

引用格式: TIAN Feng, BI Ran, ZHAO Wen-yuan, *et al.* Infrared Indium Oxide Hf-doped Transparent Conductive Films[J].
Acta Photonica Sinica, 2020, 49(9):0931001
田丰, 毕然, 赵雯媛, 等. 氧化铟掺铪红外透明导电薄膜[J]. 光子学报, 2020, 49(9):0931001

氧化铟掺铪红外透明导电薄膜

田丰, 毕然, 赵雯媛, 韩锋博, 李雅丹, 郑传涛, 王一丁

(吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室吉林大学实验区, 长春 130012)

摘 要:采用射频磁控溅射与退火工艺相结合的方法, 分别在石英和硒化锌(ZnSe)衬底上制备了掺铪氧化铟(IHfO)薄膜, 掺杂比例 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{HfO}_2$ 为 98wt.% : 2wt.%. 测试了薄膜的组成结构和 3~5 μm 红外波段的光电性质, 分析了退火温度、薄膜厚度和氧气流速对薄膜性能的影响. X 射线衍射、扫描电子显微镜和 X 射线能谱表明, 制备的 IHfO 薄膜具有氧化铟的立方体结构, 掺杂铪并没有影响氧化铟的生长方向, 但是减小了晶格间距, 铪与铟外层电子形成新的杂化轨道. 傅里叶变换红外光谱表明, 随着退火温度的增加, IHfO 薄膜在 3~5 μm 波段的透过率逐渐下降, 沉积在 ZnSe 衬底上的薄膜具有更平稳的透过率, 厚度为 100 nm 薄膜在 3~5 μm 波段平均透过率为 68%. 测试霍尔效应表明, 随着氧气流速的增加, IHfO 薄膜电阻率逐渐增加, 载流子浓度减小, 霍尔迁移率变化不明显. 晶界散射是影响 IHfO 薄膜迁移率的主要因素, 当氧气流速为 0.3 sccm 时, 薄膜最佳电阻率为 $3.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. 与透可见光波段的导电氧化铟锡(ITO)薄膜相比, 制备的 IHfO 薄膜可以应用在 3~5 μm 红外波段检测气体, 红外制导等领域.

关键词:磁控溅射; 中红外; 透明导电薄膜; 氧化铟; 掺杂

中图分类号: TN21

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204909.0931001

Infrared Indium Oxide Hf-doped Transparent Conductive Films

TIAN Feng, BI Ran, ZHAO Wen-yuan, HAN Feng-bo, LI Ya-dan,
ZHENG Chuan-tao, WANG Yi-ding

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University,
Changchun 130012, China)

Abstract: High-quality indium Hf-doped oxide (IHfO) films were prepared on quartz and ZnSe substrates by RF magnetron sputtering and annealing. The doping ratio of $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{HfO}_2$ was 98wt.% : 2wt.%. The composition of the film and the photoelectric properties of the 3~5 μm infrared band were tested and analyzed. The effects of annealing temperature, film thickness and oxygen flow rate on the properties of the film were analyzed. The results of XRD, SEM and XPS show that the prepared IHfO film has the stereo-structure of indium oxide. The doping of germanium does not affect the growth direction of indium oxide, but it leads to the decrease of lattice spacing, and the new hybridization of germanium and indium electrons track. The FTIR test results show that the transmittance of IHfO film in the 3~5 μm band decreases with the increase of annealing temperature, and the film deposited on the ZnSe substrate has a more stable transmittance. When the film thickness is 100 nm, the average transmission rate in the 3~5 μm is around 68%. The Hall Effect test results show that with the increase of oxygen flow rate, the resistivity of IHfO film increases gradually, the carrier concentration decreases, and the Hall mobility

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2016YFD0700101), 国家自然科学基金(Nos. 61960206004, 61775079, 61627823), 吉林省科技发展计划项目(Nos. 20180201046GX, 20190101016JH)

第一作者: 田丰(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为红外透明导电薄膜. Email: tianfeng17@mails.jlu.edu.cn

导师(通讯作者): 王一丁(1956-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为红外光电子学. Email: ydwan@jlu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-25; 录用日期: 2020-02-02

<http://www.photon.ac.cn>

changes little. The analysis shows that grain boundary scattering is the main factor affecting the mobility of I_{HfO} film. The optimal resistivity of the film is $3.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ when the oxygen flow rate is 0.3 sccm. Compared with the commercial visible-band Indium Tin Oxide (ITO) thin films, the I_{HfO} thin films prepared in this paper can be better applied in gas detection, infrared guidance and other related fields in the 3~5 μm infrared band.

Key words: RF magnetron sputtering; Mid-infrared; Transparent conductive film; In₂O₃; Doping

OCIS Codes: 310.6860;310.6870;310.7005

0 引言

透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)薄膜指在可见光范围内(380~780 nm)既可以高度透明,又可以导电的宽禁带氧化物薄膜^[1],独特的光电性能使得 TCO 薄膜在通信设备的电磁屏蔽^[2]、工业生产中防尘除湿^[3]以及航空航天领域都有着广泛的应用.然而绝大部分的 TCO 薄膜在 3~5 μm 红外波段透过率都很低,这就限制了 TCO 薄膜在激光探测,红外制导,红外成像仪等重要领域的应用^[4].

为了提高导电性会对 TCO 薄膜进行掺杂,按其掺杂类型分为 P 型和 N 型两大类,P 型 TCO 薄膜主要是由空穴导电,其优点是有效质量较大、透过波长较长,缺点是薄膜电阻率较大,并且稳定性差,在空气中容易被氧化.本课题组的揣雅惠等分别使用激光脉冲沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)、聚合物辅助沉积(Polymer Assisted Deposition, PAD)等技术制备了 CuScO₂^[5]、CuSc_{1-x}Sn_xO₂^[6]等 P 型 TCO 薄膜,其中红外(波长为 3~5 μm)有良好的透过率.N 型 TCO 薄膜主要由电子导电,在 N 型 TCO 薄膜中,掺锡氧化铟(In₂O₃:Sn, ITO)最为成熟.ITO 在自然界中呈立方铁锰矿结构,禁带宽度较大(大于 3.5 eV),具有较高的催化活性和功函数,在可见光波段透过率高达 90%,电学性能优异,电阻率为 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,但是在红外波段却呈现出很高的反射率.这是因为 ITO 薄膜的高电导率来源于其较高的载流子浓度,根据德鲁德自由电子理论可知^[7],较高的载流子浓度导致等离子体振荡频率增加,从而产生反射.因此,对扩展 TCO 薄膜透过波段尤其是包含大气窗口的 3~5 μm 红外波段的研究是十分必要的.

高载流子迁移率和低载流子浓度是同时实现高电导率和红外透射率的必要条件,目前的研究主要集中在通过增加载流子的迁移率来平衡电阻率与透过率等方面.为了增加 TCO 在红外波段的透过率,哈尔滨工业大学的杨磊等^[8]通过在溅射过程中添加负偏压的方法,提高了氧化铟薄膜近红外透射率.北京航空航天大学的 Du 等^[9]通过在 ITO 薄膜的表面沉积 MgF₂增透膜,使得 ITO 薄膜在 0.4~1.6 μm 近红外波段获得了 60%的透过率.复旦大学的冯佳涵等^[10]通过改变掺杂元素,制备了非晶氧化铟掺杂钨(IWO)薄膜,在近红外 0.7~2.5 μm 处有良好的透过率和迁移率.最近有研究^[11]表明, HfO₂ 的折射率高、光学带隙宽,在波长为 3~5 μm 的红外波段的吸收系数较低,使用少量 HfO₂ 掺杂的氧化铟可以提高 TCO 薄膜在红外波段的透过率.鉴于此,本文采用射频磁控溅射法(Radio-Frequency Magnetic Sputting, RFMS)制备掺铪氧化铟(In₂O₃:Hf, I_{HfO})薄膜,重点研究了退火温度、薄膜厚度和氧气流速对 I_{HfO} 薄膜光电性能的影响机理,对于实现 TCO 薄膜在中红外波段透明导电有重要意义.

1 薄膜的制备和测试

采用台湾亮杰公司生产的磁控溅射仪(型号:SP-230)制备 I_{HfO} 薄膜,使用的靶材为 I_{HfO} 陶瓷靶($\varphi 46 \times 3 \text{ mm}$),纯度为 99.99%, In₂O₃:HfO₂ 掺杂比例为 98wt.%:2wt.%;靶材与衬底间距为 25 cm.在实验之前,先将石英或者蓝宝石衬底分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min 以除去表面灰尘.衬底放入腔体后关闭腔体,依次打开机械泵和分子泵真空系统,待到腔体中气压抽至 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 时开始通入氩气,流速为 20 sccm;气压达到 $2 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 时,进行 15 min 的预溅射,以除去靶材表面被侵蚀的部分.预溅射完成后,通入氧气并开始溅射,溅射时衬底温度为 50℃,为了保持薄膜的均匀性,溅射过程中衬底始终以 20 rpm 的速度旋转.

退火对薄膜生长机理起主导作用,也决定了薄膜的微观结构和性能.溅射完成后在高纯氮气的保护下分别以 100℃、200℃、300℃、350℃ 的温度下退火和自然降温处理,时间均为 120 min,采用多功能 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析仪测试样品的晶体结构和生长方向,采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析薄膜中各元素的价态,光源波长为 0.154 178 nm.使用傅里叶变换红

外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)测试样品在红外波段的透过率,波数范围为 $4\ 000\sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$.采用霍尔效应测试仪(型号:ET9000)测量样品的迁移率和电阻率.

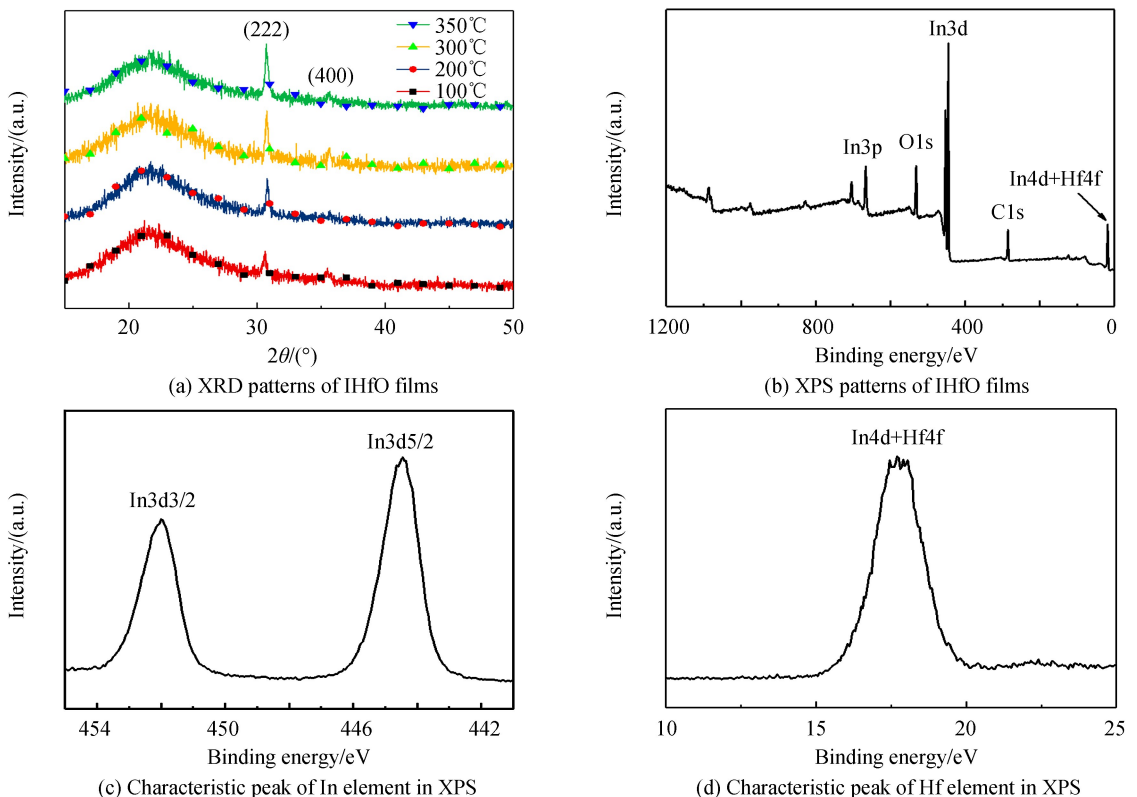
2 结果和讨论

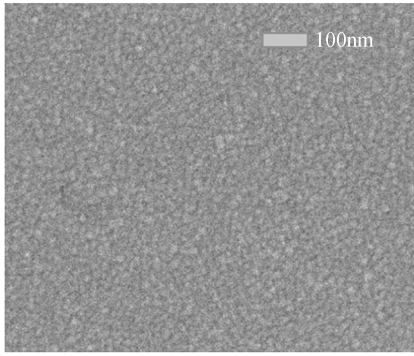
2.1 XRD 结果和分析

由图 1 所示,XRD 结果表明薄膜为典型的多晶结构,衍射峰主要出现在 20° 到 40° 之间,其中 21.5° 处的衍射峰对应石英衬底, 30.5° 和 35.6° 处的衍射峰分别对应于氧化铟(222)和(400)的衍射峰,没有其它晶体结构衍射峰,表明薄膜中没有生成除 In_2O_3 结构以外的化合物,所有的 Hf 离子都以取代 In 离子或者杂质的状态掺进 In_2O_3 晶格中.改变退火温度并没有影响 IHfO 薄膜的生长取向,(222)衍射峰的强度远大于(400)衍射峰的强度,这是因为溅射过程中通入的氧气会改变 IHfO 薄膜的择优取向,而且(222)晶面的表面自由能低于(400)晶面,这与 KOBAYASHI E 等^[12]研究结果一致.随着退火温度的增加,其结晶性变好,但是生长方向并没有变.(222)衍射峰随着薄膜厚度增加而增加,半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)减小,表明薄膜结晶度较好,IHfO 薄膜晶粒尺寸较大,这一点可从图 1(e),(f)的 SEM 结果得到证实.另外,相对于标准的氧化铟衍射峰略微往右偏移,这是因为随着退火温度的增加,晶体中各粒子获得的能量增加,IHfO 薄膜结晶性增强,晶格结构更完善,更多晶格间隙或者晶界处的 Hf 离子取代 In 离子的位置,这与 KALEEMULLA S 等^[13]结果相似,可从图 1 所示的 XPS 能谱进一步得到证实.由于 Hf 离子半径($0.071\ \text{nm}$)小于 In 离子半径($0.080\ \text{nm}$),当 Hf 离子取代晶格中的 In 离子时导致晶格收缩和晶面间距减小,根据布拉格方程: $2d\sin\theta=n\lambda$,当晶面间距 d 减小且方程右边衍射级数 n 和入射 X 射线波长不变时,入射角 θ 会变大.根据 Debye-Scherrer 公式计算晶粒尺寸如表 1 所示.

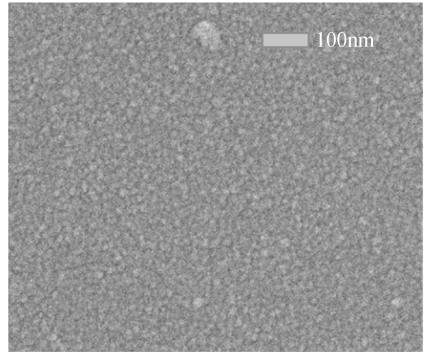
$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

式中, k 为谢乐常数,取 0.89 , D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线的波长, β 为衍射峰的半峰宽(FWHM), θ 为衍射角度.随着衬底温度从 100°C 增加到 350°C ,晶体平均晶粒尺寸从 $19.8\ \text{nm}$ 增加到 $31.3\ \text{nm}$,结合图 1(e),(f)的 SEM 结果可知,掺杂的 Hf 离子在非晶态 IHfO 薄膜中是不活跃的,在退火过程中随着退火温度的增加而变得活跃,同时退火温度的增加也使得晶粒尺寸变大,并重新组织成更致密均匀的薄膜.





(e) SEM picture of IHfO films with 200°C annealed



(f) SEM picture of IHfO films with 350°C annealed

图1 IHfO 薄膜 XRD、SEM 和 XPS 分析

Fig.1 XRD, SEM and XPS analysis of IHfO thin films

表1 不同退火温度下的晶体参数

Table 1 Crystal parameters at different annealing temperatures

Temperature	Parameter	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ (\circ)	d/nm	D/nm
100°C		30.43	0.412	0.029 4	19.775
200°C		30.52	0.315	0.029 3	25.871
300°C		30.73	0.298	0.029 1	27.361
350°C		30.84	0.261	0.0290	31.250

2.2 XPS 结果和分析

为了进一步测试样品中化学组成和 Hf 与 In 的元素价态,对制备的样品进行 XPS 分析,经过与标准碳峰(C 1s = 284.6 eV)的校对后,得到的图谱如图 1 所示.图 1(b)是 0~1 200 eV 全谱分析,与标准图谱对比可知薄膜中含有 In、Hf 和 O 元素.In3d 和 Hf4f、Hf3d 在 444.5 eV 和 452.0 eV 分别有两个峰,分别对应 In3d5/2 和 In3d3/2,峰的形状是对称的,表明 In 原子被完全氧化成 In³⁺ 离子.晶格中与 In 或 Hf 结合的氧 O1s 对应于 530.26 eV 处的峰.Hf4d 和 In4d 在 17 eV 共同组成了一个复合峰,与 KONDAIAH P 等^[14] 实验一致,表明 Hf 以 +4 价态存在于 In₂O₃ 晶格中,结合 XRD 分析可知,Hf 离子取代了 In₂O₃ 晶格中的 In³⁺ 并以 Hf⁴⁺ 的状态存在.

2.3 FTIR 结果和分析

IHfO 薄膜的 FTIR 结果如图 2、3 所示,图 2 为 0.5 mm 厚石英衬底 IHfO 薄膜的光学透过率,并且经过不同退火温度处理.从中看出,当退火温度在 100°C 到 350°C 之间时,IHfO 薄膜和 0.5 mm 厚的石英衬底在 3~4 μm 波段透过率大于 80%,说明薄膜具有良好的红外透过率.但是随着波长的增大,受石英衬底的影响,透过率急剧下降并在 5 μm 处截止,另外位于 2.7 μm 和 4.4 μm 处的吸收峰也是由石英衬底引起的.随着退火温度的增加,薄膜透过率逐渐下降,这是因为温度的升高导致晶体中粒子活性增加,晶格缺陷减少,晶体结构更完善,对载流子的散射减小,自由载流子浓度增加,由经典德鲁德自由电子理论^[15] 可知

$$\omega_p^2 = \left(\frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_c^*} \right) \quad (2)$$

式中, ω_p 为等离子振荡频率, N_e 为自由电子的浓度, e 为电子电荷量, m_c^* 为导带底电子的有效质量, ϵ_0 和 ϵ_∞ 分别为真空介电常数和高频介电常数.当 N_e 增大时, ω_p 增大,透过波长减小,自由载流子吸收是红外波段透过率下降的主要因素.

图 3 表示 IHfO 薄膜与 1.5 mm 厚的 ZnSe 衬底的透过率,由于衬底吸收峰较少,薄膜表现出良好的光学性能,IHfO 薄膜厚度为 100 nm 时,薄膜在 3~5 μm 波段的透过率大于 68%.透过率随着薄膜厚度的增加而减小,这是因为增加薄膜的厚度加剧了 IHfO 薄膜对红外光的吸收和散射.

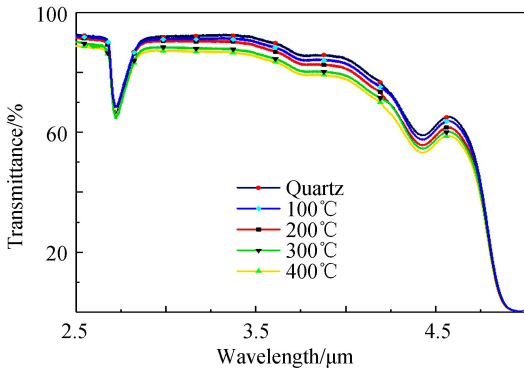


图2 不同退火温度下 IHfO 薄膜的 FTIR 分析

Fig.2 IHfO FTIR at different annealing temperatures

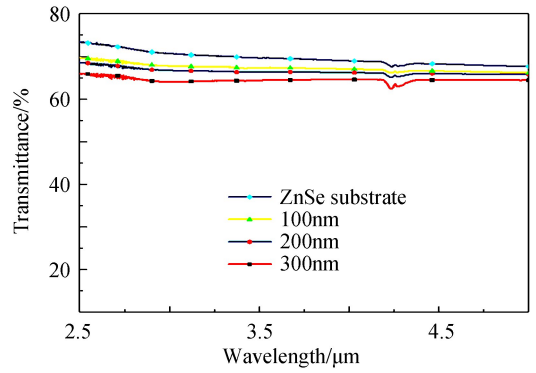


图3 不同厚度下 IHfO 薄膜 FTIR 分析

Fig.3 IHfO FTIR at different thicknesses

2.4 霍尔效应结果和分析

采用范德堡(van-der-Pauw)法测试 IHfO 薄膜的霍尔效应,分别测量电阻率、迁移率、载流子浓度 3 次,其平均值如图 4 所示.为了防止空气中的氧气干扰,所有样品均在氮气保护下退火后测试.测试结果表明 IHfO 薄膜载流子为电子,是一种 N 型半导体.薄膜的电学性能对溅射环境中氧气流速很敏感:随着氧气流速由 0.2 sccm 变化到 0.6 sccm,载流子浓度由 $8.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $3.56 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,电阻率由 $3.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $8.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,氧气流速对迁移率影响则不显著,在 0.2~0.3 sccm 之间,迁移率略有增加,在 0.3~0.6 sccm 之间,迁移率总体保持下降的趋势.

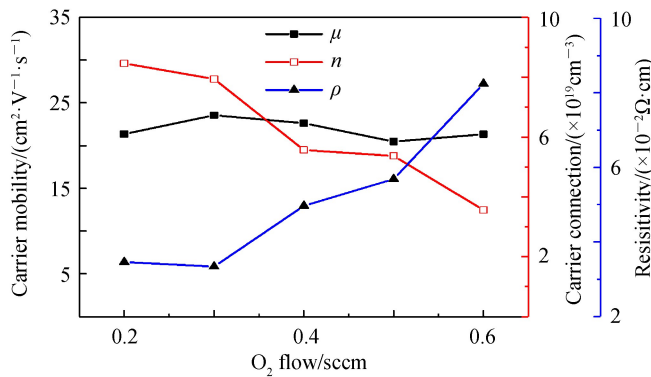


图4 IHfO 薄膜电学分析

Fig.4 Electricity analysis of IHfO film

现分别对电子浓度和迁移率进行分析.可自由移动的电子是 N 型 TCO 导电的根本原因,N 型 TCO 中自由电子主要来源于离子掺杂和氧空位的生成过程.在 IHfO 薄膜中,每个 +4 价的 Hf 离子取代晶格中 +3 价的 In 离子时会提供一个可自由移动的电子,这是 IHfO 中自由电子的主要来源.另外,在氧空位的形成过程中也会产生自由电子,使用 Kroger-Vink 符号描述氧空位的形成过程为^[16]



式中, O_o^\times 表示晶格中的中性氧, V_o^\times 表示中性氧空位, $\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}$ 表示正二价的氧空位, e' 表示自由电子,可以看出氧空位的形成可分为两个动态过程,首先,晶体中的氧会产生中性的氧空位和氧气,然后中性氧空位发生光或热的电离,在导带产生两个自由电子.IHfO 薄膜的载流子浓度随着氧气流速的变化而变化,在缺氧条件下,式(5)向右反应,从而产生氧空位和自由电子;在氧过量条件下,氧气流速的增加抑制了式(5)中向右反应的过程,晶格中的氧空位逐渐恢复,薄膜中自由电子浓度减小,电阻率上升.

晶格中电子的散射是限制 N 型 TCO 薄膜迁移率的主要原因,散射机理按照性质可分为四种:1)晶界不连续引起的晶界散射;2)掺杂引起的电离杂质散射;3)非电离杂质引起的中性杂质散射;4)晶格振动或者热运动引起的声子散射.Matthiessen 规则指出,不同的散射机理对迁移率的影响是不同的,散射机理是相互独

立的.因此,对于上述散射过程,整体迁移率关系为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{gc}} + \frac{1}{\mu_{ic}} + \frac{1}{\mu_{mc}} + \frac{1}{\mu_{pc}} \quad (5)$$

式中, μ 是总迁移率, μ_{gc} 、 μ_{ic} 、 μ_{mc} 、 μ_{pc} 分别代表晶界散射、电离散射、中性杂质散射和声子散射影响下的迁移率.其中晶界散射是小晶粒多晶半导体中重要的散射机理,根据 KOBAYASHI E 等^[17]的研究结果,TCO 薄膜中载流子浓度大于 10^{20} cm^{-3} 时, $\mu_{ic} > \mu_{gc}$,电离散射占据主导地位;当载流子浓度 $< 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, $\mu_{ic} < \mu_{gc}$,晶界散射占据主导地位.由于本实验 IHfO 薄膜中载流子浓度均低于 10^{20} cm^{-3} ,故在不考虑微量的中性杂质和声子散射时,晶界散射是影响 IHfO 迁移率的主要因素.根据 Seto^[18]模型

$$\mu_g = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) = \frac{Le}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{e^2 N_t^2}{8kT\epsilon_0 N_e}\right) \quad (6)$$

式中, μ_g 为晶界散射影响下的迁移率, E_b 为晶界势垒高度, L 为晶粒大小, e 为电子电荷量, N_t 为晶界电子陷阱密度, N_e 为自由电子浓度, m^* 为载流子的有效质量, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度.结合图 4 可知,当氧气流速在 $0.2 \sim 0.3 \text{ sccm}$ 之间时,霍尔迁移率略微提高,这是由于氧气流速的增加使得 IHfO 薄膜氧空位被填充,晶格结构更完善,晶界散射减小.随着氧气流速进一步增加,在 $0.3 \sim 0.6 \text{ sccm}$ 之间时,迁移率随着氧气流速的增加而降低,这是由于在填充了晶格中的氧空位以后,过量的氧原子可能在晶界处形成外源陷阱态,即增加了陷阱密度 N_t ,从而捕获自由电子并形成局域势垒,也可能在带隙之间产生新的能级,降低载流子寿命,从而降低电子迁移率.结合以上分析可知,当氧气流速为 0.3 sccm 时,IHfO 薄膜获得最高迁移率和最低电阻率.

3 结论

本文采用射频磁控溅射法制备了 IHfO 薄膜,研究了薄膜的结构、电学和光学性能.XRD 测试结果表明,薄膜具有典型的多晶结构,在 350° 条件下退火时薄膜表现出优异的结晶度,晶粒尺寸最大为 31.3 nm .XPS 数据显示 Hf 以 +4 价状态存在并与 In 形成新的特征峰,表明 Hf 离子成功掺入 In_2O_3 晶格中.实验表明,随着退火温度的增加,薄膜在红外波段的吸收增加,透过率减小.由于 ZnSe 衬底在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段吸收峰较少,IHfO 薄膜厚度为 100 nm 时表现出相对平稳 68% 以上的透过率,霍尔效应测试结果表明,随着氧气流速的增加,IHfO 薄膜载流子浓度由 $8.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $3.56 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,电阻率由 $3.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $8.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,在氧气流速为 0.3 sccm 时取得最好的电阻率和迁移率.

参考文献

- [1] ZHANG Lei, ZHOU Yuan-jun, GUO Lu, *et al.* Correlated metals as transparent conductors[J]. *Nature Materials*, 2015, **15**(8): 204-210.
- [2] JOSEPH S, BERGER S. Infrared transparency and electrical conductivity of non-stoichiometric In_xO_y films [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2010, **172**(3): 213-224.
- [3] YAN Wan-hong, ZHOU Yan-wen, YU Di, *et al.* Temperature control system of semiconductor device and application for infrared gas detection[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, **48**(3): 0312002.
闫万红, 周言文, 余迪, 等. 面向红外气体检测的半导体器件温控系统及应用[J]. *光子学报*, 2019, **48**(3): 0312002.
- [4] PICCARDO M, TAMAGNONE M, SCHWARZ B, *et al.* Radio frequency transmitter based on a laser frequency comb [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(19): 9181-9185.
- [5] CHUAI Ya-hui, SHEN Hong-zhi, LI Ya-dan, *et al.* Epitaxial growth of highly infrared-transparent and conductive CuScO_2 thin film by polymer-assisted-deposition method[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(61): 49301-49307.
- [6] CHUAI Ya-hui, WANG Xin, ZHENG Chuan-tao, *et al.* Highly infrared-transparent and p-type conductive $\text{CuSc}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ thin films and a p-CuScO₂:Sn/n-ZnO heterojunction fabricated by the polymer-assisted deposition method[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(38): 31726-31731.
- [7] GUO Shuai, YANG Lei, DAI Bing, *et al.* The research progress about the effect of carrier concentration and mobility on the infrared transparent properties and conductive properties of oxide thin films[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2018, **48**(6): 583-595.
- [8] YANG Lei, ZHU Jia-qi, BAI Jie, *et al.* Plasma exposure inducing crystallization of indium oxide film with improved electrical and mechanical properties at room temperature[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, **49**(17): 5955-5960.
- [9] DU Hua-fei, LV Ming-yun, MENG Jun-hui, *et al.* Tri-band transparent conductive coating of indium tin oxide[J]. *Applied Optics*, 2016, **55**(34): D115-D119.

- [10] FENG Jia-han, YANG Ming, Li Gui-feng, *et al.* Study on tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films with high transmittance in near-infrared region[J]. *Vacuum*, 2008, **45**(1): 27-30.
冯佳涵, 杨铭, 李桂锋, 等. 近红外区高透射率 In_2O_3 :W 透明导电氧化物薄膜的研究[J].真空, 2008, **45**(1): 27-30.
- [11] GESSERT T A, BURST J, LI X, *et al.* Advantages of transparent conducting oxide thin films with controlled permittivity for thin film photovoltaic solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(21): 7146-7148.
- [12] KOBAYASHI E, WATABE Y, YAMAMOTO T. High-mobility transparent conductive thin films of cerium-doped hydrogenated indium oxide[J].*The Japan Society of Applied Physics*, 2015, **8**(1):015505.
- [13] KALEEMULLA S, RAO N M, JOSHI M, *et al.* Electrical and optical properties of In_2O_3 : Mo thin films prepared at various Mo-doping levels[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **504**(2): 351-356.
- [14] KONDAIAH P, SHAIK H, RAO G. Studies on RF magnetron sputtered HfO_2 thin films for microelectronic applications[J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, **11**(4): 592-600.
- [15] ROBERT C. Ionized Impurity Scattering in Degenerate In_2O_3 [J]. *Applied. Physics*, 1973, **2**(5): 247-256.
- [16] WALSH A, SCANLON D. Polymorphism of indium oxide: Materials physics of orthorhombic In_2O_3 [J]. *Physical Review B*, 2013, **88**(16): 1161201.
- [17] KOBAYASHI E, WATABE Y, YAMAMOTO T. High-mobility transparent conductive thin films of cerium-doped hydrogenated indium oxide[J]. *Applied Physics Express*, 2015, **8**(1): 015505-1-015505-3
- [18] JOHN Y, SETO W. The electrical properties of polycrystalline silicon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, **46**(12): 5247-5254.