

ITO 薄膜表面等离子体共振波长的可控调节

蔡昕阳¹, 王新伟^{2*}, 李如雪¹, 王登魁¹, 方铤¹, 房丹¹, 张玉苹³, 孙秀平¹, 王晓华¹, 魏志鹏¹

¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

²长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022;

³吉林大学理论化学研究所超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 采用直流磁控溅射的方式,在浮法玻璃衬底上制备了氧化铟锡(ITO)薄膜。通过改变薄膜沉积时间,制备出不同厚度的 ITO 薄膜。随着膜厚由 16 nm 逐渐增大到 271 nm,其结晶程度得到增强,对应的载流子浓度由 $4.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $2.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,表面等离子体共振(SPR)波长由 1802 nm 逐渐蓝移到 1204 nm,实现了近红外区域 SPR 波长较宽范围的可控调节。采用 Drude 自由电子气模型,对不同厚度 ITO 薄膜的 SPR 波长进行了理论计算,进一步证明了 SPR 波长的有效调节取决于膜厚对载流子浓度的影响作用。

关键词 材料; 表面等离子体; 氧化铟锡薄膜; 薄膜厚度; 载流子浓度

中图分类号 O531 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.051602

Controllable Modulation of Surface Plasmon Resonance Wavelength of ITO Thin Films

Cai Xinyang¹, Wang Xinwei², Li Ruxue¹, Wang Dengkui¹, Fang Xuan¹, Fang Dan¹, Zhang Yuping³, Sun Xiuping¹, Wang Xiaohua¹, Wei Zhipeng¹

¹State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

²School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 13022, China;

³State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Material, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract The tin-doped indium oxide (ITO) thin films are fabricated on the float glass substrates by the direct current (DC) magnetron sputtering method. The ITO thin films with different thicknesses are fabricated by changing the deposition time. As the film thickness gradually increases from 16 nm to 271 nm, the crystallinity is enhanced and the corresponding carrier concentration is increased from $4.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ to $2.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Thus the corresponding surface plasmon resonance (SPR) wavelength blueshifts from 1802 nm to 1204 nm. The controllable modulation of near infrared SPR wavelength within a relatively broad range is realized. The SPR wavelength of the ITO films with different film thicknesses are theoretically calculated by using the Drude free electron gas model, which further confirms that the effective modulation of SPR wavelength is determined by the influence of film thickness on carrier concentration.

Key words materials; surface plasmas; ITO films; film thickness; carrier concentrations

OCIS codes 160.3918; 160.6000; 310.7005

收稿日期: 2018-01-12; 收到修改稿日期: 2018-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(61404009)、吉林省科技发展计划(20170520118JH)、长春理工大学校创 新基金(XJLJG-2016-11)

作者简介: 蔡昕阳(1994—),女,硕士研究生,主要从事纳米材料与低维物理方面的研究。E-mail: 978784701@qq.com

导师简介: 孙秀平(1965—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事光学方面的研究。E-mail: sxiup@sina.com

* 通信联系人。E-mail: wxw4122@cust.edu.cn

1 引言

表面等离子体共振 (SPR) 是一种近场光学技术, 目前已被广泛应用于超分辨率成像、探测器、传感器等领域^[1-4], 它具有局域场增强效应, 对周围介质折射率的变化较为敏感, 可突破电磁波的亚波长尺度限制^[5-9], 因此关于具有 SPR 效应的材料的研究成为当前热点之一。目前, 对 SPR 效应的研究主要集中在 Au^[10]、Ag^[11] 等贵金属材料上, 然而这些材料的 SPR 激发主要集中在紫外到可见光波段^[12-14], 存在工作波长范围偏窄的问题, 因此寻找一种新材料或新方法来拓宽 SPR 波长范围, 使其在近红外波段可实现光电器件的 SPR 效应, 成为目前光电器件研究领域亟需解决的问题之一。

ITO (SnO₂:In₂O₃) 薄膜是一种具有高载流子浓度 (10²¹ cm⁻³)、高可见光透过率 (90%)、低电阻率 (10⁻⁵ Ω·cm) 的透明导电氧化物材料^[15-18], 其已成为近红外范围内用于调节 SPR 效应的一种理想材料^[18-19]。近红外不同波段的 SPR 效应对不同波段的探测器、传感器等具有重要的实用意义, 因此对近红外区域内 SPR 波长的有效调控具有重要的意义。载流子浓度是影响 SPR 波长的重要因素之一^[20], 对材料载流子浓度的调节是实现 SPR 波长有效调控的重要方法之一。Kamakura 等^[20] 采用改变 SnO₂ 掺杂浓度 (质量分数从 10% 到 20%) 的方式增强其结晶程度, 调节了 ITO 薄膜的载流子浓度, 使其由 9.8×10²⁰ cm⁻³ 变化到 1.23×10²¹ cm⁻³, 实现了 SPR 波长在近红外区域由 1300 nm 到 1140 nm 的蓝移。Fang 等^[21] 通过改变沉积温度 (从 100 °C 到 400 °C) 等方式改善了 ITO 薄膜的结晶性质, 调节了 ITO 薄膜的载流子浓度 (由 7.5×10²⁰ cm⁻³ 增大至 1.34×10²¹ cm⁻³), 实现了对 SPR 波长的有效调控 (由 1780 nm 蓝移到 1270 nm)。Tuo 等^[22] 通过改变退火温度及退火气体等方式提高 Sn 氧化物的解离程度, 调节了 ITO 纳米颗粒的载流子浓度, 实现了 SPR 波长由 1430 nm 至 1200 nm 的有效调节。以上研究表明, 虽然通过改变组分、温度等薄膜制备条件可以调节 ITO 薄膜的载流子浓度, 实现对近红外波段 SPR 波长的调节, 但是对 SPR 波长的调节范围相对较窄, 不利于其宽范围的应用。因此, 本文采用磁控溅射的方式, 调整沉积时间以改变 ITO 薄膜的厚度 (16~271 nm), 调节载流子浓度 (从 4.79×10²⁰ cm⁻³ 增大到 2.41×10²¹ cm⁻³) 以实现较宽范围的 SPR 波长有效调控。采用 Drude 自由电子气

模型^[19] 对不同厚度 ITO 薄膜的介电常数进行了理论计算, 进一步验证了薄膜 SPR 波长的调控取决于膜厚对载流子浓度的调节作用。

2 实验

2.1 制备不同厚度的 ITO 薄膜

选用普通浮法玻璃 (20 mm×20 mm) 作为基底, ITO 陶瓷靶 (SnO₂ 质量分数为 10%, In₂O₃ 质量分数为 90%; 尺寸为 60 mm×5 mm) 作为靶源。实验溅射参数为: 真空度 5×10⁻⁴ Pa, Ar 气 (纯度为 99.99%) 流量 30 L/min, 温度 350 °C, 功率 60 W, 溅射速率 0.01~0.04 nm/s。

采用直流磁控溅射方法制备不同厚度的 ITO 薄膜。将玻璃基底用丙酮、乙醇、去离子水依次超声清洗 10 min, 以去除玻璃表面有机物杂质, 之后烘干备用。溅射时间为 15, 35, 55, 75, 95, 115 min, 分别沉积制备了 16, 63, 118, 170, 208, 271 nm 厚度的 ITO 薄膜。

2.2 实验仪器

采用美国科特莱思公司生产的 LESKER Lab18 型多功能磁控溅射系统制备 ITO 薄膜; 采用椭圆偏仪测量薄膜厚度及介电常数; 采用德国 AXS D8 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 辐射波长为 0.15418 nm) 测量薄膜的晶型结构; 采用霍尔测试设备对薄膜的载流子浓度和电阻率等电学性能进行测试。

3 结果与分析

薄膜厚度对载流子浓度有着重要的影响^[23], 而载流子浓度的变化可实现 SPR 波长的有效调节^[20], 为了验证改变膜厚可实现 SPR 波长的可控调节, 采用椭圆偏振光谱仪测试了不同膜厚 ITO 的介电常数, 以反映不同厚度 ITO 薄膜的 SPR 波长变化情况及损耗程度。如图 1(a) 所示, 介电常数实部 (ε₁) 曲线与数值为 0 的虚线相交, 其交点对应的波长为不同膜厚 ITO 的介电常数实部交叉波长, 即 SPR 波长^[20]。由图 1(a) 可以看出, 厚度为 16, 63, 118, 170, 208, 271 nm 的 ITO 薄膜对应的 SPR 波长分别为 1802, 1704, 1595, 1365, 1219, 1204 nm, 并且随着膜厚由 16 nm 逐渐增大至 271 nm, 对应的 SPR 波长由 1802 nm 逐渐蓝移至 1204 nm, 该结果表明, 改变膜厚可实现对 ITO 薄膜 SPR 波长的有效调制。由图 1(b) 可知, 不同厚度 ITO 薄膜的介电常数虚部 (ε₂) 值均未超过 2.5, 表明制备的 ITO 薄膜在近红外波段具有较小的损耗^[24]。

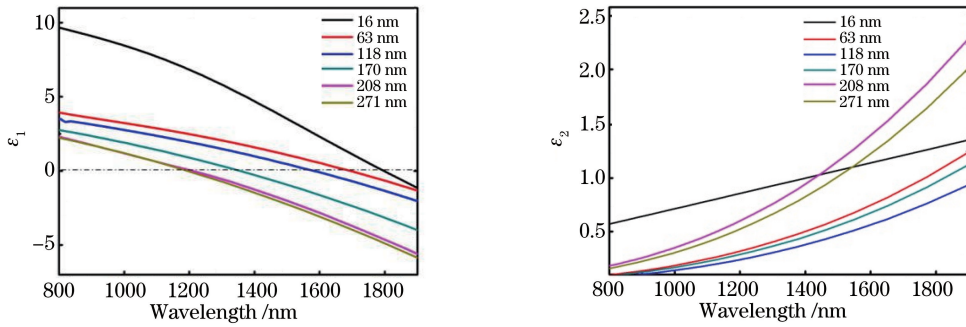


图1 不同膜厚 ITO 的介电常数。(a)实部;(b)虚部

Fig. 1 Dielectric permittivity of ITO films with different thicknesses. (a) Real part; (b) imaginary part

为了研究厚度对 ITO 薄膜晶格结构的影响,进行了 X 射线衍射(XRD)测试。如图 2 所示,衍射角 2θ 为 30.8° 和 35.7° 的两个衍射峰较强,分别对应的是 In_2O_3 的(222)晶面和(400)晶面,说明该薄膜的晶相与 In_2O_3 的晶相相同,即为立方多晶铁锰矿结构。由 XRD 测试结果发现,随着膜厚由 63 nm 增大到 271 nm,(222)晶面与(400)晶面对应的衍射峰强度明显增强,对应的半峰全宽逐渐减小,表明薄膜的结晶程度逐渐增强。此外,图 2 中未发现 In、Sn 及其亚氧化物(SnO 、 SnO_2)的衍射峰,这是因为 Sn^{4+} 以替代的形式进入了 In_2O_3 的晶格中,即 In^{3+} 被 Sn^{4+} 置换,形成了导电杂质^[25]。

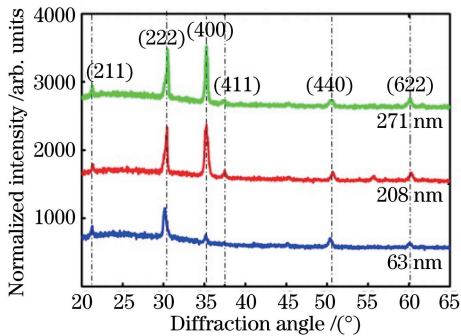


图2 ITO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ITO films

SPR 波长主要由材料的载流子浓度所决定^[20],因此进行了霍尔效应测试以获得不同厚度 ITO 薄膜的载流子浓度 n 以及电阻率 ρ ,结果如图 3 所示。随着 ITO 膜厚的增加, n 曲线呈上升趋势,这是因为随着 ITO 膜厚的增加,其结晶程度逐渐增强,减少了捕获电子的缺陷^[23];Sn 进入 In_2O_3 的晶格中成为替位式施主杂质, Sn^{4+} 替代 In^{3+} 提供自由电子,从而增大了载流子浓度^[25]。然而,膜厚由 208 nm 增大到 271 nm 时, n 曲线趋于平缓,这是由于 ITO 薄膜的结晶性无明显增强(对应图 2 所示

XRD 测试结果),同时 Sn 从间隙式杂质向替位式杂质的转换逐渐趋于稳定,因此 n 增加较小。ITO 薄膜的膜厚从 16 nm 增大到 271 nm,其对应的 n 值从 $4.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $2.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,表明控制膜厚能够有效地调节 n 值,可实现对近红外区域 SPR 波长的有效调控。此外,随着 ITO 薄膜 n 的逐渐增大,对应的 ρ 逐渐减小,表明增大 ITO 膜厚能够改善其电学性能。

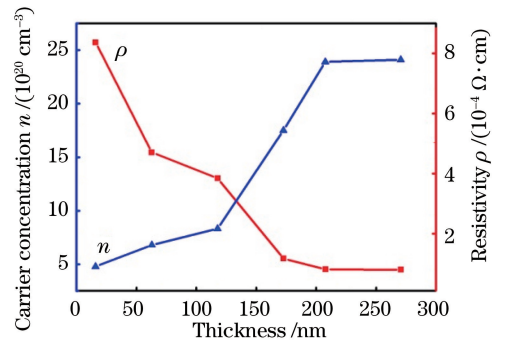


图3 ITO 薄膜的载流子浓度和电阻率随膜厚变化曲线

Fig. 3 Carrier concentration and resistivity of ITO films versus film thickness

为了进一步验证通过改变膜厚可实现对 SPR 波长的可控调节,采用 Drude 自由电子气模型,基于霍尔效应测试获得的 n 值,理论计算了不同膜厚 ITO 的介电常数实部交叉波长,即 SPR 波长,并与图 1(a)中实验测试获得的 SPR 波长值进行对比。

利用 Drude 自由电子气模型计算 SPR 波长的过程如下。

将图 3 所示的载流子浓度代入 Drude 自由电子气模型中,获得等离子体频率为

$$\omega_p^2 = ne^2 / \epsilon_0 m_e, \quad (1)$$

式中 e 为元电荷量, ϵ_0 为自由空间介电常数, m_e 为自由电子质量。由 ω_p 获得介电常数实部为

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2}, \quad (2)$$

式中 ϵ_{∞} 为高频介电常数,ITO 薄膜的高频介电常数值为 $3.8^{[19]}$; Γ 为阻尼率,因其远小于等离子体频率,故计算时可将其忽略不计; ω 为激发光角频率。取 ϵ_1 值为 0 时的波长即为 SPR 波长(ϵ_1'')。

理论计算波长值 ϵ_1'' 与实验测试值 ϵ_1' 以及 n 之间的关系如图 4 所示。从图 4 可知,随着 n 值的逐渐增大,对应的 SPR 波长逐渐减小,并且理论计算的 ϵ_1'' 曲线(虚线)与实验测试 ϵ_1' 曲线(实线)几乎重合,进一步表明改变膜厚能够有效地调节 ITO 薄膜的 n 值,从而实现 ITO 薄膜在近红外区域内的 SPR 波长调控。

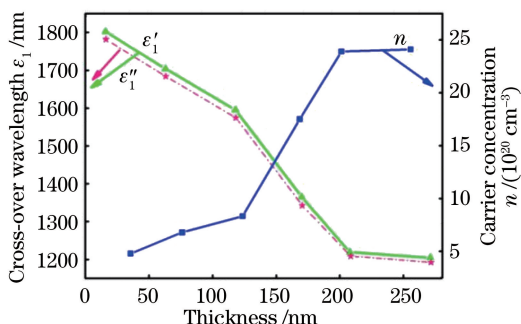


图 4 不同膜厚 ITO 下的 ϵ_1' 、 ϵ_1'' 以及载流子浓度

Fig. 4 ϵ_1' , ϵ_1'' and carrier concentration of ITO films with different thicknesses

4 结 论

采用直流磁控溅射的方式,通过控制沉积时间,制备了厚度分别为 16,63,118,170,208,271nm 的 ITO 薄膜,并对其晶体结构和电学性质进行了研究。随着膜厚的逐渐增加,薄膜的结晶程度有所增强,载流子浓度从 $4.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $2.41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,实现了 ITO 薄膜近红外区域 SPR 波长从 1802 nm 蓝移至 1204 nm 的较宽范围的有效调控。采用 Drude 自由电子气模型,对 ITO 薄膜进行了介电常数实部交叉波长的理论计算,并将其与实验获得的介电常数实部交叉波长进行了对比,结果数值相近,表明改变薄膜的厚度是对载流子浓度进行调节的有效方法,进而在近红外范围内可实现对 ITO 薄膜 SPR 波长的有效调控。

参 考 文 献

- [1] Lu D, Liu Z. Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging [J]. Nature Communications, 2012, 3(6): 1205.
- [2] Kaur G, Yadav K L, Mitra A. Localized surface plasmon induced enhancement of electron-hole

generation with silver metal island at n-Al:ZnO/p-Cu₂O heterojunction [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(5): 053901.

- [3] Dou X J, Min C J, Zhang Y Q, *et al.* Surface plasmon polaritons optical tweezers technology [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(10): 1026004. 豆秀婕, 闵长俊, 张聿全, 等. 表面等离子体光镊技术 [J]. 光学学报, 2016, 36(10): 1026004.
- [4] Hao D, Hu C, Grant J, *et al.* Hybrid localized surface plasmon resonance and quartz crystal microbalance sensor for label free biosensing [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 100: 23-27.
- [5] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics [J]. Nature, 2003, 424(6950): 824-830.
- [6] Guo Q B, Liu X F, Qiu J R. Research progress of ultrafast nonlinear optics and applications of nanostructures with localized plasmon resonance [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703005. 郭强兵, 刘小峰, 邱建荣. 局域表面等离子体纳米结构的超快非线性光学及其应用研究进展 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703005.
- [7] Li T, Chen J, Zhu S N. Manipulating surface plasmon propagation: From beam modulation to near-field holography [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(5): 050002. 李涛, 陈绩, 祝世宁. 表面等离子体的传播操控: 从波束调制到近场全息 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(5): 050002.
- [8] Kanehara M, Koike H, Yoshinaga T, *et al.* Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(49): 17736-17737.
- [9] Zhang B X, Chen S F, Fu L, *et al.* Dynamic patterning of microparticles via surface plasmon excitation [J]. Chinese Journal of Lasers, 2012, 39(6): 0610001. 张兵心, 陈淑芬, 付雷, 等. 基于表面等离子体激发的光学操控技术 [J]. 中国激光, 2012, 39(6): 0610001.
- [10] Jia R, Lin G, Zhao D, *et al.* Sandwich-structured Cu₂O photodetectors enhanced by localized surface plasmon resonances [J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 340-345.
- [11] Bai Y, Gao C, Yin Y. Fully alloyed Ag/Au nanorods with tunable surface plasmon resonance and high chemical stability [J]. Nanoscale, 2017, 9(39): 14875-14880.

- [12] You J B, Zhang X W, Dong J J, *et al.* Localized-surface-plasmon enhanced the 357 nm forward emission from ZnMgO films capped by Pt nanoparticles[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009, 4(10): 1121-1125.
- [13] Wang Y, Wang X, Li L W. Properties of light trapping of thin film solar cell based on surface plasmon polaritons[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(9): 092401.
王玥, 王暄, 李龙威. 基于表面等离子激元薄膜太阳能电池陷光特性的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(9): 092401.
- [14] Gao J. Investigation of silver nanoparticle films in plasmonics for use as fluorescence enhancement of RH6G molecules[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(6): 061601.
高俊. Ag 纳米薄膜的等离子激元对 RH6G 分子的荧光增强研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(6): 061601.
- [15] Karasawa T, Miyata Y. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by dc reactive sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 223(1): 135-139.
- [16] Zeng W Q, Yao J K, He H B, *et al.* Influence of substrate temperature on the properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, 35(12): 2031-2035.
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.
- [17] Zhang Y H, Guo W L, Qin Y, *et al.* Effects of ITO on properties of novel AlGaInP red LED[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(8): 2401-2405.
张勇辉, 郭伟玲, 秦园, 等. ITO 对新型 AlGaInP 红光 LED 特性的影响[J]. *光学学报*, 2010, 30(8): 2401-2405.
- [18] Boltasseva A, Atwater H A. Low-loss plasmonic metamaterials[J]. *Science*, 2011, 331(6015): 290-291.
- [19] Brewer S H, Franzen S. Indium tin oxide plasma frequency dependence on sheet resistance and surface adlayers determined by reflectance FTIR spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(50): 12986-12992.
- [20] Kamakura R, Fujita K, Murai S, *et al.* Controlling plasmonic properties of epitaxial thin films of indium tin oxide in the near-infrared region[J]. *Journal of Physics*, 2015, 619(1): 012056.
- [21] Fang X, Mak C L, Zhang S, *et al.* Pulsed laser deposited indium tin oxides as alternatives to noble metals in the near-infrared region[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28(22): 224009.
- [22] Tuo Y F, Wu Y P, Huang M, *et al.* The surface plasmon resonance absorption of indium tin oxide nanoparticles and its control[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1118: 160-165.
- [23] Hao L, Diao X, Xu H, *et al.* Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited on PET substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(11): 3504-3508.
- [24] West P R, Ishii S, Naik G V, *et al.* Searching for better plasmonic materials [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(6): 795-808.
- [25] Gao M Z, Job R, Xue D S, *et al.* Thickness dependence of resistivity and optical reflectance of ITO films[J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(4): 1380-1383.