

## 直流磁控溅射工艺对 ITO 薄膜光电性能的影响

彭 寿<sup>1,2</sup>, 蒋继文<sup>1,2</sup>, 李 刚<sup>1,2</sup>, 张宽翔<sup>1,2</sup>, 杨 勇<sup>1,2</sup>, 姚婷婷<sup>1,2</sup>, 金克武<sup>1,2</sup>,  
曹 欣<sup>1,2</sup>, 徐根保<sup>1,2</sup>, 王 芸<sup>1,2</sup>

(1. 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233000; 2. 蚌埠玻璃工业设计研究院, 安徽 蚌埠 233018)

**摘 要:** 采用直流磁控溅射系统在玻璃衬底上制备了氧化铟锡(ITO)薄膜。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、分光光度计、Hall 效应测试系统研究了热退火与原位生长、衬底温度、直流溅射功率对薄膜结构、表面形貌以及光电性能的影响。结果表明: 与室温生长并经 410 °C 热退火后的薄膜相比, 410 °C 原位生长可获得光电性能更好的薄膜; 随着衬底温度的增加, 电阻率单调减小, 光学吸收边出现蓝移; 在溅射功率为 85 W 时薄膜的光电性能达到最佳。在衬底温度为 580 °C、溅射功率为 85 W 的工艺条件下, 可制备出电阻率为  $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可见光范围内平均透过率为 93% 的光电性能优异的 ITO 薄膜。

**关键词:** 直流磁控溅射; 氧化铟锡薄膜; 衬底温度; 溅射功率

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)07-0987-08

网络出版时间: 2016-05-30 10:27:26 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160530.1027.005.html>

## Effect of DC Magnetron Sputtering Process on Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films

PENG Shou<sup>1,2</sup>, JIANG Jiwen<sup>1,2</sup>, LI Gang<sup>1,2</sup>, ZHANG Kuanxiang<sup>1,2</sup>, YANG Yong<sup>1,2</sup>, YAO Tingting<sup>1,2</sup>, JIN Kewu<sup>1,2</sup>, CAO Xin<sup>1,2</sup>,  
XU Genbao<sup>1,2</sup>, WANG Yun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Bengbu 233000, Anhui, China;  
2. Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu 233018, Anhui, China)

**Abstract:** The indium tin oxide (ITO) thin films were deposited on glass substrates in DC magnetron sputtering system. The effects of post-annealing versus *in-situ* heating, substrate temperatures and DC power on the structural, morphological, electrical and optical properties of ITO thin films were investigated by X-ray diffraction scanning electronic microscopy, UV-Vis spectrophotometry and Hall effect analysis, respectively. The results show that the better electrical and optical properties of the ITO film prepared *in situ* at a substrate temperature of 410 °C are obtained, compared to the sample prepared at room temperature and annealed in air at 410 °C. The resistivity of the ITO films monotonically decreases and the cut-off wavelength exhibits an obvious blue shift. The optimum electrical and optical properties of ITO films deposited are achieved when the substrate temperature and sputtering power is 580 °C and 85 W. The ITO thin films with a minimum resistivity of  $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and a maximum mean visible transmittance of 93% can be prepared under the optimized process condition.

**Keywords:** DC magnetron sputtering; indium tin oxide films; substrate temperature; sputtering power

氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)薄膜是一种 n 型简并半导体材料, 具有复杂的体心立方锰铁矿结构, 其载流子浓度为  $10^{20} \sim 10^{21} / \text{cm}^3$ , 迁移率为  $15 \sim 450 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[1]</sup>。ITO 薄膜具有很好的光电特

性, 对可见光的透过率高达 90% 以上, 对红外光的反射性强, 可达 80% 以上, 导电性好, 电阻率约为  $(1 \sim 4) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 是目前已知的光电性能最为突出的透明导电氧化物(transparent conductive oxide, TCO)

收稿日期: 2015-11-11。 修订日期: 2015-12-23。

基金项目: 安徽省科技攻关计划项目(1301021015)资助。

第一作者: 彭 寿(1960—), 男, 教授级高级工程师。

通信作者: 蒋继文(1987—), 男, 硕士研究生。

Received date: 2015-11-11. Revised date: 2015-12-23.

First author: PENG Shou(1960—), male, Professor of Engineering.

E-mail: 157179461@qq.com

Correspondent author: JIANG Jiwen(1987—), male, Master candidate.

E-mail: jiangjiwen15@163.com

薄膜之一。除此之外, ITO 薄膜膜层硬度较高, 兼具耐化学腐蚀性和耐磨性能, 与大部分基片附着牢固、热稳定性好, 并且具有便于刻蚀、加工特性好等特点<sup>[2]</sup>。基于其优异的物理和化学性能, 目前 ITO 膜被广泛应用于平板显示器, 如液晶显示器(LCD)、等离子显示器(PDP)、电致发光显示器(ELD)、太阳能电池、发光二极管(LED)、电致变色窗口层材料等多领域中<sup>[3-5]</sup>。

ITO 薄膜的性能与其制备方法以及工艺密切相关, 目前制备 ITO 薄膜方法主要有磁控溅射<sup>[3]</sup>、电子束蒸发<sup>[6]</sup>、激光脉冲沉积<sup>[7]</sup>、丝网印刷<sup>[8]</sup>、化学气相沉积法<sup>[9]</sup>、喷雾热解法<sup>[10]</sup>等。其中磁控溅射法是目前商业化大规模生产中使用的最为广泛的方法之一, 其优点在于沉积速率快, 成膜面积大, 且制备的 ITO 膜致密度高、纯度高、均匀性好, 薄膜与基板附着性好, 膜厚可控性和重复性较好, 工艺稳定性好等<sup>[11]</sup>。

磁控溅射制备 ITO 薄膜又可分为直流磁控溅射和射频磁控溅射两种沉积方法, 溅射靶材可分为 In:Sn 合金靶和  $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$  陶瓷靶。射频磁控溅射法较直流磁控溅射法沉积速率慢、设备昂贵且具有一定的辐射性。用合金靶制备 ITO 薄膜除通入惰性气体外, 还需通入  $\text{O}_2$  作为反应气体,  $\text{O}_2$  很容易与靶表面产生反应, 产生靶中毒现象, 致使工艺窗口很窄, 很难稳定持续的制备高性能的 ITO 薄膜。因此, 研究用陶瓷靶直流磁控溅射 ITO 薄膜的工艺参数具有较大的意义。

研究表明<sup>[12-15]</sup>, 磁控溅射室温生长的 ITO 薄膜光电性能较差, 而通过后续高温热退火或生长过程中给基片加热(高温原位生长), 可以改善 ITO 薄膜的光电性能。因此, 本研究采用直流磁控溅射法, 用  $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$  陶瓷作为溅射靶材, 研究了同等温度下高温热退火与高温原位生长对 ITO 薄膜的影响, 在此基础上系统的研究了衬底温度、直流电源溅射功率对 ITO 薄膜结构以及光电性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用中国科学院沈阳科学仪器有限公司生产的 K11-070 型三室复合薄膜沉积系统, 直流磁控溅射方法制备 ITO 薄膜, 溅射电源为 AE MDX。靶材为 ITO 陶瓷靶(90% $\text{In}_2\text{O}_3$ +10% $\text{SnO}_2$ , 纯度为 99.99%, 基迈克材料科技有限公司), 靶材规格为  $\phi 60\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ , 靶基距为 7 cm。玻璃基片型号为康宁 7095, 使用前

采用丙酮、无水乙醇以及去离子水分别超声清洗 15 min, 之后使用高纯  $\text{N}_2$  吹干放入反应室。溅射前本底真空为  $5\times 10^{-4}\text{ Pa}$ , 溅射气体为高纯  $\text{Ar}_2$ (纯度为 99.999%), 流量固定为 30 L/min; 基片温度为室温及 330~580  $^{\circ}\text{C}$ , 溅射功率为 57~120 W。沉积薄膜前预溅射 10 min, 用于清除靶表面的污染物。为了保证测试的准确性和比较性, 经过大量重复实验, 得出不同工艺 ITO 薄膜的沉积速率, 通过调整生长时间, 将本实验中所有 ITO 薄膜厚度控制在(200±10) nm 范围内。

ITO 薄膜所用的高温退火设备为 BTF-1200 型贝意克电阻炉, 退火温度为 410  $^{\circ}\text{C}$ , 退火时间 60 min, 升温速率 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 退火气氛为大气。

### 1.2 样品表征

采用 Zeta-20 型光学表面轮廓仪测量薄膜的厚度。采用 Bruker Advanced-80 型 X 射线衍射仪测量薄膜的晶型结构, 用 Cu 靶, 辐射波长  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速率为 4( $^{\circ}$ )/min。采用 NanoSEM-450 型扫描电子显微镜观测薄膜的形貌特征。采用 Nanometric HL5500PC 型 Hall 效应测试系统测试 ITO 薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率。用日本日立公司生产的 U-4100 型紫外-可见分光光度计测试样品的透射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 退火与原位生长对 ITO 薄膜光电性能的影响

Hu 等<sup>[16]</sup>和 Park 等<sup>[17]</sup>的研究表明, 室温生长后的 ITO 薄膜在退火温度达到 400  $^{\circ}\text{C}$  左右时, ITO 薄膜的电学性能基本达到最优值, 退火温度超过 400  $^{\circ}\text{C}$  后, 薄膜的光电性能仅发生较小的变化。因此, 在未进行后续实验的情况下, 暂定 410  $^{\circ}\text{C}$  作为退火温度以及原位生长衬底温度。

图 1 为室温生长、410  $^{\circ}\text{C}$  空气热退火以及衬底温度 410  $^{\circ}\text{C}$  原位生长的 ITO 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 1 可以看出, 室温生长的 ITO 薄膜仅有微弱的(222)峰, 表明其结晶度很低, 基本为非晶态; 而经过 410  $^{\circ}\text{C}$  热退火或衬底温度 410  $^{\circ}\text{C}$  原位生长的 ITO 薄膜呈现出多晶态, 且优选晶面为(222), 其他衍射峰为(211)、(400)、(440)以及(622), 样品为立方结构。整个 XRD 谱中并没有发现 Sn 或 Sn 的氧化物( $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ )的衍射峰, 这是因为在薄膜生长过程中, 产生了替位掺杂( $\text{Sn}^{4+}$ 代替  $\text{In}^{3+}$ ), 形成  $\text{SnO}_2$  溶入  $\text{In}_2\text{O}_3$  晶格中的固溶体<sup>[18]</sup>。从图 1 还可看出, 衬底温度 410  $^{\circ}\text{C}$  原位生长的 ITO 薄膜对应的

各衍射峰强度比经过热退火后各衍射峰强度大, 表明 410 °C 原位生长的 ITO 薄膜具有更好的结晶性。

图 2 为室温生长、410 °C 原位生长以及 410 °C 热退火 ITO 薄膜的电学性能。从图 2 可以看出, 经过热退火后, 室温生长的 ITO 薄膜的电学性能有了较大改善, 表现为电阻率的大幅度降低以及载流子浓度和 Hall 迁移率的大幅度提升。

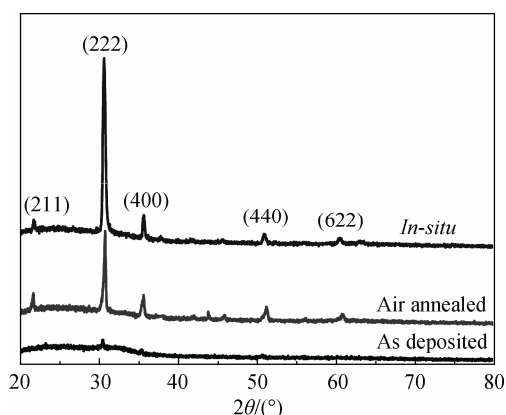


图 1 室温生长、410 °C 热退火以及 410 °C 原位生长 ITO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-deposited, 410 °C post-annealing and 410 °C *in-situ* heating ITO films

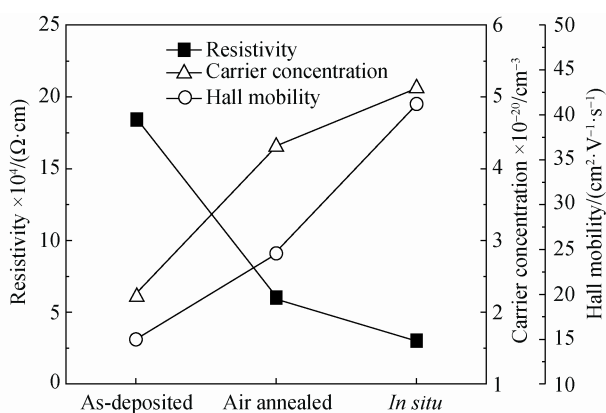


图 2 室温生长、410 °C 原位生长及 410 °C 热退火 ITO 薄膜电学性能

Fig. 2 Resistivity, carrier concentration and Hall mobility of the as-deposited, 410 °C *in-situ* deposited and 410 °C post-annealing ITO films

ITO 薄膜的载流子主要来源于本征氧空位和 Sn 替位掺杂<sup>[19]</sup>, 每个氧空位带 2 个负电荷可提供 2 个自由电子, 每个 Sn<sup>4+</sup>替代 In<sup>3+</sup>形成 N 型掺杂并且提供 1 个自由电子。载流子的迁移率与薄膜的各种散射机制有关, 包括晶界散射、电离杂质散射、中性杂质散射、晶格振动散射以及晶格位错散射等<sup>[20]</sup>。室温沉积 ITO 薄膜时, 由于温度较低, 溅射到基片

表面的粒子没有足够的能量进行迁移, 导致薄膜的结晶性较差。而经过长时间的高温退火, ITO 薄膜的结晶性增强, 晶粒尺寸增大, 减少了晶格失配及晶界对载流子的散射, 提高了载流子的迁移率; 并且高温退火可以使残留在薄膜中的氧原子、表面吸附的氧原子和其他杂质粒子释放到退火环境中, 提高载流子浓度<sup>[16]</sup>, 使退火后 ITO 薄膜的导电能力得到大幅度增强。由图 2 还可看到, 410 °C 原位生长的 ITO 薄膜的电阻率为  $2.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 导电性能优于 410 °C 热退火后的 ITO 薄膜 ( $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), 这是因为原位生长的 ITO 薄膜结晶性较好, 导致其具有较高的载流子迁移率。

图 3 为室温生长、410 °C 原位生长及 410 °C 热退火 ITO 薄膜的透射率曲线。可以看出, 室温生长的 ITO 薄膜光学透过率很低, 其可见光平均透过率为 71.8%, 经过热退火后, 光学透过率有了明显的提升, 可见光平均透过率提升到 91.2%。

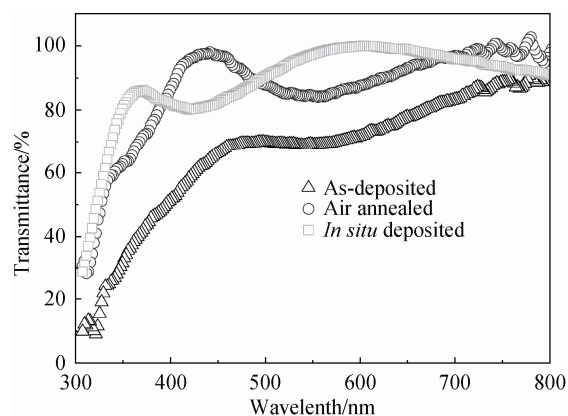


图 3 室温生长、410 °C 热退火以及 410 °C 原位生长 ITO 薄膜的透过率曲线

Fig. 3 Transmittance of the as-deposited, 410 °C post-annealing and 410 °C *in-situ* heating ITO films

在多晶 ITO 薄膜中, 对光的散射存在 2 种机制: 电离杂质散射和晶界散射。而这两种散射机制中, 起主导作用的为晶界散射<sup>[21]</sup>。ITO 薄膜经过高温热退火后, 薄膜的结晶性变好, 晶粒增大, 减少了晶格失配和晶界对可见光的散射, 薄膜的光学透过率得到增加; 另一方面, 室温生长的 ITO 薄膜中氧化物不是理想化学计量比, 高温热退火可使 In、Sn 低价氧化物(呈褐色或黑色)进一步氧化<sup>[22]</sup>, 形成符合化学计量比的高价氧化物, 提高了薄膜透过率。410 °C 原位生长的 ITO 薄膜的可见光平均透过率为 92.5%, 略优于热退火后的 ITO 薄膜, 这是由于原位生长的结晶性较好(见图 1)。此外, 从图 3 还可看到, 室温生长的 ITO 薄膜吸收边较宽, 这是因为室

温下制备的 ITO 薄膜结晶性较差,晶格中缺陷较多,带隙中存在大量缺陷能级,使能量较低的光子也可以发生跃迁,致使其吸收范围较宽;经过热退火或加热原位生长后,结晶性能变好(见图 1),缺陷能级减少,从而吸收边明显变窄。

以上表明,410 °C 下原位生长的 ITO 薄膜比室温下生长并经 410 °C 空气热退火的 ITO 薄膜的光电性能更加优越,因此,以下 2 组实验,均采用原位生长的方式制备 ITO 薄膜。

**2.2 衬底温度对 ITO 薄膜光电性能的影响**

图 4 为不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜的 XRD 谱。从图 4 可见,不同衬底温度下制备的样品(222)面衍射峰取向突出,说明薄膜沿[111]晶向择优生长;除此之外,XRD 谱中还包括(400)面峰以及微弱的(211)、(440)和(622)面峰。随着衬底温度的升高,薄膜(222)面衍射峰不断增强,说明薄膜的结晶性随着衬底温度的升高而增强,但同时薄膜(400)面衍射峰也不断增强,说明薄膜的取向发生了细微的变化。

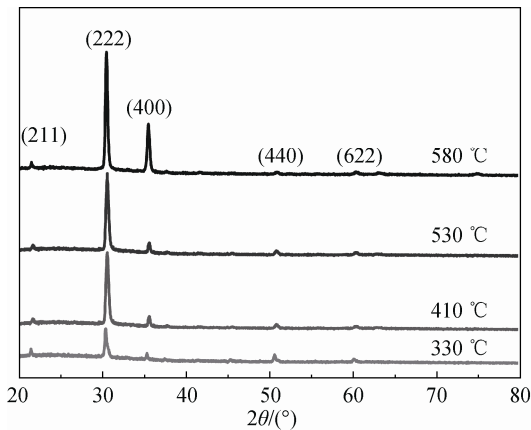
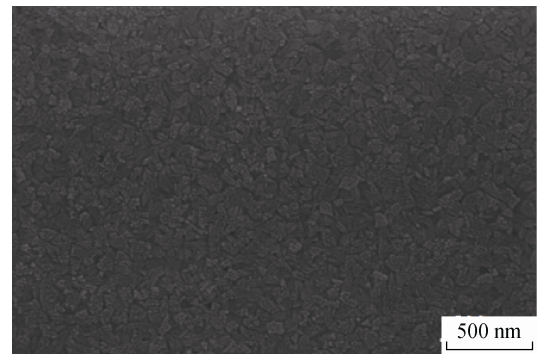


图 4 不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜的 XRD 谱  
Fig. 4 XRD patterns of the ITO films deposited at different substrate temperatures

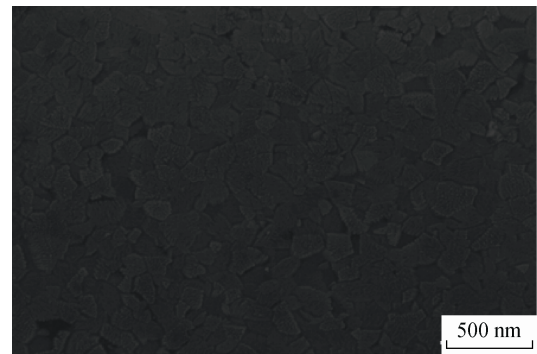
图 5 为不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜的表面形貌 SEM 照片。从图 3 可看出,330 °C 下沉积的薄膜表面相对平整,颗粒堆垛致密均匀,并且随着沉积温度的提高,薄膜的晶粒尺寸增大,晶界较为明显,这与图 4 中 XRD 谱分析结果一致。

图 6 为不同衬底温度下制备的 ITO 薄膜的电学性能。从图 6 可看出,随着衬底温度由 310 °C 上升到 580 °C,薄膜的电阻率由  $4.49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  减小至  $1.39 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是由于一方面,基片温度的上升有利于 Sn 原子替位掺杂<sup>[23]</sup>,产生更多的自由电子,提高了载流子浓度,随着基片温度的

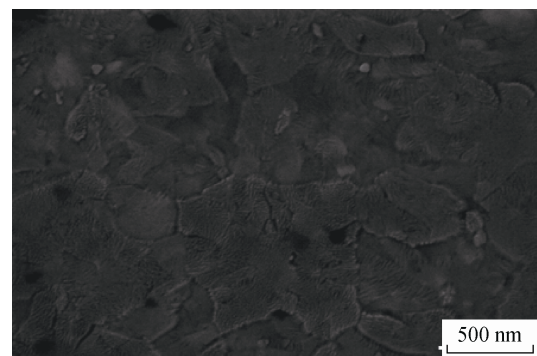
增加,薄膜的载流子浓度由  $3.930 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  增加到  $1.115 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ;另一方面,在基片温度小于 530 °C 时,薄膜的 Hall 迁移率由  $38.8 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$  增加至  $42.2 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。这是因为高的基片温度使溅射粒子在基底更容易扩散成核,薄膜的结晶性能变好,晶粒变大,减少了载流子的晶界散射,提升了载流子的迁移率,当基片温度增加至 580 °C 时,迁移率减小到  $40 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。这是由于薄膜的(400)衍射峰增强,导致薄膜有 2 个主要晶格取向,薄膜的晶界散射增强(见图 4)。



(a) 330 °C



(b) 410 °C



(c) 580 °C

图 5 不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜表面形貌的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM micrographs of ITO films deposited at different substrate temperatures

由电阻率表达式( $\rho=1/ne\mu$ , 其中:  $n$  为载流子浓度;  $e$  为电子电量;  $\mu$  为载流子的迁移率)可知: 随基片温度的升高, 薄膜的  $\mu$  减小, ITO 薄膜电阻率随着衬底温度的升高呈下降趋势。

图 7 为不同衬底温度下制备的 ITO 样品在可见

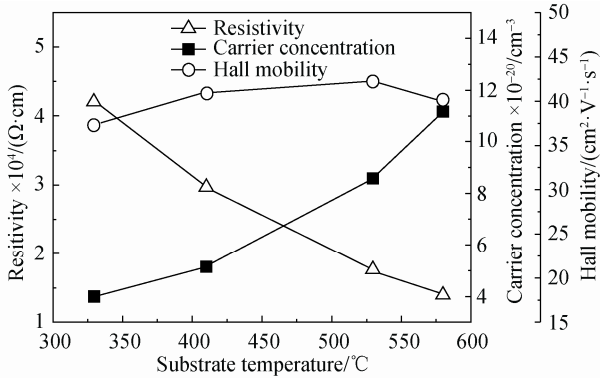
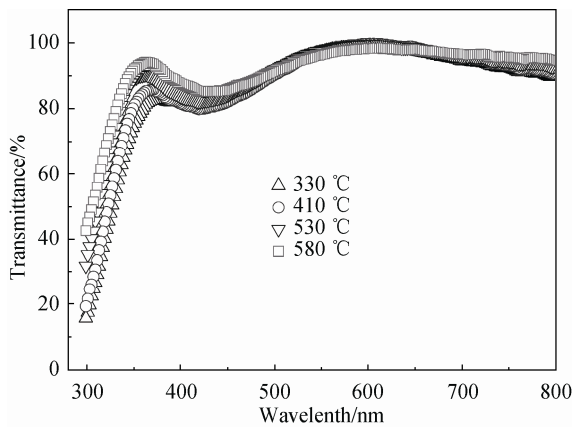
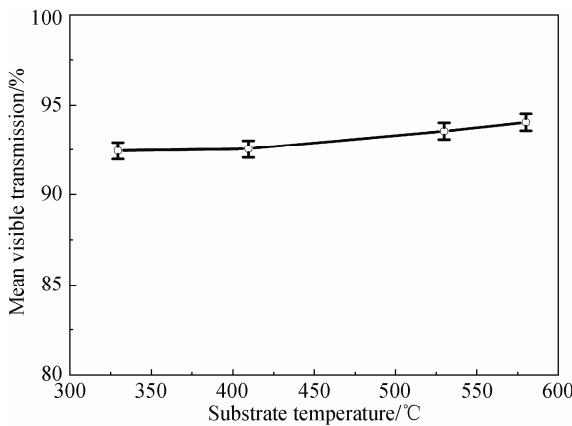


图 6 不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜的电阻率、载流子浓度和 Hall 迁移率

Fig. 6 Resistivity, carrier concentration and Hall mobility of ITO films deposited at different substrate temperatures



(a) Transmittance curves



(b) Mean visible transmittance

图 7 不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜的透射率曲线及其可见光平均透过率

Fig. 7 Transmittance and mean visible transmission of ITO films deposited at different substrate temperatures

光范围内的透射光谱。从图 7 可看出, 薄膜在可见光范围平均透过率均大于 90%, 且随衬底温度的升高透过率有少许提高。这是由于高的衬底温度会使 Sn 的氧化更加充分,  $\text{Sn}^{4+}$  更加稳定, 从而减少了深色低价 Sn 的氧化物的生成。从薄膜透射光谱中的吸收边可见, 随着衬底温度的上升, 吸收边向短波方向移动, 即吸收边发生了蓝移。

ITO 薄膜的光学禁带宽度可由下式<sup>[24]</sup>估算得出:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

其中:  $A$  为常数;  $\alpha$  为光学吸收系数;  $h\nu$  为光子能量;  $E_g$  为光学带隙;  $n$  为决定于跃迁的类型, 由于  $\text{In}_2\text{O}_3$  为直接跃迁半导体,  $n$  取值为 1/2。

图 8 为不同衬底温度下 ITO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  之间的关系曲线, 曲线线性部分的延长线在  $h\nu$  轴上的截距即为 ITO 薄膜的光学带隙  $E_g$ 。由此计算出衬底温度为 330、410、530 和 580 °C 时 ITO 薄膜的光学禁带宽度分别为 3.70、3.77、3.90 和 3.99 eV, 均大于其本征能带宽度(3.53 eV), 这主要是由于载流子浓度的增加, 导致 Fermi 能级进入导带, 从而引起 Bernstein-Moss 效应, 禁带宽度  $E_g$  可由下式近似给出<sup>[22, 25]</sup>:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g = E_{g0} + \frac{h^2}{8m^*} \left( \frac{3N_e}{\pi} \right)^{2/3} \quad (2)$$

其中:  $E_{g0}$  为本征半导体禁带宽度;  $\Delta E_g$  为 Bernstein-Moss 效应引起的光学带隙增大值;  $m^*$  为导带中电子的有效质量;  $h$  为 Planck 常数;  $N_e$  为自由载流子浓度。由式(2)可以看出,  $\Delta E_g$  正比于  $N_e^{2/3}$ , 与本实验结果近似相符, 如图 9 所示。

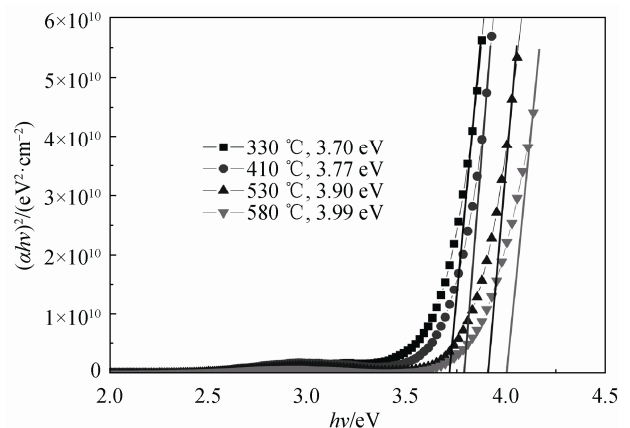


图 8 不同衬底温度下制备的 ITO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  关系曲线和禁带宽度

Fig. 8  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  curves and optical energy gap( $E_g$ ) of ITO films deposited at different substrate temperatures

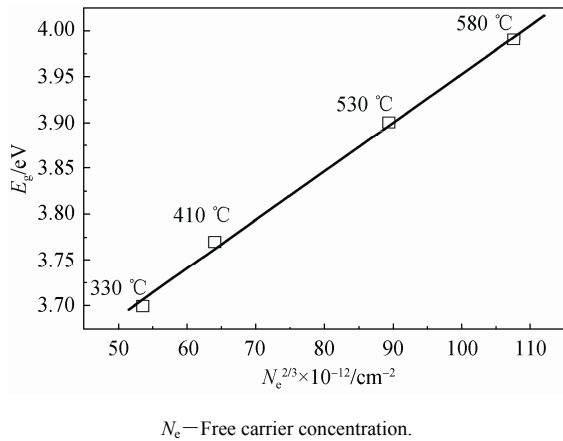


图 9 不同衬底温度下沉积的 ITO 薄膜的  $N_c^{2/3}-E_g$  关系曲线  
 Fig. 9  $N_c^{2/3}-E_g$  curve of ITO films deposited at different substrate temperatures

### 2.3 溅射功率对 ITO 薄膜光电性能的影响

图 10 为不同溅射功率下沉积的 ITO 薄膜的 XRD 谱。从图 10 可看出，不同溅射功率下制备的样品除了具有特征峰(222)、(211)与(400)面衍射峰外，还具有(440)、(622)等面的衍射峰，所有样品在(222)峰取向突出，表明薄膜沿[111]晶向择优生长。随着溅射功率的加大，(222)面衍射峰稍有增强，而(440)衍射峰则大幅度增强，说明薄膜的取向也发生了变化，晶界增加。

图 11 为不同溅射功率下制备的 ITO 薄膜的表面形貌的 SEM 照片。从图 11 可看出，随着溅射功率增大，薄膜的晶粒减小，晶界明显增多，这和 XRD 谱一致。

图 12 为不同溅射功率下 ITO 薄膜的电学性能。从图 12 可看出，当溅射功率由 57 W 增加至 85 W 时，薄膜的电阻率由  $2.259 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  减小至  $1.642 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ；而薄膜的载流子浓度则由  $6.743 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  提高到  $9.693 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ；薄膜的 Hall 迁

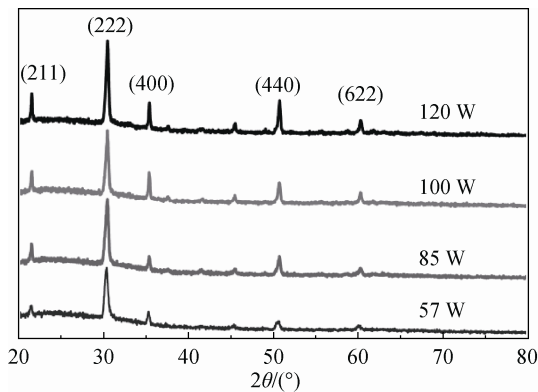
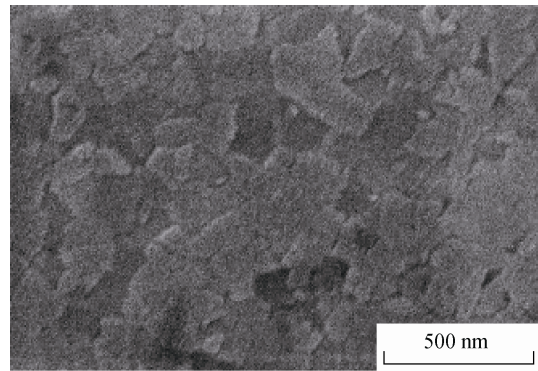
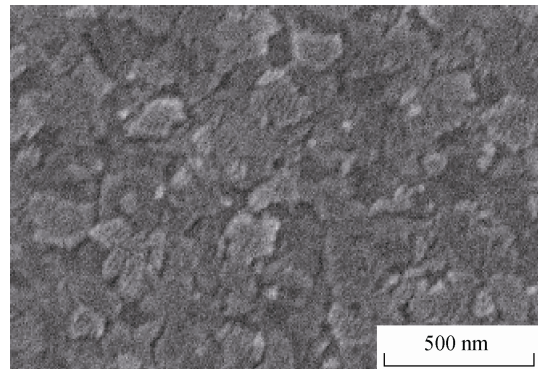


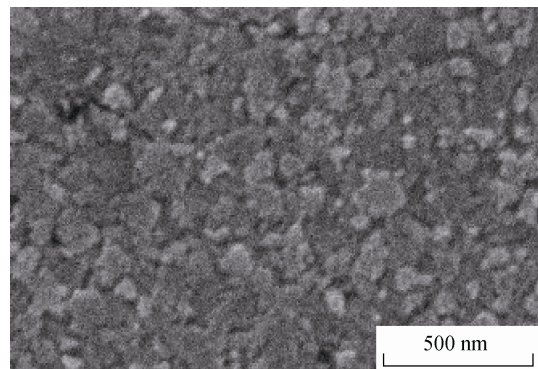
图 10 不同溅射功率下沉积的 ITO 薄膜的 XRD 谱  
 Fig. 10 XRD patterns of ITO films deposited at different DC powers



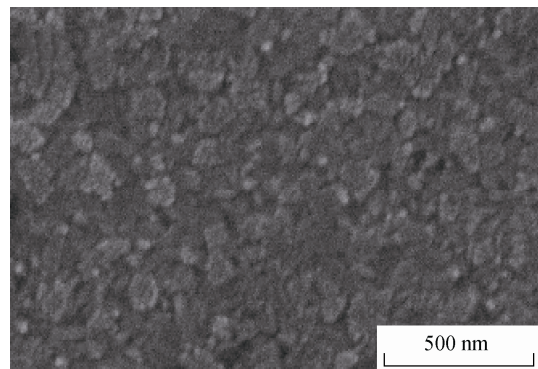
(a) 57 W



(b) 85 W



(c) 100 W



(d) 120 W

图 11 不同溅射功率下沉积的 ITO 薄膜的 SEM 照片  
 Fig. 11 SEM photographs of ITO films deposited at different sputtering powers

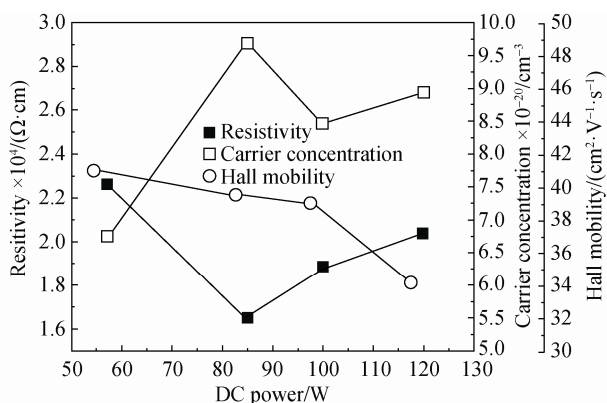
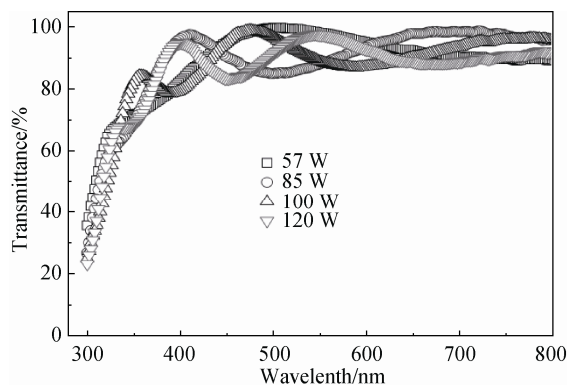


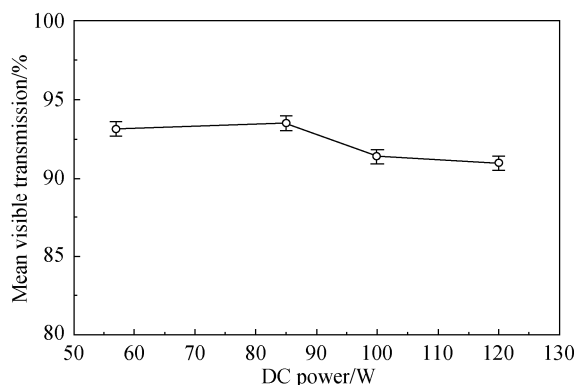
图 12 不同溅射功率下 ITO 薄膜的电阻率、载流子浓度和 Hall 迁移率

Fig. 12 Resistivity, carrier concentration and Hall mobility of the ITO films deposited at different sputtering powers

移率由  $41 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  减小到  $39.2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。随着溅射功率增加, 薄膜的沉积速率增大, 导致薄膜氧空位



(a) Transmittance curves



(b) Mean visible transmittance

图 13 不同溅射功率下制备的 ITO 薄膜的透射率及其可见光平均透过率

Fig. 13 Transmittance and mean visible transmittance of the ITO films deposited at different sputtering powers

### 3 结论

1) 采用直流磁控溅射系统在玻璃衬底上制备的 ITO 薄膜, 经  $410^\circ\text{C}$  热退火可显著提高室温下生长的 ITO 薄膜的光电性能, 而与  $410^\circ\text{C}$  热退火相比,  $410^\circ\text{C}$  原位生长的 ITO 薄膜具有更好的结晶性以及光电性能。

2) 衬底温度由  $330^\circ\text{C}$  增加到  $580^\circ\text{C}$  时, ITO 薄膜的结晶性越来越好、晶粒变大, 薄膜电阻率逐渐减小, 可见光平均透过率略有增加, 光学吸收边出现蓝移, 薄膜的光学带隙逐渐增大。

3) 溅射功率由  $85 \text{ W}$  增加到  $120 \text{ W}$  时, ITO 薄膜的结晶取向发生变化, 电阻率先减小后增大, 可见光平均透过率先增大后减小, 其光电性能在溅射功率为  $85 \text{ W}$  时达到最佳。在衬底温度为  $580^\circ\text{C}$ 、溅

数量增大, 氧空位作为施主提供较多 n 型载流子<sup>[26]</sup>, 而迁移率则下降幅度较小, 因此载流子浓度的大幅度提高, 致使薄膜的电阻率下降。当功率进一步加大时, 从靶材溅射到基片表面的粒子能量增加, 大量的高能粒子轰击容易使沉积在基片表面的薄膜产生缺陷和剥落, 加上薄膜的结晶取向发生变化导致薄膜晶界增加(见图 10 和图 11), 导致薄膜的载流子迁移率大幅度减小, 因此, 当功率大于  $85 \text{ W}$  时, 薄膜的电阻率呈升高趋势。

图 13 为不同溅射功率条件下制备的 ITO 薄膜的透射光谱。从图 13 可以看出, 所有 ITO 样品在可见光范围内均具有比较好的光学透过率, 样品在可见光平均透过率均在 90% 以上。溅射功率为  $85 \text{ W}$  时, 薄膜的可见光平均透过率最高, 达到 93.5%。但进一步加大溅射功率, 样品的透过率会降低, 这可能是由于薄膜缺陷和晶界增多, 对光的散射增加。

射功率为  $85 \text{ W}$  的工艺条件下, 可制备出电阻率小于  $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可见光范围内平均透过率大于 93% 的光电性能优异的 ITO 薄膜。

#### 参考文献:

- [1] KIM H, GILMORE C M, PIQUÉ A, et al. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices[J]. *J Appl Phys*, 1999, 86(11): 6452–6461.
- [2] JUNG T D, SONG P K. Mechanical and structural properties of high temperature a-ITO:Sm films deposited on polyimide substrate by DC magnetron sputtering[J]. *Curr Appl Phys*, 2011, 11(3): S314–S319.
- [3] KUMAR K J, RAJU N R C, SUBRAHMANYAM A. Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(7): 3075–3080.
- [4] CHUANG Miaoju. ITO films prepared by long-throw magnetron sputtering with out oxygen partial pressure [J]. *J Mater Sci Technol*, 2010, 26(7): 577–583.

- [5] CHEN Ming-Chih, CHEN Show-An. Influence of oxygen deficiency in indium tin oxide on the performance of polymer light-emitting diodes[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(8): 2708–2711.
- [6] FALLAH Hamid Reza, GHASEMI Mohsen, HASSANZADEH Ali. Influence of heat treatment on structural, electrical, impedance and optical properties of nanocrystalline ITO films grown on glass at room temperature prepared by electron beam evaporation[J]. *Phys E: Low-dimensional Syst Nanostruct*, 2007, 39(1): 69–74.
- [7] KIM Jong Hoon, JEON Kyung Ah, KIM Gun Heem, et al. Electrical, structural, and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 256(13): 4834–4837.
- [8] MBAREK Hédia, SAADOUN Moncef, BESSAÏS Brahim. Screen-printed Tin-doped indium oxide (ITO) films for NH<sub>3</sub> gas sensing[J]. *Mater Sci Eng C*, 2006, 26(2/3): 500–504.
- [9] SZKUTNIK P D, ROUSSEL H, LAHOOTUN V, et al. Jiménez. Study of the functional properties of ITO grown by metalorganic chemical vapor deposition from different indium and tin precursors[J]. *J Alloy Compd*, 2014, 603: 268–273.
- [10] MARIKKANNU S, KASHIF M, SETHUPATHY N, et al. Effect of substrate temperature on indium tin oxide (ITO) thin films deposited by jet nebulizer spray pyrolysis and solar cell application[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2014, 27: 562–568.
- [11] NAJWA S, SHUHAIMI A, AMEERA N, et al. The effect of sputtering pressure on structural, optical and electrical properties of indium tin oxide nanocolumns prepared by radio frequency (RF) magnetron sputtering[J]. *Superlattices Microstruct*, 2014, 72: 140–147.
- [12] SONG Shumei, YANG Tianlin, LIU Jingjing, et al. Rapid thermal annealing of ITO films [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(16): 7061–7064.
- [13] XU J M, WANG S, DING H L, et al. Influence of post-annealing on the structure and optical properties of ITO nanocrystals prepared by electrochemical method [J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47(12): 4457–4462.
- [14] GONÇALVES G, ELANGO VAN E, BARQUINHA P, et al. Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(24): 8562–8566.
- [15] XU Zhou, CHEN Peng, WU Zhenlong, et al. Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of indium tin oxide thin films[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2014, 26: 588–592.
- [16] HU Yalan, DIAO Xungang, WANG Cong, et al. Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2004, 75(2): 183–188.
- [17] PARK J H, BUURMA C, SIVANANTHAN S, et al. The effect of post-annealing on indium tin oxide thin films by magnetron sputtering method [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 307: 388–392.
- [18] KOSEGLU Hasan, TURKOGLU Fulya, KURT Metin, et al. Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing[J]. *Vacuum*, 2015, 120: 8–13.
- [19] BHAGWAT S, HOWSON R P. Use of the magnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 115(2/3): 163–171.
- [20] ELLMER Klaus, MIENTUS Rainald. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(14): 4620–4627.
- [21] WU Wen-Fa, CHIOU Bi-Shiou. Effect of annealing on electrical and optical properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide films[J]. *Appl Surf Sci*, 1993, 68(4): 497–504.
- [22] HAMBERG I, GRANQVIST C G. Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows[J]. *J Appl Phys*, 1986, 60(11): R123–R159.
- [23] NISHA M, ANUSHA S, ANTONY A, et al. Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 252(5): 1430–1435.
- [24] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Phys Status Solidi*, 1966, 15(2): 627–637.
- [25] SERNELIUS B E, BERGGREN K F, JIN Z C, et al. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(17): 10244–10248.
- [26] TAHAR R B H, BAN T, OHYA Y, et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties[J]. *J Appl Phys*, 1998, 83(5): 2631–2645.