

玻璃基底上氧化铟锡薄膜的光致发光性能

王东生^{1,2} 杜建周^{1,3} 李雪华¹ 许艳艳¹ 李永祥²

¹ 南京航空航天大学应用物理系, 江苏 南京 210016
² 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050
³ 南京航空航天大学航空宇航学院, 江苏 南京 210016

摘要 用直流磁控溅射法在 190 °C 玻璃基底上制备了氧化铟锡(ITO)薄膜,利用荧光分光光度计研究了 ITO 薄膜的光致发光性能。结果表明,室温下 ITO 薄膜在波长 250 nm 光源的激发下,分别在 467 nm 和 751 nm 处观察到了发光强度较强的蓝光宽带和强度较弱的红光带。上述发光峰的出现分别和 ITO 薄膜中的氧空位、铟空位等缺陷在禁带中形成的能级有关,其中氧空位形成的施主能级位于导带下 1.2 eV 处,而铟空位形成的受主能级位于价带下 1.65 eV 处。

关键词 薄膜;氧化铟锡薄膜;光致发光;直流磁控溅射;能级

中图分类号 O433.1;O484.4⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0107002

Photoluminescence Properties of Indium Tin Oxide Films Deposited on Glass Substrate

Wang Dongsheng^{1,2} Du Jianzhou^{1,3} Li Xuehua¹ Xu Yanyan¹ Li Yongxiang²

¹ Department of Applied Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China
² State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China
³ College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract Indium tin oxide (ITO) thin films are deposited on glass substrates at 190 °C by direct current (DC) magnetron method. The photoluminescence properties of ITO thin films are investigated by using fluorescence spectrophotometer. With the photon excitation wavelength of 250 nm at room temperature, ITO films show a strong broad blue emission and a weak red emission centered at around 467 and 751 nm, respectively. The blue and red emissions of ITO films are related with the energy level formed by oxygen vacancies and indium vacancies in forbidden band. Oxygen vacancies results in a donor energy level at 1.2 eV below the bottom of the conduction band. Meanwhile, an acceptor energy level resulted by indium vacancies at 1.65 eV above the top of the valence band is observed.

Key words thin films; indium tin oxide thin film; photoluminescence; direct current magnetron sputtering; energy level

OCIS codes 160.2540; 260.2510; 310.6860

1 引 言

随着透明导电薄膜在平面显示器、太阳能电池、功能玻璃以及有机发光二极管等众多光电器件中的广泛应用^[1~4],人们对于透明导电薄膜的需求越来越大。由于透明导电氧化物(TCO)可以通过掺杂来解决透明导电薄膜透光性与导电性的矛盾,因而备受人们关注。氧化铟锡(In₂O₃:Sn,ITO)透明导电薄膜具有宽广的带隙范围(2.6~4.3 eV)、高的可

见光及近红外透射率(大于 85%)、低的电阻率(约 10⁻⁴ Ω·cm)以及易刻蚀、制备工艺成熟等特点,是人们到目前为止发现的性能最好的 TCO 材料^[5]。为了获得优异的光电性能,人们采取了多种技术方法在不同基底上制备 ITO 薄膜,如磁控溅射法、热蒸发法、离子束溅射法、电子束蒸发法和溶胶凝胶法等^[6~10],其中磁控溅射法具有制膜均匀与重复性好、膜与基底附着力强和适于大批量生产等优点,在

收稿日期: 2010-06-12; **收到修改稿日期**: 2010-08-23

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2006197)和高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题基金(SKL200804SIC)资助课题。

作者简介: 王东生(1970—),男,博士,副教授,主要从事薄膜物理方面的研究。E-mail: wdsnju@sina.com

20 世纪 70 年代以后被广泛用于商业化生产,被公认为是目前最佳的 ITO 薄膜制备方法。

目前关于不同基底上 ITO 薄膜的光电性质及其机理已有大量报道^[11~13],但是对 ITO 薄膜的光致发光性能以及可能的发光机制则少有报道。本文采用直流磁控溅射法在加温到 190 ℃ 的玻璃基底上制备了 ITO 薄膜样品,研究了薄膜的表面化学组分、微结构、透光以及光致发光性能,并对 ITO 薄膜可能的发光机制进行了探讨。

2 实 验

实验设备为工业用直流磁控溅射镀膜机,基底采用尺寸为 500 mm×500 mm 的浮法平板玻璃。镀膜前对玻璃基底用石油醚清洗及超声清洗以去除玻璃表面各种油污及杂质,最后用去离子水冲洗并在退火炉中烘干。溅射所用靶材为 ITO 陶瓷靶,纯度为 99.99%,组分为 $m(\text{In}_2\text{O}_3):m(\text{SnO}_2)=9:1$,靶材靶位到玻璃基底的距离设定为 200 mm,在镀膜前对 ITO 靶材表面进行 5 min 的预溅射。镀膜机的本底真空度为 8×10^{-3} Pa,充入氩气(纯度大于 99.999%)作为工作气体,基底温度控制在 190 ℃,溅射功率为 15 kW。溅射完成后,将大块镀膜玻璃(经测量表面方块电阻约为 50 Ω)切割成合适尺寸分别用于微结构、形貌以及光学性能测量。

采用美国 Thermo Scientific 公司生产的 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜表面的化学组分进行分析,采用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/max-RA 型 X 射线衍射(XRD)测量仪和美国 Veeco 公司生产的多功能扫描探针显微镜(SPM)分别对 ITO 薄膜的微结构、表面形貌进行了表征,采用上海光谱仪器有限公司生产的 752PC 型紫外可见分光光度计测量样品的光学透射性能,采用日本岛津公司生产的 RF-5301 型荧光分光光度计测定样品在 400~

800 nm 可见光谱范围内的光致发光(PL)谱。

3 结果与讨论

3.1 薄膜表面成分分析

采用 XPS 对 ITO 薄膜表面的化学成分进行了分析,XPS 的宽谱测量结果如图 1 所示。从图中可以看到,除用于结合能定标的 C 1s 信号(源于油污污染)以外,没有检测到其他杂质元素成分,该结果说明 ITO 薄膜表面成分以 O,In 和 Sn 3 种元素为主,其中结合能为 532.19 eV 和 445.08 eV 的 O 1s,In 3d 峰分别对应着 In_2O_3 晶格中的 O^{2-} 和 In^{3+} ,而结合能为 487.35 eV 强度相对较弱的 Sn 3d 峰则表明掺杂的 Sn 在 ITO 晶格中以 Sn^{4+} 形式存在,同时尖锐的 Sn 3d 峰的半峰全宽(FWHM)仅为 3.1 eV 也表明在 ITO 晶格内部不存在低价的 Sn^{2+} 。

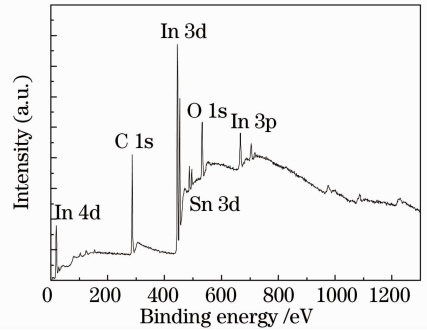


图 1 玻璃基底上 ITO 薄膜的 XPS 全谱图

Fig. 1 XPS survey spectrum of ITO thin film deposited on glass substrate

图 2(a),(b)分别是 In 3d 和 Sn 3d 的 XPS 谱图。由于自旋轨道耦合作用,In 和 Sn 的 3d 峰均分裂为 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 两个峰。其中 In 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 信号峰分别位于 451.88 eV 和 444.28 eV 处,而 Sn 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 信号峰则分别位于 494.68 eV 和 486.18 eV 处。

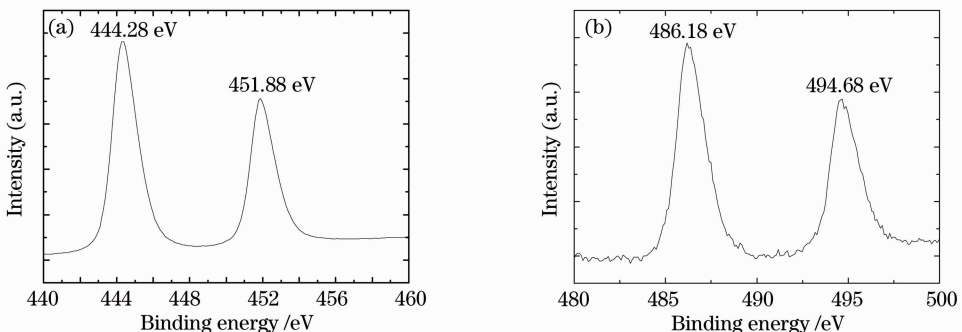


图 2 ITO 薄膜的 In 3d(a)和 Sn 3d(b)的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra in the In 3d (a) and Sn 3d (b) region of ITO thin films

3.2 薄膜微结构和形貌分析

图3是ITO薄膜的XRD衍射谱。从图中可见到7个衍射峰,其中(222),(400)及(440)3个衍射峰的强度大小相当(扣除玻璃基底信号的影响)且明显强于其他衍射峰,而(211),(411),(431)和(622)等4个衍射峰的强度则相对较弱。通过将这些衍射峰和标准的 In_2O_3 立方结构谱图进行对比,表明

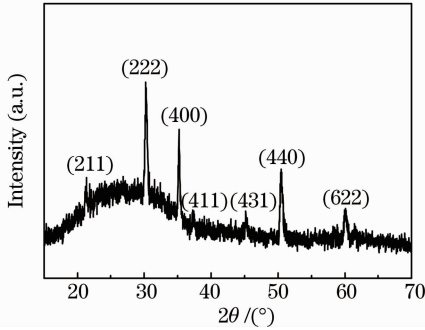


图3 玻璃基底上ITO薄膜的XRD谱图

Fig. 3 XRD pattern of ITO thin film deposited on glass substrate

ITO薄膜保持了 In_2O_3 的立方多晶结构,同时在XRD谱中并未观察到 Sn , SnO 以及 SnO_2 等相的衍射特征峰,说明 Sn 完全溶入晶格当中并以 Sn^{4+} 形式存在^[14],这和前面的XPS结果讨论相一致。

利用图3中(222)衍射峰的相关数据,可以算出ITO的晶格常数约为1.0208 nm,该值要稍高于未掺杂的 In_2O_3 的晶格常数(1.0118 nm)^[15]。分析造成晶格常数增加的原因主要有两个:1)在非氧环境中制备薄膜,形成了大量的氧空位,导致薄膜晶格发生畸变;2)基底的升温诱导了薄膜应力的释放,这两个因素共同作用最终导致晶格发生膨胀。根据Scherrer公式,可以估算出ITO薄膜的晶粒尺寸约为10.721 nm。

图4是ITO薄膜的二维、三维原子力显微镜(AFM)表面形貌照片。从2D图中看到和一般磁控溅射法制备的光滑、致密ITO薄膜有所不同,在薄膜中出现了少量的孔洞,这可能和玻璃基底在溅射过程中加温有关^[16]。3D的AFM照片给出薄膜的表面粗糙度均方根(RMS)值约为4.945 nm。

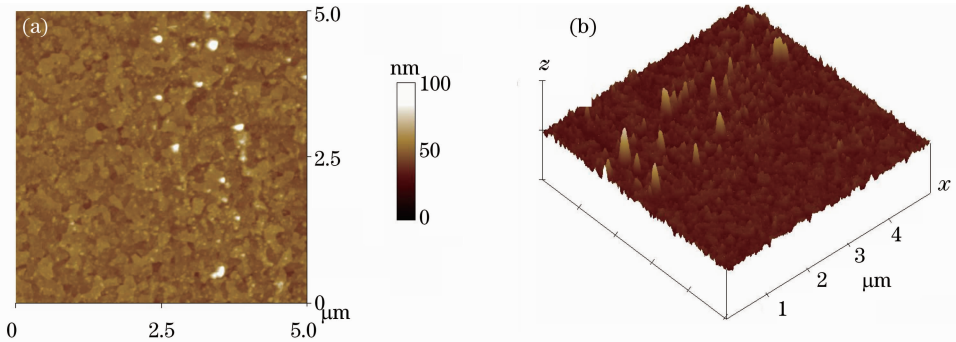


图4 ITO薄膜的二维(a)和三维(b) AFM形貌照片

Fig. 4 2D (a) and 3D (b) AFM images of ITO thin films

3.3 薄膜的光学透光谱

图5是ITO薄膜在300~1000 nm波长范围的透射谱和吸收谱。从图中可以看到在可见光到红外区间(400~1000 nm),ITO薄膜展现了良好的透光性能,其透射率高达90%,这也和肉眼观察到薄膜几乎完全透明的事实相符合;而薄膜在紫外区域透光性能迅速下降,当波长在400~300 nm范围内变化时,透射率从90%快速降到30%。

由于光线在ITO薄膜上下表面反射后发生的干涉造成了透射曲线在可见光到红外区间出现多级振荡现象,良好的振荡性也表明薄膜上下表面的平整性以及薄膜厚度的均匀性。利用图5的数据不光可以获得ITO薄膜的光学能隙,还可以得到薄膜的折射率 n 及吸收系数 α 等物理参数。J. C.

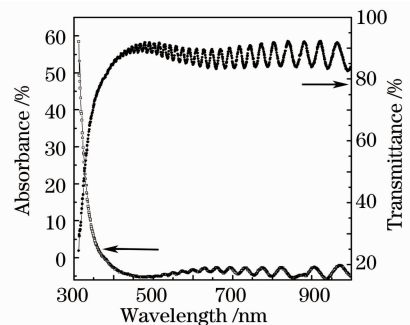


图5 ITO薄膜的光学透射谱和吸收谱

Fig. 5 Optical transmission and absorption spectra for ITO thin film

Manifacier等^[17]提出了一种简单的方法来计算折射率和吸收系数,假设透射率的极值 T_{\max} 和 T_{\min} 是波长的连续函数,则有

$$\begin{cases} n = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_{\text{air}}^2 n_{\text{sub}}^2}} \\ S = \frac{n_{\text{air}}^2 + n_{\text{sub}}^2}{2} + 2n_{\text{air}} n_{\text{sub}} \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{T_{\text{max}} T_{\text{min}}} \end{cases}, \quad (1)$$

式中的 n_{air} , n_{sub} 分别是空气和玻璃基底的折射率, 因为薄膜样品的折射率与材料的结晶程度、致密度和缺陷等因素有关, 而这些因素对于不同波长的光的作用也是不同的, 因此对材料的折射率的贡献也不相同, 所以根据(1)式计算出来的折射率 n 应该是波长的函数。

根据(1)式可以得到 ITO 薄膜在 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 处的折射率 n 为 1.72, 和报道结果相接近^[18], 但是该值略小于 ITO 薄膜常见的 1.8~2.1 的范围, 分析原因一方面在于测量波长间隔选择偏大, 导致 T_{max} 和 T_{min} 的差值偏小, 进而导致折射率计算值偏小, 这还需要后续进一步的研究来修正; 另外一方面薄膜本身不够致密, 存在少量孔洞从而降低了折射率, 这也从 AFM 照片得到印证。

ITO 薄膜的光学能隙 E_g 可以用薄膜吸收系数 α 并结合图 5 的数据来精确计算, α 和 E_g 满足^[19]

$$(h\nu\alpha)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (2)$$

式中 $h\nu$ 为光子能量。

根据(2)式可以画出 ITO 薄膜吸收系数 α^2 和光子能量 $h\nu$ 之间的函数曲线, 如图 6 所示。从图中可以看到吸收系数 α 随着光子能量的增加(或者波长的减小)而增加。将曲线的线性拟合直线部分外推至 $\alpha = 0$, 便可以得到 E_g 的值约为 3.86 eV。该值和其他参考文献报道的 E_g (3.88 eV) 值相接近^[19]。

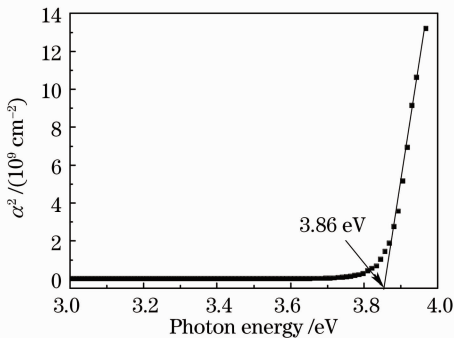


图 6 ITO 薄膜的 $\alpha^2-h\nu$ 函数曲线

Fig. 6 Plot of α^2 versus $h\nu$ for ITO thin film

3.4 薄膜的光致发光

图 7 给出了在室温下测量的 ITO 薄膜 PL 谱。从图中可以看到, 在激发波长 $\lambda_{\text{em}} = 250 \text{ nm}$ 的光源激发下, ITO 薄膜在可见光区域的不同波段出现了两个发射光带: 一个光带是中心波长位于 467 nm 且发光强度较强的蓝光带, 主要由位于 440, 467 和

482 nm 的 3 个峰构成, 同时在 421 nm 处还出现了一个肩峰; 另外一个中心波长位于 751 nm 且发光强度相对很弱的红光带。因为 ITO 薄膜的带隙宽度为 3.86 eV, 所以上述发光现象不可能由带间跃迁造成的, 只能与禁带中杂质或缺陷形成的施主、受主能级有关。从 400~500 nm 之间宽广的 PL 谱的背景信号也表明形成蓝光发光峰的杂质或缺陷能级不止一种。

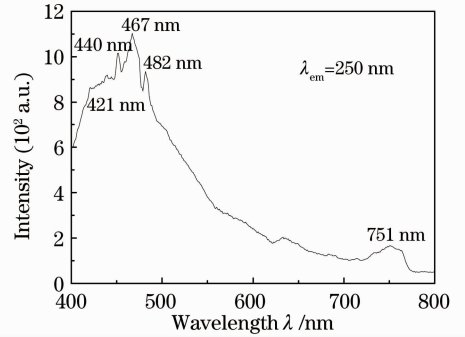


图 7 ITO 薄膜的 PL 谱图

Fig. 7 PL spectrum of the ITO thin film

在 ITO 薄膜中除了 Sn^{4+} 杂质外, 还存在氧空位及 In 空位等缺陷^[19], 一般认为上述的光致发光现象和薄膜中的氧空位或缺陷有关^[20,21], Sn^{4+} 和氧空位以及 In 空位分别在禁带中形成靠近导带的施主能级和靠近价带的受主能级, 在可见光区域观察到的发光现象就是由电子在施主或受主能级和价带之间跃迁造成的。在 In_2O_3 薄膜中曾经观察到位于 637 nm 附近处的橙色光^[22]; 对于掺杂 Mo 元素的 In_2O_3 薄膜, 发光峰则出现在了蓝光区域, 其发光中心分别在 415 nm 和 440 nm 处^[23]。而 ITO 须状晶体受激发后出现了较强的绿光, 发光峰中心位于 510 nm 处, 作者认为这种现象和表面缺陷有关^[24]。上述研究均对发光现象给出了定性的解释, 但是缺乏定量机制的描述。

存在于氧化物中的氧空位一般有 3 种电荷状态^[25]: 1) 中性电荷的氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$); 2) 正单价的氧空位 (V_O^+); 3) 正二价的氧空位 (V_O^{2+})。根据计算, 它们在导带下形成的施主能级分别距离导带 1.28, 1.04 和 1.20 eV, 电子通过在这些施主能级和价带之间跃迁发出光子形成了蓝光带中的 3 个峰。

Sn^{4+} 在导带下 0.91 eV 处同样形成施主能级, 电子通过在该能级和价带之间跃迁发出光子形成了蓝光带上的肩峰。而 In 空位则在距离价带上方 1.65 eV 处形成受主能级, 电子通过在该能级和价带之间跃迁形成了红光带。由于 ITO 薄膜是典型

的 n 型半导体, In 空位的浓度远远小于 Sn^{4+} 和氧空位的浓度, 所以红光的发光强度远小于蓝光的发光强度。

4 结 论

在高纯 Ar 气氛, 基底温度为 190 °C 时, 制备的 ITO 薄膜呈现立方多晶结构。薄膜的光学能隙 E_g 约为 3.86 eV, 在可见光以及红外区域, 展现了良好的透光性能, 透射率高达 90%, 而在紫外区域则出现了强烈的吸收现象。在波长 250 nm 光源的激发下, 在可见光区域出现了蓝光(中心波长 467 nm)及红光(中心波长 751 nm)带, 发光带的形成分别与薄膜中的氧空位及锡空位在禁带中产生的施主(导带下方约 1.2 eV)、受主(价带上方约 1.65 eV)能级有关。

参 考 文 献

- 1 S. I. Kim, S. H. Cho, S. R. Choi *et al.*. Crystallization and electrical properties of ITO:Ce thin films for flat panel display applications [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(14): 4061~4064
- 2 A. De, P. K. Biswas, J. Manara. Study of annealing time on sol-gel indium tin oxide films on glass [J]. *Mater. Charact.*, 2007, **58**(7): 629~636
- 3 R. Balasundaraprabhu, E. V. Monakhov, N. Muthukumarasamy *et al.*. Effect of heat treatment on ITO film properties and ITO/p-Si interface [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **114**(1): 425~429
- 4 H. S. Jang, D. H. Choi, Y. S. Kim *et al.*. The luminescence and optoelectrical properties of ITO films prepared by a sputter type negative metal ion deposition [J]. *Opt. Commun.*, 2007, **278**(1): 99~103
- 5 R. S. Mane, G. Cai, C. Hoeil *et al.*. Electrochromism in indium-tin-oxide films for laser-writing application [J]. *Phys. E*, 2009, **41**(7): 1263~1266
- 6 C. H. Yang, S. C. Lee, S. C. Chen *et al.*. The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films [J]. *Mat. Sci. Eng. B*, 2006, **129**(1-3): 154~160
- 7 K. Zhang, F. Zhu, C. H. A. Huan *et al.*. Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **376**(1-2): 255~263
- 8 D. F. Li, J. L. Huang, I. J. Jen *et al.*. Effects of annealing on the properties of indium-tin oxide films prepared by ion beam sputtering [J]. *Surf. Coat. Tech.*, 2005, **192**(1): 106~111
- 9 H. R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh *et al.*. The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ITO films prepared by e-beam evaporation [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(3): 487~496
- 10 D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. R. Fallah *et al.*. Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(23): 9085~9090
- 11 Lili Yang, Xiaodong He, Dengteng Ge *et al.*. Densification study of ITO films during high temperature annealing by GISAXS [J]. *Phys. B*, 2009, **404**(16): 2146~2150
- 12 S. I. Kim, S. H. Cho, S. R. Choi *et al.*. Properties of ITO thin films deposited by RF superimposed DC magnetron sputtering [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, **9**(1): s262~s265
- 13 B. C. Zhao, B. Xia, H. W. Ho *et al.*. Anomalous Hall effect in Cu and Fe codoped In_2O_3 and ITO thin films [J]. *Phys. B*, 2009, **404**(16): 2117~2121
- 14 V. Malathy, S. Sivarajani, V. S. Vidhya *et al.*. Amorphous to crystalline transition and optoelectronic properties of nanocrystalline indium tin oxide (ITO) films sputtered with high rf power at room temperature [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, **355**(28-30): 1508~1516
- 15 D. Beena, K. J. Lethy, R. Vinodkumar *et al.*. Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of pulsed laser ablated nanostructured indium oxide films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(20): 8334~8342
- 16 Zhao Feifei, Zhao Baosheng, Wei Yonglin *et al.*. Growth and properties of conductive substrates of ultraviolet photocathode with high resistance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1211~1216
- 17 J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film [J]. *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 1976, **9**(4): 1002~1004
- 18 Zeng Weiqiang, Yao Jianke, He Hongbo *et al.*. Influence of substrate temperature on the properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2031~2035
- 19 曾维强, 姚建可, 贺洪波等. 基底温度对直流磁控溅射 ITO 透明导电薄膜性能的影响 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 2031~2035
- 20 H. Han, J. W. Mayer, T. L. Alford. Band gap shift in the indium-tin-oxide films on polyethylene naphthalate after thermal annealing in air [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(8): 0837151~0837156
- 21 Li Yuqiong, Yu Zhinong, Leng Jian *et al.*. The effects of inorganic buffer layers on the flexible indium-tin-oxide films, photoelectric properties and bending resistance performance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1205~1210
- 22 李玉琼, 喻志农, 冷健等. 无机缓冲层对柔性 In_2O_3 : SnO_2 薄膜光电及耐弯曲性能影响的研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1205~1210
- 23 Chen Jiangbo, Wang Li, Su Xueqiong *et al.*. Affect of ZnO thin film of pulsed laser deposition by substrate temperatures [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 24 陈江博, 王丽, 苏雪琼等. 基片温度对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜性质的影响 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 22 M. S. Lee, W. C. Choi, E. K. Kim *et al.*. Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **279**(1): 1~3
- 23 S. Kaleemulla, A. S. Reddy, S. Uthanna *et al.*. Room temperature photoluminescence property of Mo-doped In_2O_3 thin films [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**(2): 386~390
- 24 Q. Wan, Z. T. Song, S. L. Feng *et al.*. Single-crystalline tin-doped indium oxide whiskers; synthesis and characterization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(20): 4759~4761
- 25 Mingsong Wang, Xiaonong Cheng, Juan Yang. Controlled visible photoluminescence of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. A*, 2009, **96**(3): 783~787