物理学报 Acta Physica Sinica



铟锡氧化物薄膜表面等离子体损耗降低的研究

蔡昕旸 王新伟 张玉苹 王登魁 方铉 房丹 王晓华 魏志鹏

Reduction of surface plasma loss of indium tin oxide thin films by regulating substrate temperature Cai Xin-Yang Wang Xin-Wei Zhang Yu-Ping Wang Deng-Kui Fang Xuan Fang Dan Wang Xiao-Hua Wei Zhi-Peng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 67, 180201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180794 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180794 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

基于场变换的毫米波半波片设计

Millimeter-wave half-waveplate based on field transformation 物理学报.2018, 67(7): 070201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171774

超声波电喷推力器羽流中和特性研究

Plume neutralization mechanism for ultrasonically aided electrospray thruster 物理学报.2018, 67(4): 040201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171972

时间反演对称性破缺系统中的拓扑零能模

Topological zero-energy modes in time-reversal-symmetry-broken systems 物理学报.2017, 66(22): 220201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.220201

双焦透镜对 Bessel 光束传输的影响

Effect of bifocal lens on propagation of Bessel beam 物理学报.2014, 63(18): 180201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.180201

γ 射线辐照对掺 Yb 光纤材料性能的影响

Effects of γ-radiation on Yb-doped fiber 物理学报.2014, 63(20): 200201 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.200201

铟锡氧化物薄膜表面等离子体损耗降低的研究^{*}

蔡昕旸¹) 王新伟^{1)†} 张玉苹²) 王登魁¹) 方铉¹) 房丹¹)[‡] 王晓华¹) 魏志鹏¹)

1)(长春理工大学材料科学与工程学院,高功率半导体激光国家重点实验室,长春 130022)
2)(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,长春 130012)

(2018年4月24日收到;2018年6月11日收到修改稿)

本文采用直流磁控溅射方法在普通浮法玻璃基底上制备了立方多晶铁锰矿结构的铟锡氧化物 (indium tin oxide, ITO) 薄膜,并对其进行了结晶性、表面粗糙度、紫外-可见吸收光谱、折射率、介电常数及霍尔效 应的测试.研究了溅射时基底温度的改变对于 ITO 薄膜的光电、表面等离子体性质的影响.随着基底温度 由 100 °C 升高至 500 °C,其光学带隙 (3.64—3.97 eV) 展宽,减少了电子带间跃迁的概率,有效降低了 ITO 薄膜的光学损耗.与此同时,对应 ITO 薄膜的载流子浓度 (4.1 × 10²⁰—2.48 × 10²¹ cm⁻³) 与迁移率 (24.6—32.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹) 得到提高,电学损耗明显降低.

关键词:表面等离子体, 铟锡氧化物, 光学损耗, 电学损耗 **PACS:** 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.67.20180794

1引言

表面等离激元光子学作为一门新型学科是近 几年国际大型光学纳米会议的研讨热点,表面等离 子体是表面等离激元光子学的一个重要研究方向, 因其具有局域场增强、亚波长约束等物理特性被广 泛地应用在表面增强拉曼散射、提高发光二极管发 光效率、探测及超分辨率成像等领域^[1-5].氧化铟 锡 (indium tin oxide, ITO)作为一种重掺杂高简并 的 n 型半导体材料具有高载流子浓度 (10²¹ cm⁻³), 能够在近红外波段实现表面等离子体效应,同时具 有表面等离子体共振波长可调的优越性质,因此在 近红外范围表面等离子体器件方面具有广泛的应 用前景^[6-8].

科学家们对ITO表面等离子体的研究主要集 中在通过调控Sn的掺杂浓度^[9]、膜厚^[10]、外加电 场^[11]等方式调制其共振波长,而对其表面等离子 体损耗的相关研究相对甚少.表面等离子体的损 耗会缩短表面等离子体波的传播长度,从而限制其 在光纳米谐振器、光学通信器件等方面的实际应 用^[12-15].目前,研究者们主要采用增益介质补偿 以及金属合金化的方法降低材料表面等离子体损 耗^[16,17].2017年,Yang等^[14]通过增益介质补偿方 法使银膜的质量因子提高了两个数量级,从而降 低了表面等离子体损耗.2009年,Bobb等^[15]将金 与镉合金化,使金原子中的两个电子与自由电子 气相结合,提高了费米能级,降低了其表面等离子 体损耗.然而,通过改变溅射时ITO薄膜的基底温 度,提高材料的迁移率和载流子浓度,可以实现降 低损耗的目的,而目前未见通过此方式降低损耗的 报道.

本文通过调节ITO薄膜的基底温度,提高载流 子浓度,使费米能级进入导带,增宽了光学带隙,降 低了电子带间跃迁,从而降低了光学损耗.通过调 节溅射时基底温度,实现了ITO在1100—1700 nm

© 2018 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 61404009, 61504012)、吉林省科技发展计划 (批准号: 20170520118JH) 和长春理工大学创新基金 (批 准号: XJJLG-2016-11) 资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: wxw4122@cust.edu.cn

[‡]通信作者. E-mail: fangdan19822011@163.com

内的表面等离子体效应,提高了ITO薄膜的迁移率,降低了材料的阻尼力,从而达到了降低ITO薄膜的电学损耗的目的.

2 实 验

2.1 ITO薄膜的制备

选用普通浮法玻璃 (20 mm × 20 mm) 为基 底, ITO 陶瓷靶 (SnO₂ 质量分数为10%, In₂O₃ 质 量分数为90%) 为靶源, 溅射参数为: 真空度 5×10^{-4} Pa, 氩气流量30 L/min, 功率60 W, 溅 射速率0.01—0.04 nm/s, 溅射时间115 min.

采用直流磁控溅射法制备ITO薄膜,将玻璃基 底按照丙酮、乙醇、去离子水的顺序依次超声清洗 10 min,以去除基底表面的有机物杂质.分别在基 底温度为100,200,300,400,500°C的条件下制备 ITO薄膜.

2.2 实验仪器

采用LESKER Lab8型多功能磁控溅射系统制 备ITO薄膜;采用AXSD8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Multimode 8型原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)测试薄膜的表面形貌;采用UV-2450型紫外分光光度计测试薄膜的吸收光谱;采用 HORIBA Uvisel2光谱型椭偏仪测量薄膜介电常数 及折射率;采用BIO-RAD HL5500 MEASUREM-ENT型霍尔测试设备对薄膜的载流子浓度及迁移 率进行测试.

3 结果与分析

为了研究不同基底温度对ITO薄膜的晶型 结构的影响,对样品进行了X射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)测试,其测试结果如图1所 示.从图1分析可知,对应不同基底温度的ITO薄 膜呈现了相似的衍射峰.其中,衍射角20为30.8° 和35.7°的衍射峰较强,分别对应In₂O₃的(222)和 (400)晶面,说明样品的主晶相为In₂O₃的立方多 晶铁锰矿结构.通过XRD测试结果发现,随着基底 温度的升高,(400)晶面的衍射峰明显增强,(222) 晶面的衍射峰强度先增强后减弱,表明对应ITO 薄膜的结晶性先提高后降低.这是由于在溅射过 程中,随着基底温度的升高,薄膜中的应力得到了 释放.

ITO薄膜的迁移率主要受晶界散射影响^[18], 其薄膜表面越平整,粗糙度越低,晶界散射越小,迁 移率越高,而对应电学损耗越低.因此,对不同基 底温度的ITO薄膜的表面形貌进行了AFM表征, 采用NanoScope Analysis软件分析测试数据,获得 AFM三维图像及均方根粗糙度*R*q结果,如图2所 示.从图2可以看出,随着基底温度的升高,ITO 薄膜的表面粗糙度先降低后增加.当基底温度从 100°C上升至400°C时,其对应的*R*q由4.11 nm 逐渐减小至2.19 nm;当基底温度上升至500°C, *R*q由2.19 nm增大至2.56 nm.由以上分析可知, 400°C时,其*R*q值为2.19 nm,表明此温度条件下 ITO 薄膜的表面具有较好的平整度.



图1 不同基底温度 ITO 薄膜的 XRD 图

Fig. 1. XRD patterns of ITO films with different substrate temperature.

材料的光学损耗主要由带间跃迁引起,加宽材料的光学带隙能够有效地抑制其带间跃迁,进而降低光学损耗^[19].图3(a)为不同基底温度ITO薄膜的吸收光谱,通过(1)式对图3(a)中的吸收系数进行计算可获得对应的光学带隙^[20],计算公式如下:

$$\alpha hv = (hv - E_{\rm g})^{\frac{1}{2}},$$
 (1)

式中, α 为吸收系数, hv为普朗克常数, E_g 为光学 带隙. 采用(1)式分别对图3(a)中不同基底温度 ITO薄膜的吸收光谱进行计算,获得纵坐标轴为 $(\alpha hv)^2$,横坐标轴为hv的曲线,采用外推法做曲 线的切线,切线与X轴的交点为光学带隙,结果如 图3(b)所示.随基底温度的提高,对应ITO薄膜的 光学带隙分别为3.64, 3.79, 3.82, 3.97, 3.86 eV,表 明其光学带隙先增宽后变窄,这主要是由于基底温 度的升高改变了材料的载流子浓度,而当载流子浓度增加时,增大了费米能级进入导带的程度,从而产生莫斯布尔斯坦效应,增宽了光学带隙^[21].变宽的光学带隙增大了电子带间跃迁的难度,从而降低了ITO薄膜的光学损耗.

材料的折射率虚部描述的是表面等离子体的

光学损耗,虚部越大说明材料对电磁波的吸收能力 越强,从而导致表面等离子体波的传播距离变得越 短,光学损耗越大^[22].材料的介电常数虚部描述其 电学损耗,是材料内部的各种转向极化跟不上外电 场变化而引起的电子弛豫极化所致,介电常数虚部 越大,这种弛豫损耗越明显,即电学损耗越大^[23].







图 3 不同基底温度 ITO 薄膜的 (a) 吸收光谱和 (b) 光学带隙

Fig. 3. (a) Absorption spectra and (b) optical absorption band of ITO thin films at different substrate temperature.

180201-3

图 4 (a) 为不同基底温度条件下溅射的 ITO 薄 膜的折射率虚部.从图 4 (a) 可以看出,随着基底 温度的升高,对应的 ITO 薄膜折射率虚部先减小 后增加,表明其光学损耗先降低后升高,这是由于 薄膜的光学带隙先增宽后变窄所引起的 (图 3 (b)). 其中增宽的光学带隙,有利于减少 ITO 薄膜电子 的带间跃迁,从而可以有效减弱材料对光的吸收 能力,进而减小样品的折射率虚部,降低光学损 耗.当基底温度为400 °C时,对应的折射率虚部最 小,表明此条件下 ITO 薄膜具有最低的光学损耗. 图 4 (b) 为不同基底温度条件下溅射的 ITO 薄膜的 介电常数虚部,由图 4 (b) 可知,随着基底温度的升 高, ITO 薄膜的介电常数虚部呈现出与折射率虚部(图4(a))相同的变化趋势,即先减小后增加,表明其电学损耗先降低后升高.这是因为基底温度的增加改变了ITO 薄膜的结晶性.当基底温度为400°C时, ITO 薄膜呈现较强的结晶性(图1),有利于减少束缚电子的缺陷,从而减小材料的阻尼力,降低电学损耗.此外, ITO 薄膜的迁移率随着基底温度的增加而得到了提高.由于材料的散射概率与迁移率呈反比,所以当ITO 薄膜的迁移率增大时,对应的电子的散射反而较小,这有利于表面等离子体波传播长度的增加,从而降低了ITO 薄膜的电学损耗.



图 4 不同基底温度 ITO 薄膜的 (a) 折射率虚部曲线和 (b) 介电常数虚部曲线 Fig. 4. (a) Imaginary part of refractive index and (b) dielectric constant imaginary part of ITO thin films at different substrate temperature.

为了进一步讨论ITO薄膜表面等离子体损耗 降低的原因,实验测试了不同基底温度ITO薄膜的 载流子浓度和迁移率,结果如图5所示.由图5(a) 可以看出, 基底温度由100°C升高至400°C时, ITO 薄膜的载流子浓度由 4.1×10^{20} cm⁻³ 提高至 2.48×10^{21} cm⁻³. 进一步升高基底温度至 500 °C 时,载流子浓度减小至2.03×10²¹ cm⁻³. 对于载流 子浓度提高的原因,可以从以下两个方面展开讨论: 一方面是基底温度的上升有利于 Sn 原子替位掺杂, 从而产生更多的自由电子,提高了载流子浓度[24]; 另一方面,随着温度升高(100-400°C), ITO薄 膜的结晶性逐渐增强有助于减小ITO薄膜材料内 部对自由电子束缚的缺陷,因此提高了载流子浓 度^[25]. 而温度升至500°C时, ITO薄膜的主要晶 格取向改变(由(222)晶面变为(400)晶面),结晶性 相对减弱,导致膜层结构内的缺陷增加,使得载流 子浓度减小.而图5(b)为溅射时基底温度不同的 ITO薄膜的迁移率,由图5(b)可以看出,随着基底 温度由100°C升高至400°C,ITO薄膜的迁移率 由24.6 cm²·V⁻¹·s⁻¹提高至32.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹.而 基底温度升高至500°C时,ITO薄膜的迁移率减 小至31.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹.这是因为随着基底温度的 升高(100—400°C),ITO薄膜的 R_q 由4.11 nm降 低至2.19 nm,减少了电子的晶界散射,从而提高 了迁移率.而当基底温度升高至500°C时,ITO薄 膜的结晶性减弱(图1),增加了膜层结构内的缺陷, 薄膜的 R_q 提高,增加了材料对自由电子的散射作 用,从而降低了迁移率^[26].ITO薄膜载流子浓度的 提高,增宽了光学带隙(3.64—3.97 eV),降低了光 学损耗.迁移率的提高,减小了材料的阻尼力,降 低了电学损耗.



图 5 不同基底温度 ITO 薄膜的 (a) 载流子浓度曲线和 (b) 迁移率曲线 Fig. 5. (a) Carrier concentration and (b) mobility of ITO thin films at different substrate temperature.

4 结 论

本文采用直流磁控溅射的方法,制备了不同基 底温度的ITO薄膜. 通过结晶性、表面形貌、紫外-可见吸收光谱、霍尔效应、折射率及介电常数的测 试,研究了不同基底温度所引起的ITO薄膜的光电 性质的变化,进而分析了其对表面等离子体光电损 耗的影响. 随着基底温度升高(100-500°C), ITO 薄膜的载流子浓度(4.1×10²⁰—2.48×10²¹ cm⁻³) 得到了提高,使得费米能级进入导带的程度增大, 进而出现莫斯布尔斯坦效应, 增宽了 ITO 薄膜的光 学带隙 (3.64-3.97 eV), 这使得电子的带间跃迁困 难加大,抑制了电子从低能级向高能级跃迁时吸 收光子的现象,从而降低了ITO薄膜的光学损耗. 另外,随着基底温度升高(100-400°C),对应ITO 薄膜的迁移率(24.6—32.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹)得到提高, 减小了材料的阻尼力,有效地降低了ITO薄膜的表 面等离子体电学损耗.

参考文献

- Zhang Y, Zhang B, Ye X, Yan Y Q, Huang L H, Jiang Z Y, Tan S Z, Cai X 2016 *Mat. Sci. Eng.: C* 59 577
- [2] Vaishnav V S, Patel S G, Panchal J N 2015 Sensor Actuat B: Chem. 206 381
- [3] Lee J, Jung B J, Lee J I, Chu H Y, Do L M, Shim H K 2002 J. Mater. Chem. 12 3494
- [4] Gwamuri J, Vora A, Mayandi J, Güney D, Bergstromb P L, Pearce J M 2016 Sol. Energ. Mat. Sol. C 149 250
- [5] Zhao S, Guo Y, Song S, Choi D, Hahm J 2012 Appl. Phys. Lett. 101 053117
- [6] Yasuhara R, Murai S, Fujita K, Tanaka K 2012 Phys. Status Solidi C 9 2533

- [7] Verma R K, Gupta B D 2010 J. Opt. Soc. Am. A 27 846
- [8] Wang X Y, Wang Y, Qin X, Yan X N, Zhang H F, He Y, Bai L H 2016 *Laser Optoelectron. Prog.* **53** 052401 (in Chinese) [王晓艳, 王燕, 秦雪, 阎晓娜, 张惠芳, 何英, 白丽华 2016 激光与光电子学进展 **53** 052401]
- [9] Kamakura R, Fujita K, Murai S, Tanakaet K 2015 J. Phys.: Conf. Ser. 619 012056
- [10] Michelotti F, Dominici L, Descrovi E, Danz N, Menchini F 2009 Opt. Lett. 34 839
- [11] Li L, Hao H, Zhao H 2017 Mater. Res. Express 4 016402
- [12] Boltasseva A, Atwater H A 2011 Science 331 290
- [13] Kim H, Osofsky M, Prokes S M, Glembocki O J, Piqué A 2013 Appl. Phys. Lett. 102 171103
- [14] Yang Y, Miller O, Christensen T, Joannopoulos J D, Soljacicet M 2017 Nano Lett. 7 1
- [15] Bobb D A, Zhu G, Mayy M, Gavrilenko A V, Mead P, Gavrilenko V I, Noginov M A 2009 Appl. Phys. Lett. 95 151102
- [16] Noginov M A, Zhu G, Bahoura M, Adegoke J, Small C E 2006 Opt. Lett. **31** 3022
- [17] Blaber M G, Arnold M D, Ford M J 2009 J. Phys.: Condens. Matter 21 144211
- [18] Kim H, Horwitz J S, Kushto G, Piqué A, Kafafi Z H, Gilmore C M, Chrisey D B 2000 J. Appl. Phys. 88 6021
- [19] West P R, Ishii S, Naik G V, Emani N K, Shalaev V M, Boltasseva A 2010 Laser Photon Rev. 4 795
- [20] Kim E, Lee B S, Bae J S, Kimb J P, Cho S J 2011 J. Ceram Process. Res. 12 699
- [21] Kim H, Gilmore C M, Piqué A, Horwitz J S, Mattoussi H, Murata H, Kafafi Z H, Chrisey D B 1999 J. Appl. Phys. 86 6451
- [22] Naik G V, Liu J, Kildishev A V, Shalaevab M V, Boltassevaa A 2012 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109 8834
- [23] Blažek D, Pištora J, Michael Č 2016 J. Nanosci. Nanotechnol. 16 7797
- [24] Peng S, Jiang J W, Li G, Zhang K X, Yang Y, Yao T T, Jin K W, Cao X, Xu G B, Wang Y 2016 J. Chin. Ceram. Soc. 44 987 (in Chinese) [彭寿, 蒋继文, 李刚, 张

宽翔,杨勇,姚婷婷,金克武,曹欣,徐根保,王芸 2016 硅酸 盐学报 44 987]

[25] Cai X Y, Wang X W, Li R X, Wang D K, Fang X, Fang D, Zhang Y P, Sun X P, Wang X H, Wei Z P 2018 Laser Optoelectron. Prog. 55 051602 (in Chinese) [蔡昕旸, 王

新伟, 李如雪, 王登魁, 方铉, 房丹, 张玉苹, 孙秀平, 王晓华, 魏志鹏 2018 激光与光电子学展 **55** 051602]

[26] Kulkarni A K, Schulz K H, Lim T S, Khanet M 1999 Thin Solid Film 345 273

Reduction of surface plasma loss of indium tin oxide thin films by regulating substrate temperature^{*}

Cai Xin-Yang¹) Wang Xin-Wei^{1)†} Zhang Yu-Ping²) Wang Deng-Kui¹) Fang Xuan¹)

Fang $\operatorname{Dan}^{1)\ddagger}$ Wang Xiao-Hua¹⁾ Wei Zhi-Peng¹⁾

 (State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (State Key Laboratory of Supramolecular Structures, Material Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University,

Changchun 130012, China)

(Received 24 April 2018; revised manuscript received 11 June 2018)

Abstract

Indium tin oxide (ITO) thin films, as a heavy doping n-type semiconductor material with a high carrier concentration, can realize the surface plasma effect and regulation of surface plasmon resonance wavelength in the near infrared region: the surface plasma has broad application prospect in surface plasmon devices. The ITO thin films are deposited on float glass substrates $(20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm})$ via the direct current (DC) magnetron sputtering by regulating substrate temperature from 100 °C to 500 °C. The deposited ITO thin films present a cubic polycrystalline iron manganese structure, in which the ITO film shows the strong crystallinity at 400 °C, so that it is conducive to reducing the defects of bound electrons and the damping force of thin film. The surface roughness of ITO thin film first decreases and then increases with the temperature increasing, correspondingly the root-mean-square roughness (R_q) of these films decreases from 4.11 nm to 2.19 nm, then increases to 2.56 nm. The $R_{\rm q}$ value of 2.19 nm corresponds to a preferable surface smoothness of ITO thin film, indicating that it can effectively increase carrier concentration of ITO thin film at 400 °C. The effects of the different substrate temperature on the photoelectric and surface plasma properties of ITO thin films are analyzed by UV-Vis absorption spectra, Hall measurement, refractive index and dielectric constant. As the temperature increases from 100 °C to 500 °C, the carrier concentration of ITO thin film is enhanced from 4.1×10^{20} cm⁻³ to 2.48×10^{21} cm⁻³, and thus increasing the probability of the Fermi level to the conduction band of ITO thin film. And the enhancement of carrier concentration induces the Moss-Burstein effect, which makes the edges of absorption spectrum of the ITO thin film gradually blue-shift from 340 nm to 312 nm, correspondingly broadening the optical band gap from 3.64 eV to 3.97 eV. These results cause the difficulties of electrons interband transition to be enhanced, and thus suppressing the phenomenon of absorbing photons for the electron transition from low level to high level, which ultimately reduces the optical loss of ITO thin film. In addition, the surface plasma effect is realized in a range from 1100 nm to 1700 nm for ITO thin film by regulating the substrate temperature. Meanwhile, the electronic mobility in the ITO thin film is also improved from 24.6 cm²·V⁻¹·s⁻¹ to 32.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹, which reduces the electronic scattering, and is beneficial to the increase of propagation length of surface plasma waves. The above results imply that we have attained the goal of the reducing the electrical loss of ITO thin film.

Keywords: surface plasmas, indium tin oxide, optical loss, electrical loss

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.67.20180794

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61404009, 61504012), the Jilin Provincial Science and Technology Development Plan, China (Grant No. 20170520118JH), and the Innovation Fund of Changchun University of Science and Technology, China (Grant No. XJJLG2016-11).

[†] Corresponding author. E-mail: wxw4122@cust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: fangdan19822011@163.com