

# 掺 Sn 的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 透明导电膜生长优先取向 对其光电性能的影响\*

陈 瑶<sup>1</sup> 周玉琴<sup>1,†</sup> 张群芳<sup>1</sup> 朱美芳<sup>1</sup> 刘丰珍<sup>1</sup> 刘金龙<sup>1</sup> 陈诺夫<sup>2</sup>

(1 中国科学院研究生院 物理科学学院, 北京 100049)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 采用反应热蒸发法制备掺 Sn 的  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) 透明导电膜, 系统研究了 ITO 薄膜生长的优先取向对其光电性能的影响. 结果表明, ITO 薄膜(400)取向的优先生长对其透过率影响很小, 但可明显增加载流子迁移率, 从而有效降低了薄膜的方块电阻. 在两个相同的薄膜硅/单晶硅太阳能电池上分别沉积(222)和(400)ITO 优先取向膜, 光电转换效率分别为 10.3% 和 12.9%, 表明(400)取向更有利于提高电池效率. 经优化, 最佳衬底温度( $T_s$ )为 225°C, 最佳氧流量( $f_{\text{O}_2}$ )为 4sccm. 在优化的沉积条件下制备 ITO 薄膜, 其电阻率可达到  $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 可见波段的透过率大于 90%, 性能指数为  $3.8 \times 10^{-2} \square/\Omega$ .

**关键词:** ITO 薄膜; 反应热蒸发; 优先取向; 性能指数

**PACC:** 6855A

**中图分类号:** TN304.055

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)06-0883-04

## 1 引言

由于 ITO 薄膜同时具有低电阻率和可见光波段高透过率的光电特性, 因此在液晶显示、电致发光、太阳能电池等光伏器件上得到了广泛应用. 溅射法和反应热蒸发法是制备高质量 ITO 薄膜的常用方法. 溅射法具有低衬底温度和大面积沉积的优点; 而反应热蒸发法不仅简单方便, 而且可以避免溅射法中的粒子轰击, 减小对器件界面的损害, 对异质结太阳能电池的制备具有尤其重要的意义. 实验发现, 在不同沉积条件下制备的 ITO 薄膜具有不同的生长优先取向, 主要以(222)和(400)晶向为主<sup>[1-3]</sup>. 然而, 优先取向的产生条件、机理, 以及优先取向对薄膜光电性质的影响目前并不清楚. 因此, 本文采用反应热蒸发法在玻璃衬底上制备 ITO 薄膜, 优化沉积参数以获得最高的性能指数, 并系统研究 ITO 薄膜的生长优先取向对其光电性质的影响.

## 2 实验

采用反应热蒸发法制备 ITO 薄膜, 衬底材料为玻璃, 蒸发源为钢锡合金(钢锡质量比为 9:1). 分别对衬底温度和氧流量进行优化. 首先进行衬底温

度的优化, 鉴于用于制备异质结太阳能电池的衬底温度为 200~250°C 之间, 且实验所用电阻加热方法的条件所限, 实验选择衬底温度从 125°C 变化到 225°C, 氧流量为 8sccm, 由薄膜的性能指数确定最佳衬底温度; 然后进行氧流量的优化, 从而得到了最优的沉积条件. 薄膜的方块电阻、透射谱分别使用方块电阻测试仪和分光光度计进行测量. 薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率均由霍尔效应实验测得. 薄膜的优先取向由 X 射线衍射(XRD)结果确定. 薄膜厚度由透射谱的曲线计算得到.

## 3 结果与分析

图 1(a)和(b)分别给出衬底温度系列和氧流量系列样品的方块电阻值和可见光波段的平均透过率. 当衬底温度  $\geq 150^\circ\text{C}$  时, 薄膜在可见光波段的平均透过率大都在 90% 以上. 薄膜透过率对衬底温度和氧流量不敏感. 与通常用溅射法得到的 ITO 薄膜相比<sup>[4]</sup>, 用热蒸发法得到的薄膜透过率较高, 且受沉积条件影响较小. 沉积参数对薄膜质量的影响主要表现在方块电阻的变化上.

随着衬底温度的增加, 方块电阻明显降低. 一般认为, 衬底温度升高会导致薄膜的晶化程度增加, 晶粒变大, 边界散射减小, 载流子迁移率增加, 从而降

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CD202601)和国家自然科学基金(批准号:10404038)资助项目

† 通信作者. Email: yqzhou@gucas.ac.cn

2006-12-21 收到, 2007-01-15 定稿

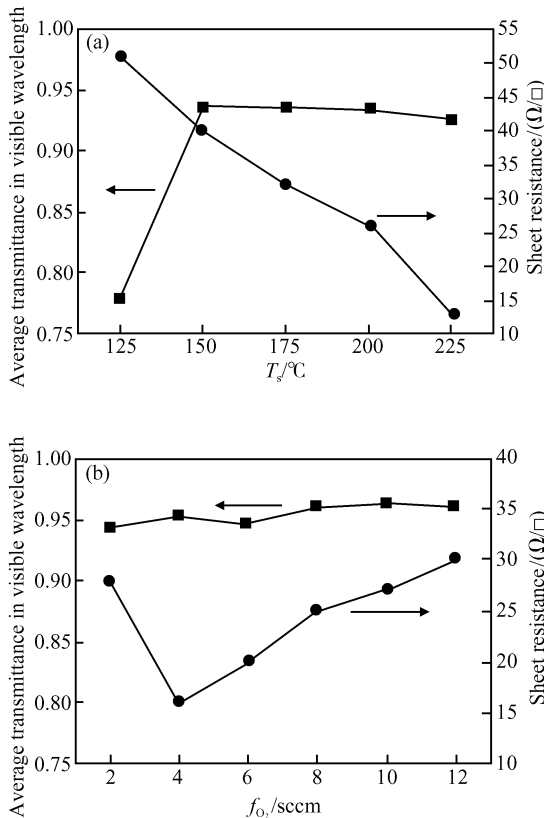


图 1 (a) 衬底温度系列样品的可见光波段平均透过率和方块电阻; (b) 氧流量系列样品的可见光波段平均透过率和方块电阻

Fig. 1 (a) Average transmittance in visible wavelength region and sheet resistance for substrate temperature series samples; (b) Average transmittance in visible wavelength region and sheet resistance for oxygen-flow series samples

低薄膜的电阻率. 对于氧流量系列样品, 当氧流量为 4 sccm 时, 薄膜的方块电阻最小. 氧流量的影响主要体现在沉积过程中氧气与锡锡的反应上. 一方面, 氧流量的大小是否能够满足氧气与锡锡充分反应形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$ ; 另一方面, 氧气在薄膜中是否形成足够的氧缺陷. 这两方面均将在载流子迁移率和载流子浓度方面影响薄膜的方块电阻. ITO 薄膜的性能指数由  $\phi = T_a^{10}/R_a$  计算得到, 其中  $T_a$  为可见光波段的平均透过率,  $R_a$  为薄膜的方块电阻. 优化后薄膜的性能指数为 0.038, 高于一些文献报道的结果<sup>[5]</sup>.

为了进一步研究薄膜的电学性质, 图 2 给出了衬底温度系列和氧流量系列样品的霍尔效应测量结果. 薄膜的载流子浓度随着衬底温度的升高而增大. 在相同氧流量的条件下, 衬底温度越高, 薄膜中的氧空位越多, 因此载流子浓度增加. 对于氧流量系列样品, 当氧流量为 6 sccm 时, 载流子浓度最大. 而载流

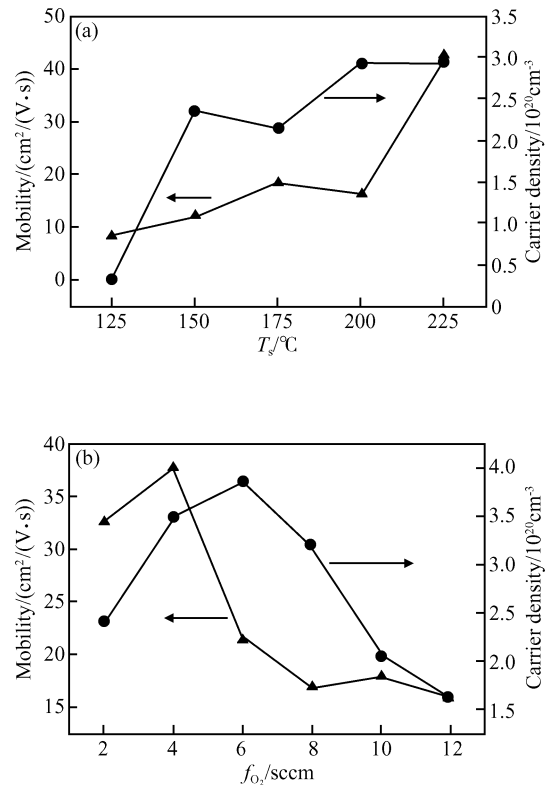


图 2 (a) 衬底温度系列样品的载流子浓度和迁移率; (b) 氧流量系列样品的载流子浓度和迁移率

Fig. 2 (a) Carrier density and mobility of substrate temperature series samples; (b) Carrier density and mobility of oxygen-flow series samples

子迁移率分别在温度系列的 225°C 和氧含量系列的 4 sccm 处有明显增加. 我们将结合薄膜的微结构研究给出进一步的解释.

图 3 是衬底温度系列和氧流量系列样品的 XRD 测试结果, 它给出了薄膜优先取向与沉积参数的关系. 当衬底温度  $\leq 200^\circ\text{C}$  时, (222) 晶向为优先取向, 而当衬底温度为 225°C 时, 薄膜的优先取向由 (222) 晶向转变为 (400) 晶向. 文献指出, (400) 晶向的形成与吸附原子的表面迁移率有关<sup>[3]</sup>. 当衬底温度较高时, 薄膜表面的吸附原子具有较高的迁移率, 因此薄膜易形成具有简单晶向的优先取向, 如 (400) 晶向. 然而对于氧流量系列样品, 在 225°C 的衬底温度下, 却只有当氧流量为 4 sccm 和 6 sccm 时, 薄膜才出现 (400) 优先取向. 这是因为要形成简单晶向的优先取向, 在沉积时不仅要求衬底温度比较高, 还需要有与薄膜生长相匹配的氧流量. 氧气的多少影响着锡锡与氧气反应过程, 并且其结果也会影响吸附原子在薄膜表面的迁移率, 从而造成不同的优先取向. 此外, Thilakan 等人<sup>[6]</sup>发现, (400) 优先取向膜的氧含量比 (222) 优先取向膜中的氧含量少, 故当氧流量比较大时, 更易形成 (222) 优先取向膜.

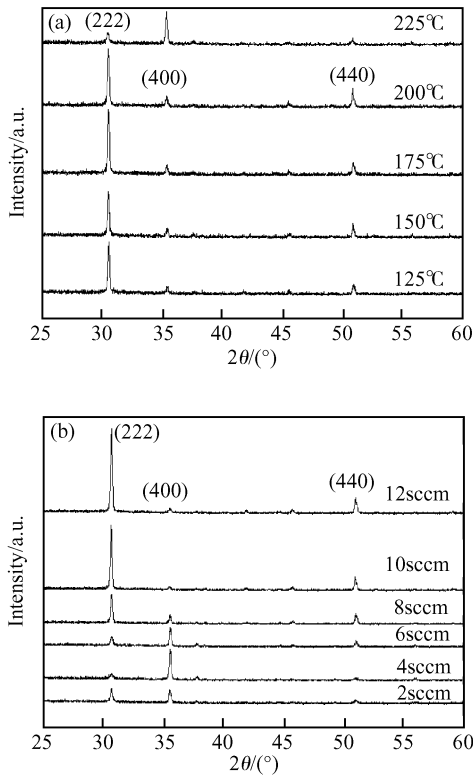


图3 (a)衬底温度系列样品的XRD结果;(b)氧流量系列样品的XRD结果

Fig. 3 (a) XRD patterns of substrate temperature series samples; (b) XRD patterns of oxygen-flow series samples

将薄膜样品的XRD结果(图3)和载流子迁移率的测量结果(图2)对照研究发现,当衬底温度为225℃时,载流子迁移率明显地增加(图2(a)),与衬底温度 $\leq 200^\circ\text{C}$ 时样品的载流子迁移率的逐渐增加不同.而由XRD(图3(a))看出,对于衬底温度 $\leq 200^\circ\text{C}$ 的样品,(222)晶向为优先取向,而当衬底温度为225℃时,薄膜的优先取向由(222)晶向转变为(400)晶向.这个结构上的转变正好与载流子迁移率的明显增加相对应.相同的,在氧含量系列样品中,氧流量为4sccm时,薄膜的优先取向由(222)晶向向(400)晶向转化(图3(b)),同时其载流子迁移率也在4sccm处出现了最大值(图3(b)).因此有理由推断,与优先取向为(222)晶向的薄膜相比,当(400)晶向为优先取向时,薄膜具有更高的载流子迁移率.这可能与简单晶向的晶面缺陷少,更有利于载流子迁移有关.

为了比较ITO薄膜的(400)和(222)优先取向对太阳能电池效率的影响,我们在两个相同的薄膜硅/单晶硅太阳能电池上分别沉积厚度基本相同的(222)和(400)ITO优先取向膜.由表1可以看到,与沉积了(222)ITO优先取向膜的太阳能电池相

表1 在两个相同的薄膜硅/单晶硅太阳能电池上分别沉积厚度基本相同的(222)和(400)ITO优先取向膜的光电转换结果的比较

Table 1 Comparison of photovoltaic efficiencies between the same film Si/single crystalline Si solar cells deposited by the (222) and (400) preferred orientation of ITO films

	短路电流 /mA	开路电压 /mV	填充因子	转换效率 /%
沉积ITO(400)取向膜的太阳能电池	8.1	545.1	0.73	12.9
沉积ITO(222)取向膜的太阳能电池	7.7	521.9	0.64	10.3

比,沉积(400)取向膜的太阳能电池的短路电流、开路电压和填充因子均有提高,其中开路电压和填充因子增加明显,其相应的光电转换效率分别为10.31%和12.92%.这除了因为(400)优先取向膜性能指数高之外,可能还由于(400)优先取向膜与电池的发射极之间界面的缺陷态密度也相对比较小,从而有效提高了太阳能电池的转换效率.

## 4 结论

利用反应热蒸发法在玻璃衬底上对ITO薄膜的沉积条件进行优化,得到了衬底温度为225℃,氧流量为4sccm的最优沉积条件,获得了性能指数为 $3.8 \times 10^{-2} \square/\Omega$ 的薄膜.薄膜在可见光波段的透过率受沉积条件的影响不大,几乎都在90%以上.实验发现,薄膜的优先取向分别在衬底温度为225℃,氧流量为4.6sccm时出现了由(222)晶向向(400)晶向的转化.(400)优先取向膜与(222)取向薄膜相比,由于是简单晶向,更加有利于载流子在晶格中的移动.因此,(400)优先取向膜具有较高的载流子迁移率,从而具有较好的电学性质,有利于提高太阳能电池的转换效率.

## 参考文献

- [1] Ma H L, Zhang D H, Ma P, et al. Preparation and properties of transparent conducting indium tin oxide films deposited by reactive evaporation. *Thin Solid Films*, 1995, 263: 105
- [2] Gheidari A M, Soleimani E A, Mansorhoseini M, et al. Structural properties of indium tin oxide thin films prepared for application in solar cells. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(8): 1303
- [3] Lee H C, Park O O. Behaviors of carrier concentrations and mobilities in indium-tin oxide thin films by DC magnetron sputtering at various oxygen flow rates. *Vacuum*, 2004, 77: 69
- [4] Nisha M, Anusha S, Antony A, et al. Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films. *Appl Surf Sci*, 2005, 252: 1430
- [5] Bender M, Seelig W, Daube C. Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sput-

tered ITO films. *Thin Solid Films*, 1998, 326:72  
[6] Thilakan P, Kumar J. Studies on the preferred orientation

changes and its influenced properties on ITO thin films. *Vacuum*, 1997, 48(5):463

## Effect of Growth-Preferred Orientation on the Photoelectric Properties of ITO Thin Film \*

Chen Yao<sup>1</sup>, Zhou Yuqin<sup>1,†</sup>, Zhang Qunfang<sup>1</sup>, Zhu Meifang<sup>1</sup>, Liu Fengzhen<sup>1</sup>,  
Liu Jinlong<sup>1</sup>, and Chen Nuofu<sup>2</sup>

(1 *College of Physical Sciences, Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(2 *Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Tin-doped indium oxide (ITO) thin films were deposited on glass substrates by reactive thermal evaporation. The effect of the preferred orientation of ITO thin film on its performance has been studied. The results show that the grain orientation in the (400) direction does not influence the transmissivity and the carrier concentration, but enhances the carrier mobility. The transmissivity of ITO films is over 90% in the visible wavelength region (except for film deposited at 125°C). To deposit (222)- and (400)-oriented ITO films on the same thin film Si/single crystalline Si solar cells separately, the photoelectric conversion efficiency is 10.31% and 12.92%, respectively. This result indicates that the (400) preferred orientation of ITO film can improve the efficiency of solar cells. The optimal substrate temperature and oxygen flow are 225°C and 4sccm, respectively. Under this condition, the resistivity of ITO film is  $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , and the figure of merit reaches  $3.8 \times 10^{-2} \square/\Omega$ .

**Key words:** ITO film; reactive thermal evaporation; preferred orientation; figure of merit

**PACC:** 6855A

**Article ID:** 0253-4177(2007)06-0883-04

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CD202601) and the National Natural Science Foundation of China (No. 10404038)

† Corresponding author. Email: yqzhou@gucas.ac.cn

Received 21 December 2006, revised manuscript received 15 January 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics