

文章编号: 1004-0609(2005)08-1214-05

磁控溅射制备 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 薄膜与分析^①

李世涛, 乔学亮, 陈建国

(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 选择 In_2O_3 与 SnO_2 质量比 1:1 的靶材为溅射源, 采用磁控溅射法沉积了 ITO 薄膜, 讨论了溅射氩气压强、氧流量、基体温度对薄膜透射率和方阻的影响, 深入分析了其机理。研究结果表明: 溅射时采用低 Ar 压强更有利于降低 ITO 薄膜的电阻率, 并确定最佳氩气压强为 0.2 Pa, 厚度为 120 nm 的 ITO 薄膜在可见光区的透过率可达到 90%; 氧流量能明显改变薄膜的性能, 随着氧流量从 0 增加 10 L/min(标准状态下, 下同), 载流子浓度(N)则由 3.2×10^{20} 降低到 $1.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, N 值的变化与 ITO 薄膜光学禁带宽度(E_g)的变化密切相关。振子模型与实验结果吻合, 并确定了 ITO 薄膜的等离子波长($\lambda_p = 1\,510\text{ nm}$)。薄膜随方阻减小表现出明显的“B-M”效应。通过线性外推, 建立了直接跃迁的 $(\alpha E)^2$ 模型, 并确定了薄膜的 E_g 值(3.5~3.86 eV)。

关键词: ITO 薄膜; 磁控溅射; 氧流量; “B-M”效应

中图分类号: TN 304.0255; O 484.4

文献标识码: A

Preparation and analysis of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ thin films deposited by magnetic sputtering

LI Shi-tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo

(State Key Laboratory of Die and Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The ITO thin films were prepared by radio frequency magnetic sputtering using a ceramic target with mass ratio of In_2O_3 to SnO_2 1:1. The experiment parameters such as Ar gas pressure ($p(\text{Ar})$), oxygen flow rate ($f(\text{O}_2)$) and substrate temperature (t_s) all have important influence on the transmittance and square resistivity of the thin films. The semiconductor mechanisms of ITO films were studied. The results show that lower $p(\text{Ar})$ can reduce R_s , the optimal $p(\text{Ar})$ of about 0.2 Pa was determined. The transmittance of 120 nm thick ITO thin films in visible light range is about 90%. The ITO properties can be changed obviously by $f(\text{O}_2)$, the carrier concentration decrease from 3.2×10^{20} to $1.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ when $f(\text{O}_2)$ increases from 0 to 10 L/min (standard state), which is related to optical forbidden band E_g . And the oscillator model is accorded with the experimental results, the plasma wavelength of ITO films is up to 1 510 nm. The thin films shows obvious “Burstein Moss” effect due to a decrease in R_s . The direct transition model of $(\alpha E)^2$ versus photon energy E_g was established and a band gap energy E_g was obtained by linear extrapolation.

Key words: ITO thin films; magnetic sputtering; oxygen flow rate; “Burstein Moss” effect

ITO 膜的禁带宽度为 3.75~4.0 eV^[1-3], 是一种在可见光区($\lambda = 400\sim 780\text{ nm}$)透光性较好的材料。人们发现 ITO 膜存在“蓝移”现象, 一般随着掺杂比增大, 光吸收边界的“B-M”现象^[4]越明显, 表

现了紫外吸收、可见高透过、红外高反射的性质, 其反射主要是由于薄膜中的载流子引起的, 而吸收是自由电子引起的。ITO 薄膜中的载流子主要有两种机制^[5, 6]: 一种是来自薄膜中的氧空位, 另一种

① 基金项目: 华中科技大学优秀博士生论文基金资助项目(2004-39); 国防预研跨行业基金资助项目(51410020401JW0504)

收稿日期: 2005-01-27; 修订日期: 2005-05-05

作者简介: 李世涛(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 乔学亮, 教授; 电话: 027-87541540; E-mail: xlqiao@public.wh.hb.cn

是来自薄膜中 Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替代从而产生了一个电子的贡献。将宽禁带的 In_2O_3 通过掺锡和形成氧空位转变为高透明 ITO 薄膜具有广泛的应用^[7, 8], 例如作为透明电极、热反射镜、智能窗等。通常认为 In 与 Sn 质量比为 9:1 的 ITO 薄膜综合性能最好, 但是有些研究者^[9] 报道了含 $\text{SnO}_2 > 45\%$ (质量分数) 的薄膜, 并表现出良好的光电性能。本文作者选择 In_2O_3 、 SnO_2 质量比为 1:1 的靶材进行溅射 (在其他论文中本文作者将详细报道氧流量对 ITO 薄膜的影响及靶材和薄膜成分的一致性), 探讨了制备工艺对薄膜光学性能的影响。

1 实验

本实验采用平面溅射方式, 所用设备为国产 JPG-450 磁控溅射仪。基片与圆形靶表面平行, 靶基距为 65 mm, 功率为 50 W, 负偏压为 -120 V, 基片温度为室温 ~ 300 °C, 氩气压强为 0.2 Pa。用纯度为 99.99% 的氧化粉末 In_2O_3 、 SnO_2 按照质量比为 1:1 的比例进行充分混合, 在 900 °C 高温下热压烧结 (HIP) 成 $d 86 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的靶材, 压力为 150~190 MPa, 靶材相对密度为 97.49% (绝对密度为 7.02 kg/cm^3)。基片为普通钠钙硅酸盐玻璃、石英片 ($24 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm}$) 和单面抛光的单晶硅片, 基体在镀膜之前超声波清洗干净。用椭偏仪测量薄膜的复折射率 (以单晶 Si 为衬底) 椭偏仪的测量结果是通过改变入射光的波长和角度得到数据, 再用计算机和数据处理软件来计算。薄膜厚度用 α Step 台阶仪 (精度为 0.5 nm) 测量。薄膜方阻用标准四探针系统测试, 透光率用 UV-2550 型紫外分光光度计 (Shimadzu, 日本) 测试。

2 结果与分析

2.1 溅射气体对薄膜性能的影响

Ar 压强与薄膜沉积速率 (Q) 的关系可表示为^[10]

$$Q = C I S \quad (1)$$

式中 Q 为从靶材上溅射出来的物质在单位时间内沉积到基片上的薄膜厚度; C 为与溅射装置有关的特征常数; I 为离子流; S 为溅射率。式 (1) 表明, 对于一定的溅射装置 (C 值一定), 提高沉积速率的有效方法就是提高离子电流 (I)。但是在不增大溅射电压的条件下, 增大 I 就必须提高气体压强

($p(\text{Ar})$), 但是当气体压强增大到一定值时, 溅射率开始明显下降从而使沉积速率减小, Q 与 ($p(\text{Ar})$) 关系如图 1 所示。研究发现, $p(\text{Ar})$ 增大使薄膜电阻率也增大, 这是因为溅射出来的靶材粒子被 Ar 散射的几率增大而没有足够的能量在基体上结晶、迁移, 所以薄膜缺陷和晶界增加, 晶界对电子散射较强使得薄膜的电阻率增加。通过对所制备薄膜的载流子浓度 (N) 和霍尔迁移率 (μ) 的测量, 发现随着溅射压强的增加, N 由 1.2×10^{20} 减少到 $8 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, μ 由 10 减小到 $6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 这一结论与文献[3]的结论一致。为了保证溅射薄膜的质量和提薄膜沉积速率, 应当尽量降低工作气体压强和提高溅射率, 故选择 $p(\text{Ar}) = 0.2 \text{ Pa}$ 。

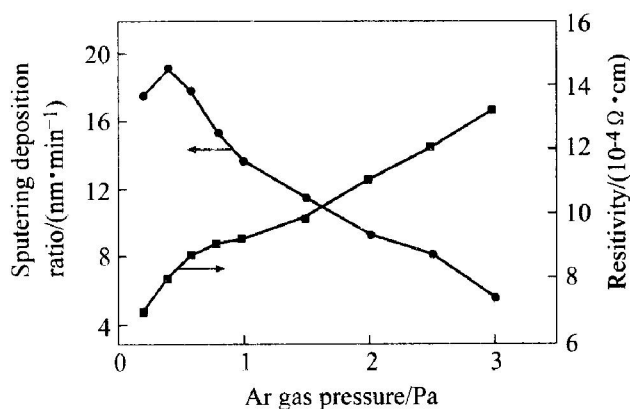


图 1 $p(\text{Ar})$ 对溅射速率和电阻率的影响

Fig. 1 Effects of $p(\text{Ar})$ on deposition ratio and resistivity of ITO films

图 2 所示为薄膜的折射率 (n) 和消光系数 (k) 与氧流量的关系, 图 2 中样品的厚度均由沉积速率和时间控制在 60 nm。折射率在氧流量 $f(\text{O}_2)$ 2 L/min 时最低, 约为 2.005, 然后即逐渐上升, $f(\text{O}_2)$ 为 6 L/min 时折射率最大 ($n = 2.082$)。ITO 薄膜的消光系数在可见光范围内很小, $k < 0.1$, 随着 $f(\text{O}_2)$ 的增加其值逐渐减小。载流子浓度测试表明载流子浓度随着 $f(\text{O}_2)$ 增加而由 3.2×10^{20} 降低到 $1.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 因为 $f(\text{O}_2)$ 改变了薄膜中氧空位的浓度和薄膜成分。根据文献[11, 12] 提出的离散模型和 Drude 模型, 可以表示自由载流子与光学常数的关系, 但是对于 ITO 薄膜而言, 其等离子频率 (ω_p) 小于可见光频率, 因此只能作为定性的分析和初步近似。因此本实验文献[12] 的模型并对其进行修正后, 根据固体物理的基本理论提出了振子模型 (Oscillator model), 可以表示为

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + i \epsilon_2 = (n + ik)^2$$

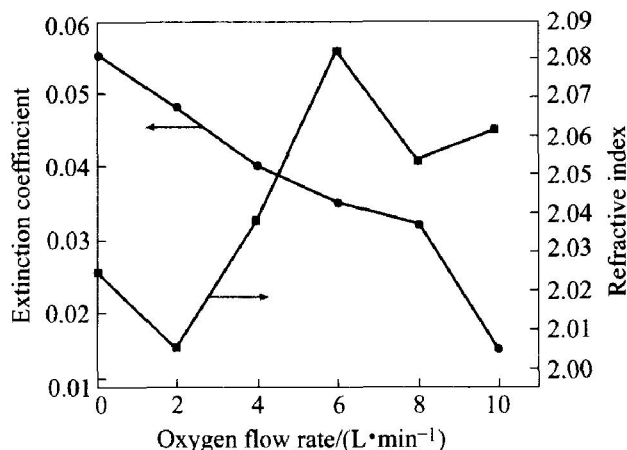


图2 复折射率与氧流量的关系

Fig. 2 Effects of oxygen flow rate on refractive indexes of ITO films

$$= \alpha \epsilon_{\infty} - \frac{\epsilon_p^2}{\epsilon^2 + i\omega\tau} + \frac{s_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2)$$

式中 ϵ_{∞} 为高频时的介电常数; ω_p 为等离子体的共振频率; τ 为豫驰时间; s_0 为振子的强度; ω_0 为振子的共振频率; γ 为振子的阻尼系数; α 为修正系数(约 1.2~13)。由式(2)可以看出, 载流子浓度的改变引起(ω_p)的变化而导致薄膜 n 和 κ 值的改变。在 0.2 Pa 溅射氩气压强、50 W RF 溅射功率、2 L/min 的氧流量下, 沉积了 120 nm 的 ITO 薄膜, 利用分光光度计测试其透射率和反射率, 如图 3 中点划线所示, 由 A 点得到 $\lambda_p = 1510$ nm (透射率和反射率曲线的交点就是 λ_p)。常数 ϵ_{∞} 、 τ 、 s_0 、 ω_0 、 γ 见文献[3], 用式(2)计算得到的透射率和反射率曲线如图 3 中虚线所示, 由 B 点得到 $\lambda_p = 1570$ nm。

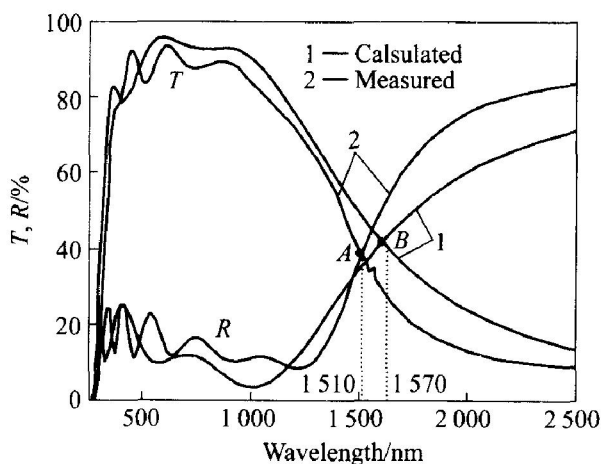


图3 120 nm 厚的 ITO 薄膜的透射率和反射率曲线

Fig. 3 Transmittance(T) and reflectance(R) of 120 nm thick ITO film deposited on glass substrate

由此可见, 振子模型计算的结果与实验结果十分接近, 透射率和反射率曲线形状相似, 计算得到的曲线略高于实际测试的曲线。所以式(2)很好地拟合了 ITO 薄膜的透射率和反射率曲线。

2.2 薄膜方阻与基体温度和透射率的关系

图 4 所示为薄膜的方阻、基体温度与透射率的关系, 薄膜厚度为 240 nm。可以看出, 提高基体温度可以提高薄膜的透射率, 降低其方阻, 这是由于基体温度升高, 更满足薄膜生长的热力学条件而结晶充分, 缺陷减少。随着薄膜方阻的减小, 一方面薄膜的透射率减小; 另一方面薄膜的吸收界限随着方阻的减小开始向 UV 区域移动, 即薄膜发生了蓝移现象, 这主要是由于“Burstein-Moss effect”(简称“B-M”效应)^[4]引起的。由“B-M”效应引起的宽化能带可以表示为

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \right) (3\pi^2 N_e)^{2/3} \quad (3)$$

式中 m_v^* 、 m_c^* 、 N_e 分别为价带中空穴有效质量、导带中电子的有效质量和电子浓度。ITO 薄膜在可见光区的吸收是由薄膜中的载流子浓度引起的, 所以薄膜方阻减小必然引起光吸收的增强。式(3)表明薄膜中的载流子浓度增大将导致薄膜禁带的宽化。

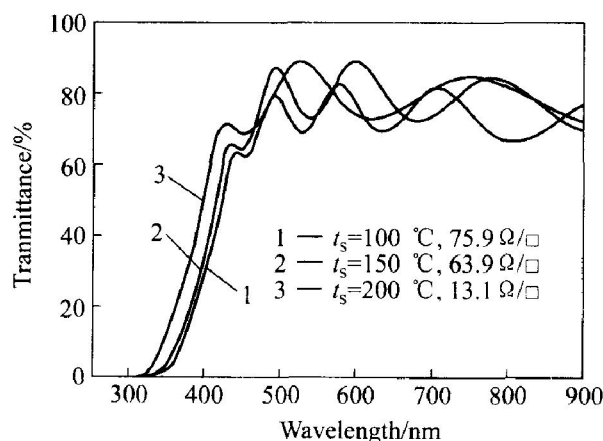


图4 基体温度与透过率和方阻的关系

Fig. 4 Dependence of transmission and square resistance on substrate temperature

2.3 ITO 薄膜能带研究

改变 $f(O_2)$ (6、8、10 L/min), 在熔融石英玻璃上沉积了 ITO 薄膜。首先测试薄膜的吸收系数 α , 结果如图 5 所示, 并作出 $(\alpha E)^2$ 与吸收系数(α)的关系图(E 为入射光子能量), 然后进行线性外推, 图中横坐标的截距就是禁带宽度 E_g 的值, 如

图 6 所示。间接跃迁 $(\alpha E)^{2/3}$ 外推得禁带宽度 $E_i = 2.99 \sim 3.47 \text{ eV}$, 用直接跃迁 $(\alpha E)^2$ 模型对其进行线性外推得出 $E_d = 3.5 \sim 3.86 \text{ eV}$ 。在图 5 可以看到, 随着氧流量的增加, 薄膜的 E_g 减小, 吸收边向长波方向偏移。为了说明上述实验结果, 根据文献 [12~14], 假设了用图 7 所示的能带图来解释。根据这种假设, 按照能带理论, 铟锡氧化物费米球中心是偏离动量空间的, 所以就存在以下两种跃迁的机制:

- 1) 电子为直接跃迁时, 直接光学禁带 $E_d = E_g - 4kT(m_n^*/m_r^*) + h^2(2m_r^*)^{-1}(3\pi^2n)^{2/3}$, 吸收系数表示为 $\alpha = A(E - E_d)^{1/2}$ 。
- 2) 电子为间接跃迁时, 间接光学禁带 $E_i = \epsilon_m - \epsilon_2 = E_g - \Delta - 4kT + h^22(2m^n)^{-1}(3\pi^2n)^{2/3}$, 吸收系数表示为

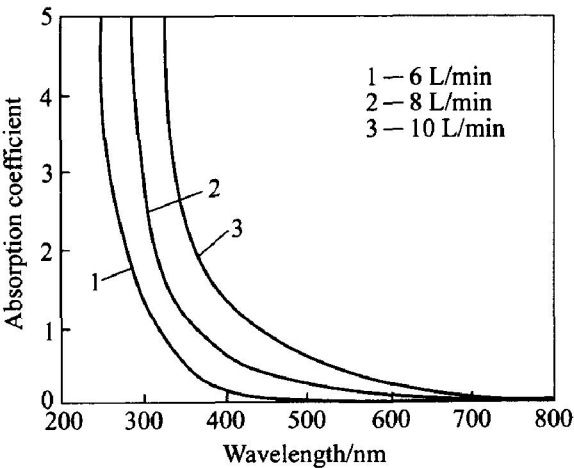


图 5 ITO 薄膜光吸收系数 (α) 与入射光波长的关系
Fig. 5 Relations between optical absorption coefficient (α) and wavelength

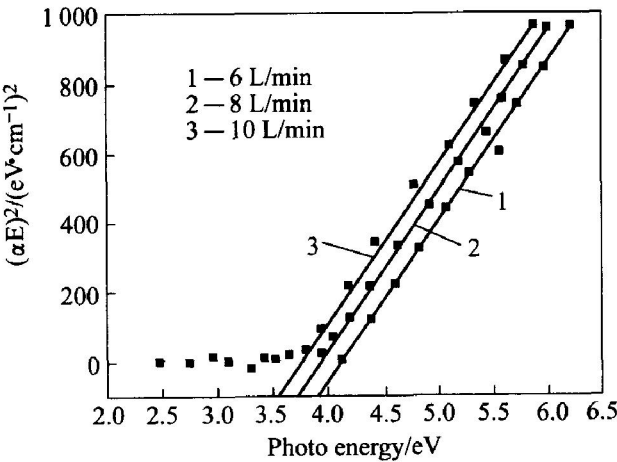


图 6 $(\alpha E)^2$ 与光子能量 (E) 的关系

Fig. 6 Relations between $(\alpha E)^2$ and photon energy

$$\alpha = B \left(\frac{(E - E_i + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1} + \frac{(E - E_i - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p/kT)} \right) \quad (4)$$
式中 $m_r^* = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*)$, $\Delta = 0.45 \text{ eV}$, $m_n^*/m = 0.85$, $m_p^*/m = 0.78$ 。 E 为光子能量, E_p 为光子的发射能量 ($20 \sim 50 \text{ meV}$) [13], m_n^* 、 m_p^* 分别为电子和空穴的有效质量。

计算结果表明两种跃迁机制不是在同一能带发生的, 而是两个不同的能带发生跃迁的, 如图 7 中 1(ITO 的本征能级) 和 2(ITO 掺杂后的能级) 两个位置。直接跃迁拟合的能带与实验结果更吻合, 故制备的 ITO 薄膜是直接跃迁模型, 这和 Bashar [14] 得出的结果一致, 而陈猛 [15] 认为 $2/3$ 次方更符合线性拟合结果。由于 ITO 薄膜中复杂的原胞结构和复杂的掺杂机制(氧空位和 Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替换) 导致对薄膜的基本性质(导电机理、能带结构等) 的认识还存在很大的差异, 所以不同的研究者得出了不同的拟合结果。改变氧流量, 采用同样的方法和线性外推, 结果发现, 氧流量增大, E_g 值减小, 这主要是由薄膜中氧空位减少引起的 [4, 16, 17]。光学禁带宽度和薄膜的载流子浓度有关, 这主要是因为 “Burstein-Moss” 效应。式 (3) 表明薄膜中的载流子浓度增大将导致薄膜禁带的宽化。

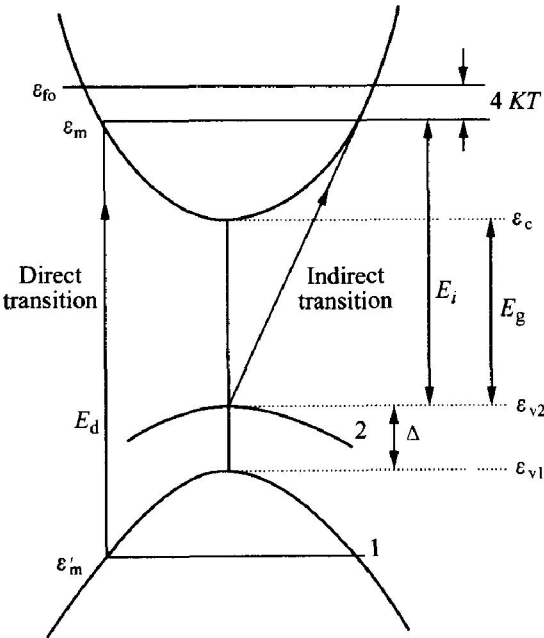


图 7 ITO 薄膜的能带结构图
Fig. 7 Diagram of proposed energy band

3 结论

溅射氩气压强对薄膜的沉积速率和电阻率有明显地影响, 本实验获得的最佳值为 0.2 Pa 。氧流量的变化引起薄膜中氧空位和成分的变化, 从而导致

薄膜中载流子浓度和折射率的变化, 振子模型从理论上解释了 ITO 薄膜折射率与其等离子体共振频率的关系, 且与实验结论一致。薄膜基体温度升高, 薄膜的方阻降低, 并表现出明显的“Burstein-Moss”效应。通过研究薄膜的光学能带, 发现随着薄膜的氧流量增加, 薄膜的光学跃迁能带变窄, 通过线性拟合发现 ITO 薄膜是直接跃迁。所制备的 ITO 薄膜透过率为 90%, 方阻为 $13.1 \Omega/\square$, $E_g = 3.5 \sim 3.86 \text{ eV}$ 。

REFERENCES

- [1] Tahar B H R, Ban T, Ohya Y, et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties[J]. J Appl Phys, 1998, 83(5): 2631 - 2637.
- [2] Zhang D H, Ma H L. Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion-assisted evaporation[J]. J Appl Phys, 1996, A62: 487 - 491.
- [3] Laux S, Kaiser N, Zöller A, et al. Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion-assisted evaporation[J]. Thin Solid Films, 1998, 335: 1 - 5.
- [4] Kim H, Horwitz J S, Kushto G, et al. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide films[J]. J Appl Phys, 2000, 88(10): 6023 - 6025.
- [5] Takaki S, Matsumoto K, Suzuki K. Properties of highly conducting ITO films prepared by ion plating[J]. Applied Surface Science, 1988(33/34): 919 - 925.
- [6] ZENG Ming-gang, CHEN Song-yan, CHEN Mou-zhi, et al. The effects of the microstructure on the optical and electrical quality of indium tin oxide thin films[J]. Journal of Xiamen University (Nature Science), 2004, 43(4): 498.
- [7] Cairns D R, White R P II, Sparacin D K, et al. Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(11): 1426 - 1431.
- [8] Swint A L, Bohn P W. Effect of acidic and basic surface dipoles on the depletion layer of indium tin oxide as measured by in-plane conductance[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(1): 61 - 63.
- [9] Minami T, Takeda Y, Takata S, et al. Preparation of transparent conducting $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ thin films by DC magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1997, 308 - 309: 13 - 18.
- [10] 唐伟忠. 膜材料的制备原理、工艺和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 49 - 61.
TANG Wei-zhong. Preparation Principle, Technology and Application of Film Materials[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998. 49 - 61.
- [11] Born M. Optic[M]. Berlin: Springer, 1981. 421.
- [12] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows[J]. Sol Energy Mater, 1986, 14: 241.
- [13] Rakhshani A E, Mkdisi Y, Ramazaniyan H A. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films[J]. J Appl Phys, 1998, 83(2): 1056.
- [14] Bashar S A. Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices[D]. London: University of London, 1998.
- [15] 陈 猛, 裴志亮, 白雪冬, 等. ITO 薄膜的 X 射线光电子电镜研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 191 - 194.
CHEN Meng, PEI Zhi-liang, BAI Xue-dong, et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of ITO thin films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(1): 191 - 194.
- [16] Honda S, Watamori M, Oura K. The effect of oxygen content on electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering[J]. Thin Solid Films, 1996, 218 - 282: 206 - 208.
- [17] Bellingham J R, Mackenzie A P, Phillips W A. Precise measurements of oxygen content: Oxygen vacancies in transparent conducting indium oxide films[J]. Appl Phys Lett, 1991, 58(22): 2506.

(编辑 龙怀中)