

文章编号: 0253-2239(2010)04-1211-06

高阻紫外光阴极导电基底制备及性能

赵菲菲^{1,2} 赵宝升¹ 韦永林¹ 张兴华^{1,2} 赛小锋¹ 邹 玮¹

(¹ 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)

² 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 在 MgF₂ 基片上, 采用电子束蒸发镀膜法制备了掺锡氧化铟(ITO)导电基底, 研究了充氧及退火对 ITO 薄膜电阻及紫外透射比的影响。并与传统的金属导电基底 Au 和 Cr 进行了性能比较。用光学显微镜、四探针测试仪、高阻计、X 射线衍射仪(XRD)和分光光度计分别测试了薄膜的表面形貌、方块电阻、形态结构和 190~800 nm 波段范围内薄膜的透射比曲线, 得到方块电阻为 10⁷ Ω 左右时薄膜在 200~400 nm 波段内透射比的变化范围。实验结果表明, 厚度相同时, 充氧会增大 ITO 薄膜电阻; 退火则会降低薄膜电阻并提高紫外透射比, 薄膜结构由非晶态变为多晶态。方块电阻同为 10⁷ Ω 时, 在 200~400 nm 波段充氧退火后 ITO 薄膜的平均透射比比 Au, Cr 的高 10%。

关键词 薄膜光学; 导电基底; 真空沉积; 光学及电学性能; 像增强器

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103004.1211

Growth and Properties of Conductive Substrates of Ultraviolet Photocathode with High Resistance

Zhao Feifei^{1,2} Zhao Baosheng¹ Wei Yonglin¹ Zhang Xinghua^{1,2} Sai Xiaofeng¹ Zou Wei¹

(¹ State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Tin-doped indium oxide (ITO) conductive thin film is prepared on MgF₂ substrate by electron beam evaporation. The effect of oxygen and annealing on the sheet resistance and ultraviolet (UV) transmittance of ITO film is investigated. Furthermore, the properties of ITO film are compared with conventional conductive film substrates Au and Cr. The surface morphological image, sheet resistance, microstructure and transmittance curves in the wave band of 190~800 nm are investigated by optical microscope (OM), four-probe method, high resistance meter, X-ray diffractometer (XRD) and spectrophotometer. Variation range of transmittance is acquired in the wave band of 200~400 nm when the sheet resistance reaches 10⁷ Ω. The results indicate that the sheet resistance of thin film prepared with oxygen is higher than that without oxygen; after annealing the sheet resistance of thin film decreases and the microstructure changes from amorphous to polycrystalline. Compared to Au and Cr, the average transmittance of ITO film with the same sheet resistance of 10⁷ Ω or so, which is prepared with oxygen and annealing, is 10% higher in the wave band of 200~400 nm.

Key words thin films optics; conductive substrate; vacuum deposition; optical and electrical properties; image intensifier

1 引 言

像增强器半透明日盲光阴极, 如 CsI, Cs₂Te, Rb₂Te 等, 横向面电阻高(方块电阻大于 10¹⁰ Ω), 在

高强度的光辐射下, 易产生光阴极横向电阻效应。为使光电阴极在发射光电子时, 电子能及时得到补充, 光阴极须制作在透明的导电基底上。当像增强

收稿日期: 2009-05-25; 收到修改稿日期: 2009-06-17

基金项目: 国家 863 计划(2008AA12A208)资助课题。

作者简介: 赵菲菲(1982—), 女, 博士研究生, 主要从事紫外探测器光电阴极方面的研究。E-mail: feifei@opt.ac.cn

导师简介: 赵宝升(1959—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事光电子方面的研究。E-mail: open@opt.ac.cn

器并非用于高速摄影时,光阴极的面电阻在 $10^7 \Omega$ (方块电阻)左右即可满足要求^[1],传统的方法是采用蒸镀方式在输入窗上沉积一层金属导电膜,如 Au, Al, Cr 等。该方法的缺点是制备的导电膜增厚,薄膜面电阻才会降低,但同时会导致透射比下降,而造成器件的量子效率下降。因此,选择其它合适的导电膜材料,保证面电阻足够小时紫外响应波段透射比尽量高,是有必要的。ITO 薄膜是一种 n 型半导体晶体薄膜,由于具有高的导电率、高的可见光透射比和红外反射率、高的机械硬度和化学稳定性,已被广泛用于薄膜晶体管、平板液晶显示、太阳能电池透明电极、有机电致发光器件和红外遥感探测器等领域^[2~8],但其厚度为纳米级时的电学性能及其在 200~400 nm 紫外波段的光学性能方面的研究较少。

本文采用电子束真空镀膜法在不同条件下制备了不同厚度的 ITO 薄膜,研究了其光电性能,并与传统的 Au, Cr 薄膜导电基底进行了性能比较,为响应波段在 200~400 nm 的光阴极选择合适的导电基底提供了依据。

2 实验方法

2.1 薄膜制备

基片选择紫外透射比高的 MgF_2 片,用丙酮、无水乙醇及去离子水依次清洗后,然后放入蒸镀设备中。Au 利用钨丝作蒸发源,采用阻蒸的方式制备;Cr 和 ITO 采用电子束蒸发的方法制备。Au, Cr 膜料的纯度为 99.99%, ITO 膜料是由 In(99.9%) 和 Sn(99.9%) 质量分数为 95% 和 5% 组成。

2.2 实验装置

薄膜的制备在 ZSS660 型电子束复合镀膜机上进行,其结构如图 1 所示。设备的主要特点是既可

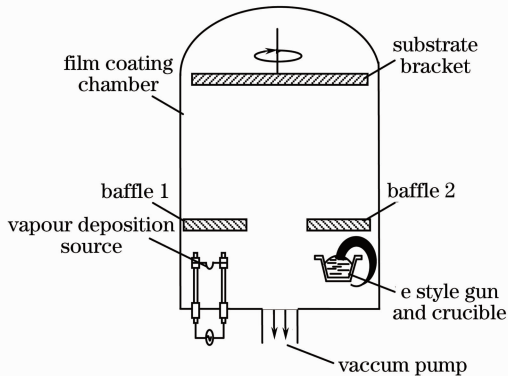


图 1 电子束复合镀膜机结构示意图

Fig. 1 Sketch map of electron beam composite film coating machine

以采用阻蒸方式,也可以采用电子束蒸发。电子枪采用 e 型电子枪,电子在正交电磁场作用下受洛伦兹力的作用偏转 270° ,优点是正离子的偏转方向与电子偏转方向相反,因此可以避免正离子对镀层的污染。当设备真空度达 3.0×10^{-3} Pa 时,通入 Ar 并用霍尔离子源引发辉光等离子体对基片表面进行离子轰击清洗,以去除基片表面吸附的杂质和气体,然后镀膜。制备薄膜时基片自转公转以提高薄膜均匀性,转速为 30 r/min。

2.3 ITO 充氧制备及退火

将 MgF_2 基片放入真空室,离子源轰击清洗基片后充 O_2 , O_2 流速为标准状态下 30 ml/min (SCCM),在室温下沉积 ITO 薄膜。然后将制备的 ITO 薄膜放入马弗炉内高温退火。由于 MgF_2 基片在快速升温降温时容易破碎,实验中以 $3^\circ C/min$ 的速率升高到 $300^\circ C$,保温 5 h 后,再以 $1^\circ C/min$ 的速率降到 $180^\circ C$,最后在马弗炉内自然降温 10 h。

2.4 表 征

膜厚和沉积速率由 FCM-II 型晶控仪实时监控。用 PE2000 型倒置显微镜观察薄膜表面的大颗粒与缺陷。用 X 射线衍射仪 (XRD)-7000 分析薄膜结构。用 SDY-4 型四探针测试仪及 PC68 型数字高阻计测量薄膜面电阻。用 UV-3101 型紫外可见红外分光光度计测量薄膜的透射比,步长为 0.5 nm。

3 结果与讨论

3.1 ITO 薄膜的光电性能

ITO 薄膜的制备方法有:真空蒸镀^[9,10]、溶胶-凝胶法^[11]和磁控溅射^[12,13]等,采用电子枪蒸镀可以精确控制工艺参数,可在大面积衬底上均匀成膜,重复性好。束流为 66 mA,蒸发速率为 0.1 nm/s 条件下利用电子枪蒸发镀膜的方式,在未充氧、充氧以及充氧后退火不同条件下分别制备不同厚度的 ITO 薄膜。测量了不同条件下,厚度为 7.0, 6.1, 5.0, 4.5 和 4.0 nm ITO 薄膜的方块电阻如表 1 所示。

从表 1 可以看出,厚度相同时,充氧条件下比未充氧条件下制备的 ITO 薄膜面电阻大。这是由于低温充氧沉积的 ITO 薄膜中存在吸附的氧原子,除了与 In 和 Sn 反应的部分氧原子外,残存的氧原子将聚集在晶粒边界,增大载流子的散射或称为电阻的俘获中心而降低电子的浓度,从而造成薄膜的方块电阻的增加^[14]。退火处理会使薄膜充分氧化,导致薄膜中的导电载流子氧空位减少,从而面电阻增高,但实验证明充氧退火后,薄膜电阻比退火前降低了两个数量

级,比未充氧条件制备的薄膜降低一个数量级。图 2 为退火前后 ITO 薄膜的 X 射线衍射图。由图 2 可知,退火前没有明显的衍射峰,薄膜是非晶态;退火后 2θ 为 $21.45^\circ, 30.51^\circ, 35.38^\circ, 50.90^\circ, 60.52^\circ$ 时有明显的衍射峰出现,其衍射峰分别对应 In_2O_3 的 (211) 面, (222) 面, (400) 面, (440) 面和 (622) 面,没有发现 In, Sn 及其亚氧化物的衍射峰,说明薄膜是主晶相为

表 1 不同条件 ITO 薄膜的方块电阻

Table 1 Sheet resistance of ITO thin films under different conditions

No.	Film thickness d / nm	Sheet resistance R/Ω	Sheet resistance R/Ω	Sheet resistance R/Ω with
			with oxygen	oxygen and annealing
1	7.0	5.9×10^4	1.2×10^6	2.2×10^4
2	6.1	6.9×10^5	5.7×10^6	4.6×10^4
3	5.0	8.0×10^6	2.7×10^7	3.6×10^5
4	4.5	7.1×10^7	1.8×10^8	6.2×10^6
5	4.0	1.4×10^8	2.3×10^9	3.6×10^7

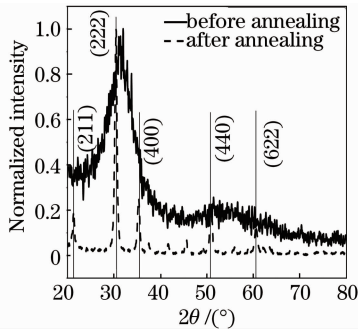


图 2 退火前后 ITO 薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of ITO films before and after annealing

此外,退火前后薄膜的颜色也有很大的变化。在 MgF_2 基片上同时制备了厚度为 100 nm 的 ITO 薄膜,然后将其中一片退火,两片对比如图 3 所示。这是因为退火处理使 ITO 薄膜氧化更充分, In_2O_3 成分增多,由于 In_2O_3 禁带宽度大,对较长波长光辐射吸收少,所以在可见光波段透射比高。

测量了不同条件下,厚度为 7.0, 6.1, 5.0, 4.5 和

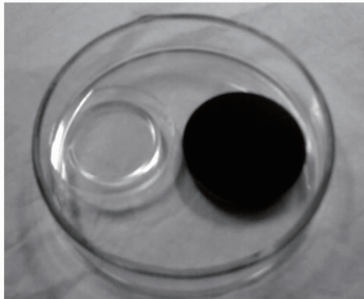


图 3 蒸镀 ITO 薄膜的 MgF_2 基片退火前(右)后(左)的照片

Fig. 3 Photograph of MgF_2 substrates deposited with ITO films before (right) and after annealing (left)

In_2O_3 的体心立方晶体结构,并且为 (222) 晶面择优取向。退火前薄膜为非晶态结构,有很多缺陷,大量的缺陷对掺杂元素的扩散起到很大的阻碍作用,产生的局部能级对电子产生很大束缚作用;退火后薄膜变为晶态结构,缺陷大大减少,晶粒长大,晶界对载流子的散射减弱,从而使载流子的迁移率得到提高^[15],这是退火处理降低薄膜电阻的主要原因。

4.0 nm ITO 在 200~800 nm 的透射比曲线,如图 4 所示。从图 4(a), (b) 和 (c) 可以看出,随厚度增大,透射比在整个波段范围内不断降低。由图 4(d) 可知,与相同厚度未充氧制备的薄膜相比,在紫外波段充氧制备的薄膜透射比曲线较平缓;当厚度为 4.0 nm 时,充氧制备的薄膜透射比较低;当厚度为 4.5 nm 时,二者透射比几乎相同;当厚度为 6.1 nm 时,充氧制备的薄膜透射比变为较高。这是因为充氧制备的薄膜,一方面比较疏松从而造成透射比降低,而另外一方面薄膜氧化较充分从而使透射比升高。当厚度较薄时,前者影响占优,当厚度增厚时,后者影响逐渐占优。从图 4(e) 可以看出,相同厚度的薄膜,退火后透射比明显升高,尤其在可见光波段。

根据表 1 和图 4 可知,200~400 nm 波段,方块电阻为 $10^7 \Omega$ 左右时,在未充氧的条件下,透射比在 60%~80% 范围内变化;在充氧的条件下,透射比在 55%~75% 范围内变化;在充氧后退火条件下,透射比在 60%~90% 范围内变化。

3.2 传统金属薄膜导电基底的光电性能

3.2.1 Au 薄膜的光电性能

蒸发电压为 170 V,蒸发速率为 0.1 nm/s 条件下分别制备了厚度为 6.7, 6.2, 5.9, 5.6 和 4.0 nm 的金薄膜,测得 Au 薄膜的方块电阻分别为 395, 4.8×10^3 , 2.1×10^6 , 1.0×10^8 和 $>10^{10} \Omega$ 在 190~800 nm 的透射比曲线,如图 5 所示。Au 薄膜的方块电阻比块状导体的体电阻大很多,而且随厚度降低显著增大。在块状导体材料中,导体内电子由于会和其它微粒碰撞,所以在“散射”改变运动方向之前都要运动很长一段距离。在电子散射之前运动距

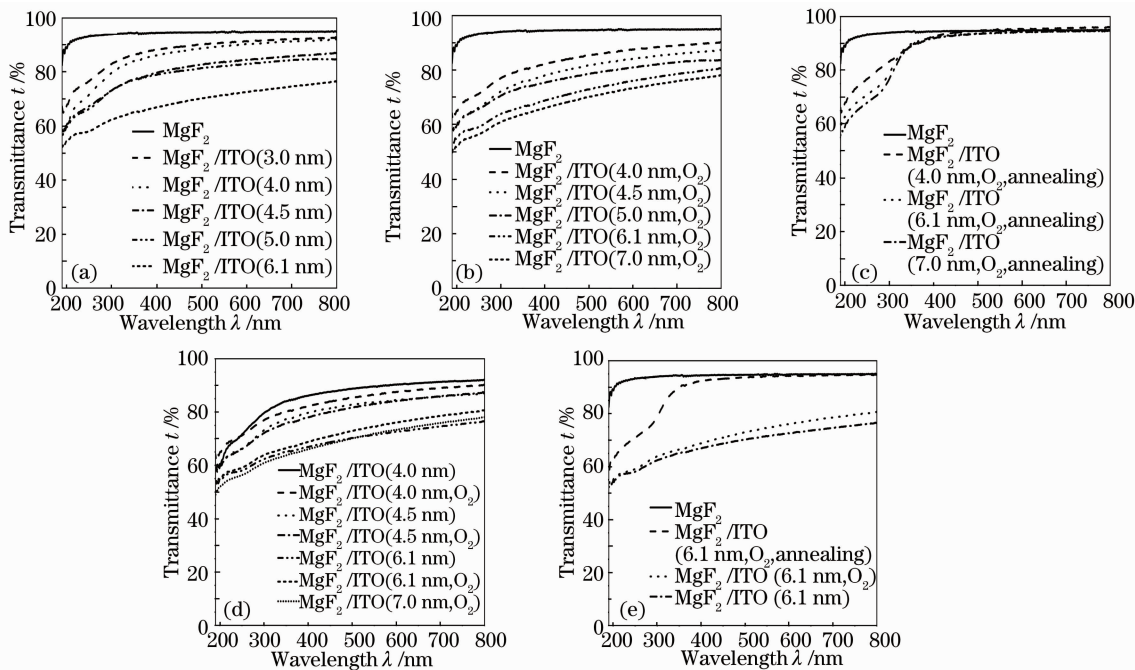


图 4 不同厚度 ITO 薄膜(在 190~800 nm 波段)的透射比曲线。(a)未充氧;(b)充氧;(c)充氧后退火处理;(d)充氧和未充氧相比较;(e)充氧、未充氧以及退火相比较

Fig. 4 Transmittance curves in the wave band of 190~800 nm of ITO thin films with different thickness. (a) without oxygen; (b) with oxygen; (c) with oxygen and annealing; (d) comparison of the curves with and without oxygen; (e) comparison of the curves with, without oxygen and annealing

离的平均长度称为平均自由程。然而,在厚度很小的薄膜中,电子的运动无法达到最大平均自由程。电子很可能直接运动到材料的表面并直接在那里产生散射,这导致了在非常薄的薄膜中平均自由程较短。因此电子在薄膜中运动更加困难,导致电阻率增大。当薄膜厚度为 4.0 nm 时,方块电阻重复性很差,但都大于 $10^{10} \Omega$ 。这是由于薄膜微细结构以及衬底表面的微小伤痕,膜面会出现不连续的小岛、断裂等缺陷,从而导致电阻迅速增大且变化不规则。由图 5 可以看出,随薄膜厚度增加,透射比不断降

低。在 200~400 nm 波段内,透射比曲线较平稳,方块电阻为 $10^7 \Omega$ 左右时,透射比在 55%~60% 范围内变化。

图 6 是厚度分别为 4.0 nm 和 6.7 nm Au 薄膜的光学显微镜表面形貌。由图 6 可见厚度为 4.0 nm 薄

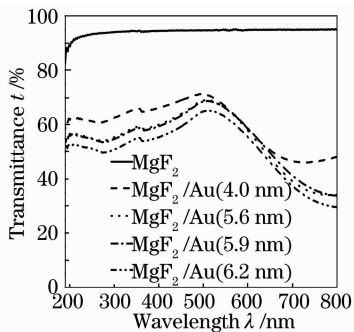


图 5 不同厚度 Au 薄膜在 190~800 nm 波段的透射比曲线

Fig. 5 Transmittance curves in the bandwave of 190~800 nm of Au thin films with different thickness

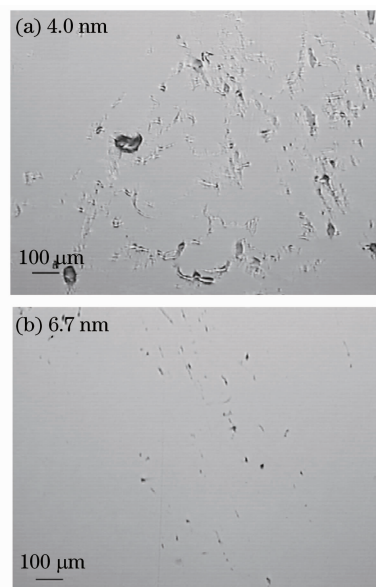


图 6 不同厚度 Au 薄膜表面形貌

Fig. 6 Surface morphological image of Au thin films with different thickness

膜缺陷及断裂很多,而厚度为 6.7 nm 的薄膜均匀致密,而且大颗粒数量较少。

3.2.2 Cr 薄膜的光电性能

束流为 90 mA,蒸发速率为 0.1 nm/s 条件下利用电子枪蒸发镀膜的方式分别制备不同厚度的 Cr 薄膜。测量了厚度为 6.0,3.0,2.6,2.1 和 1.5 nm Cr 薄膜的方块电阻,分别为 $900, 5.7 \times 10^3, 1.9 \times 10^6, 4.3 \times 10^7$, 和 $3.5 \times 10^9 \Omega$ 测得了厚度为 3.0,2.6,2.1,1.5 和 1.0 nm Cr 薄膜在 190~800 nm 的透射比曲线,如图 7 所示。和 Au 薄膜相比,Cr 薄膜在厚度更低的情况下,电阻变化还是很有规律,这是因为利用电子枪蒸镀制备的薄膜比阻蒸制备的薄膜致密,缺陷少。在波长为 300 nm 左右,Cr 薄膜透射比开始随波长减少而降低。由图 7 可知,在 200~400 nm 波段,方块电阻为 $10^7 \Omega$ 左右时,透射比在 55%~70% 范围内变化。

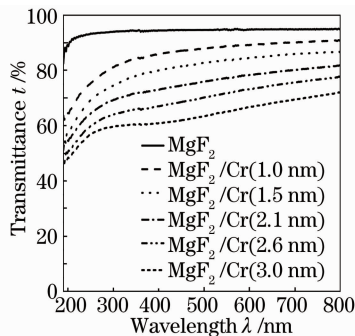


图 7 不同厚度 Cr 薄膜在 190~800 nm 波段的透射比曲线

Fig. 7 Transmittance curves in the band wave of 190~800 nm of Cr thin films with different thickness

3.3 三种薄膜光电性能比较

比较方块电阻同为 $10^7 \Omega$ 左右时,在 200~400 nm 波段内三种薄膜的透射比曲线,如图 8 所示。对于 Au 薄膜,厚度为 5.9 nm 和 5.6 nm 时,薄膜方块电阻分别为 $2.1 \times 10^6 \Omega$ 和 $1.0 \times 10^8 \Omega$,而透射比相差不大,所以选择 5.9 nm 厚度进行比较。从图 8 可以看出,在 200~400 nm 波段内退火后的 ITO 薄膜的透射比都远高于 Au 和 Cr 薄膜的,平均透射比在 80% 以上。

4 结 论

在充氧和不充氧两种条件下,利用电子枪蒸镀方法制备了 ITO 薄膜,并对充氧后的薄膜进行了退火处理。与相同厚度未充氧制备的薄膜相比,在紫外波段充氧制备的 ITO 薄膜透射比曲线较平缓,退

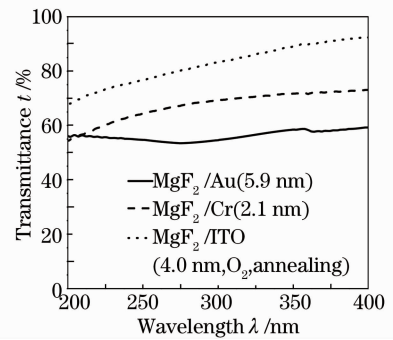


图 8 方块电阻为 $10^7 \Omega$ 左右时三种薄膜在 200~400 nm 波段的透射比曲线

Fig. 8 Transmittance curves in the wave band of 200~400 nm of three kinds of thin films with the sheet resistance of $10^7 \Omega$

火后透射比明显升高,尤其在可见光波段。厚度相同时,充氧条件下比未充氧条件下制备的 ITO 薄膜面电阻大。充氧退火后,电阻值减少,主要因为退火前薄膜为非晶态结构,退火后薄膜变为晶态结构。另外,利用阻蒸和电子枪蒸镀方法制备了 Au 和 Cr 薄膜。当厚度小于 4.0 nm 时,Au 薄膜会出现不连续的小岛、断裂等缺陷,电阻迅速增大且不规则,而利用电子枪蒸镀方法制备的 Cr 薄膜比较致密,电阻仍随厚度减小规则地增大。比较了方块电阻为 $10^7 \Omega$ 左右时,在 200~400 nm 波段内三种薄膜的透射比曲线。采用 ITO 薄膜作为导电基底,平均透射比在 80% 以上,比传统的导电基底 Au 和 Cr 高 10%,可以较大地提高紫外探测器的量子效率。

参 考 文 献

- H. Sommer. Photoemissive Materials[M]. Hou Xun Transl. Beijing: Science Press, 1979. 197
- H. 萨默. 光电发射材料[M]. 侯 洵译. 北京:科学出版社, 1979. 197
- L. J. Meng, F. Placido. Annealing effect on ITO thin films prepared by microwave-enhanced dc reactive magnetron sputtering for telecommunication applications[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **166**(1): 44~50
- J. Herrero, C. Guillen. Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer by sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **451~452**: 630~633
- M. J. Alam, D. C. Cameron. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **377~378**: 455~459
- Xin Qi, Li Wenlian, Li Tianle *et al.*. Highly efficient red organic light emitting diodes based on tandem structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2002~2005
- 辛 琦, 李文连, 李天乐 等. 基于迭层结构的高效红色有机电致发光器件[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 2002~2005
- Zhong Gaoyu, Zhou Suyun, Chen Guanyu *et al.*. An invalidation mechanism in organic light-emitting diodes [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **35**(1): 35~38
- 钟高余, 周素云, 陈冠雨 等. 有机发光器件的一种失效机制[J].

光学学报, 2008, 35(1): 35~38

7 Lou Shuangling, Yu Junsheng, Li Weizhi *et al.*. Organic light-emitting devices based on novel hole transport layer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(8): 1455~1459

姜双玲, 于军胜, 黎威志等. 基于新型空穴传输材料的有机电致发光器件的研究[J]. 光学学报, 2007, 27(8): 1455~1459

8 Ma Fengying, Su Jianpo, Cheng Dongming *et al.*. High efficiency high brightness red emission microcavity organic light-emitting diode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(8): 1397~1399

马凤英, 苏建坡, 程东明等. 高效高亮度有机红色微腔发光二极管[J]. 光子学报, 2007, 36(8): 1397~1399

9 J. K. Sheu, Y. K. Su. Effects of thermal annealing on the indium tin oxide Schottky contacts of n-GaN[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(25): 3317~3319

10 Shen Weidong, Liu Xu, Ye Hui *et al.*. A new method for determination of the optical constants and thickness of thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(7): 885~889

沈伟东, 刘旭, 叶辉等. 确定薄膜厚度和光学常数的一种新方法[J]. 光学学报, 2004, 24(7): 885~889

11 Zhu Xiaojuan, Li Xinbei. Technological study on preparation of indium tin oxide thin film[J]. *Optoelectronic Technology*, 2008,

9(3): 202~206

朱小娟, 李新贝. ITO透明导电薄膜的制备工艺研究[J]. 光电电子技术, 2008, 9(3): 202~206

12 V. Teixeira, H. N. Cui, L. J. Meng *et al.*. Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 420~421: 70~75

13 Sun Zhangqi, Cao Chunbin, Song Xueping *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(2): 403~408

孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍等. 氧化铟锡薄膜的椭圆光谱研究[J]. 光学学报, 2008, 28(2): 403~408

14 Xia Donglin, Yang Cheng, Wang Shulin *et al.*. Growth and properties of ITO thin films by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Material Review*, 2005, 19(11): 113~117

夏冬林, 杨晟, 王树林等. ITO薄膜直流反应磁控溅射制备及性能研究[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 113~117

15 Xu Jing, Gui Tailong, Liang Lichao *et al.*. Analysis on the annealing properties of ITO thin film prepared by vacuum evaporation method [J]. *J. Harbin Univ. Sci. & Technol.*, 2007, 13(1): 93~95

许晶, 桂太龙, 梁丽超等. 真空蒸镀ITO薄膜退火特性分析[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2007, 13(1): 93~95

· 广 告 ·



全球专业的激光晶体和非线性光学晶体制造商

磁光晶体系列
铽镱石榴石 (TGG)



BBO Q-开关

BBO 普克尔盒的应用
1、高重复频率DPSS中Q开关的理想选择
2、用于高重复频率再生放大系统的控制
3、腔倒空系统
4、削波



Q开关驱动源



超长 Nd:YVO4 晶体



光学产品



CIOE 2010
第十二届
中国国际光电博览会

2010年9月6-9日 深圳会展中心
欢迎光临我们的展位: 1号馆411号

产品系列

1. 非线性光学晶体
2. 激光晶体
3. 绿光、蓝光晶体组件
4. 声光和电光晶体
5. 双折射晶体
6. 闪烁晶体
7. 激光光学产品
8. 通讯光学产品
9. 红外光学产品
10. Q-开关、温控炉等