、后 6 个相邻元胞中体心处的锡离子相邻, 因此可以设想, 当一个锑替位离子的周围及近邻的 14 个锡离子格点上还有一个锑替位离子时, 即锑掺杂含量达到 $2/(14+1)$ 时, 出现晶格畸变, 离化杂质散射, 使电导率和透光率性能都下降。当一个氧空位的周围 12 个氧离子中还有一个氧空位时, 即氧空位含量达到 $2/13$ 时, 晶格畸变严重, 导致结构不稳定, 破坏了结晶性也不能提高电导率。前面讲到, ATO 属于 n 型半导体, 而半导体的电导率 σ 主要取决于半导体中载流子的浓度的迁移率。 σ 的理论计算公式为

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (3)$$

其中:

$$n = \left[1 - x \left(\frac{z+1}{2} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right] \cdot x \frac{N_a}{V_{mol}} \quad (4)$$

式中: n 为电子浓度; q 为电子电量; μ_n 为电子迁移率; p 为空穴浓度; μ_p 为空穴迁移率; K 为玻耳兹曼常数; T 为热力学绝对温度; ΔE 为锡原子由三维气体到薄膜表面二维气体的放热能量变化也即为薄膜表面上二维气体分子的平均动能与溅射靶上溅射出的三维气体分子的平均动能之差; N 为阿伏伽德罗常数, 为薄膜中氧化锡的摩尔体积; $x = \frac{N_{Sb}}{N_{Sn} + N_{Sb}}$, 为锑掺杂摩尔分数。对(4)式中 x 求导得

$$\frac{du}{dx} = \left[1 - 2x \left(\frac{z+1}{2} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right] \cdot \frac{N_a}{V_{mol}},$$

$$\text{令 } \frac{du}{dx} = 0$$

即当 n 取最大值时, 为锑的最佳掺杂量: $x_0 = \frac{\frac{\Delta E}{e k T}}{z+1}$

根据上文的讨论, 取 $z = 14, \Delta E = -\frac{3}{2} kT$ 。则 $x_0 = 1/(15e^{3/2}) = 0.0149$, 即当锑掺杂摩尔分数为 1.49% 时, ATO 有可能得到的电阻最小, 电导率最大。此时

$$n = \left[1 - x \left(\frac{z+1}{2} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right] \cdot x \frac{N_a}{V_{mol}} = [1 - 0.0149 \frac{15}{2} \sqrt{e}] \times 0.0149 \frac{N_a}{V_{mol}}$$

掺杂电子 (以 Sb_2O_4 、 $(Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5)$ 存在) 对电导率的影响力为

$$\sigma_1 = nq\mu_n = 0.016 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$$

另外, 由于增加一个氧空位就相当于增加两个电子, 则氧空位对电导率的贡献可表示为

$$\sigma_2 = pq\mu_p = 2q\mu_n \left[1 - x \left(\frac{z+1}{2} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right] \cdot x \frac{N_a}{V_{mol}}$$

其中 $z = 12$

$$\text{得 } \sigma_2 = 0.1392 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1},$$

$$\text{则 } \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \approx 0.2 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$$

3 结 论

(1) 掺杂二氧化锡中锑的最佳理论含量为 1.49% (质量分数), 锑掺杂二氧化锡理论电导率最高为 $0.2 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$, 该计算结果和上文归纳的 ATO 的导电机理相一致;

(2) 氧空位对 ATO 电导率的贡献为 $0.1392 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$, 大于掺杂电子对 ATO 电导率的贡献 ($0.061 \times 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$)。

参考文献:

- [1] Santos-pena J, Brousse T. Antimony doping effecting on the electrochemical behavior of SnO_2 thin film electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2001, 129: 232 - 234.
- [2] Bisht H, Eun H T, Aegerter M A. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates [J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 109 - 115.
- [3] 吴永光. ITO 透明导电膜玻璃的工业化生产 [J]. 中国玻璃, 1995, 32(5): 27 - 30.
- [4] 薄占满. 掺 Sb 二氧化锡半导体导电机理的实验探讨 [J]. 无机

- 材料学报,1990,5(4):324-330.
- [5]郭玉忠,王剑华. 掺杂 SnO_2 透明导电薄膜电学及光学性能研究[J]. 无机材料学报,2002,17(1):131-138.
- [6]李青山,张金朝. 热处理工艺对纳米级掺 SnO_2 导电粉结构和性能的影响[J]. 中国陶瓷,2001,37(6):28-33.
- [7]李青山,张金朝. 沉淀条件对纳米级 Sb/SnO_2 粒度和电性能的影响[J]. 应用化学,2002,19(2):163-168.
- [8]李青山,张金朝. 热处理温度对 Sb/SnO_2 导电粉结构和性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷,2001,4(6):10-15.

- [9]刘杏芹,朱海宁. $\text{Sb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体系电学性能与导电机制研究[J]. 无机化学学报,1996,12(12):1300-1335.
- [10]范志新,陈玖琳,孙以采. 二氧化锡薄膜的最佳掺杂含量理论表达式[J]. 电子器件,2001,24(2):132-135.
- [11]范志新. ITO 薄膜载流子浓度的理论上限[J]. 现代显示,2000,7(3):18-21.

信息之窗

第七届全国颗粒制备与处理学术和应用研讨会(第一轮通知)

自 1987 年以来,中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会已成功地举办了六届全国颗粒制备与处理学术会议。每次会议都有约 150-200 人参加,得到了粉体界同行的广泛支持与参与。第七届全国颗粒制备与处理学术和应用研讨会将于 2004 年 11 月底在美丽的杭州西子湖畔举行。随着我国粉体技术的蓬勃发展,涌现出了很多新思想、新技术、新工艺、新产品,本次会议将是展示这些成果的重要舞台。热诚欢迎国内外粉体领域的专家、学者、工程技术人员、企业界代表及研究生等届时光临会议,组委会对你们的到来与支持表示衷心的感谢。

主办单位 中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会

协办单位 北京虹鼎基业科技发展有限公司
珠海欧美克科技有限公司
丹东市百特仪器有限公司

会议地点 杭州西湖(参观千岛湖)

会议时间 2004 年 11 月底

会议内容

粉体的机械制备:机械粉碎、筛分、分级的理论、工艺、技术、设备的设计及革新等;

粉体的合成制备:微、纳米颗粒的物理和化学方法制备的理论、工艺、技术及产品等;

粉体的分散与表面改性处理:干、湿颗粒的分散、表面改性、混合、造粒等;

粉体的多相分离:粉体的提纯、浓缩、过滤、干燥、除尘及捕集等;

粉体制备的辅助过程:包括给料、料仓、输送、包装、计量、控制;

粉体颗粒特性的分析及检测:粉体颗粒特性表征的理论、测试技术、仪器及在线测量与控制;

粉体的应用:粉体在化工、磨料、橡塑、造纸、涂

料、陶瓷、食品、医药等领域中的应用;

新理论、新技术与新材料在颗粒制备与处理中的应用;

粉体技术产品交流。

会议筹备日程表

2004 年 5 月初	会议第一轮通知
2004 年 9 月 30 日	会议论文接收截止
2004 年 10 月下旬	会议第二轮通知
2004 年 11 月下旬	会议报到

论文要求

凡正式录用的论文,都将编入论文集,以《中国粉体技术》专辑形式出版并安排在会议上宣讲。每篇论文一般不超过 5000 字。会议投稿者请直接投寄全文和电子版。截止日期为 2004 年 9 月 30 日。

会议广告

欢迎粉体企事业单位在论文集中刊登广告,整版彩色广告费 2000 元/页,黑白广告费 1000 元/页,封面彩色广告费 4000 元/页,封底广告费 3000 元/页,需要做广告的单位请于 2004 年 10 月 10 日之前将广告内容和广告费寄给会务组收。另外,组委会将免费在会上为企事业单位和个人提供展示粉体产品和技术空间。

会议注册费

食宿统一安排,住宿费自理。会议代表注册费 1100 元/人(该费用包括会务、论文集出版、资料、餐费和千岛湖参观费)

联系地址:北京市学院路 37 号中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会 **邮编:**100083

联系人:徐政 邢玉山 沈志刚

电子邮件:xzhhb@126.com **传真:**(010)82317516

电话:(010)82317516,82314380,80665186,

82316046