

# 透明导电锡掺杂氧化铟综述文章的故事\*

林志忠<sup>†</sup>

(台湾交通大学物理研究所和电子物理系)

2014-08-11 收到

<sup>†</sup> email: jllin@mail.nctu.edu.tw

DOI: 10.7693/wl20151110

“桃李春风一杯酒，江湖夜雨十年灯”。

——(宋)黄庭坚《寄黄几复》

这是另外一个“十年一瞬间”<sup>1)</sup>的故事！也是一项“美丽的错误”！

2014年8月，英国IOP Publishing出版的物理期刊刊登了我们的一篇Topical Review综述文章，题目是“Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport”(Journal of Physics: Condensed Matter, 2014年第26卷第343201页)，该文是与天津大学物理系李志青教授合著的，也是台湾交通大学与天津大学的两个研究群体长年密切合作之成果。撰写这一篇综述文章，主要是因为水到渠成，一系列的研究成果已经略成体系，我们对透明导电氧化物，尤其是锡掺杂氧化铟(tin-doped indium oxide, 化学式为 $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ ，简称ITO)<sup>2)</sup>这类材料的整体电学性质有了完整的心得，有话可说，并且想要一吐为快。这一篇综述文章与当前热门的材料，如石墨烯和拓扑绝缘体等，无直接关连，但是探讨这一种透明导电氧化物材料的物理性质，能够增进我们对凝聚态物理学课本所叙述的固体导电行为给予整体和深刻的理解。

ITO这种材料有趣的地方在于，一方面它对可见光频率是透明

的，另一方面它又高度地导电，它的电阻率与精密工业上广泛使用的重要钛铝合金的电阻率相当(室温电阻率约 $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )。高导电和导热性的材料，如金属元素和合金，都不透明。反之，透明的材料，如玻璃和亚克力(acrylic)，又都不导电，且导热性很差。ITO则兼具二者(乍看似矛盾)的优点。对于这种材料的理解与开发展现了凝聚态物理学和材料科学与工程对科技文明以及人类社会的贡献<sup>3)</sup>。

我个人开始对ITO产生深入研究的兴趣，纯属意外。10年前，我在台湾交通大学物理研究所的研究室与孟心飞老师的研究室相连。孟老师对于有机电子学有高昂兴趣，他的实验室进行许多有机电子学组件(器件)和晶体管的制作。在他们开发的器件和衬底中，常常使用ITO薄膜当作透明电极。当时，他们也使用到一种叫做PEDOT的有机材料，是透明的。在我们的断续闲谈中，我了解了以上这些事情。由于我对于各种固体材料的导电性质，尤其是低温导电特性，一直情有独钟，因此当时我决定要测量孟老师的

PEDOT薄膜，并请他帮我们实验室制备样品。

不知是由于孟老师的学生交代不清楚，或是由于我的研究生的糊涂，我们测量到的样品有很高的导电性，即很低的电阻率；而且随着温度下降，电阻持续下降，呈现经典的金属导电特性(图1)。这显然不是具有半导体性或绝缘性的PEDOT材料所应有的行为。后来经过检查和比对，发现原来我们从孟老师处拿到的样品，一面镀着PEDOT薄膜，另一面则是未除去的ITO薄膜，再加上玻璃衬底，三者都是高度透明的，因此我们实验室的研究生也就阴错阳差地、“快乐地”测量到了ITO的那一面(金属性样品的电阻低，测量过程顺畅；半导体性和绝缘性的样品则电阻高，测量耗时，并且容易出错)。从此，我也就喜欢上了ITO材料，10年来，此心不渝！

作为一个掺杂的氧化物材料，ITO既有掺杂的外来原子(杂质)，又有本身的氧缺陷，直觉上，它应该是一个很“脏”(无序)的材料，但事实并不如此。相反的，ITO是笔者所知的一种最接近“自由电子费

1) 笔者的第一篇“十年一瞬间”的故事刊登于《物理》杂志(北京)2012年第41卷第10期，题目是《十年一瞬间——巨霍尔效应的故事》。依此来看，论述凝聚态物理学研究的进展，以10年为时间单位是合理的。

2) 《物理》杂志(北京)2012年第41卷第12期刊登有一篇王焕华的《透明导电氧化物的原理、问题与研究分析》，可与本文互参。

3) ITO薄膜在平板显示、太阳能电池、智能玻璃、电致发光器件、触摸屏、电致变色器件等诸多领域都得到了广泛的应用，是目前市场需求量最大的透明导电材料，同时也是研制未来透明电子学器件的不可或缺的材料。

米气”的材料，比所有的碱金属和“好”金属(锂、钠、钾、铜、银、金等)都更为接近理想自由电子费米气的材料! 要证明一个材料是否符合自由电子费米气模型，很重要的手段之一是测量其热电势(thermoelectric power 或 Seebeck coefficient)。根据自由电子费米气模型，在外加温度梯度的情况下(样品一端的温度比另一端稍高)，热电子的扩散会造成与温度成正比的热电势。图2显示，在4—300 K的宽广温度区间，热电势呈一直线。这是在所有凝聚态物理文献和课本中，都未曾看到过的理想而又纯净的物理现象! 呈一直线的热电势，一方面反映了ITO材料的强稳自由电子费米气特性，另一方面则暗示了ITO(和其他许多高掺杂过渡金属氧化物，以及拓扑绝缘体)中的很弱的电子—声子耦合强度<sup>4)、5)</sup>。物理系的学生，从大学二年级的“近代物理”课程，到后来的本科和研究生的“凝聚态物理”课程中，都一再地反复学习自由电子气的模型，但是直到测量了ITO材料，迄今为止的所有凝聚态物理课本中，并没有(极少有)自由电子费米气的直截了当地展现，锂、钠、钾、铜、银、金等都没有<sup>6)</sup>! 在观测到了图2之后，一位德国大学的物理学教授告诉笔者，说他要吧这项测量结果加入他们的凝聚态物理教

材中。

无论是图1或图2的数据，毕竟都只是经典玻尔兹曼输运理论的范畴而已，新意有限。幸而，ITO是一个弱无序的低载流子浓度金属，因此它在低温下展现出丰富的量子输运现象，应是可深切预期的<sup>7)</sup>。2000年初、中期以来，适逢纳米科技的蓬勃发展，除了既有的ITO薄膜之外，国际上也有许多材料科学家和物理学家，展开了ITO纳米线和纳米结构的制备与物性研究。我们在台湾交通大学的低温介观物理实验室，也因缘际会，参与其中。尤其我们一开始就设定目标，要测量单根纳米线的本征导电过程和特性，而不测量一束或一片纳米线薄膜的混合外在电性。我们选择了ITO纳米线作为主要研究对象之一。因为ITO是氧化物，制成纳米线之后，它不会再继续氧化，结构和表面都相对稳定，极适合制作微加工金属电极，以便进行低温“四点(four-probe)”测量<sup>8)</sup>。

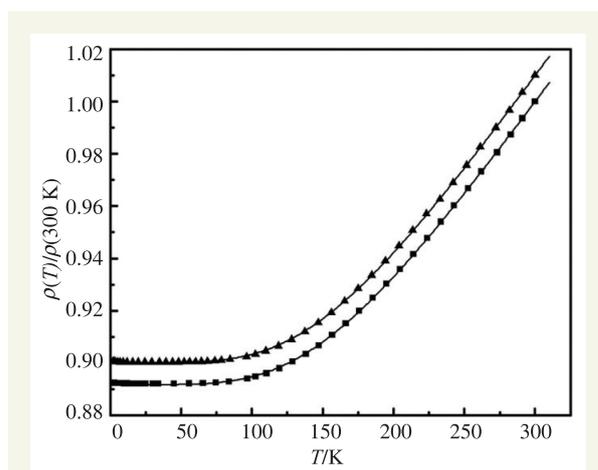


图1 显示2片ITO薄膜的电阻率随温度之下降而持续下降，呈现经典的金属性行为，测量温度为0.3—300 K。这篇论文发表于 *Journal of Applied Physics*，2004年第96卷5918页，作者是李志青和林志忠。发表迄今，已经被引用了约50次，其中许多次的引用来自于日本工业界的研究员。自2004年我们发表第一篇ITO论文起，到今(2014)年的这一篇综述文章，正好10年

我们在ITO纳米线中，测量到了显著的普适电导涨落，从1 K以下一直持续到20 K以上，这与传统电子束微加工制作的金属结构样品截然不同。在传统的电子束微加工金属结构中，普适电导涨落现象通常只能在1 K以下的极低温区才能观测得到。出现持续到20 K以上的普适电导涨落信号，表明在人工合成的纳米线里面，都存在着大量的点缺陷，这些点缺陷是高解析穿透(高分辨透射)式电子显微镜所无法侦测得到的<sup>9)</sup>! 由于普适电导涨落的信号显著，并且出现在大范围的

4) 电子—声子耦合会造成一项声子曳引(phonon-drag)热电势，使得总热电势的温度变化大幅度偏离线性关系。声子曳引热电势的发现，见林志忠《普渡琐记——从2010年诺贝尔化学奖谈起》(《物理》杂志(北京)2010年第39卷第11期)。一种金属的电子—声子耦合强度，约略正比于该金属中的载流子浓度，这是近年来的凝聚态物理学的一个崭新认知(见：钟元良等人，*Physical Review Letters*，2010年第104卷第206803页；吴至原等人，*Physical Review B*，2012年第85卷第104204页)。

5) 热电势从液氮温度到300 K都呈一直线的另外一个原因，是因为ITO的Debye温度很高(~1000 K)，所以自由电子费米气的扩散热电势的斜率不会改变，即实验温区远低于Debye温度。

6) ITO会呈现强稳自由电子费米气特性，主要原因之一是它的导带是由锡原子的5s电子态、铟原子的5s电子态和氧原子的2s电子态混杂组成的，因此具有本征的s电子特性。

7) 由于电子—声子耦合强度很弱，ITO材料中的量子干涉输运现象，如弱局域效应和普适电导涨落，可以持续到超过液氮沸点(77 K)以上的温度。

8) 2000年中期，全世界许多理工学院的实验室都进行纳米结构的合成，因此我们直接采用台湾清华大学陈福荣和开执中教授实验室生长的高质量ITO纳米线进行低温输运研究，而不自行制备。

9) 如果出现随时间变化的普适电导涨落，则表示点缺陷为动态结构缺陷。低温电性测量不但可以确定点缺陷的存在，还可以进一步区分静态点缺陷和动态点缺陷，这都是高解析穿透(高分辨透射)式电子显微镜所难以做到的。

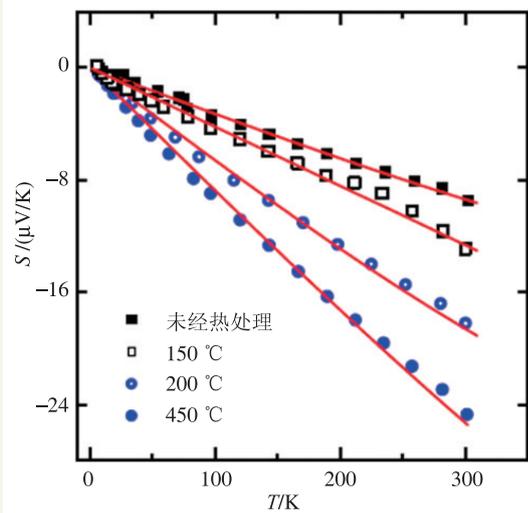


图2 显示4片ITO薄膜的热电势随温度之下降而持续下降, 呈现经典的自由电子费米气行为, 测量温度为4—300 K。负值的热电势表示载流子是电子而非空穴。由热电势的斜率, 即可直接计算出每一个样品的载流子浓度。这篇论文发表于 *Journal of Applied Physics* (2010年第108卷第123708页), 作者是吴至原等人。这项数据被一个德国大学的凝聚态物理教材采用

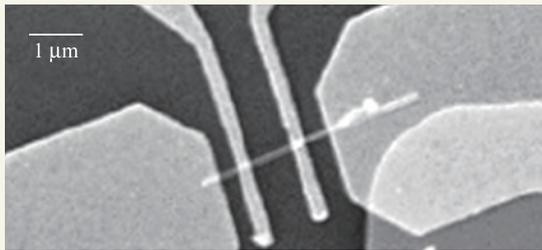


图3 台湾交通大学物理研究所杨秉喻硕士生利用电子束微加工技术制作的ITO纳米线4点电极(发表在 *Physical Review B*, 2012年第85卷第085423页)

温度区间, 因此使得我们能够(这是文献中的首次)与理论预测进行定量的比较。令人惊讶的是, 实验数据与理论预测之间竟然存在着巨大的差距, 而不是许多人认定的耳熟能详的介观物理理论是一套发展成熟的理论。这一项重要的崭新结果是ITO所提供给我们的机会! (普通电导涨落的理论主要是由美国的P. A. Lee(李雅达, 台湾中央研究院院士)和A. D. Stone, 日本的H. Fukuyama<sup>[1]</sup>, 和荷兰的C. W. J. Beenakker<sup>[2]</sup>等国际著

名凝聚态物理理论学家在1980—1990年之交建立的。)

除了薄膜、厚膜和纳米线之外, ITO纳米颗粒也呈金属性。但是要用实验手段证明一个纳米尺度颗粒的金属性, 有其困难, 因为我们无法直接在一个颗粒上接上4个微小电极来送电流、量电压。要证明一个纳米尺度颗粒的金属性, 可采用间接的手段, 测量一片纳米尺度颗粒薄膜的电阻随温度的变化, 并与香港科技大学沈平教授早期的一个“fluctuation-induced-tunneling conduction”理论<sup>[3]</sup>比较, 即可推论确定其金属特性。实际上, ITO纳米颗粒确实是金属性的! 因为是金属性的, 我们可以进一步利用它来制作纳米颗粒薄膜

(inhomogeneous/granular ultrathin films), 并逐步改变制备条件, 以调控相邻纳米尺度颗粒之间的耦合强度(隧穿电导), 从而研究电子—电子相互作用对纵向电导和横向运输的影响。后者这一项属于多体物理效应的研究, 是近10年来凝聚态物理理论的研究方向之一(又是俄国理论物理学家的贡献<sup>[4]</sup>), ITO纳米颗粒薄膜提供了我们检验这些多体理论预测的机会。理由有二: (1)ITO的载流子浓度比一般金属中的载流子浓度低了2到3个量

级, 因此霍尔系数可以准确测量(一般金属中的载流子浓度太高, 霍尔系数难以测量); (2)如上所述, ITO是氧化物, 制成纳米尺度颗粒超薄膜之后, 不会继续氧化, 因此样品在空气中很稳定, 保证了电性和测量信号的高度可重复性。

ITO的故事还有很多, 但是必须打住了。唯笔者要说, 在 *Journal of Physics: Condensed Matter* 那一篇综述文章的致谢中, 笔者特地加上了一句话: “JLL also would like to thank H-F Meng for incidentally igniting his interest in the marvelous electronic conduction properties of the ITO material a decade ago(林志忠特别感谢孟心飞在10年前无意间激起了他对于ITO材料的奇妙导电特性的兴趣)。”很有默契的, 该期刊的编辑, 并没有把这句话删除——我们这一项ITO研究工程的起点, 是“一个美丽的错误”!

俗话说“太阳底下没有新鲜事”, 但从ITO的故事看来, 太阳底下的新鲜事多得是! ——ITO已经被学术界和工业界研究和应用了半个多世纪了, 谁还会相信(在乎)ITO材料中有新的物理等待挖掘呢?!

以前的中国读书人说, “半部《论语》治天下”, 笔者则要说, 把ITO的导电性质读熟了, 也就可以懂得大半本凝聚态物理课本中的内容了: 从单粒子的经典玻尔兹曼输运, 到低温的量子干涉输运, 再到多体的电子—电子相互作用。从三维的厚膜, 到二维的薄膜、一维的纳米线, 再到零维的纳米尺度颗粒。还有, 若有意进行电子束微加工制作, 和测量一个纳米结构的低温微弱电学信号, 是可以深刻考验一位研究者的高度毅力、耐力、细心与技巧(“心惠手巧”)的! 图3显

示一根直径为 78 nm 的 ITO 纳米线的 4 点电极, 制作这类电极, 是需要专业技术的。

最后, 我们测量的 ITO 薄膜和厚膜, 有一些是由台湾新竹科学园区的光电厂商“免费”提供的。多年来, 笔者一直喜欢基础研究, 对应用毫无兴趣, 完全未曾放在心上, 也因此对于电子和光电产业不甚了解(虽然这些厂商与台湾新竹交大的校园毗连, 一出校门, 触目皆是)。但是自从接触了这些光电厂商生产的特高质量的 ITO 之后, 也就不得不对科学园区的厂商肃然起敬了!(这些厂

商制作的 ITO, 又薄又导电, 远远超越全世界各大学实验室所能制备出的样品质量。)

**致谢** 感谢天津大学物理系李志青教授的长年合作(以及多次共游历史名胜古迹), 和在本文发表前的仔细阅读与提供修改意见。也感谢北京大学物理学院阎守胜和马中水老师, 南京大学物理学院金国钧老师, 以及中国科学院物理研究所张殿琳和吕力老师的指正。

**后记** 冥冥之中, 当初文前引用的诗句是黄庭坚的“桃李春风一杯酒, 江湖夜雨十年灯”, 而不是脂砚斋对《红楼梦》的题词“字字看来皆是血, 十年辛苦不寻常”。即使是在极端恶劣的环境之中(“隔溪猿哭瘴溪藤”), 而且年纪日渐老大, 黄几复仍然只是一心一意地读书而已(“想见读书头已白”), 这正是作为一位学者的本色行当。若是引用“字字看来皆是血, 十年辛苦不寻常”, 就太悲怆了。但是悲怆和愤怒, 却是造就日本裔学者中村修二(Shuji Nakamura)之最终能够获得 2014 年诺贝尔物理学奖的持久重大动力之一。

### 参考文献

- [1] Lee P A, Stone A D, Fukuyama H. Physical Review B, 1987, 35: 1039  
 [2] Beenakker C W J, van Houten H. Physical Review B, 1988, 37: 6544  
 [3] Sheng P. Physical Review B, 1980, 21: 2180  
 [4] Beloborodov I S, Lopatin A V, Vinokur V M *et al.* Review of Modern Physics, 2007, 79: 469

## 标准光学元件库存---供您随时选用

总量多达 10 万片, 超过 700 个品种规格的透镜, 棱镜, 反射镜, 窗口, 滤光片等常用光学器件; 涵盖紫外, 可见, 近红外, 红外等光学应用领域。



光学透镜



光学棱镜



可见光学元件



红外元件



颜色滤光片



窄带干涉滤光片



北京欧普特科技有限公司  
Beijing Golden Way Scientific Co., Ltd

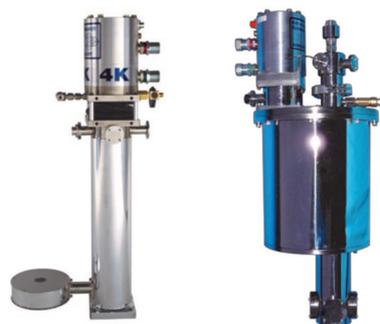
地址: 北京市朝阳区酒仙桥东路 1 号 M7 栋 5 层东段  
电话: 010-88096218/88096099 传真: 010-88096216  
邮箱: optics@goldway.com.cn

## 超低温真空探针台



- 无需制冷剂 • 直流, 微波, 光纤
- 4K-800K • 可增加磁铁
- 多达 8 个探针臂 • 客户定制
- 模块化设计

## 实验室低温制冷系统



超低振动  
显微应用

样品在气体中  
可快速更换



Advanced Research Systems

+1 610 967 2120  
www.arscryo.com  
ars@arscryo.com