



低能氨离子/基团扩散对铟锡氧化物薄膜电学性质的影响规律

赵世平 张鑫 刘智慧 王全 王华林 姜薇薇 刘超前 王楠 刘世民 崔云先 马艳平 丁万昱 巨东英

Influence of low-energy ammonia ion/group diffusion on electrical properties of indium tin oxide film

Zhao Shi-Ping Zhang Xin Liu Zhi-Hui Wang Quan Wang Hua-Lin Jiang Wei-Wei Liu Chao-Qian
Wang Nan Liu Shi-Min Cui Yun-Xian Ma Yan-Ping Ding Wan-Yu Ju Dong-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 236801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200860

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200860>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铟锡氧化物薄膜表面等离子体损耗降低的研究

Reduction of surface plasma loss of indium tin oxide thin films by regulating substrate temperature

物理学报. 2018, 67(18): 180201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180794>

后退火处理对铟锡氧化物表面等离子共振特性的影响

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide

物理学报. 2018, 67(17): 177802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180435>

氢元素对铟镓锌氧化物薄膜晶体管性能的影响

Effects of hydrogen impurities on performances and electrical reliabilities of indium-gallium-zinc oxide thin film transistors

物理学报. 2018, 67(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180074>

Tb掺杂双层锰氧化物La₄/3Sr₅/3Mn₂O₇的磁熵变和电输运性质

Magnetic entropy change and electrical transport properties of rare earth Tb doped manganites La₄/3Sr₅/3Mn₂O₇

物理学报. 2017, 66(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.157501>

溶胶-凝胶法制备氧化锡基薄膜及薄膜晶体管的研究进展

Research progress of tin oxide-based thin films and thin-film transistors prepared by sol-gel method

物理学报. 2020, 69(22): 228102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200653>

具有石墨烯/铟锑氧化物复合透明电极的GaN发光二极管

GaN-based light emitting diode with graphene/indium antimony oxide composite transparent electrode

物理学报. 2019, 68(24): 247303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190983>

低能氨离子/基团扩散对铟锡氧化物 薄膜电学性质的影响规律*

赵世平¹⁾ 张鑫¹⁾ 刘智慧²⁾ 王全¹⁾ 王华林¹⁾ 姜薇薇¹⁾ 刘超前¹⁾
王楠¹⁾ 刘世民¹⁾ 崔云先²⁾ 马艳平³⁾ 丁万昱^{1)†} 巨东英⁴⁾

1) (大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028)

2) (大连交通大学机械工程学院, 大连 116028)

3) (海南大学, 海南省特种玻璃重点实验室, 海口 570228)

4) (埼玉工业大学先端科学研究所, 埼玉 369-0293, 日本)

(2020年6月7日收到; 2020年8月6日收到修改稿)

有机-无机杂化甲氨铅碘类钙钛矿太阳能电池在制备及使用过程中, 甲氨铅碘层中的甲基铵离子易分解为甲基离子/基团和氨离子/基团, 其中氨离子/基团可以扩散进入铟锡氧化物 (indium tin oxide, ITO) 透明电极层, 并影响 ITO 的电学性质. 本文通过低能氨离子束与 ITO 薄膜表面相互作用, 研究低能氨离子/基团在 ITO 薄膜表面扩散过程, 及其对 ITO 薄膜电学性质的影响规律. 研究表明, 低能氨离子/基团在 ITO 薄膜表面扩散过程中, 主要与 ITO 晶格中的 O 元素结合形成 In/Sn—O—N 键. ITO 不同晶面的 O 元素含量不同, 低能氨离子/基团能够在无择优 ITO 薄膜表面的各个晶面进行扩散, 因此将严重影响其电学性质, 导致无择优 ITO 薄膜电阻率增加约 6 个数量级. 但 (100) 择优取向 ITO 薄膜的主晶面为 (100) 晶面, 最外层由 In/Sn 元素构成, 不含 O 元素. 因此 (100) 择优取向 ITO 薄膜能够有效地抑制低能氨离子/基团扩散, 并保持原始电学性质. 最终, (100) 择优取向 ITO 薄膜有望成为理想的有机-无机杂化甲氨铅碘类钙钛矿太阳能电池用透明电极层材料.

关键词: 铟锡氧化物, 择优取向, NH_x 离子/基团, 电学性质

PACS: 68.55.jm, 85.40.Ry, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.69.20200860

1 引言

以有机-无机杂化甲氨铅碘为代表的钙钛矿太阳能电池是目前最受研究者关注的光伏器件之一, 其光电转换效率在不到 10 年的时间里, 从 3.8% 飞跃至 25.2%^[1-4]. 典型的平板型钙钛矿太阳

能电池在透明玻璃基片上依次由透明电极层、电子传输层、钙钛矿层、空穴传输层和金属电极层构成^[5,6]. 为提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率, 大多数研究者都聚焦在电子传输层、钙钛矿层和空穴传输层, 鲜有研究者关注透明电极层^[7-9]. 铟锡氧化物 (indium tin oxide, ITO) 薄膜作为透明电极层, 在钙钛矿太阳能电池器件中被广泛应用. 钙

* 国家自然科学基金 (批准号: 51772038, 52072056, 51761010)、辽宁省-沈阳材料科学国家研究中心联合研发基金 (批准号: 2019JH3, 30100027)、海南省特种玻璃重点实验室开放课题、辽宁省教育厅项目 (批准号: JDL2019020, JDL2017002, JDL2017005) 和辽宁省自然科学基金计划指导计划 (批准号: 2019-ZD-0091, 2019-ZD-0096, 2019-ZD-0097, 2019-ZD-0114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dwysd@djtu.edu.cn

钛矿太阳能电池在制备及使用过程中, 甲氨铅碘层中的甲氨离子 (CH_3NH_3^+) 易分解为甲基离子/基团和氨 (NH_x) 离子/基团, 其中 NH_x 离子/基团或其他离子/基团可以扩散进入 ITO 透明电极层, 并影响其电学性质^[10,11]. 为了确保钙钛矿太阳能电池的服役稳定性和服役寿命, 除了钙钛矿光电转换层应该被重点研究外, ITO 透明电极层的电学稳定性也应该被重视.

为模拟钙钛矿太阳能电池器件中 NH_x 离子/基团在 ITO 电极层表面的扩散过程, 本文利用低能 NH_x 离子/基团与体心立方铁锰矿相结构的 ITO 薄膜表面进行相互作用, 通过研究低能 NH_x 离子/基团在具有不同 (100) 取向比重系数的 ITO 薄膜表面扩散后, 其电学性质变化规律, 讨论低能 NH_x 离子/基团在 ITO 薄膜表面的扩散过程, 及其影响 ITO 薄膜电学性质的机理, 并揭示 (100) 择优取向 ITO 薄膜抑制低能 NH_x 离子/基团扩散的机理, 为进一步提升钙钛矿太阳能电池器件的服役寿命和服役稳定性, 提供实验基础和理论依据.

2 实验

实验中, 利用 JGP-560 型磁控溅射系统, 以直流脉冲磁控溅射方法在普通载玻片上制备 4 种具有不同 (100) 取向比重系数的 ITO 薄膜. 所有 ITO 薄膜厚度均为 (600 ± 20) nm. 为方便起见, 将无择优 ITO 薄膜命名为 ITO 薄膜 1, 从薄膜 2 至 4, ITO 薄膜的 (100) 取向比重系数逐渐增大. 实验中, 载玻片依次经过丙酮、酒精、去离子水超声清洗, 各 10 min, 然后经 N_2 吹干, 最后固定在基片台上. 以纯度为 99.99% 的 ITO 靶材为溅射源, 靶材尺寸为 $\Phi 100 \times 3$ mm³, 靶材成分 In_2O_3 和 SnO_2 的重量百分比为 90%:10%, 溅射气体为高纯 Ar(99.99%). 为抑制溅射过程中靶材表面产生电弧, 实验溅射电源采用美国 AE 公司的 Pinnacle Plus 5 kW 型直流脉冲溅射电源, 溅射电压为矩形波电压. ITO 薄膜 1—4 的具体制备参数如表 1 所列. ITO 薄膜沉积过程中, 基片无外加热源. 为提升薄膜结晶质量, ITO 薄膜 1—4 制备后, 统一置于 JGP-560 型磁控溅射系统真空室基片台上, 利用基片台的加热装置, 在 0.6 Pa 纯 Ar 气氛下对 ITO 薄膜 1—4 进行退火处理, 退火温度为 200 °C, 退火时间为 1 h.

表 1 ITO 薄膜 1—4 的制备参数

Table 1. The detailed deposition parameters for ITO film 1—4.

沉积参数	数值
Base pressure/Pa	1.0×10^{-3}
Flow rate of Ar/sccm	20
Distance between target and substrate/cm	12
Pulse frequency/kHz	100
Reverse time/ μs	1
Sputtering power density/ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	2 (Film 1)
	4 (Film 2)
	6 (Film 3)
	8 (Film 4)
Working pressure/Pa	0.6

为模拟钙钛矿太阳能电池在服役过程中 NH_x 离子/基团在 ITO 薄膜表面的扩散过程, 将 ITO 薄膜样品面对离子源置于真空室内, ITO 薄膜样品表面与离子源距离固定为 11 cm. 当真空室背底真空 $< 10^{-4}$ Pa 时, 将流量为 20 sccm 的高纯 NH_3 (99.99%) 气体通入美国 AE 公司的 38CM 型考夫曼线性离子源, 通过插板阀, 将真空室内真空度保持在 0.46 Pa, 离子源功率、阳极电压和阳极电流分别为 350 W, 1.9 kV 和 0.18A. 此时, 离子源内产生 NH_x 离子/基团, 在阳极电压的驱动下, 经离子源狭缝准直, 形成 NH_x 离子束. 由于离子源内阳极电压为 1.9 kV, 因此 NH_x 离子的动能低于 1.9 keV, 即为低能 NH_x 离子束. 低能 NH_x 离子束与 ITO 薄膜表面相互作用, 并扩散进 ITO 薄膜表面. 在低能 NH_x 离子束与 ITO 薄膜表面相互作用全过程中, 利用标准 K 型热电偶监控基片温度. 结果表明, ITO 薄膜基片初始温度为室温 (20 °C), 在低能 NH_x 离子束作用过程中, ITO 薄膜基片温度缓慢增加, 但均未超过 50 °C. 本实验所使用的美国 AE 公司的 38CM 型考夫曼线性离子源具有较高稳定性, 不同批次实验结果差异性较小. 但是, 由于离子源不同位置处离子束密度有差异, 将导致同批次实验中不同位置处基片的实验结果可能出现明显差异. 为避免由于基片位置不同导致的实验结果偏差, 实验中分别将 ITO 薄膜 1—4 固定于基片台相同位置, 逐一进行低能 NH_x 离子束作用.

在对 ITO 薄膜进行表征时, 利用 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪 (XRD) 测试 ITO 薄膜的

晶体结构, X 射线源为 Cu $K_{\alpha 1}$ 射线 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 扫描模式、扫描步长、积分时间分别为 $\theta-2\theta$ 模式、 0.02° 和 0.5 s . 利用 Hall 8800 霍尔测试系统测试 ITO 薄膜的电学性质, 测试区磁感应强度为 0.68 T , 测试温度为室温. 利用 Quatum 2000 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品进行成分分析, 测试系统本底真空 $2.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$; X 射线源为 Al K_{α} 射线 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$); 入射角度 45° ; 带通能量为 29.35 eV , 高分辨谱步长 0.125 eV . 测试前, 利用 XPS 系统自带的 Au 样品对 XPS 测试系统进行校正 (Au $4f_{7/2}$, 84.0 eV); 测试后, 利用 ITO 薄膜表面污染的 C $1s$ 峰位 (284.6 eV), 对 XPS 测试结果进行校正. 高分辨谱测试前, 利用 XPS 系统自带的 Ar 离子枪对 ITO 薄膜表面进行溅射清洗, 以去除表面有机污染, Ar 离子枪加速电压 2 keV , 入射角度 45° , 溅射速率 $1-2 \text{ nm/min}$, 溅射清洗 4 min .

3 结果与讨论

3.1 ITO 薄膜晶体结构分析

为确定 ITO 薄膜的晶体结构及择优取向, 所有 ITO 薄膜在与低能 NH_x 离子/基团进行相互作用前后, 均进行 $\theta-2\theta$ 模式 XRD 测试. 图 1 为 ITO 薄膜在与低能 NH_x 离子/基团进行相互作用前的归一化 XRD 谱. 从图 1 中可以看出, 与标准 In_2O_3 粉末 XRD 谱相比较, 所有 ITO 薄膜均为立方铁锰矿相结构^[12]. 但是, 图 1 中 ITO 薄膜 XRD 不

同晶面相对衍射强度并不相同. ITO 薄膜 1 的 XRD 谱中各衍射峰相对强度与标准粉末的 XRD 谱相同, 表明 ITO 薄膜 1 为无择优多晶结构. 与标准粉末的 XRD 谱相比较, ITO 薄膜 2—4 的 (400) 晶面衍射峰相对强度逐渐增强, 而 (222) 晶面的衍射峰相对强度逐渐减弱, 表明 ITO 薄膜 2—4 逐渐转变为 (400) 择优取向 (与 (100) 择优取向相同). 上述 ITO 薄膜与低能 NH_x 离子/基团进行相互作用后, XRD 图谱并无变化. 这是因为离子源阳极电压为 1.9 kV , 即 NH_x 离子/基团的动能小于 1.9 keV , 即为低能 NH_x 离子/基团, 且作用时间仅为 10 min , 因此, 低能 NH_x 离子/基团所携带的动能, 不足以使 ITO 薄膜晶体结构以及择优取向发生变化.

实验中 XRD 扫描模式为 $\theta-2\theta$ 扫描, 获得的衍射峰均来自于平行于 ITO 薄膜表面的晶面. 为定量研究 ITO 薄膜 1—4 中平行于薄膜表面的 (100) 晶面的比重系数, 对图 1 中 XRD 曲线的 (222) 和 (400) 衍射峰 (相同于 (100) 衍射峰) 面积进行计算, 以无择优 ITO 薄膜 1 的 XRD 最强衍射峰 (222) 为参考, 计算 ITO 薄膜 2—4 中平行于薄膜表面的 (100) 晶面的比重系数. 其中, 定义无择优 ITO 薄膜 1 的 (222) 晶面与 (100) 晶面的比重相同, 即相对于 (222) 晶面, ITO 薄膜 1 的 (100) 晶面的比重系数为 1. 具体计算过程如下: 首先, 计算 ITO 薄膜 1—4 的 XRD(222) 和 (100) 衍射峰的面积; 其次, 以无择优 ITO 薄膜 1 的 XRD(222) 和 (100) 衍射峰面积为基准, 分别将 ITO 薄膜 1—4 的 XRD(222) 衍射峰面积与 ITO 薄膜 1 的 (222) 衍射峰面积做比值, 得到 $(222)_x$ 系数; 分别将 ITO 薄膜 1—4 的 XRD(100) 衍射峰面积与 ITO 薄膜 1 的 (100) 衍射峰面积做比值, 得到 $(100)_x$ 系数; 最后, 定义 ITO 薄膜 1—4 的 $(400)_x$ 系数与 $(222)_x$ 系数的比值, 为 ITO 薄膜 1—4 的 (100) 取向比重系数, 具体如表 2 所列. 从表 2 可以看出, 按 1—4 的

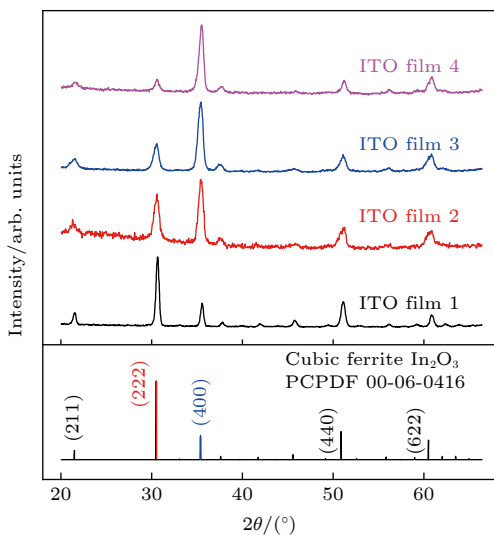


图 1 原始 ITO 薄膜 XRD 谱线

Fig. 1. XRD patterns of original ITO films.

表 2 ITO 薄膜 1—4 的 $(222)_x$ 系数、 $(100)_x$ 系数和 (100) 取向比重系数

Table 2. The coefficient of $(222)_x$, $(100)_x$, and (100) lattice plane proportion of ITO film 1—4.

	$(222)_x$ 系数	$(100)_x$ 系数	(100)取向比重系数
ITO film 1	1.00	1.00	1.00
ITO film 2	0.67	2.78	4.15
ITO film 3	0.41	3.12	7.61
ITO film 4	0.18	3.08	17.11

顺序, ITO 薄膜的 (100) 取向比重系数从 1.00 逐渐增加至 17.11, 表明 ITO 薄膜 1—4 逐渐由无择优转变为 (100) 择优.

3.2 ITO 薄膜电学性质分析

ITO 薄膜作为透明电极层, 其电学性质对钙钛矿太阳能电池整体性能而言, 是非常重要的. 利用 Hall 测试系统可以得到 ITO 薄膜的载流子浓度 (n)、载流子迁移率 (μ) 和电阻率 (ρ) 等数据, 如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, 在与低能 NH_x 离子/基团相互作用前, 所有 ITO 薄膜的 n , μ , ρ 分别保持在约 10^{20} cm^{-3} , $(28.21 \pm 0.93) \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 范围内. 对于所有 ITO 薄膜的 μ 而言, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, 其值略有降低, 为 $(26.96 \pm 0.89) \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 但是, 经过与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, ITO 薄膜的 n 和 ρ 发生不同的变化. 对于 ITO 薄膜 1 而言, n 降低了 5 个数量级, ρ 增加了 6 个数量级. ITO 薄膜 2 和 3 的变化趋势与 ITO 薄膜 1 相似, 但 n 和 ρ 的变化率略低于 ITO 薄膜 1. 对于 ITO 薄膜 4 而言, n , ρ 均没有发生明显变化.

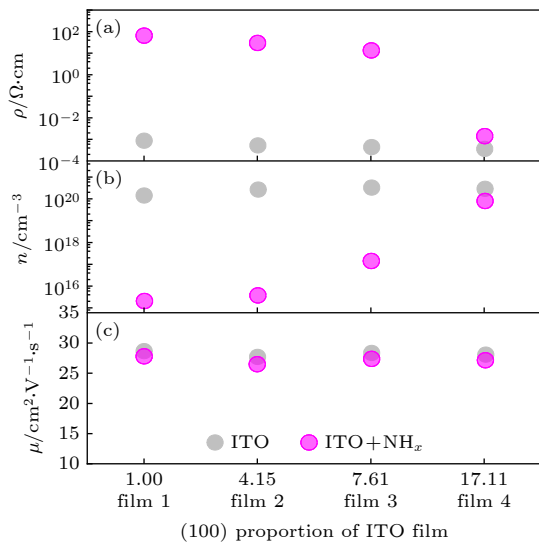


图 2 与低能 NH_x 离子/基团相互作用前后 ITO 薄膜的电学性质 (a) 电阻率; (b) 载流子浓度; (c) 载流子迁移率
Fig. 2. The electronic property of ITO films before and after low-energy NH_x ion/group bombardment: (a) Resistivity; (b) carrier concentration; (c) carrier mobility.

结合图 1 和图 2 的结果, 似乎可以得到这样的结论: 低能 NH_x 离子/基团与不同 ITO 薄膜表面相互作用后, 产生了不同的效果: 1) 对于无择优的

ITO 薄膜 1 而言, 低能 NH_x 离子/基团与其表面相互作用后, 其电学性质受到严重恶化; 2) 随着 ITO 薄膜 (100) 取向比重系数的增加, 低能 NH_x 离子/基团与其表面相互作用后, 其电学性质恶化程度逐渐减弱; 3) 对于 (100) 取向比重系数最大的 ITO 薄膜 4 而言, 低能 NH_x 离子/基团与其表面相互作用后, 其电学性质几乎不受影响. 那么, 有两个问题需要考虑: 1) 为什么低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用后 ITO 薄膜电学性质恶化? 2) 为什么 (100) 择优取向能够抑制低能 NH_x 离子/基团对 ITO 薄膜电学性质的恶化?

3.3 XPS 分析

一般而言, ITO 薄膜的电学性质主要受到其化学成分、化学键结构配比和结晶程度等影响. 在本文中, 所有的 ITO 薄膜都是用高纯 Ar 溅射相同的 ITO 靶材制备而成, 因此, 所有 ITO 薄膜的化学成分和化学键结构均是相同的^[13,14]. 并且, 根据图 1 和图 2 可知, 在低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用前, 所有 ITO 薄膜的电学性质也是相似的. 因此, 本文重点讨论低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用后, ITO 薄膜的化学成分和化学键结构配比.

为了回答前文提出的两个问题, 对与低能 NH_x 离子/基团作用前后的 ITO 薄膜表面分别进行高分辨 XPS 测试. 图 3 给出了 ITO 薄膜与低能 NH_x 离子/基团相互作用前后的 O 1s 和 N 1s 的高分辨 XPS 谱. 从图 3(a) 可以看出, 以 ITO 薄膜 1 为例, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用前, ITO 薄膜 1 不含 N 元素, ITO 薄膜 2—4 的结果与 ITO 薄膜 1 相同. 但是, 经过低能 NH_x 离子/基团作用后, ITO 薄膜 1—4 的高分辨 XPS 谱均在 396.59 和 404.22 eV 处出现 N 1s 谱峰, 如图 3(b) 所示. 通过与 XPS 手册对比可知, 峰位为 396.59 和 404.22 eV 的 N 1s 谱峰分别对应 In/Sn—O—N (Metal—O—N, M—O—N) 键和 N—O—N 键^[15,16]. 通过图 3(a) 和图 3(b) 的对比可知, 低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用后, 已经扩散进入 ITO 薄膜表面. 同样, 以 ITO 薄膜 1 为例, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用前, O 1s 的高分辨 XPS 谱只在 530.11 eV 处存在一个峰, 对应的是 In/Sn—O 键, 如图 3(c) 所示. ITO 薄膜 2—4 的结果与 ITO 薄膜 1 相同. 但是, 经过低能 NH_x 离子/基团

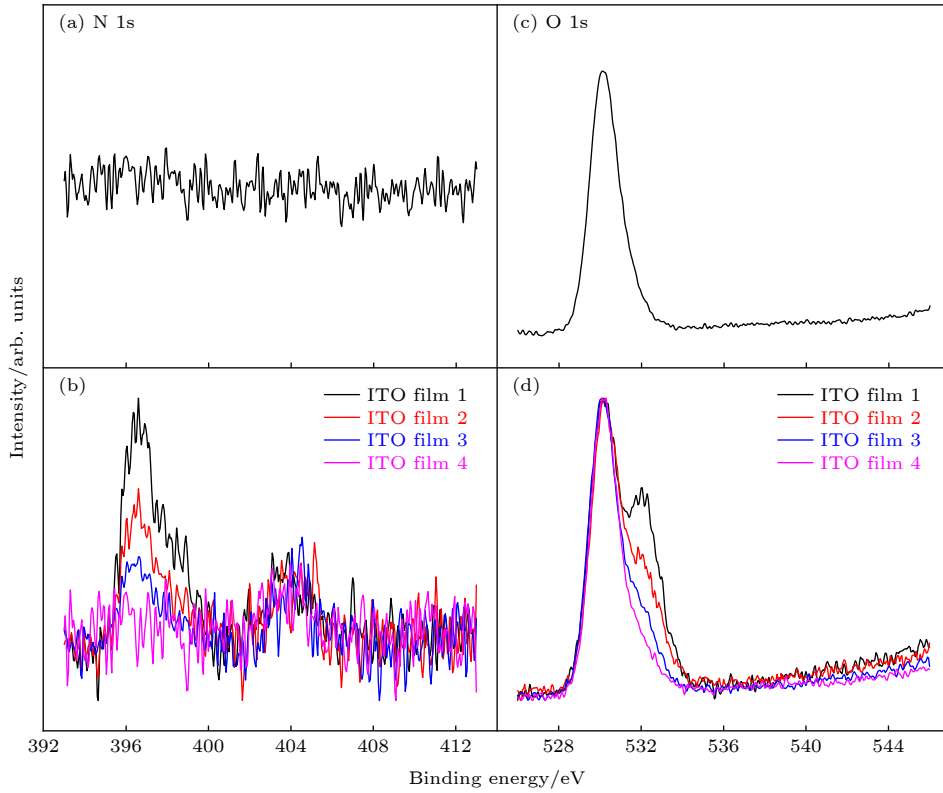


图3 高分辨 XPS 谱 (a) ITO 薄膜 1 与低能 NH_x 离子/基团相互作用前的 N 1s 峰; (b) ITO 薄膜 1—4 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后的 N 1s 峰; (c) ITO 薄膜 1 与低能 NH_x 离子/基团相互作用前的 O 1s 峰; (d) ITO 薄膜 1—4 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后的 O 1s 峰

Fig. 3. High-resolution XPS spectrum: (a) N 1s for ITO film a before low-energy NH_x ion/group bombardment; (b) O 1s for ITO film a before low-energy NH_x ion/group bombardment; (c) N 1s for ITO films 1 to 4 bombarded by low-energy NH_x ion/group; (d) O 1s for ITO films 1 to 4 bombarded by low-energy NH_x ion/group.

作用后, ITO 薄膜 1—4 的 O 1s 高分辨 XPS 谱除 530.11 eV 的主峰外, 在 531.97 eV 处出现 1 个弱的肩峰, 如图 3(d) 所示. 最重要的是, 按 ITO 薄膜 1—4 的顺序, 396.59 eV 处对应 M—O—N 键的 N 1s 谱峰的相对强度越来越弱; 同时, O 1s 谱中 531.97 eV 处肩峰的相对强度也越来越弱.

ITO 薄膜与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, 为定量研究 ITO 薄膜中 O 和 N 的化学键结构变化, 对 O 1s 的高分辨 XPS 谱线进行 Gaussian 拟合. 以 ITO 薄膜 1 为例, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, O 1s 高分辨 XPS 谱线的 Gaussian 拟合结果如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 3 条拟合曲线的峰位分别在 530.2, 532.0 和 533.1 eV 处, 根据 XPS 手册^[15,16], 这 3 个峰位分别对应着 In/Sn—O—In/Sn (Metal—O—Metal, M—O—M) 键、M—O—N 键和 N—O—N 键. 根据半经验公式可以计算上述 3 种含 O 化学键占总 O 化学键的百分比, 以及 2 种含 N 化学键占总 N 化学键的百分比,

$$A_x = \frac{I_x}{\sum I_i}, \quad (1)$$

其中 A_x 为 A 元素的 x 化学键占 A 元素总化学键的百分比; I_x 为 A 元素的 x 化学键的 Gaussian 拟合

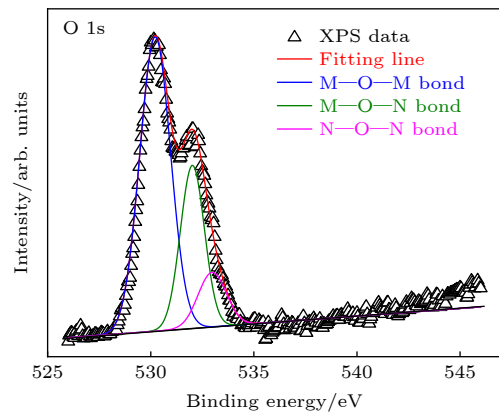


图4 ITO 薄膜 1 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后 O 1s 高分辨 XPS 谱 Gaussian 拟合结果

Fig. 4. Gaussian peak fitting procedure applied to O 1s high-resolution XPS spectrum of ITO film 1 bombarded by low-energy NH_x ion/group.

曲线积分面积^[15,16]. 根据 Gaussian 拟合结果及半经验公式 (1) 计算结果可知, 对于全部 ITO 薄膜, 与低能 NH_x 离子/基团作用后, ITO 薄膜中 N—O—N 化学键占 O 总化学键的比例保持在 (10.2 ± 0.7)%. 但是, 与低能 NH_x 离子/基团作用后, 按 ITO 薄膜 1—4 的顺序, ITO 薄膜中 M—O—N 化学键占 O 总化学键的比例从 27.4% 降低至 2.1%; ITO 薄膜中 M—O—N 化学键占 N 总化学键的比例从 70.8% 降低至 9.5%, 如图 5 所示.

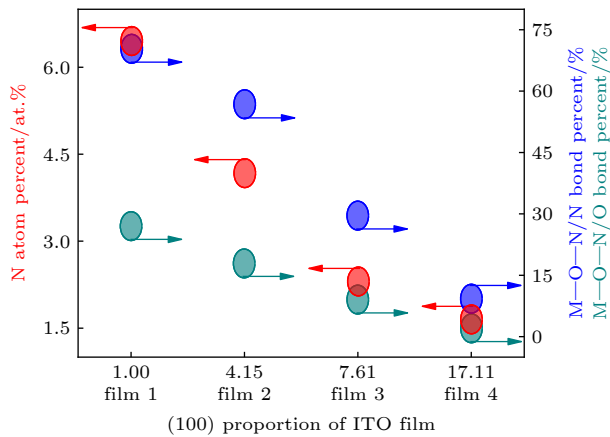


图 5 N 元素原子百分比, M—O—N 化学键占 N 总化学键和 O 总化学键的百分比

Fig. 5. Atomic percentage of N, as well as percentage of M—O—N bond from all N bonds and O bonds, respectively.

为定量研究 XPS 测试结果, 根据半经验公式 (2) 可以计算与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, ITO 薄膜中 N 元素的原子百分比为

$$A_N = \frac{I_N/S_N}{\sum I_i/S_i}, \quad (2)$$

其中 A_N 为 N 元素原子百分比; I_N 为 N 元素高分辨 XPS 谱峰积分面积; S_N 为 N 元素的 XPS 测试灵敏度因子^[15,16]. 计算结果表明, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, ITO 薄膜中 N 元素的原子百分比, 按薄膜 1—4 的顺序, 由 6.5% 降低至 1.9%, 如图 5 所示.

根据图 3—图 5 中的 XPS 测试结果, 关于图 2 中低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用后, 其电学性质产生变化的原因, 可以进行如下解释: 首先, 对于 ITO 薄膜而言, Sn⁴⁺提供的电子载流子和 O 空位提供的空穴载流子是 ITO 薄膜导电的主要机理^[17,18]. 根据图 3—图 5 中 XPS 测试结

果可知, 低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用后, 部分低能 NH_x 离子/基团扩散进入 ITO 薄膜表面, 并与 ITO 薄膜中的 In/Sn 和 O 产生化学反应, 形成 M—O—N 键. 在 ITO 薄膜中形成 M—O—N 键, N 将占据 O 空位并吸附 Sn⁴⁺提供的电子载流子, 因此将同时降低 ITO 薄膜的电子载流子浓度和空穴载流子浓度, 如图 2 所示. 其次, 对于 ITO 薄膜而言, 晶界散射是影响其载流子迁移率的主要因素^[19,20]. 由于本实验是利用低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用, 其所携带的能量不足以改变 ITO 薄膜的晶体结构及结晶质量, 因此不会对其载流子迁移率产生明显影响, 如图 2 所示. 但是, 这并不能解释为什么 (100) 择优取向能够抑制低能 NH_x 离子/基团对 ITO 薄膜电学性质的恶化?

3.4 低能 NH_x 离子/基团扩散过程分析

根据薄膜生长理论^[21,22], 磁控溅射方法生长的 ITO 薄膜均为多晶结构, 薄膜内存在很多晶界结构. 根据本课题组前期研究成果^[13], 无择优 ITO 薄膜 1 由等轴晶构成, 各等轴晶的空间取向完全随机; 而 (100) 择优取向 ITO 薄膜 2—4 由柱状晶构成, 柱状晶内部各晶粒沿薄膜表面法向方向的取向高度一致, 均为 (100) 取向. 低能 NH_x 离子/基团在 ITO 薄膜表面相互作用后, 将扩散至 ITO 晶界以及 ITO 晶粒内. 根据 XRD 和 XPS 测试结果, 低能 NH_x 离子/基团在 ITO 晶界及晶粒内具有不同的扩散过程.

首先, ITO 薄膜中晶界处多为非晶结构, 非晶 ITO 结构中存在部分 O 垂悬键 (O—). 一般而言, ITO 晶界处的 O—键化学活性较高, 易与扩散进 ITO 薄膜的低能 NH_x 离子/基团发生化学反应, 形成 N—O—N 键. N—O—N 键的形成将导致 N 占据 O 空位并吸附 Sn⁴⁺提供的电子载流子, 同时降低 ITO 薄膜的电子载流子浓度和空穴载流子浓度. 但是, 无论 ITO 薄膜是否具有 (100) 择优取向, 其原始晶界密度都是相似的. 并且, 低能 NH_x 离子/基团不会改变 ITO 薄膜的晶界密度. 因此, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, 无论 ITO 薄膜是否具有 (100) 择优取向, 其载流子迁移率 μ 仅受到些许影响, 正如图 2 所示, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, ITO 薄膜 1—4 的载流子迁移率 μ 值从 (28.21 ± 0.93) cm²/(V·s) 略降低至 (26.96 ±

0.89) $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

其次, ITO 薄膜的晶体结构为立方铁锰矿相 In_2O_3 结构, 其原胞为 In_4O_6 , In 原子分别位于 Wyckoff 位置 b 和 d 位, O 原子位于 e 位, 原胞可以表示为 $\text{In}^b\text{In}^d\text{O}$, 空间结构如图 6(a) 所示^[23-26]. 为定性研究低能 NH_x 离子/基团在 ITO 晶格中的扩散过程, 先以 In_2O_3 晶体结构为例进行讨论. 图 6(b)–(d) 给出 In_2O_3 低 Miller 指数的 (100)/(010)/(001), (110)/(101)/(011), (111) 晶面原子排布. 从图 6(b)–(d) 中可以看出, In_2O_3 的 (100) 晶面最外层由 In 元素构成; 而 In_2O_3 的 (110) 和 (111) 晶面最外层均由 In/O 元素构成, 其中, O 元素原子百分比含量分别约为 56% 和 25%. ITO 的晶体结构与 In_2O_3 相同, 区别仅为 In_2O_3 中原子百分比约 10% 的 In 元素被 Sn 元素替代. 因此, ITO 的 (100) 晶面最外层由 In/Sn 元素构成; 而 ITO 的 (110) 和 (111) 晶面最外层由 In/Sn/O 元素构成, 其中, O 元素原子百分比含量分别约为 56% 和 25%. 在本实验中, 离子源阳极电压为 1.9 kV, 因此 NH_x 离子/基团的动能小于 1.9 keV, 即为低能 NH_x 离子/基团, 低能 NH_x 离子/基团较难直接与 ITO 中的 In/Sn 元素发生化学反应并形成

M—N—M 键. 综合上述因素可知, 由于 ITO(100)/(010)/(001) 晶面最外层完全由 In/Sn 元素构成, 因此, 低能 NH_x 离子/基团较难在 ITO(100)/(010)/(001) 晶面发生化学反应并扩散进入这些晶面, 正如图 5 所示, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, (100) 择优取向 ITO 薄膜 1 中 In/Sn—O—N 键含量较低. 但是, ITO 的 (110)/(101)/(011) 晶面和 (111) 晶面均含有 O 元素, 低能 NH_x 离子/基团容易与这些晶面上的 O 元素发生化学反应, 形成 In/Sn—O—N 键并扩散进入这些晶面, 正如图 5 所示, 与低能 NH_x 离子/基团相互作用后, ITO 薄膜 1—3 中 In/Sn—O—N 键含量较高. In/Sn—O—N 键中的 N 元素占据 ITO 中的 O 空位并吸附 Sn^{4+} 提供的电子载流子, 即 In/Sn—O—N 键将同时降低 ITO 薄膜的电子载流子浓度和空穴载流子浓度. 因此, ITO 薄膜中 In/Sn—O—N 键的含量将严重影响 ITO 薄膜的载流子浓度 n 和电阻率 ρ , 正如图 2 所示, ITO 薄膜 1—3 中 In/Sn—O—N 键含量较高, 导致其载流子浓度 n 和电阻率 ρ 变化了 5—6 个数量级; 而 (100) 择优取向 ITO 薄膜 4 中 In/Sn—O—N 键含量较低, 导致其载流子浓度 n 和电阻率 ρ 只有些许变化. 因此, 根据

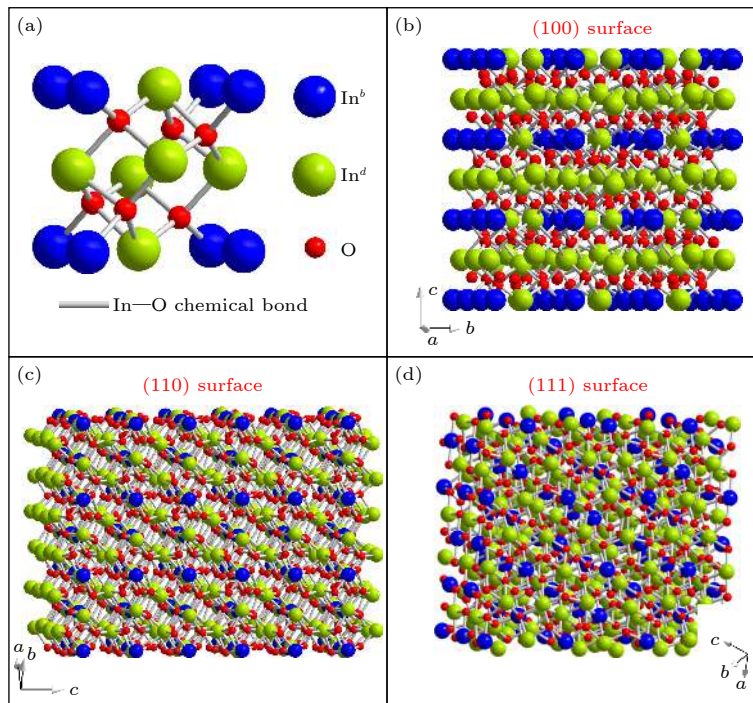


图 6 In_2O_3 晶体结构示意图 (a) In_2O_3 原胞; (b) In_2O_3 (100)/(010)/(001) 晶面; (c) In_2O_3 (110) (101)/(011) 晶面; (d) In_2O_3 (111) 晶面

Fig. 6. Schematic illustration of In_2O_3 unit cell: (a) Primitive unit cell of In_2O_3 ; (b) schematic illustration of side view (100) surface; (c) schematic illustration of side view (110) surface; (d) schematic illustration of side view (111) surface.

ITO 不同晶面元素分布情况, ITO 的 (100)/(010)/(001) 晶面能够抑制低能 NH_x 离子/基团扩散.

再次, ITO 不同晶面的表面自由能 (γ , J/m^2) 也是影响低能 NH_x 离子/基团扩散的重要因素之一. 根据固体物理及晶体生长理论, 低能 NH_x 离子/基团在 ITO 各晶面扩散时, 更容易在低表面能晶面进行化学反应, 形成化学键结构^[27,28]. 根据第一性原理计算可知, In_2O_3 的 $\gamma_{\{100\}/\{010\}/\{001\}}$, $\gamma_{\{110\}/\{101\}/\{011\}}$, $\gamma_{\{111\}}$ 分别为 1.76, 1.07, 0.89 J/m^2 ^[10,29,30]. ITO 的晶体结构与 In_2O_3 相同, 区别仅为 In_2O_3 中原子百分比约为 10% 的 In 元素被 Sn 元素替代. 就 ITO 而言, Sn 元素均匀地在 In_2O_3 晶格中进行替位掺杂, 即 ITO 的 $\gamma_{\{100\}/\{010\}/\{001\}} > \gamma_{\{110\}/\{101\}/\{011\}} > \gamma_{\{111\}}$. 因此, 根据 ITO 不同晶面自由能情况, ITO 的 (100)/(010)/(001) 晶面能够抑制低能 NH_x 离子/基团扩散.

最后, 在本实验中, 低能 NH_x 离子/基团在考夫曼型离子源中产生, 在离子源阳极电压的驱动下, 经离子源狭缝准直, 形成低能 NH_x 离子束, 直线运动 11 cm 后与 ITO 薄膜表面相互作用. 狭缝准直作用及小的运动距离可保证 NH_x 离子束垂直于 ITO 薄膜表面, 入射角不会超过 10° . 因此, 与等离子体全方位注入等技术相比较, 本实验可以避免由于 NH_x 离子束入射角度的不均匀性所引起的低能 NH_x 离子/基团在 ITO 薄膜内产生各向异性扩散, 即本实验中, 低能 NH_x 离子/基团只沿 ITO 薄膜表面法线方向向薄膜内扩散^[31,32]. 同理, 本实验可以避免由于 ITO 表面粗糙所导致的阴影效应对低能 NH_x 离子/基团扩散的影响. 从 NH_x 离子束入射角度考虑, 对于无择优多晶 ITO 薄膜而言, 低能 NH_x 离子/基团沿 ITO 各晶面扩散的几率相同, 包括各低 Miller 指数晶面, 如 (100)/(010)/(001), (110)/(101)/(011), (111) 等晶面. 除 (100)/(010)/(001) 晶面外, 其他晶面均含有 O 元素, 因此, 对于无择优多晶 ITO 薄膜而言, 低能 NH_x 离子/基团能够与这些晶面上的 O 元素相互结合, 形成 M—O—N 键和 N—O—N 键, 如图 3—图 6 所示. 相反, 对于 (100) 择优取向 ITO 薄膜而言, 低能 NH_x 离子/基团只能沿 ITO(100) 晶面进行扩散. 而 ITO(100) 晶面完全由 In/Sn 元素构成, 不含 O 元素. 因此, 低能 NH_x 离子/基团几乎不能在 ITO(100) 晶面形成化学键, 如图 3—图 6 所示.

4 结 论

本文利用低能 NH_x 离子束与 ITO 薄膜表面相互作用, 研究低能 NH_x 离子/基团在 ITO 薄膜中的扩散过程, 及其对 ITO 薄膜电学性质的影响规律, 重点研究 (100) 择优取向 ITO 薄膜抑制低能 NH_x 离子/基团扩散的机理. 低能 NH_x 离子/基团与 ITO 薄膜表面相互作用后, 无择优多晶 ITO 薄膜的载流子浓度严重降低, 直接导致其电阻率增加约 6 个数量级; 但 (100) 择优取向 ITO 薄膜的电学性质几乎不受影响. 根据 XPS 测试结果可知, 低能 NH_x 离子/基团在 ITO 薄膜表面扩散过程中, 主要与 ITO 晶格中的 O 元素结合形成 In/Sn—O—N 键. 根据 ITO 薄膜晶体结构计算可知, ITO 的 (100) 晶面最外层由 In/Sn 元素构成, 其表面自由能 $\gamma_{\{100\}/\{010\}/\{001\}} = 1.76 \text{ J}/\text{m}^2$; 而 ITO 的 (110) 和 (111) 晶面最外层由 In/Sn/O 元素构成, 其中, O 元素原子含量比分别约为 56% 和 25%, 表面自由能 $\gamma_{\{110\}/\{101\}/\{011\}}$ 和 $\gamma_{\{111\}}$ 分别为 1.07 和 0.89 J/m^2 . 结合 ITO 薄膜晶体结构计算结果及 XPS 测试结果可知, 低能 NH_x 离子/基团与无择优 ITO 薄膜表面相互作用过程中, 无择优多晶 ITO 薄膜中多个含 O 元素的低表面自由能晶面与低能 NH_x 离子/基团反应生成大量 In/Sn—O—N 化学键, 这是导致其载流子浓度严重降低的主要原因. 相反, ITO 的高表面自由能 (100) 晶面不含 O 元素, 低能 NH_x 离子/基团与 (100) 择优取向 ITO 薄膜表面相互作用过程中, (100) 择优取向 ITO 薄膜中仅含有少量 In/Sn—O—N 化学键, 因此其电学性质几乎不受影响, 这是 (100) 择优取向 ITO 薄膜抑制低能 NH_x 离子/基团扩散的主要机理.

最后, 选用 (100) 择优取向 ITO 薄膜作为甲氨铅碘类钙钛矿太阳能电池的透明电极材料, 可有效地抑制低能 NH_x 离子/基团对 ITO 薄膜电学性质的恶化, 提高甲氨铅碘类钙钛矿太阳能电池的服役稳定性和服役寿命.

参 考 文 献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H

- J 2012 *Science* **338** 643
- [3] Jung E H, Jeon N J, Park E Y, Moon C S, Shin T J, Yang T Y, Noh J H, Seo J 2019 *Nature* **567** 511
- [4] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best research cell efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv> [2020-04-25]
- [5] Tan H R, Jain A, Voznyy O, Lan X Z, Arquer de F P G, Fan J Z, Quintero-Bermudez R, Yuan M J, Zhang B, Zhao Y C, Fan F J, Li P C, Quan L N, Zhao Y B, Lu Z H, Yang Z Y, Hoogland S, Sargent E H 2017 *Science* **355** 722
- [6] Wang Y B, Cui D Y, Zhang C Y, Han L Y, Yang X D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158401 (in Chinese) [王言博, 崔丹钰, 张才益, 韩礼元, 杨旭东 2019 物理学报 **68** 158401]
- [7] Ono L K, Juarez-Perez E J, Qi Y B 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 30197
- [8] Asghar M I, Zhang J, Wang H, Lund P D 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **77** 131
- [9] Zhang Y, Zhou H P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158804 (in Chinese) [张钰, 周欢萍 2019 物理学报 **68** 158804]
- [10] Zhao S, Lü Z, Guo X, Liu C, Wang H, Jiang W, Liu S, Wang N, Cui Y, Ding W, Han B, Ju D 2018 *Materials* **11** 01991
- [11] Shen L H, Liu J, Lü W, Wu L J, Qi D L, Zhou Y W, Lei W W 2019 *Appl. Surf. Sci.* **476** 418
- [12] Liu H Y, Avrutin V, Izyumskaya N, Ozgur U, Morkoc H 2010 *Superlattices Microstruct.* **48** 458
- [13] Lü Z X, Liu J D, Wang D Y, Tao H L, Chen W C, Sun H T, He Y F, Zhang X, Qu Z Y, Han Z C, Guo X L, Zhao S P, Cui Y X, Wang H L, Liu S M, Liu C Q, Wang N, Jiang W W, Chai W P, Ding W D 2018 *Mater. Chem. Phys.* **209** 38
- [14] Chen W C, Sun H T, Jiang W W, Wang H L, Liu S M, Liu C Q, Wang N, Cui Y X, Chai W P, Ding W Y, Han B 2018 *Mater. Lett.* **220** 8
- [15] Beamson G, Briggs D 1992 *High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA3000 database* (New York: Wiley) pp53–277
- [16] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D 1995 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie: Physical Electronics Inc.) pp29–198
- [17] Barquinha P, Martins R, Pereira L, Fortunato E 2012 *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices* (West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.) p12
- [18] Levy D, Castellón E 2018 *Transparent Conductive Materials: From Materials via Synthesis and Characterization to Applications* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) p57
- [19] Lee H C, Park O O 2004 *Vacuum* **75** 275
- [20] Mei F, Yuan T, Li R, Qin K, Huang J 2018 *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **29** 14620
- [21] Lüth H 2015 *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (6th Ed.) (New York: Springer-Verlag) pp271–315
- [22] Wu Z Q, Wang B, Sun X 2017 *The Film Growth* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) pp105–124 (in Chinese) [吴自勤, 王兵, 孙霞 2017 薄膜生长(第二版) (北京: 科学出版社) 第105—124页]
- [23] Villars P 1997 *Pearson's Handbook Desk Edition: Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (Ohio: ASM International) p2195
- [24] Zhang S, Dong D D, Wang Z J, Dong C, Häußler P 2018 *Sci. China Mater.* **61** 409
- [25] Cai X Y, Wang X W, Zhang Y P, Wang D K, Fang X, Fang D, Wang X H, Wei Z P 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 180201 (in Chinese) [蔡昕昉, 王新伟, 张玉苹, 王登魁, 方铨, 房丹, 王晓华, 魏志鹏 2018 物理学报 **67** 180201]
- [26] Liu H, Zhang Y, Zhang X, Wang Q, Wang H L, Zhang S, Ma Y P, Cui Y X, Ding W Y, Dong C 2020 *J. Alloys Compd.* **836** 155514
- [27] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed.) (Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.) p374
- [28] Hofmann P 2015 *Solid State Physics: An Introduction* (2nd Ed.) (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) p285
- [29] Zhang K H L, Walsh A, Catlow C R A, Lazarov V K, Egdell R G 2010 *Nano Lett.* **10** 3740
- [30] Jiang H, Zhou Y R, Liu F Z, Zhou Y Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 177802 (in Chinese) [蒋行, 周玉荣, 刘丰珍, 周玉琴 2018 物理学报 **67** 177802]
- [31] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (2nd Ed.) (Hoboken: Wiley-Interscience) pp107–215
- [32] Tang Y Y, Wang L P 2012 *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition Technique*, (Beijing: National Defense Industry Press) pp21–54 (in Chinese) [汤玉寅, 王浪平 2012 等离子体浸泡式离子注入与沉积技术 (北京: 国防工业出版社) 第21—54页]

Influence of low-energy ammonia ion/group diffusion on electrical properties of indium tin oxide film*

Zhao Shi-Ping¹⁾ Zhang Xin¹⁾ Liu Zhi-Hui²⁾ Wang Quan¹⁾ Wang Hua-Lin¹⁾
 Jiang Wei-Wei¹⁾ Liu Chao-Qian¹⁾ Wang Nan¹⁾ Liu Shi-Min¹⁾
 Cui Yun-Xian²⁾ Ma Yan-Ping³⁾ Ding Wan-Yu^{1)†} Ju Dong-Ying⁴⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*)

2) (*School of Mechanical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*)

3) (*Special Glass Key Lab of Hainan Province, Hainan University, Haikou 570228, China*)

4) (*Advanced Science Research Laboratory, Saitama Institute of Technology, Fukay 369-0293, Japan*)

(Received 7 June 2020; revised manuscript received 6 August 2020)

Abstract

In the case of methylammonium lead halide (MAPbH₃) perovskite solar cells, the indium tin oxide (ITO) film has been widely used as the transparent electrode. In the preparation process and service process of MAPbH₃ perovskite solar cells, the MAPbH₃ perovskite layer can decompose into the methyl, amino, methylammonium, halide ion/group, etc. Thus, the diffusion of ammonia ion/group into ITO film is inevitable, which can seriously deteriorate the electrical property of ITO transparent electrode. In this study, the ITO films with and without (100) preferred orientation are bombarded by a low-energy ammonia (NH_x) ion beam. After the bombardment, the electrical properties of ITO film without preferred orientation are deteriorated seriously, especially for carrier concentration, which is deteriorated down to an extent of about 5–6 orders of magnitude. The bombardment of low-energy NH_x ion/group has little influence on the electrical properties of ITO film with (100) preferred orientation. Such phenomena can be explained by the following reasons. Based on XPS measurement results, the low-energy NH_x ion/group diffuses into the ITO film surface after the bombardment. In the diffusion process, the low-energy NH_x ion/group is mainly bonded with O in ITO lattice, which results in the formation of In/Sn—O—N bond. Based on the crystal structure of ITO, the (100) lattice of ITO consists of In/Sn, and the calculated value of surface energy $\gamma_{\{100\}/\{010\}/\{001\}} = 1.76 \text{ J/m}^2$. While the (110) and (111) lattices of ITO consist of In/Sn/O, in which the O atom percent on (110) and (111) lattices are 56 at.% and 25 at.% respectively. Besides, the calculated values of surface energy $\gamma_{\{110\}/\{101\}/\{011\}}$ and $\gamma_{\{111\}}$ are 1.07 and 0.89 J/m², respectively. Combining the XPS measurement results and crystal structure of ITO, it can be understood that in the diffusion process of low-energy NH_x ion/group into ITO film without preferred orientation, lots of In/Sn—O—N bonds are formed in the ITO lattices, which are rich in O and have lower surface energy γ . Then, after the low-energy NH_x ion/group bombardment, the electrical properties of ITO film without preferred orientation are deteriorated seriously. On the contrary, because of the absence of O and the highest surface energy γ , it is hard for the low-energy NH_x ion/group to diffuse into ITO (100) lattice. Then, after the low-energy NH_x ion/group bombardment, the electrical properties of ITO film with (100) preferred orientation have little change. With all results, the ITO film with (100) preferred orientation can be an ideal candidate for transparent electrode in MAPbH₃ perovskite solar cells.

Keywords: indium tin oxide, preferred orientation, ammonia ion/group, electrical property

PACS: 68.55.jm, 85.40.Ry, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.69.20200860

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772038, 52072056, 51761010), the Joint Research Fund of the Liaoning-Shenyang National Laboratory for Materials Science, China (Grant Nos. 2019JH3, 30100027), the Open Fund Project of the Hainan Province Key Laboratory of Special Glass of China, the Projects Funded by Liaoning Province Education Department, China (Grant Nos. JDL2019020, JDL2017002, JDL2017005), and the Guiding Projects of the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant Nos. 2019-ZD-0091, 2019-ZD-0096, 2019-ZD-0097, 2019-ZD-0114).

† Corresponding author. E-mail: dwyds@djtu.edu.cn