中图分类号: O484 文献标识码: A 文献编号: DOI: 1005-1198 (2016) 05-0303-22 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.02.014



# ITO 薄膜的研究进展

邱 阳,陈玉峰,祖成奎,金扬利 中国建筑材料科学研究总院,北京100024

摘 要: ITO 是锡掺杂氧化铟薄膜的简称,属于透明导电氧化物材料。常规沉积方法制备的 ITO 薄膜通常为非晶态或体心立方晶系晶体,为 n 型半导体材料,其载流子为自由电子,主要 来源于沉积过程中薄膜化学计量比偏离或阳离子掺杂形成的施主杂质。ITO 薄膜是当前研究和 使用最为广泛的透明导电氧化物薄膜材料,由于具有低电阻率、高可见光透过率、高红外反射 率等独特物理特性而被大量应用于平板显示器、太阳能电池、发光二极管、气体传感器、飞机 风挡玻璃除霜器等领域。此外,ITO 薄膜对微波还具有高达 85%的衰减作用,因而在电磁屏蔽 等军用领域显示出巨大的潜在应用价值。过去几十年里,针对ITO 薄膜的研究工作主要聚焦于 薄膜的光电性能上。当前,伴随着 ITO 薄膜的应用范围在航空航天和军用武器装备等领域的拓 展,ITO 薄膜在恶劣力学环境中的使用日渐增多。因此,除光电性能外,ITO 薄膜的力学性能 也开始受到研究者越来越多的关注,人们对薄膜器件在各类恶劣使用环境中的稳定性及耐久性 提出了更高的要求,这一要求使得对 ITO 薄膜力学性能的深入研究分析有了重要的理论及实际 意义。本文综述了近年来 ITO 薄膜在微结构特性、能带结构、光电性能及力学性能等方面的研 究进展,简略探讨了 ITO 薄膜的研究发展方向。

关键词: ITO 薄膜; 物理性能

1907年,Badeker 报道了利用反应热蒸发金属 Cd 的方法制备的半透明导电 CdO 薄膜,首次将自然界中互为矛盾的透光性及导电性结合到一起,并由此诞生了功能薄膜材料家族的重要一员 ——透明导电氧化物薄膜 (Transparent Conducting Oxide, TCO)。在发明初期,限于电子行业的发展水平,TCO 薄膜材料由于缺乏实际应用领域而没有得到更多重视,其实验室研究也仅停留在对材料物理性能进行探索的表层工作上。直到第二次世界大战期间,由于在高空轰炸机风挡玻璃电加热除霜层上的成功应用,TCO 薄膜材料才开始备受关注并得到长足发展。数十年来,伴随着第三次科技革命的发生以及半导体工业及各类光电子产业的迅猛发展,TCO 薄膜材料的家族日益扩大,逐渐成为信息时代各类电子产品中不可或缺的功能器件。

收稿日期: 2016-02-28 收到修改稿日期: 2016-07-07

通讯作者: 邱 阳 (1987-), 男, 内蒙古赤峰人, 工程师。E-mail: whitemoon\_qy@163.com。

在各类 TCO 薄膜材料中,研究和实际应用最为广泛的当属锡掺杂氧化铟 (Tin Doped Indium Oxide, ITO) 薄膜,其发明和使用可追溯至 20 世纪 60 年代末。早在 1954 年, Rupprecht 就发现将 金属铟通过蒸发方式沉积于石英基片上,并在大气环境中 700°C~1000°C 进行退火处理即可获得具 有一定导电性的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>透明薄膜。1968 年, Philips 公司的 Broot 和 Kauer 首次通过喷雾热分解方式利 用醋酸铟和氯化锡前驱体在玻璃基片上制备出了低电阻率 ITO 薄膜。同年,美国无线电公司的 Vossen 团队也成功制备出了具备实用性能的 ITO 透明导电膜。至此,ITO 薄膜进入实用阶段。

经历数十年的研究和使用后,ITO 逐渐成为透明导电薄膜材料中实际综合性能最佳、应用范围 最广的材料。利用常规沉积方式生长的ITO 薄膜是一种重掺杂、高简并的 n 型半导体透明导电氧化 物薄膜材料<sup>[1]</sup>,其禁带宽度大于 3.5 eV<sup>[2]</sup>,电阻率低至 10<sup>-4</sup>Ω·cm 数量级,具有紫外截止 (紫外吸收 率大于 85%)、高可见光透过率 (550 nm 波长处大于 85%)、高红外反射率 (大于 80%)等独特光学 特性<sup>[3]</sup>,同时对微波具有较强的衰减作用,因而被大量应用于平板显示器、发光二极管 (Light Emitting Diode, LED)、薄膜晶体管、热反射镜、电致变色器件等众多产业<sup>[4-6]</sup>,并在电磁屏蔽窗口、雷达波 及红外隐身等军事领域<sup>[7]</sup>显示出巨大的应用潜力。

本文综述了近年来 ITO 薄膜在微结构特性、 能带结构、光电性能及力学性能等方面的研究进 展,简略探讨了 ITO 薄膜的研究发展方向。

# 1 ITO 薄膜的微结构特性

通常,利用各种沉积方法制备的晶态或非晶态 ITO 薄膜材料的主相均为 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>稳定相为立方相,密度为 7.12 g/cm<sup>3</sup>, 具有体心立方铁锰矿结构 (Cubic Bixbyite Structure),又称 C 型稀土氧化物结构 (C-Type, Rare Earth Sesquioxide Structure),空间点群 Ia-3(206),标准晶格常数为 1.0118 nm,完整的 晶胞中包含 80 个原子 (16 个完整 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学式 单位)<sup>[8]</sup>,晶体结构极为复杂,如图 1 所示。

In2O3 晶胞中元素 In 和元素 O 的配位数分别



图 1 立方 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶胞结构 Figure 1 Crystal structure of cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: black, gray and white spheres represent 8b indium, 24d indium and 48e oxygen atoms, respectively



Figure 2 Cation and anion sites in cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



图 3 典型的 ITO 薄膜的 XRD 图谱 Figure 3Typical XRD pattern of ITO thin film

为 6 和 4。其中, In 离子位于两种不同的八面体 位置,如图 2 所示:四分之一的 In 离子占据 Wyckoff 位置 8b,处于被压缩的八面体的三角 形位置中;另外四分之三 In 离子则占据 Wyckoff 位置 24d,位于扭曲程度更大的八面体中。构成 晶格结构的 48 个氧离子占据 Wyckoff 位置 48e <sup>[9]</sup>。晶格中包含三种 In-O 键长度,分别为 2.13Å、 2.19Å 及 2.23Å <sup>[10]</sup>。

ITO 薄膜中 Sn 对 In 的替位式掺杂不会改变 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构。多数情况下, ITO 薄膜表现 出有 (222) 或 (400) 择优取向 (如图 3 所示), 其晶格常数一般比块体 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>略大,并随制备方

法和工艺条件的不同而略有变化。ITO 晶格常数的变化主要源于杂质缺陷及本征缺陷引起的晶格畸变。此外,少数研究者的实验中还观察到了晶格常数收缩的现象<sup>[11,12]</sup>。

通常认为,薄膜材料的微结构特性会对薄膜的其他物理性能起到决定性作用。一些学者的研究 表明,宏观上具有高度择优取向的 ITO 薄膜通常会表现出独特物理性能。Kurdesau<sup>[13]</sup>、Betz<sup>[14]</sup>、 Giusti<sup>[15]</sup>及 Elhalawaty<sup>[16]</sup>等人研究认为,具有 (222)择优取向的 ITO 薄膜通常表现出相对高的可见 光透过率、载流子迁移率、禁带宽度及 Sn 离子掺杂率;而 Yeadon<sup>[17]</sup>、Choi<sup>[18]</sup>、Guillén<sup>[19]</sup>以及 Manavizadeh<sup>[20]</sup>等人则指出,具有 (400)择优取向的薄膜具有较高的氧空位浓度、载流子浓度及表 面平整度。Pham<sup>[21]</sup>等人尝试利用分步沉积的方式控制 ITO 薄膜在玻璃基片上的结晶取向。他们先 利用氩气、氧气混合气体作为启辉和反应气体在基片上沉积了一层厚度为 2 nm 的高度氧化 ITO 种 子层,再利用纯氩气溅射在种子层上生长 ITO 从而获得具有高度 (222)择优取向的薄膜 (图 4)。此 外,研究者还发现通过复杂热处理过程<sup>[22]</sup>或利用外延生长法<sup>[23–26]</sup>在单晶基片上沉积可获得具有择优 取向的 ITO 薄膜,但这些制备方式过程复杂,沉积效率较低,并且在玻璃等不具有特定晶体取向的



图 4 (a) (222) 择优取向及随机取向的 ITO 薄膜 XRD 图谱; (b) (222) 择优取向 ITO 薄膜 SEM 照片; (c) 随机取向 ITO 薄膜的 SEM 照片

Figure 4 (a) XRD pattern of (222) and random textured ITO thin film; (b) SEM image of (222) textured ITO thin film; (c) SEM image of random textured ITO thin film

非晶材料基片上难以获得。因此,如何利用常规沉积设备条件在非晶基片上制备具有高度择优取向的 ITO 薄膜一直是研究工作的难点。

ITO 薄膜的结构及取向主要受其成膜机理的影响,深入掌握薄膜的生长过程及结构演变规律有助于获得综合性能优异的薄膜产品,并可为针对应用领域进行的薄膜性能调制提供理论依据,对科研及生产具有重要的指导意义。由于 ITO 薄膜在厚度维度上尺度极小,对薄膜的微观测试通常需借助透射电子显微镜及电子衍射等表征手段<sup>[27]</sup>。Hiroshi<sup>[28]</sup>等人在室温下利用直流磁控溅射法在炭膜上沉积了 ITO 薄膜,并利用透射电子显微镜研究了热处理条件下 ITO 薄膜由非晶态向晶态的转变过程; Muranaka<sup>[29]</sup>等人利用电子衍射研究了反应热蒸发法沉积在 NaCl 晶体上的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,结果表明 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的结晶度随沉积温度的升高而升高、且在一定温度区间内受薄膜厚度的影响;Shigesato<sup>[30]</sup>等人对 ITO 薄膜的截面样品进行了透射电子显微表征并分析了溅射过程中荷能离子的轰击作用对 ITO 薄膜晶粒取向及晶粒生长形态的影响;Lan<sup>[31]</sup>等人通过对薄膜截面样品的高分辨透射电子显微测试分析了热离子增强 (TE) 对磁控溅射 ITO 薄膜晶粒生长过程的作用,其研究结果表明在热离子增强作用影响下,室温沉积的 ITO 薄膜即形成尺寸为 40 nm ~ 80 nm 的柱状结构;而沉积温度增加到 200°C时,薄膜内晶粒尺寸增大到 60 nm ~ 100 nm,且为完全结晶的柱状晶粒 (图 5)。此外,他们的研究结果还表明热离子增强对 ITO 薄膜的光电性能会产生积极作用。

### 2 ITO 薄膜的能带结构

ITO 薄膜属于半导体材料,半导体材料的能带结构对其光电性能具有决定性作用,因此对能带结构进行深入研究并建立能带结构与光电性能之间的关系使通过能带工程调整 ITO 薄膜的综合性能成为可能,对科研及生产具有重要的指导意义。

通常,ITO 薄膜为 n 型半导体薄膜材料。一般来说,利用常规制备手段很难获得具有 p 型导电性质<sup>[32,33]</sup>的 TCO 薄膜。一方面,在氧化物薄膜生成过程中,本征施主杂质缺陷由于形成能较低而在薄膜中以高密度自然形式存在,掺入受主杂质后,薄膜中本征施主杂质缺陷释放的自由电子就会与受主杂质释放的空穴相复合,产生"自补偿效应"使受主杂质失效<sup>[34]</sup>;另一方面,氧化物中氧离子具有很大电负性,氧原子的 2*p* 能级远低于金属原子的价带电子能级。这样一来,氧原子的作用将在价带边缘形成一个深陷阱,导致价带顶部具有较强局域态,减弱空穴在晶体中的迁移率<sup>[35]</sup>。

n型TCO薄膜的导电性可归因于薄膜沉积过程中引入的本征缺陷 (如氧空位) 和阳离子掺杂<sup>[36]</sup>。 从物理学角度看,材料透光性和导电性是相互矛盾的物理性能。为使材料具有通常意义上的导电性, 必须使其费米球中心偏离动量原空间。根据能带理论,位于费米球及其附近的能级分布较密集,被 电子占据的能级与能级之间的能隙较小,因此当可见光照射材料时极易引起材料的内光电效应,光 波由于激发电子损失能量而衰减。所以,从透光角度考虑不希望材料发生内光电效应,就要求其禁 带宽度必须大于光子能量。在未掺杂和符合化学配比的理想氧化物中,由原子外层电子形成的能带 处于满填充状态,导带底未被填充,费米能级处于禁带之中。室温下,价带中电子无法通过热激发 而越过较宽的禁带,在外加电场不是很强的情况下理论上不存在可自由移动的载流子,因此块体氧 化物通常表现为透明绝缘材料<sup>[37]</sup>。

而薄膜的沉积多为非热学平衡过程,通过在沉积过程中引入本征缺陷或掺杂,可改变氧化物薄膜材料的能带结构,在价带顶和导带底之间引入一个孤立的浅施主能级,使费米能级 *E*<sub>F</sub>进入导带 (图 6)。当可见光波入射时,其能量可以激发电子从施主能级向导带跃迁,又不足引发内光电效应,因而使材料同时表现出透光性及导电性。



图 5 (a) 室温及 (b) 200°C 下沉积的附带 TE 作用的 ITO 薄膜的透射电镜明场像照片<sup>[31]</sup> Figure 5 Cross-section BFI of the ITO film deposited at (a) ambient temperature and (b) 200 °C with TE. (I), (II) and (III) provide the BFI of each growth stage<sup>[31]</sup>





Figure 6 Band structure of n-type TCO materials. The energy of visible photons are insufficient to excite electron from valence band to conduction band, but sufficient to excite electron from shallow donor level to conduction band



图 7 纯净及掺杂后  $In_2O_3$  的能带结构图 Figure 7 Energy band structure of pure and doped  $In_2O_3$ 

ITO 晶体结构非常复杂,因此目前尚不能完全清楚 ITO 薄膜的能带结构及其作用机理。Fan 和 Goodenough<sup>[38]</sup> 最早通过化学分析电子光谱学原理建立了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ITO 的能带结构,此后众多学者对 该模型进行了大量修正及补充: Hamberg 等人<sup>[39]</sup>提出了一维简化模型以描述 ITO 的能带结构。

普遍被接受的 ITO 能带结构如图 7 所示:未掺杂时, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 价带为填充状态,主要由 O 2*p* 态和 In 5*s* 成键态杂化形成, In 3*d*<sup>10</sup> 态则位于价带底;导带主要由 In 5*s* 反键态组成,费米能级 *E*<sub>F</sub> 位于导带和价带中间。半导体化 (氧缺位形成或掺杂 Sn) 后,导带底下方形成 n 型潜施主能级, *E*<sub>F</sub> 上升至导带底和施主能级之间;随着掺杂浓度的上升,施主杂质的态密度逐渐提高,*E*<sub>F</sub> 继续上升直至进入导带。Sn 的 5*s* 电子层在导带底下方稳定存在形成单电子施主能级,氧空位则形成双电子施主能级,共同提供导电电子<sup>[38,39]</sup>。

Schtt 等人<sup>[40]</sup>基于密度泛函理论 (DFT) 分析了 ITO 的能带结构; Odaka 等人<sup>[41]</sup>则采用线性 Muffin-Tin 轨道原子球近似法 (LMTO-ASA) 计算了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能带结构,并采用缀加求波原子球近似 法 (ASW-ASA) 研究了 Sn 掺杂对 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能带结构的影响; Mryasov 等人<sup>[42]</sup>采用修正的全势线性

Muffin-Tin 轨道法 (FLMTO) 对纯 In2O3 和 ITO 的电子能带结构进行了计算。

# 3 ITO 薄膜的光电性能

#### 3.1 ITO 薄膜的电学性能

半导体的导电性可归因于外电场作用下高浓度载流子的定向运动。ITO 薄膜为掺杂型 n 型半导体氧化物材料,载流子为自由电子,主要来源于沉积过程中薄膜化学计量比的偏离或掺杂而形成的施主杂质。薄膜的沉积通常为非热力学平衡过程,ITO 薄膜在制备过程中会形成氧缺位或填隙金属离子等组份缺陷,这些缺陷的引入可在导带附近形成浅施主能级或杂质能级,并提供自由电子。氧空位的形成浓度一般在 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 以上,其离子式为:

$$\ln_2 O_{3-x} (V_0'')_x e_{2x}'$$
<sup>(1)</sup>

理论上每个氧空位 (正电中心) 可弱束缚两个自由电子, 其化学反应式为:

$$\ln_{2}O_{3} \to \ln_{2-x}^{3+} \left( \ln_{x}^{3+} \cdot 2e \right)_{x} O_{3-x}^{2-} + \frac{x}{2} O_{2} \uparrow$$
(2)

另外,高价阳离子 Sn<sup>4+</sup> 对低价 In<sup>3+</sup> 的替位式掺杂将形成弱束缚一个自由电子的正电中心,掺杂反应为:

$$\operatorname{In}_{2}\operatorname{O}_{3} + x\operatorname{Sn}^{4+} \to \operatorname{In}_{2-x}^{3+} \left( \operatorname{Sn}^{4+} \cdot e \right)_{x} \operatorname{O}_{3} + x\operatorname{In}^{3+} \uparrow$$
(3)

掺杂 Sn 后的  $In_2O_3$  可表示为  $In_{2-x}^{3+}Sn_x^{4+} \cdot O_3$ 。当有外加电场作用于 ITO 薄膜时,薄膜中的自由 电子在电场的作用下定向移动即形成电流。

ITO 薄膜的电导率决定于薄膜中的载流子浓度及载流子迁移率<sup>[43]</sup>:

$$\sigma = Ne\mu$$

(4)

式中  $\sigma$  为直流电导率, N 为载流子浓度, e 为电子电量,  $\mu$  为载流子迁移率。载流子迁移率取决于 电子的弛豫时间  $\tau$  和有效质量  $m^*$ :

 $\mu = \frac{e\tau}{m^*} \tag{5}$ 

电子的弛豫时间与电子的漂移速率及平均自由程密切相关,后两者受各种散射机制的限制。常规手段制备的 ITO 薄膜中存在多种散射机制,载流子迁移率由这些散射机制共同决定:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{m^*}{e} \sum \frac{1}{\tau_i} = \sum \frac{1}{\mu_i} \tag{6}$$

其中,最主要的散射机制为离化杂质散射、中性杂质散射及晶格散射(图8)。

(1) 离化杂质散射: 离化杂质散射是 ITO 薄膜中对电荷输运影响最大的散射机制。研究表明, 离化杂质散射与载流子浓度密切相关,当薄膜内载流子浓度超过 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 时,载流子迁移率会受到 离化杂质散射限制而存在上限。

在重掺杂半导体薄膜中,离化杂质散射对迁移率的影响 μ<sub>HS</sub>可表示为<sup>[44]</sup>:

$$\mu_{\rm HS} = \frac{4e}{h} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} N^{-2/3} \tag{7}$$

式中h为Planck常量,N为薄膜内载流子浓度。



<sup>(</sup>c) Neutral impurity scattering Impurity center 图 8 ITO 薄膜中的载流子散射机制 Figure 8 Carrier scattering mechanisms in ITO thin films

(2) **中性杂质散射:** 在 ITO 晶格中, O<sup>2-</sup> 可被两个 Sn<sup>4+</sup> 束缚在晶格间隙处,形成中性复合粒子 并对载流子产生散射作用。根据 Erginsoy 模型<sup>[45]</sup>,中性杂质对迁移率的影响 μ<sub>N</sub> 可表示为:

$$\mu_{\rm N} = \frac{m^* e^3}{20\hbar^3 \varepsilon_0 \varepsilon_{\rm f} N_{\rm n}} \tag{8}$$

其中  $\hbar$  为约化 Planck 常量,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $\varepsilon_f$  为薄膜介电常数,  $N_n$  为中性杂质浓度。

(3) 晶界散射:在多晶薄膜中,除上述散射机制外,还需考虑晶界对载流子的散射作用。晶界 处易形成高密度的界面态,产生空间电荷区域,使能带发生弯曲,形成界间势垒阻碍电荷输运。晶 界还可俘获晶粒中的自由载流子,被俘获的电荷阻断了空间电场的连续性,对自由载流子产生散射 作用。由于晶界复杂的能量状态,晶界散射对载流子迁移率的影响 μ<sub>2</sub>可半定量描述为<sup>[8]</sup>:

$$\mu_{\rm g} = \frac{M}{n_{\rm c}kT} \exp\left(-\frac{e\Phi_{\rm b}}{kT}\right) \tag{9}$$

式中, $\Phi_b$ 为晶界势垒,M是与势垒高度相关的因数, $n_c$ 为薄膜单位长度内的晶粒数目,k为 Boltzmann 常数。

此外,研究者们还提出电子-电子散射、声学波形变势散射、声学波压电散射、光学波形变势散 射及相应的极性声学波、极性光学波散射等众多散射机制。上述散射机制作用机理复杂,较难进行 明确的定量测量。计算结果表明这些散射机制对载流子迁移率的作用远低于离化杂质散射,对 ITO 薄膜电学性能的实际影响较小。

在均质连续薄膜中,方块电阻 R<sub>s</sub>与薄膜厚度 d 成反比,反比例系数即为薄膜的电阻率 ρ:

 $R_{\rm S} = \rho \,/\, d \tag{10}$ 

使 ITO 薄膜具有较低的方块电阻,即要求薄膜具有尽可能低的电阻率。电阻率为电导率 $\sigma$ 的倒数,即:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{Ne\mu} \tag{11}$$

式 (11) 说明同时增大薄膜内的载流子浓度及载流子迁移率可获得低电阻率薄膜,但实际情况中过高的载流子浓度会对迁移率产生制约。

第5期

#### 3.2 ITO 薄膜的光学性能

n型TCO薄膜的光学性能是价带电子、导带内自由电子及光学声子等粒子共同作用的结果。对于重掺杂ITO薄膜,其复介电常数可表示为<sup>[46]</sup>:

$$\varepsilon = 1 + \chi_{\rm VE} + \chi_{\rm FC} + \chi_{\rm PH} \tag{12}$$

式中 XVE、XFC 和 XPH 分别代表由价带电子、自由 电子和极性光学声子贡献的复磁化率。XVE 部分 来源于价带电子的带间跃迁,共振发生在高光子 能量紫外区; XFC 部分取决于自由电子,其共振 发生在近红外区;XPH 部分由极性光学声子引起,





能量对应于远红外区。因此, ITO 薄膜对电磁波表现出频率选择性 (如图 9), 在不同波段具有不同 光学特性。

(1) 紫外区:当薄膜内载流子浓度大于导带的有效态密度 N<sub>d</sub>时,导带低能级将全部被电子填充,能量大于本征禁带宽度的光子将被吸收,产生紫外截止特性。N<sub>d</sub>可表示为<sup>[10]</sup>:

$$N_{\rm d} = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{13}$$

计算结果表明室温下  $N_d$ 约为 4 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>。

(2) **可见光及近红外区:**由于可见光光子的平均能量不足以引起 ITO 薄膜内载流子的本征激发,因此 ITO 薄膜在可见光范围内具有较高的透过率。在可见光-近红外谱段,薄膜的光学特性原理上 遵循基于自由电子运动的经典 Drude 模型<sup>[8, 46]</sup>。假设弛豫时间 τ 的倒数远小于电场频率 ω,则 ITO 薄膜复介电函数的实部和虚部可以分别表达为:

$$\varepsilon_{\rm r} = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2} \right)$$

$$\varepsilon_{\rm i} = \left( \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_{\rm p}^2}{\omega^3 \tau} \right)$$
(14)
(15)

其中ω,称为等离子频率:

$$\omega_{\rm p} = \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}\right)^{1/2} \tag{16}$$

式中, ɛ₀及 ɛ∞分别为自由空间和高频介电常数。

等离子频率  $\omega_p$ 是薄膜光学性能骤变点。在可见光波段,  $\omega > \omega_p$ ,  $\varepsilon_r \to \varepsilon_{\infty}$ ,  $\varepsilon_i \to 0$ , 此时电场频 率较高,自由电子气不能与电场变化保持同步,电子气几乎不吸收可见光光子,薄膜类似于优质介 电材料,具有高可见光透明性。在近红外波段,  $\omega < \omega_p$ ,此时复折射率的实部和虚部都较大,且 $\varepsilon_r$ 为负值, $\varepsilon_i$ 为正值,入射光被屏蔽,薄膜表现出类金属的强反射性。其折射率 *n* 及消光系数 *k* 分别为:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\rm r}^2 + \varepsilon_{\rm i}^2\right)^{1/2} + \frac{\varepsilon_{\rm r}}{2}} \tag{17}$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\rm r}^2 + \varepsilon_{\rm i}^2\right)^{1/2} - \frac{\varepsilon_{\rm i}}{2}}$$

上述公式将 ITO 薄膜的光学性能及电学性能有机地联系起来。一方面,薄膜内载流子浓度越高, 薄膜的等离子频率越高,其透过窗口越窄;另一方面,载流子浓度还决定着 ITO 薄膜在红外区可以 获得的最大反射率及薄膜的红外发射率。在多数应用中,ITO 薄膜在可见光及近红外区的光学性能 受到更多关注。

(3) 远红外区:在 15 μm < λ < 30 μm 波段, ITO 薄膜中出现声子吸收,其反射光谱中出现声子 吸收峰,是极性光学声子与横向电场之间耦合作用的结果。

(4) 微波区:在厘米波波段 (6.5 GHz~13 GHz 范围), ITO 薄膜表现出与红外区类似的强反射性。 经验公式为<sup>[10]</sup>:

$$R_{\text{Microwave}} = \left(1 + \frac{2R_{\text{S}}}{Z_0}\right)^{-2} \tag{19}$$

式中的 R<sub>S</sub> 及 Z<sub>0</sub>分别为 ITO 薄膜的方块电阻和自由空间阻抗,其中 Z<sub>0</sub>约为 377 Ω。

在实际应用中,各种高性能电子设备均要求 ITO 薄膜具有优异的综合光电性能,即在保证高透 过率的前提下具有尽可能低的方块电阻。作为 n 型半导体氧化物,ITO 薄膜的导电性来源于施主杂 质提供的自由电子,提高 ITO 薄膜电导率的两个途径分别为提高薄膜中的载流子浓度及载流子迁移 率。但过高的载流子浓度会造成离化杂质散射加剧,对载流子迁移率具有衰减作用。同时,较高的 载流子浓度还会使薄膜对可见光光子的吸收加剧,降低薄膜的可见光透过率。因此,当前国际上公 认的增强 ITO 薄膜电学性能的方法是提高其载流子迁移率<sup>[47]</sup>。

ITO 薄膜的载流子迁移率受各种散射机制的制约,各类散射机制的作用严重依赖于薄膜的生长 成膜过程及显微结构特性。理论计算表明,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>单晶在室温时载流子迁移率可高达160 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1[48]</sup>。 因此,理论上 ITO 薄膜在对 550 nm 光波仅有 5% 左右吸收的情况下可具有低至 4.4 × 10<sup>-6</sup> Ω·cm 的电 阻率。而在实际产品中,由于薄膜沉积工艺过程中将不可避免地引入各类结构缺陷,因此实际 ITO 薄膜的电学性能尚远未达到理论计算的数量级。

Suzuki 等人<sup>[25]</sup>利用脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 在 300°C 衬底上沉积出高质量 ITO 薄膜,可见光透过率超过 90%,电阻率低至  $7.2 \times 10^{-5} \Omega$ ·cm,载流子浓度高达  $2.5 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>; 而 Ohta 等人<sup>[24]</sup>利用 PLD 法在 600°C 钇稳定氧化锆 (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 单晶基片上外延 生长出具有超平整性及高度 (400) 择优取向的 ITO 薄膜,其电阻率低至  $7.7 \times 10^{-5} \Omega$ ·cm,载流子浓度高达  $1.9 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>,霍尔迁移率为 44 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (图 10),均为目前文献报道的利用常规方法沉积 ITO 薄膜获得的最好电学性能。

另外, Choi<sup>[3]</sup>、Chen<sup>[4]</sup>、Villar<sup>[6]</sup>和 Pham<sup>[21]</sup>等人也在各自的研究中加入了 ITO 薄膜光电性能的内容,但他们获得的 ITO 薄膜可见光透过率均在 85% ~ 90% 之间,薄膜电阻率大于 2 × 10<sup>-4</sup>  $\Omega$ ·cm,载流子浓度 1 × 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> 左右,载流子迁移率在 20 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ~ 46 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>之间,与实际生产中获得的 ITO 薄膜相比,并未使光电性能获得可观的提升。可见,当前 ITO 薄膜表现出的光学、电学性能还远未达到理论计算水平,需进行更深入的研究工作。

## 4 ITO 薄膜的力学性能

由于 ITO 薄膜本身具有相对优异的力学性能及化学稳定性,因此以往大量研究多集中在 ITO 薄

(18)



图 10 (a) ITO/YSZ 界面的 TEM 照片; (b) SnO<sub>2</sub> 含量为 5.7 wt.% 的 ITO 薄膜的光学性能; (c) 不同 SnO<sub>2</sub> 含量 ITO 薄膜的电学性能<sup>[24]</sup>

膜的光学及电学性能上。当前,伴随着 ITO 薄膜的应用范围向航空航天和军用武器装备等领域的拓展,ITO 薄膜处于恶劣力学环境中的使用场合日渐增多。因此,除光电性能外,ITO 薄膜的力学性能开始受到研究者越来越多的关注,人们对薄膜器件在各类恶劣使用环境中的稳定性及耐久性提出了更高的要求,这一要求使得对 ITO 薄膜力学性能的深入研究产生了重要的理论及实际意义。但就目前文献资料来看,针对 ITO 薄膜力学性能方面的研究尚属凤毛麟角。

由于薄膜本身可看作二维材料,因此其力学性能与具有相同化学组份的块体材料之间存在较大差异。又由于薄膜本身具有较特殊的物理学尺度 (面积 >> 厚度),因此传统的材料力学性能测试技术通常不能直接应用于薄膜力学性能测试。近年来,随着薄膜材料基础研究的大力发展,研究者们相继提出了压痕法、单轴拉伸实验、双轴拉伸实验、纳米划痕法、薄膜弯曲实验等测试方法对薄膜

Figure 10 (a) Cross-section TEM photograph of ITO/YSZ interface; (b) optical transmission and reflection spectra of ITO (SnO<sub>2</sub>: 5.7 wt.%) thin film deposited on YSZ(100); (c) resistivity, hall mobility and carrier density of ITO thin films deposited on YSZ(100) as a function of SnO<sub>2</sub> film content <sup>[24]</sup>

的力学性能进行测试研究。

ITO 薄膜的力学性能主要包括内应力、硬度、弹性模量及膜-基结合强度等。

#### 4.1 ITO 薄膜的内应力

薄膜应力状态的研究一直是薄膜科学基础研究领域的重点及难点。研究者们通常认为薄膜的应 力是薄膜结构及内在状态在宏观尺度上的体现,它取决于薄膜在衬底上的生长过程,并对薄膜的各 项物理性能、特别是力学性能具有深远的影响。通过对薄膜应力产生机制的深入研究,人们可在沉 积过程中控制薄膜应力的范围,通过去除有害应力或适当引入有益应力来达到增强薄膜力学及其他 物理性能的目的。

一般来说,利用常规沉积手段制备的薄膜内通常会存在一定程度的内应力。薄膜内应力的形成 过程极为复杂,通常是由薄膜在衬底上的生长过程中的某种结构不完整性 (如杂质、空位、晶粒边 界及位错等)、表面能态的存在以及薄膜与基体界面间的晶格错配等引起的<sup>[49]</sup>。而在薄膜沉积过程结 束后,外部环境的变化也可能引起薄膜内应力的变化<sup>[50]</sup>。早期的研究者们对薄膜应力的产生机理进 行了大量的研究,并提出了各种物理模型,但目前尚未有一种模型可对薄膜中所有的应力状态做出 完全解释。对薄膜内应力成因的主要研究结果有: 热收缩效应模型、相转移效应模型、晶格缺陷消 除模型、表面张力和晶粒间界弛豫模型、界面失配模型、杂志效应模型以及荷能粒子钉扎效应模型 等<sup>[51]</sup>。

薄膜内应力的测试方法主要包括基片变形法、X 射线衍射 (XRD) 法、光谱法、激光干涉实时测量法等,其中基片变形法与 XRD 法应用较为广泛。

基片变形法的理论依据是 1909 年提出的 Stoney 公式。由于薄膜与衬底为刚性连接,其内应力 会造成衬底的弹性弯曲,因此通过测量沉积前后衬底挠度或曲率半径的变化,即可计算出薄膜内的 平均应力。衬底形变可由悬臂梁法<sup>[51]</sup>或圆形基片曲率变形法测得。其中悬臂梁法是把矩形衬底的一 端固定并测出其初始位置,然后在衬底表面沉积薄膜,再测出衬底自由端的位移,进而根据材料力 学公式推算出薄膜应力。由 Berry 等人修正的悬臂梁法测定公式为:

$$\sigma = \frac{E_{\rm S} t_{\rm S}^2 \delta}{3(1 - v_{\rm S}^2) L t_{\rm f}} \tag{20}$$

其中, Es为衬底的杨氏模量, vs为衬底的泊松比, L为衬底长度, ts为衬底厚度, tf为薄膜厚度。

圆形基片变形法是在一个圆片衬底上沉积薄膜。假设薄膜应力均匀,则薄膜会由于应力性质的 不同而使衬底变成外凸或内凹的碗状。设沉积前衬底曲率半径为 *R*<sub>0</sub>,沉积薄膜后其曲率半径为 *R*, 衬底厚度 *t*<sub>s</sub> 远小于 *R*,则 Stoney 公式变为如下形式:

$$\sigma = \frac{E_{\rm S} t_{\rm S}^2}{6(1 - v_{\rm S}^2) t_{\rm f}} \left\{ \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right\}$$
(21)

测试时通常假设 R<sub>0</sub>为无限大,利用牛顿环干涉法求出 R 即可计算出薄膜应力。

XRD 方法计算薄膜内应力通常只适用于结晶度较高的晶态薄膜。根据 Poisson 法则,当固态薄膜处于某种应力状态下时,薄膜会在应力的作用下产生应变,在多晶薄膜中则表现为晶粒的晶面间距及晶格常数偏离块体材料的标准值,产生晶格畸变。XRD 测试方法的精确度较高,使得探测该晶格畸变成为可能。对各项同性的 ITO 薄膜来说,利用单轴应力计算公式即可计算出横向应力的大小。若薄膜中应力状态为横向压应力,如图 11 (a) 所示,则薄膜晶粒将沿平行于薄膜表面的方向收缩,并沿垂直于薄膜表面的方向膨胀,即在薄膜表面法线方向晶面间距 *d*<sub>btl</sub> 增大,晶格常数 *a* 增大;若

(24)

薄膜中应力状态为张应力,如图 11 (b),则薄膜晶粒将沿平行于薄膜表面的方向膨胀,并沿垂直于薄膜表面的方向收缩。





Figure 11 Distortions of lattice depend on internal stress in polycrystalline thin films (a) Vertical expension under compressive stress; (b) lateral expension under tensile stress

根据经典 Hooke 定律, ITO 薄膜内晶格应变  $\varepsilon_z$ 、晶格常数 a 及薄膜内应力存在如下关系<sup>[52]</sup>:

$$\varepsilon_z = \frac{a - a_0}{a} = \frac{\left[\sigma_z - v_{\rm ITO}(\sigma_x + \sigma_y)\right]}{E_y} \tag{22}$$

其中,  $a_0$  为块体 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的标准晶格常数,  $\sigma_z$  为薄膜内的纵向应力,  $\sigma_x 及 \sigma_y$  为薄膜内的横向应力 (图 11)。由于 ITO 薄膜主晶相 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为各向同性的立方晶系晶体,并且沉积在玻璃基片上的薄膜属于部 分约束薄膜,因此  $\sigma_z = 0$ ,  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_o$ .  $E_y$ 和  $v_{\text{ITO}}$ 分别为 ITO 薄膜的杨氏模量 (纵向弹性模量) 及泊松 比,  $v_{\text{ITO}} = 0.35$ <sup>[53]</sup>。因此为计算 ITO 薄膜的应力状态,需先获得薄膜的晶格常数及弹性模量数据。

多晶薄膜的晶格常数可通过 Bragg 公式<sup>[52]</sup>利用 XRD 衍射峰数据计算得出。根据 X 射线衍射分 析原理,利用 *θ-2θ* 扫描方式对薄膜样品进行表征时,只有平行于薄膜表面的晶面对 X 射线的选择 性反射可被能量计数器接收,并在相应的角度位置以衍射峰的形式记录下来,形成衍射谱图。因此, 利用 XRD 数据计算获得的晶面间距是晶粒在垂直于薄膜表面方向上的晶面间距。同理,由晶面间距 推算出的晶格常数为晶粒在垂直于薄膜表面方向上的晶格常数,可用于式 (22) 中计算部分约束薄膜 的单轴应力。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为立方晶系晶体,因此 ITO 薄膜的晶格常数 *a* 可由 XRD 谱线中任意衍射峰的 Miller 指数 (h,k,l) 根据以下公式计算:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
(23)

其中的晶面间距 d<sub>hkl</sub>由 Bragg 公式及衍射峰数据计算得出:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

式中 θ 为布拉格角 (半衍射角), n 为衍射级数, λ 为特征 X 射线波长。为获得精确晶格常数数据, 需对 XRD 表征过程中产生的 X 射线垂直发散、焦点位移、样品对 X 射线的吸收和反射等系统误差 进行矫正。立方晶系晶体中晶格常数 a 与晶面间距 d 成正比,因此可利用 Nelson-Riley 函数<sup>[54]</sup>作为 外推函数,通过图解外推法消除误差:

$$\frac{\Delta a}{a} = f(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$
(25)

式中, Δa 为系统误差对晶格常数的贡献, θ 为半衍射角。

对于 ITO 薄膜,其内应力  $\sigma$  主要来源于两个方面 —— 残余热应力  $\sigma_{th}$  和本征应力  $\sigma_{in}$ ,并且有:

 $\sigma = \sigma_{\rm th} + \sigma_{\rm in}$ 

薄膜内的残余热应力来源于薄膜与基片之间弹性模量及线膨胀系数的差异。在薄膜沉积过程中, 基片由于受到烘烤或粒子轰击作用而升温膨胀。沉积结束后,薄膜及基片在冷却过程中由于线膨胀 系数不同而产生不同程度的体积收缩,从而在薄膜内引入残余热应力。在由高温 (*T*<sub>2</sub>) 冷却至低温 (*T*<sub>1</sub>) 的过程中, ITO 薄膜的残余热应力 σ<sub>th</sub> 可由式 (27) 进行计算<sup>[55]</sup>:

$$\sigma_{\rm th} = \frac{E_{\rm ITO}}{(1 - \nu_{\rm ITO})} \int_{T_{\rm I}}^{T_{\rm 2}} (\alpha_{\rm ITO}(T) - \varepsilon_{\rm S}(T)] \mathrm{d}T$$
(27)

式中  $E_{\text{ITO}}$ 为 ITO 薄膜的弹性模量, $v_{\text{ITO}}$ 为泊松比, $a_{\text{ITO}}(T)$ 、 $a_{\text{S}}(T)$ 分别为薄膜及基片的线膨胀系数。

Sasabayashi<sup>[56]</sup> 等人利用射频磁控法在室温条件下制备了 ITO 薄膜,并利用悬臂梁法测量了 ITO 薄膜内应力,其研究结果表明:在 0.7 Pa 的较低工作气压下制备的 ITO 薄膜为多晶态,并表现出较 大的压应力;而较高工作气压 (1.5 Pa ~ 3.0 Pa)条件下制备的 ITO 薄膜为非晶态,并表现出轻微的 张应力状态。Legeay<sup>[52]</sup>等人利用 XRD 衍射法对 ITO 薄膜渐进式退火过程中的应力释放过程进行了 研究,并将实验结果与 Carcia<sup>[57]</sup>、Paine 等人的研究进行了详细比较,其研究内容具有较高的学术水 平。

## 4.2 ITO 薄膜的硬度及弹性模量

薄膜的硬度和弹性模量通常采用纳米压痕测试法进行表征。压痕硬度测试法由于简单易行而被 广泛应用于材料的力学性能表征中。随着材料科学的低维化、微观化发展及设备制造工艺的成熟, 为满足各类材料的性能表征,当前压痕法测试范围已延伸至纳米尺度。

上世纪 90 年代, Oliver 和 Pharr<sup>[58]</sup>完善了压入测试的力学模型,该理论目前被广泛应用于纳米 压入测试中。纳米压入测试通常采用三棱锥 Berkovich 压针,在一个完整加载–卸载循环中,使用 Berkovich 压针可得到图 12 (a) 所示的典型载荷–深度曲线。图 12 (b) 为加、卸载过程中压痕剖面示 意图。压针压入时,被测点材料发生形变产生接触深度为 *h*<sub>c</sub>、接触圆半径为 *a* 的凹坑。压针退出后,





(26)

硬度和弹性模量可由最大压力  $P_{\text{max}}$ 、最大压入深度  $h_{\text{max}}$ 、卸载后的残余深度  $h_{\text{f}}$ 和卸载曲线的端部斜 率 S = dP/dh (弹性接触刚度) 计算获得<sup>[59]</sup>。

理想状态下,纳米硬度H可定义为:

$$H = P / A \tag{28}$$

式中, *P*为任意压痕深度的实时载荷, *A*为在 *P*作用下接触表面的投影面积。为准确计算接触面积, Oliver 和 Pharr 在他们的模型中提出用幂函数规律拟合卸载曲线:

$$P = B(h - h_{\rm f})^m \tag{29}$$

式中的拟合参数 B、m 可通过对实验数据进行拟合分析而得到。弹性接触刚度则通过对式 (29) 进行 微分而获得:

$$S = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h}\right)_{h=h_{\mathrm{max}}} = Bm(h_{\mathrm{max}} - h_{\mathrm{f}})^{m-1} \tag{30}$$

在弹性接触中,接触深度 $h_c$ 小于最大压入深度 $h_{max}$ :

$$h_{\rm c} = h_{\rm max} - \varepsilon \frac{P_{\rm max}}{S} \tag{31}$$

式中,  $\varepsilon$ 为压针形状参数, 对于 Berkovich 压针,  $\varepsilon = 0.75$ 。实际接触投影面积 A 可表示为一个级数:

$$A = 24.56h_{\rm c}^2 + \sum_{i=1}^7 C_i h_{\rm c}^{(1/2)^i}$$
(32)

式中 24.56 $h_c^2$ 为理想 Berkovich 压针的接触投影面积,而  $C_i$ 根据压针实际情况变化,其具体值由标 准测试确定。

样品材料的弹性模量 E 可由下式获得:

$$\frac{1}{E_{\rm r}} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - v_{\rm I}^2}{E_{\rm I}}$$
(33)

其中, v 为样品材料的泊松比;  $E_{I}$ =1141 GPa、 $v_{I}$ =0.07 分别为 Berkovich 压针的弹性模量和泊松比;  $E_{r}$ 为折合模量:

$$E_{\rm r} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{34}$$

其中,  $\beta = 1.034$  为 Berkovich 压针的形状参数<sup>[59]</sup>。

以上述力学模型为基础的准静态纳米压痕法根据卸载曲线的起始点计算接触刚度,只能得到最 大压入深度处对应的硬度及模量。为剔除基底效应,将该模型应用于薄膜材料时,通常要求压入深 度控制在薄膜厚度的十分之一以内,因此准静态纳米压痕法仅在厚度达到微米级的涂层中有较好应 用的效果<sup>[60]</sup>。在应用于 ITO 等功能薄膜时,由于膜厚较薄,压入深度甚至需要控制在 50 nm 以下, 在这一范围内,系统误差和压头状态会对实验结果有较大影响,无法得到理想的测试数据。据此, Oliver 等人<sup>[61]</sup>提出在压入过程中将相对较高频率的简谐力叠加在准静态加载信号上,使压针产生振 幅在 1 nm~2 nm 范围内变化的交变位移 (图 13),并实时记录结果,以此实现接触刚度的连续测量, 可在单次压入测试中获得随压入深度连续变化的硬度及弹性模量值。这种技术被称为连续刚度测量 法 (Continuous Stiffness Measurement, CMS) 或特定频率动态压入测量法 (Frequency-Specific Dynamic Indentation, FSDI),在较薄薄膜的力学性能测试中具有良好的应用效果。

一般来讲,薄膜力学性能测试涉及到极为复杂的力学过程,为保证薄膜硬度结果的重复性和数据的可靠性,压入测试通常在每个薄膜样品上以相同实验条件重复多次,通过详细分析多条压入曲线和硬度平均值来确定测试结果。

目前,专门针对 ITO 薄膜硬度及弹性模量 的研究并不多见。Zeng<sup>[62]</sup>等人利用射频磁控溅 射法在含氢气氛中沉积了 ITO 薄膜 (薄膜厚度 为 250 nm,所用衬底为商品玻璃),并通过纳米 压入测试研究了薄膜的纳米硬度及弹性模量。压 头的最大压入深度为 200 nm,取刺穿深度 10 nm



图 13 CSM 法的局部载荷-时间曲线 Figure 13 Local load-time curve of CSM method

~ 30 nm 范围内的压入数据进行计算。他们的研究结果表明:溅射气氛中氢的含量会对 ITO 薄膜的 纳米硬度及弹性模量产生较大影响,其纳米硬度随氢气分压的增大而呈现先生高后降低的现象,数 值在 6.5 GPa~12 GPa之间变化。Chen<sup>[63]</sup>等人使用半径为 100 nm 的 Berkovich 压头对玻璃衬底上厚 度为 240 nm 的 ITO 薄膜进行了纳米压入测试,并得出 ITO 薄膜的纳米硬度为 12 GPa,弹性模量为 140 GPa。最近,Biswas<sup>[63]</sup>等人对浸渍提拉法制备的单层、三层结构 ITO 薄膜以及 ITO 泡沫结构薄 膜进行了纳米压入实验,并详细研究了前驱体中等价氧含量对薄膜制品纳米硬度及弹性模量的影响。他们的研究结果表明:随着前驱体内氧含量的升高 (6 wt%~10 wt%),单层 ITO 薄膜的纳米硬度及 弹性模量分别表现出约 83% 和 60% 的变化。三层结构 ITO 薄膜的力学性能较单层薄膜差,而泡沫 结构薄膜的力学性能优于三层结构薄膜 (图 14)。此外,Biswas 还在工作中详细探讨及综述了纳米压 入法测试薄膜硬度过程中有效压入深度的取值标准。



(d) 杨氏模量和 (e) 纳米硬度

Figure 14 (a,b,c) load-depth plots, (d) Young's modulus and (e) nanohardness of ITO thin film fabricated by dip coating from precursor sols with equivalent weight percentage concentration of 6%, 8% and 10%

#### 4.3 ITO 薄膜的膜-基结合性能

多年来,国内外众多学者对薄膜的膜-基结合强度进行了大量研究工作,并提出膜-基结合性能 测试的核心思想是对薄膜施加一定的外力,使薄膜由衬底表面剥离,同时求出剥离所需力的大小。 目前,依据各类研究结果提出的膜-基结合性能测试方法多达 200 多种<sup>[64]</sup>,定量测试方法主要包括: 张力法、剥离法、内涨鼓泡法<sup>[65]</sup>、拉伸法、弯曲法、扭转法、激光声学测量法、声学显微镜测量法、 纳米划痕法等。其中,纳米划痕法由于操作方便、试样制备简单、重复性高、灵敏度高等优点而成 为当前使用最为广泛的膜-基结合性能测试方法。

纳米划入测试是通过监测记录压针作用于膜-基复合样品过程中的划入深度、法向力、切向力等 参数的连续变化,对薄膜失效行为进行研究的表征手段。测试通常采用标准金刚石 Berkovich 压针。 单组纳米划入测试顺次分三个步骤进行:

(1) 预扫描: 以极小的 (约 20 μN) 法向力加载于压针,在薄膜表面刻划一定长度,刻划过程前 后各有 20% 行程余量。预扫描过程可获得样品一维表面形貌及粗糙度 *R*<sub>a</sub> (轮廓算数平均偏差),用于 校正刻扫描及后扫描过程中压针的垂直位移。



图 15  $R_a$ 的计算示意图 Figure 15 Illustration of the calculation method of  $R_a$ 

轮廓算数平均偏差 R<sub>a</sub>定义为在取样长度 *l* 内轮廓偏距绝对值的算术平均值 (如图 15 所示),可由式 (35) 计算:

$$R_{\rm a} = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| \mathrm{d}x \tag{35}$$

或近似为:

$$R_{\rm a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |y_i|$$
(36)

式中轮廓偏距 y 指在测量方向上轮廓点与基准线之间的距离。基准线为轮廓的最小二乘中线。这条 线划分轮廓并使其在取样长度内轮廓偏离该线的平方和为最小。

(2) 刻扫描:刻扫描步骤在预扫描路径原位进行。在刻划过程中使法向力在刻划距离内线性增加, 并实时记录压针在样品表面的划入深度随刻划距离的变化及压针所受切向力,其中临界点(薄膜失效点)的摩擦系数为压针所受切向力与实时加载法向力的比值。

(3) 后扫描: 以极小 (约 20 µN) 的法向力加载于压针,在刻扫描形成的划痕中进行后扫描步骤。 后扫描可获得划痕的残余深度信息,扫描距离为整个刻扫瞄划痕。

测试结束后,通过对后扫描及刻扫描曲线形貌轮廓的对比分析,可推测出被测样品的破坏行为及界面失效行为,

目前利用纳米划痕测试法对 ITO 薄膜膜-基结合性能的研究工作尚不多见。邱阳<sup>[66]</sup>等人利用纳 米划痕法对离子辅助电子束蒸发沉积的 ITO 薄膜进行了详细研究,其研究结果 (图 16) 表明 ITO 薄 膜与玻璃衬底间的膜-基结合强度主要受薄膜的沉积条件、薄膜的生长机理及薄膜内应力状态影响, 膜-基结合强度总体上随沉积速率的升高而降低,沉积过程中的氧离子束辅助对形核初期薄膜原子产 生的"钉扎作用"使部分薄膜原子进入基片表面形成扩散附着,极大提高了 ITO 薄膜的附着强度, 薄膜内形成的相对较高压应力可部分抵消压针划入时在膜-基界面产生的剪切作用,阻止膜-基界面 失效行为的发生,增大薄膜的附着强度。





Figure 16 Nano-scratch test on ITO sample: (a) first profile, scratch penetration, residual depth, lateral force and vertical load, (b) optical microscope image of scratch channel, (c) SEM image of film failure point<sup>[66]</sup>

# 5 结束语

在过去的数十年中,ITO 薄膜材料由于具有众多实际及潜在应用价值而受到广泛关注,科研工 作者们进行了大量的研究工作,对ITO 薄膜的沉积工艺条件、能带结构、掺杂元素、掺杂机理、导 电机理、光学性能、功函数、复合材料等内容进行了深入地探讨和分析,并由此产生了数量极为庞 大的科研文献。从当前的研究现状来看,今后ITO 薄膜的研究趋势主要集中在以下几个方面:(1)系 统研究ITO 薄膜在不同沉积方法、不同沉积条件及不同衬底材料条件下的成膜机理,深入探讨薄膜 的形核、长大、生长过程;(2)采用合适的模型进行模拟计算,进一步深入探究ITO 薄膜的导电机 制;(3)利用量子阱、超晶格等结构突破散射机制对薄膜载流子迁移率的限制,进一步开发和提高 ITO 薄膜的载流子迁移率,使其达到或接近理论计算值;(4)柔性衬底低温沉积高质量高性能 ITO 薄膜的制备方法和工艺条件,以及柔性衬底上薄膜力学性能的研究;(5)研究ITO 薄膜的界面状态、 界面化学稳定性以及界面失效等问题。

# 参考文献

[1] MENG LJ, GAO JS, SILVA RA, et al. Effect of the oxygen flow on the properties of ITO thin films deposited by ion beam assisted deposition (IBAD) [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5454–5459.

- [2] SENTHILKUMAR V, VICKRAMA P, JAYACHANDRAN M, et al. Structure and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation [J]. Vacuum, 2010, 84: 864–869.
- [3] CHOI KH, KIM J, NOH YJ, et al. Ag nanowire-embedded ITO films as a near-infrared transparent and flexible anode for flexible organic solar cells [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 110: 147–153.
- [4] CHEN AQ, ZHU KG, ZHONG HC, et al. A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering [J]. Solar Energy Materals & Solar Cells, 2014, 120: 157–162.
- [5] ALEKSANDROVA m, KURTEV N, VIDEKOV V, et al. Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices [J]. Microelectronic Engineering, 2015, 145: 112–116.
- [6] VILLAR ID, zamarreno CR, HEMAEZ M, et al. Generation of surface plasmon resonance and lossy mode resonance by thermal treatment of ITO thin-films [J]. Optics & Laser Technology, 2015, 69: 1–7.
- [7] DAI L, CHEN XL, JIAN JK, et al. Fabrication and characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires [J]. Applied Physics A, 2002, 75 (6): 687–689.
- [8] YUZO S. In based TCOs [M] // GINLEY DS. Handbook of Transparent Conductors. Springer, 2010: 149–169.
- [9] OKADA K, KOHIKI S, LUO S, et al. Correlation between resistivity and oxygen vacancy of hydrogen-doped indium tin oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 3557–3561.
- [10] 姜辛, 孙超, 洪瑞江, 等. 透明导电氧化物薄膜[M]. 北京: 高等教育出版社, 20089.
- [11] AGNIHOTRI OP, SJARMA AK, GUPTA BK, et al. The effect of tin additions on indium oxide selective coatings [J]. Journal of Physics D, 1978, 11(5): 643–647.
- [12] CHIOU BS, HSIEH ST, WU WF. Deposition of indium tin oxide films on acrylic substrates by radiofrequency magnetron sputtering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77: 1740–1742.
- [13] KURDESAU F, KHRIPUNOV G, da CUNHA AF, et al. Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 1466–1470.
- [14] BETZ U, PLSSON MK, MARTHY J, et al. Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 5751–5759.
- [15] GIUSTI G, TIAN L, JONES IP, et al. Microstructure-property relationships in thin film ITO [J]. Thin Solid Films, 2009, 518: 1140–1144.
- [16] ELHALAWATY S, SIVARAMAKRISHNAN K, THEODORE ND, et al. The effect of sputtering pressure on electrical, optical and structure properties of indium tin oxide on glass [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 3326–3331.
- [17] YEADON AD, WAKEJAM SJ, BROWN HL, et al. Remote plasma sputtering of indium tin oxide thin films for large area flexible electronics [J]. Thin Solid Films, 2011, 520: 1207–1211.
- [18] CHOI SK, LEE JI. Effect of film density on electrical properties of indium thin oxide films deposited by dc magnetron reactive sputtering [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2001, 19(5): 2043–2047.
- [19] GUILLEN C, HERRERO J. Influence of oxygen in the deposition and annealing atmosphere on the characteristics of ITO thin films prepared by sputtering at room temperature [J]. Vacuum, 2006, 80: 615–620.
- [20] MANAVIZADEH N, BOROUMAND FA, ASL-SOLEIMANI E, et al. Influence of substrate on the structure and morphological properties of RF sputtered ITO thin films for photovoltaic application [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 2324–2327.
- [21] PHAM DP, PHAN BT, TRAN CV, et al. Control of preferred (222) crystalline orientation of sputtered indium tin oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2014, 570: 16–19.
- [22] MOTTERN ML, TYHOLDT F, ULYASHIN A, et al. Textured indium tin oxide thin films by chemical solution deposition and rapid thermal processing [J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 3918–3926.
- [23] KAMEI M, SHIGESATO Y, TAKAKI S, et al. Electron microscopic and ion scattering studies of heteroepitaxial tin-doped indium oxide films [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65 (5): 546–548.
- [24] OHTA H, PROTA M, HIRANO M. Highly electrically conductive indium-tin-oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition [J]. Applied Physics Letter, 2000, 76

(19): 2740-2742.

- [25] SUZUKI A, MATSUSHITA T, AOKI T, et al. Pulsed laser deposition of transparent conducting indium tin oxide films in magnetic field perpendicular to plume [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40: L401–L403.
- [26] BOUIFOULEN A, EDELY M, ERRIEN N, et al. Nanostructure thin films of indium oxide nanocrystals confined in alumina matrixes [J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 2141–2145.
- [27] NAKAO T, NAKADA T, NAKAYAMA Y, et al. Characterization of indium tin oxide film and practical ITO film by electron microscopy [J]. Thin Solid Films, 2000, 370: 155–162.
- [28] MORIKAWA H, SUMI H, KOHYAMA M. Crystal growth of ITO films prepared by DC magnetron sputtering on C film [J]. Thin Solid Films, 1996, 281–282: 202–205.
- [29] MURANAKA S, BANDO Y, TAKADA T. Influence of substrate temperature and film thickness on the structure of reactively evaporated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films [J]. Thin Solid Films, 1987, 151: 355–364.
- [30] SHIGESATO Y, PAINE DC. A microstructure study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by d.c. magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1994, 238: 44–50.
- [31] LAN YF, CHEN YH, HE JL, et al. Microstructure characterization of high-quality indium tin oxide films deposited by thermionically enhanced magnetron sputtering at low temperature [J]. Vacuum, 2014, 107: 56–61.
- [32] ROY B, PERKINS JD, KAYDANOVA T, et al. Preparation and characterization of sol-gel derived copper-strontium-oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 4093–4101.
- [33] URSU D, MICLAU M, BANICA R, et al. Impact of Fe doping on performances of CuGaO<sub>2</sub> p-type dye-sensitized solar cells [J]. Materials Letters, 2015, 143: 91–93.
- [34] BANERJEE AN, CHATTOPADHYAY KK. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2005, 50 (1–3): 52–105.
- [35] 李喜峰. 新型透明导电氧化物薄膜的研究[D]. 上海: 复旦大学博士学位论文, 2006.
- [36] CHOI MC, KIM Y, HA CS. Polymers for flexible displays: From material selection to device application [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33: 581–630.
- [37] 张波. 高价金属元素掺杂透明导电 ITO 薄膜的研究[D]. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2009.
- [38] FAN JCC, GOODENOUGH JB. X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films [J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48 (8): 3524–3531
- [39] HAMBERG I, GRANQVIST CG, BERGGREN KF, et al. Band-gap widening in heavily Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
   [J]. Physical Review B, 1984, 30: 3240–3249.
- [40] BREWER SH, FRANZEN S. Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory [J]. Chemical Physics, 2004, 300 (1–3): 285–293.
- [41] ODAKA H, IWATA S, TAGA N, et al. Study on electronic structure and optoelectronic properties of indium oxide by first-principles calculation [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36: 5551–5554.
- [42] MRYASOV ON, FREEMAN AL. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior [J]. Physical Review B, 2001, 64 (23): No. 233111.
- [43] VENKATACHALAM S, NANJO H, KAWASAKI K, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline ITO thin films on glass and clay substrates by ion-beam sputter deposition method [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 8923–8928.
- [44] JOHNSON VA, LARK-HOROVITZ K. Theory of thermoelectric power in semiconductors with applications to germanium [J]. Physical Review, 1953, 92: 226–232.
- [45] ERGINSOY C. Neutral impurity scattering in semiconductor [J]. Physics Review Letters, 1950, 79: 1013–1014.
- [46] HAMBERG I, GRANQVIST CG. Optical properties of transparent and heat-reflecting indium-tin-oxide films: experimental data and theoretical analysis [J]. Solar Energy Materials, 1984, 11(3): 239–248.
- [47] CALNAN S, TIWARI AN. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 1839–1849.
- [48] WEIHER RL. Electrical properties of single crystal of indium oxide [J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33: 2834–2840.
- [49] CHARLES SW, YIP-WASH C. Thermonmechanically induced voiding of Al-Cu thin films [J]. Journal of

Vacuum Science & Technology, 1991, A9 (4): 2516-2522.

- [50] 陈焘, 罗崇泰. 薄膜应力的研究进展[J]. 真空与低温, 2006, 12 (2): 68-74.
- [51] 邵淑英, 范正修, 范瑞瑛, 等. 薄膜应力研究[J]. 激光与光电子学进展, 2005, 42 (1): 22-27.
- [52] LEGEAY G, CASTEL X. A gradual annealing of amorphous sputtered indium tin oxide: crystalline structure and electrical characteristics [J]. Thin Solid Films, 2012, 520: 4021–4025.
- [53] NEERINCK DG, VINK TJ. Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction [J]. Thin Solid Films, 1996, 278: 12–17.
- [54] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2007.
- [55] LETERRIER Y. Durability of nanosized oxygen-barrier coating on polymers [J]. Progress in Materials Science, 2003, 48: 1–55.
- [56] SASABAYASHI T, ITO N, NISHIMURA E, et al. Comparative study on structure and internal stress in tin-doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2003, 445: 219–223.
- [57] CARCIA PF, MCLEAN RS, REILLY MH, et al. Low-stress indium tin oxide thin films rf magnetron sputtered on polyester substrates [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81 (10): 1800–1802.
- [58] OLIVER WC, PHARR GM. An improved technique for determining hardnessand elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7 (6): 1564–1583.
- [59] 张泰华, 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [60] HAY J, GRAWFORD B. Measuring substrate-independent modulus of thin films [J]. Journal of Materials Research, 2011, 26 (6): 727–738.
- [61] OLIVER WC, PATHICA JB. Methods for continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies. 美国, US4848141 [P]. 1989-07-18.
- [62] ZENG KY, ZHU FR, HU JQ, et al. Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2003, 443: 60–65.
- [63] BISWAS N, GHOSH P, SARKAR S, et al. Nanomechanical properties of dip coated indium tin oxide films on glass [J]. Thin Solid Films, 2015, 579: 21–29.
- [64] 杨班权, 陈光南, 张坤, 等. 涂层/基底材料界面结合强度的表征和测量方法的现状与展望[J]. 力学 进展, 2007, 37 (1): 67–79.
- [65] 任凤章, 周根树. 鼓泡法测量有机薄膜力学性能[J]. 自然科学进展, 2002, 12 (6): 636-640.
- [66] 邱阳. 电子束蒸发 ITO 薄膜结构、性能及球形基底薄膜制备[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院 博士学位论文, 2015.

# **Research Progress of ITO Thin Films**

Qiu Yang, Chen Yu-Feng, Zu Cheng-Kui, Jin Yang-Li China Building Material Academy, Beijing 100024, China

**Abstract**: ITO is the abbreviation of tin doped indium oxide thin film, which belongs to the group of transparent conducting oxide materials. ITO thin films fabricated by conventional deposition methods show amorphous or body-centered cubic crystal structure ordinarily, and perform as n-type semiconductors, their carriers deriving from the donor impurities caused by the deviation of stoichiometric ratio and cation doping during film deposition. ITO thin film is the most widely applied and investigated transparent conducting oxide thin film, thanking to their unique properties such as low resistivity, high transmittance within visible region, high reflectance within infrared region. ITO thin films have been extensively used in flat panel displays, solar cells, light emitting diodes, gas sensors and window shield defrosters of aircrafts. In addition, the attenuation of ITO thin film to microwave could be as high as 85%, which unfold its potential value in military applications

such as electromagnetic shielding. During the last several decades, most researchers focused their attentions on optoelectrical properties of ITO thin films. Nowadays, with the applied extension of ITO thin film in aeronautic, astronautic and military weapons domains, the applied occasions of ITO thin film in hostile environment increase tremendously. Therefore, besides optoelectrical properties, the mechanical properties of ITO thin film attract more and more attentions from researchers, and higher requirements of stability and durability under hostile environment are raised. Thus, further investigations on mechanical properties are considered to show important significance theoretically and practically. This paper reviewed the current advance on microstructure properties, energy band structure, opto-electrical properties and mechanical properties of ITO thin films, and the dominant directions of the investigation of ITO thin films were briefly discussed.

Key word: ITO thin films; physical properties



第一作者及通讯作者邱 阳,1987年出生,籍贯内蒙古赤峰,博士,工程师, 现就职于中国建筑材料科学研究总院,主要从事透明导电薄膜、电磁屏蔽玻璃、 可见及红外光学镀膜产品的研发与生产。