



# 超薄非晶氧化物半导体薄膜的制备及 光学带隙调控综合实验设计

许磊, 张新楠, 梁茹钰, 胡梦真, 宋增才, 罗世钧

(华北水利水电大学 电子工程学院, 郑州 450046)

**摘要:** 为提升学生创新素养, 通过将科研内容融入实验教学, 设计了超薄非晶氧化物半导体薄膜的制备及光学带隙调控实验。采用磁控溅射的方法在石英衬底上制备非晶铟锡氧化物半导体薄膜, 通过材料表征研究厚度对薄膜晶体结构、表面形貌和光学特性的影响。实验结果表明, 薄膜厚度影响成膜的表面粗糙度, 同时薄膜的光学带隙随膜厚增加而减小。该创新实验涵盖了材料制备、表征及机理分析, 涉及半导体、材料学、光电子等多个学科领域, 且结合实际科研内容, 提高了学生的科研积极性, 有助于培养学生创新思维, 提高理论与实践相结合的能力。

**关键词:** 光学带隙; 铟锡氧化物薄膜; 磁控溅射; 实验设计

中图分类号: O484.4; G642.423

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230433

## Comprehension Experimental Design for Preparation and Optical Band Gap Control of Ultrathin Amorphous Oxide Semiconductor Films

XU Lei, ZHANG Xinnan, LIANG Ruyu, HU Mengzhen, SONG Zengcai, LUO Shijun

(School of Electronic Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** In order to enhance students' Innovation literacy and integrated scientific research content into experimental teaching, this work designs "experiments on the preparation and optical band gap control of ultrathin amorphous oxide semiconductor films". InSnO films were fabricated on quartz substrates by magnetron sputtering, and several characterization methods were used to study the effects of thickness on the crystal structure, surface topography and optical band gap of the films. The results show that the thickness of film affects the surface roughness of the film, and the optical band gap of the films decreases with increasing film thickness. This innovative experiment covers material preparation, characterization and mechanism analysis, involving semiconductor, materials science, optoelectronics disciplines, and combined with actual scientific research content, which improves students' enthusiasm for scientific research, cultivate students' innovative thinking, and improves their ability to combine theory with practice.

**Key words:** optical band gap; InSnO film; magnetron sputtering; experimental design

光电材料与器件是支撑新型显示、光电子和新能源等战略性新兴产业的关键。其中非晶氧化物半导体材料凭借着低工艺温度、高迁移率、良好的光/化学稳定性及高可见光透过率等优势, 作为有源层材料广泛应用在平板显示核心元件薄膜晶体管上<sup>[1]</sup>。铟锡氧化物 (InSnO) 薄膜作为典型的透明导电氧化物, 有着 3.5 ~ 4.3 eV 的宽带隙、良

好导电性和可见光区域高透过率等特性。近年来, 基于这些优点 InSnO 薄膜被广泛应用于各种光电器件和透明电极材料, 如太阳能电池、传感器和平板显示器<sup>[2]</sup>, 其中光学特性对下一代柔性透明电子应用有着重要意义。光学带隙是指价带顶和导带底边缘的能量差, 反映了材料在吸收、透射及反射方面的光学性质, 是半导体材料中表征

收稿日期: 2023-09-19; 修回日期: 2023-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (11574083, 61904054); 教育部产学合作协同育人项目 (202102575009, 220904090161130); 河南省高等教育教学改革研究与实践重点项目 (2021SJGLX165); 华北水利水电大学教育教学改革研究与实践项目 (2021070)。

作者简介: 许磊 (1978-), 男, 博士, 教授, 主要从事新型显示、电子材料及界面物理研究。E-mail: xulei@ncwu.edu.cn

光学性能的关键参数,其大小直接关系到材料电导率的变化以及在光电器件中的应用。InSnO 薄膜厚度对其光学性能有重要影响,但目前大多数研究着重于较厚的薄膜<sup>[3-4]</sup>,对小于 10 nm 厚的非晶 InSnO 薄膜厚度对光学性能影响的研究相对较少。

InSnO 薄膜的微观结构和光学性质依赖于制备和实验条件,因此薄膜的结晶度、表面粗糙度和带隙受沉积条件的影响<sup>[5]</sup>。目前常通过几种沉积技术生长 InSnO 薄膜,包括磁控溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积和喷雾热解<sup>[6]</sup>。磁控溅射具有沉积速率高、大面积基底均匀性好、膜厚可控、附着力好等优点,使用磁控溅射沉积非晶 InSnO 薄膜,可以通过改变沉积时间控制薄膜厚度<sup>[7]</sup>。此外,磁控溅射生长的薄膜表面非常光滑,有着致密、平滑的薄膜可以保证良好的界面质量,改善器件性能。

实验教学是高校人才培养的重要环节,本文基于团队在半导体薄膜的调控制备及性能分析等方面的科研成果<sup>[8-9]</sup>,设计了超薄非晶氧化物半导体薄膜的制备及光学带隙调控综合性实验,面向电子科学与技术、光电信息科学与工程专业的本科生开设。通过对 InSnO 薄膜的晶体结构、表面形貌、元素组成和光学性能的综合分析,系统研究了厚度对 InSnO 薄膜光学性能的影响。实验内容包括实验目的、实验操作和实验结果与讨论 3 个模块,其中实验结果与讨论还包括对实验结果的分析、未来研究的建议和对实际应用的启示<sup>[10]</sup>。

## 1 实验设计

### 1.1 实验目的

1) 学习磁控溅射镀膜的基本原理,了解磁控溅射装置的构造及正确操作步骤,包括磁控溅射设备的安装、调试及维护,以及正确操作磁控溅射装置的基本步骤,锻炼学生动手实践能力。

2) 使用多种分析手段对薄膜进行表征,掌握图像处理和数据分析技能,增强学生对数据的处理能力和分析能力。既可以帮助学生了解材料的制备及性能,又可以培养学生的科研素养和提高处理实验数据的能力。

3) 通过实验操作和对结果的讨论,学生能够更深入地理解实验原理,掌握实验步骤,分析实验结果,总结实验特点,提出新的问题,培养学

生分析问题和解决问题的能力。

### 1.2 实验教学设计

以 InSnO 薄膜的应用场景及制备方法作为实验引入,训练学生从实际问题入手,设计、总结学习内容和目的。通过学习磁控溅射沉积薄膜的原理、仪器内部结构、实验操作和数据整理分析,在实验过程中加深掌握磁控溅射的内涵和厚度对 InSnO 薄膜光学性能的影响。实验采用小组内分工的形式自行组队,为了培养学生的科研精神和对问题的分析解决能力,本项实验设计分为搜集材料、设计实验、实验操作和数据分析 4 个模块。

在“搜集材料”模块中,学生需要通过对教学内容的学习,明确研究的目的以及研究的问题是什么,对非晶氧化物半导体材料厚度与光学带隙之间的关系有一个简要的了解,介绍该研究的主要问题以及所揭示的重要性。以实验目的为依据,在充分利用现有的实验设备和材料的基础上进行实验方案的设计,并对实验过程中可能出现的问题以及相应的解决方法进行构思,此外,它应该包括实验的假设和预期结果。在这一阶段的培训中,可以提升学生的独立学习和思维能力,培养他们的提出、分析、归纳和解决问题的能力。

“设计实验”和“实验操作”阶段应该包括实验的详细过程,即实验流程、实验所用的仪器设备、实验材料、实验条件等信息。此外,还应该包括研究方法的详细说明,包括样本大小、数据采集方法、数据分析方法等。操作期间需要指导老师根据实验进程及时评估,并在必要的时候给予学生指导,以确保实验能够顺利完成。在此期间还需要排查实验安全隐患,强调实验操作规范性,避免出现安全事故。在实验结束后,教师对学生答疑,帮助解决实验中遇到的问题。通过仪器的实际操作,帮助学生培养出细心严谨的科研操作态度。

在“数据分析”中,学生要自主学习 Origin 软件对数据进行加工处理,将紫外可见光谱仪导出的数据进行记录,根据导出的数据绘制图,从图中提取对应样品的光学带隙数据。在得到数据后撰写实验报告,此过程学生应把实验过程和结果分析以小论文形式呈现。重视对结果的分析,对于不理想的数据能够从理论上解释,阐述其意义和对研究问题的理解,这部分还可以包括对实

验结果的限制、未来研究的建议和对实际应用的启示。在这个环节指导教师要给出科研论文的要

求与格式, 帮助本科生提前了解科研必备知识。实验教学设计思路如图 1 所示。

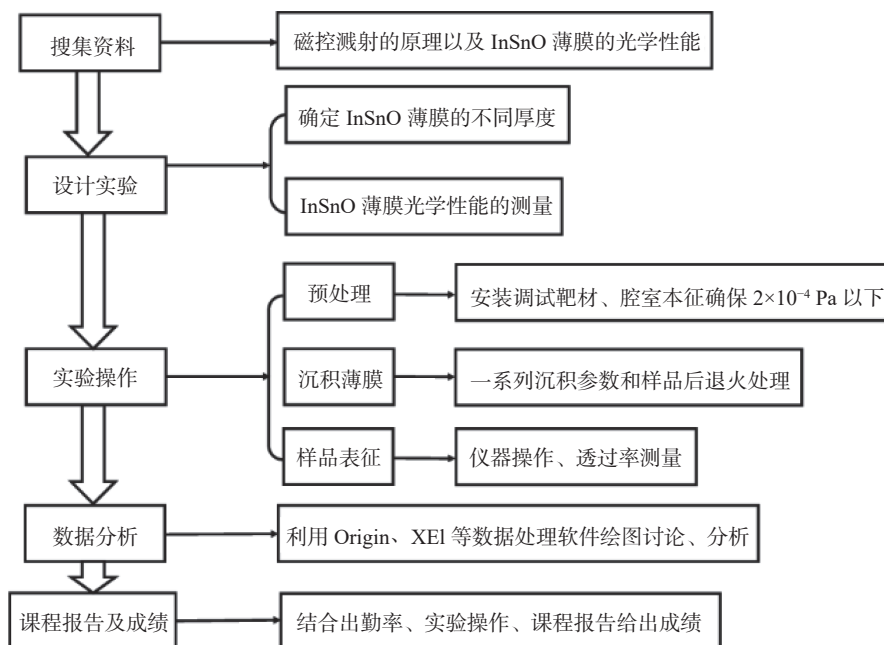


图 1 实验教学设计思路

## 2 实验原理

磁控溅射技术是物理气相沉积技术的一种, 在磁场作用下高能电子和氩原子碰撞产生氩离子; 然后, 在这个过程中氩离子获得巨大的动能, 高能氩离子以较大的能量轰击靶材并将能量转移到靶材的表面原子; 最后, 靶材的表面原子以弹道方式直线飞向衬底, 一部分与表面碰撞发生反射, 另一部分则停留在衬底上。为了确保形成厚度均匀的薄膜, 通常会旋转衬底。通过固定沉积过程中其余参数, 调整沉积时间改变薄膜厚度。紫外可见光谱仪是测量薄膜可见光透射光谱的常用仪器, 使用 Tauc 公式可以提取样品光学带隙。

## 3 实验内容

### 3.1 实验材料

实验以 25 mm×25 mm 石英片为衬底, 实验前使用丙酮、酒精和去离子水对衬底进行依次清洗, 进行吹干后备用。溅射所用靶材为厚度 5 mm、直径 5.08 cm 的商用 InSnO 陶瓷靶 ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2 = 90:10 \text{ wt } \%$ )。实验所用气体为氧气和氩气, 其纯度均为 99.99%。

### 3.2 薄膜的制备

采用磁控溅射方法制备非晶 InSnO 薄膜。溅

射前将腔室内本征气压确保在  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下, 保证腔室内的纯净。通入氩气和氧气的气体流量分别为 12.6 sccm 和 1.4 sccm, 射频功率设置为 50 W, 腔室压强稳定在 0.5 Pa, 预溅射 5 min 以达到去除靶材表面杂质的目的。在溅射过程中调整溅射时间 (1、3、4、5 min) 得到不同厚度的 InSnO 薄膜, 所有沉积薄膜在热板 150 °C 温度下空气中退火 1 h。

### 3.3 薄膜的表征

采用膜厚仪 (Filmetrics F20) 测量薄膜厚度, 使用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku) 和原子力显微镜 (AFM, Park XE-7) 对 InSnO 薄膜的结晶和表面形貌进行表征。由 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher ESCALAB 250Xi) 分析薄膜元素组成成分, 紫外可见光谱仪 (UV-2600 220V CH) 测量薄膜透过率。

## 4 结果与讨论

### 4.1 薄膜结构分析

通过膜厚仪测得溅射时间为 1、3、4、5 min 的薄膜厚度分别为 3、8、11、13 nm。使用 XRD 测试厚度为 8 nm 的 InSnO 薄膜的晶体结构, 测试结果如图 2 所示。样品与  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$  标准图谱

对比无精细谱峰, 表明在低温退火处理下的 InSnO 薄膜为非晶态。

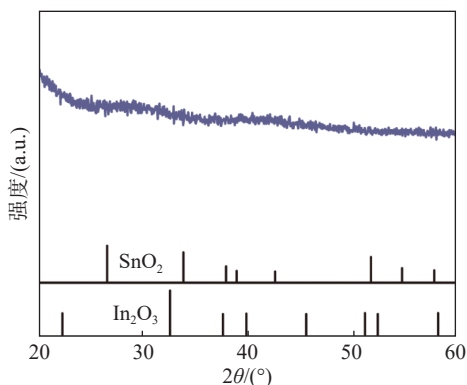


图 2 InSnO 薄膜 XRD 图谱

#### 4.2 薄膜成分分析

XPS 可以分析薄膜的元素组成与价态。为分析 InSnO 薄膜元素含量, 对厚度为 8 nm 样品进行 XPS 测试, 如图 3 所示。InSnO 薄膜中主要存在 In、Sn 两种金属元素, 且观察到 C 污染。图 3(b) 和图 3(c) 分别显示位于 444.3 eV 处 In 3d<sub>5/2</sub> 的峰和位于 486 eV 处 Sn 3d<sub>5/2</sub> 的峰。结合峰面积比分析表明薄膜中 In/Sn 原子比为 91.6:8.4, 如图 3(d) 所示。

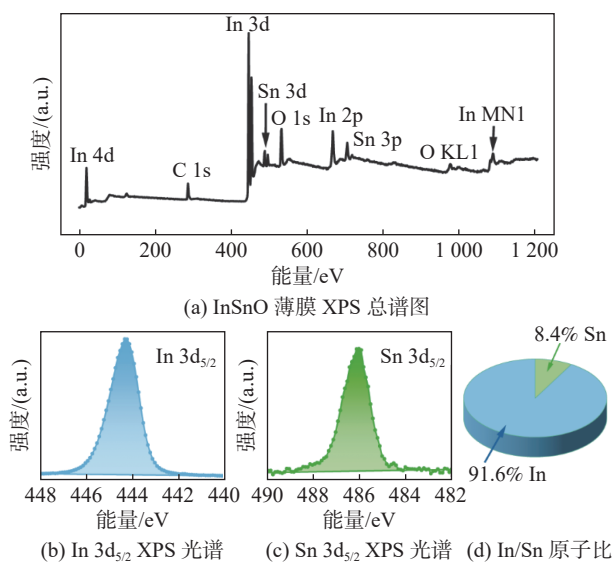


图 3 InSnO 薄膜 X 射线光电子能谱

#### 4.3 薄膜表面形貌分析

使用 AFM 表征 InSnO 薄膜微观形貌, 样品扫描面积为 2 μm×2 μm。如图 4 所示为不同厚度 (3、8、11、13 nm) InSnO 薄膜的 AFM 形貌图, 并从 AFM 图像提取薄膜的表面粗糙度均方根平均值 ( $R_q$ )。薄膜在较低的溅射压强下沉积, 因此

InSnO 薄膜在衬底上缓慢沉积, 样品形成均匀平滑的表面。在测试的样品中未观察到明显的晶界, 与 XRD 结果一致, 说明样品均为非晶态结构。不同厚度 InSnO 薄膜  $R_q$  值均小于 1 nm, 薄膜质量良好, 这源于薄膜的非晶态。随着膜厚的增加, 表面粗糙度先减小后增大。3 nm 的 InSnO 薄膜  $R_q$  相对较大, 这是因为当沉积薄膜较薄时, 均匀性较差导致薄膜表面变得更加粗糙, 从而影响薄膜质量。当薄膜厚度增加到 8 nm 时,  $R_q$  由 0.612 nm 降至 0.174 nm, 表明薄膜质量得到明显改善, 原因是沉积薄膜在基底空间分布更均匀。薄膜厚度进一步增加到 13 nm 时,  $R_q$  增加到 0.613 nm, 长时间的沉积过程会造成较大的表面粗糙度, 薄膜质量降低<sup>[11]</sup>。光滑致密的表面可以抑制由界面缺陷引起的电子俘获和散射, 改善器件电学性能<sup>[12]</sup>。因此, 为了保证器件良好性能需要对制备过程合理设计以确保获得有着光滑致密的薄膜。

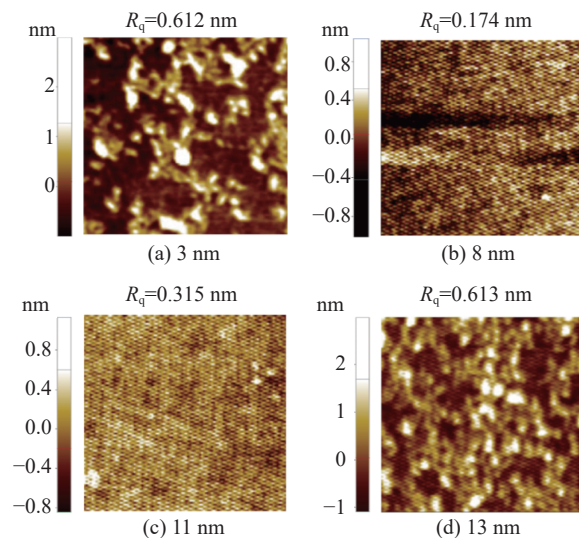


图 4 不同厚度 InSnO 薄膜原子力显微镜分析

#### 4.4 薄膜透过率分析

为分析薄膜厚度对光学性能的影响, 进行紫外-可见光谱测试测量样品透过率。如图 5 所示, 显示了不同厚度 InSnO 薄膜透过率的变化, 纳米材料的能级结构变化可以通过紫外-可见光谱吸收峰的位置变化展现<sup>[13]</sup>, InSnO 薄膜在紫外可见区有一定的吸收。透过率随薄膜厚度减小而逐渐增加, 透射光谱出现蓝移效应。一方面由于薄膜厚度增加导致透过率降低; 另一方面薄膜表面粗糙、不光滑, 会增加光的散射引起透过率降低。

在可见光范围内(390~780 nm)所有薄膜的透过率均在 80% 以上,在未来透明显示器件有着良好的应用前景。

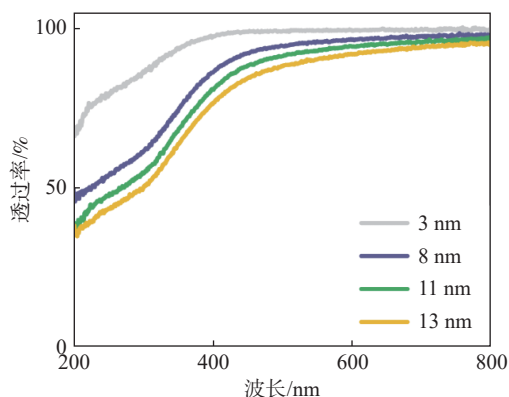


图5 InSnO 薄膜透射光谱

#### 4.5 薄膜带隙分析

在紫外-可见光光谱测量中,获得透过率作为波长函数的关系。利用 Tauc 公式计算出样品的光学带隙( $E_g$ ):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中: $\alpha$ 是吸收系数, $h$ 是普朗克常数, $\nu$ 是光子频率, $E_g$ 是光学带隙, $A$ 近似为 $1^{[14]}$ 。

InSnO 是一种直接跃迁型半导体,根据公式(2)获得不同厚度薄膜吸收系数 $\alpha$ :

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (2)$$

式中: $d$ 为对应薄膜厚度,单位 nm。

对于不同厚度的薄膜,绘制 $(\alpha h\nu)^2$ 作为光子能量( $h\nu$ )的函数图,如图6所示。系数 $\alpha$ 使用朗伯定律确定,将 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线线性外推到 $h\nu$ 轴后所得的截距就是光学带隙( $E_g$ )。结果表明,厚度为3、8、10、13 nm的薄膜所对应带隙值分别为3.81、3.41、3.39、3.38 eV。氧化物半导体薄膜的带隙随厚度(小于等于20 nm)增加而降低<sup>[15]</sup>。图6的插图显示了光学带隙随薄膜厚度的变化,随着薄膜厚度的增加,带隙从3.81 eV降低至3.38 eV。对于宽带隙材料,由于电子与电子和电子与离子的相互作用以及杂质散射,载流子浓度增加导致带隙减小<sup>[16]</sup>。同时,薄膜厚度增加有着更多载流子积累,电子更易于从价带跃迁至导带<sup>[17]</sup>。厚度为8~13 nm的薄膜带隙逐渐趋于稳定值,而在3~8 nm薄的半导体层中带隙显示出明显的厚度依赖,这归因于薄层中存在量子约束<sup>[1, 18]</sup>。

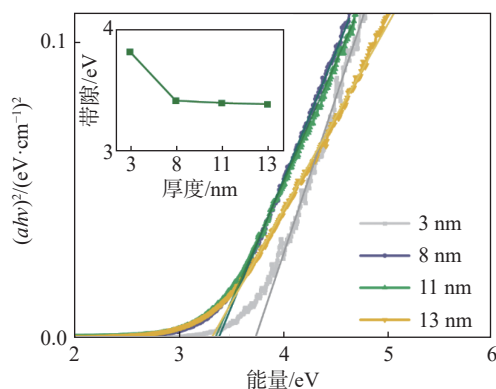


图6 InSnO 薄膜带隙宽度

## 5 结束语

本文设计不同厚度非晶氧化物半导体薄膜的制备及光学带隙调控综合性实验,将薄膜制备、晶体结构、表面形貌、化学元素含量和光学带隙分析整合,综合研究了厚度对薄膜光学性能的影响。分析表明低温处理下不同厚度的 InSnO 薄膜均呈现非晶结构,且磁控薄膜有着良好的均匀性,薄膜的光学带隙随厚度增加逐渐降低并趋于稳定。由于量子限制效应,对较薄的半导体薄膜,带隙表现出明显的厚度依赖。本实验以当前研究热点宽禁带氧化物半导体材料 InSnO 为研究对象,立足科技前沿,通过实验教学,激发学生创新思维,提升学生解决复杂工程问题的能力,为其进一步学习或工作打下良好基础。

## 参考文献

- [1] LI S M, TIAN M C, GAO Q G, et al. Nanometre-thin indium tin oxide for advanced high-performance electronics[J]. Nature Materials, 2019, 18: 1091-1097.
- [2] WANG Y F, WANG Z G, HUANG K R, et al. Solution-processed ITO thin-film transistors with doping of gallium oxide show high on-off ratios and work at 1 mV drain voltage[J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(14): 141604.
- [3] 雷沛,束小文,刘培元,等.氧化铟锡(ITO)薄膜溅射生长及光电性能调控[J].表面技术,2022,51(8): 100-106.
- [4] 耿志挺,李亮亮,吴音.半导体薄膜研究型实验教学的探索与实践[J].实验室研究与探索,2016,35(12): 163-165.
- [5] EL AKKAD F, MARAFI M, PUNNOOSE A, et al. Effect of substrate temperature on the structural, electrical and optical properties of ITO films prepared by

- RF magnetron sputtering[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2000, 177(2): 445–452.
- [6] KIM H, HORWITZ J, KUSHTO G, et al. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88: 6021–6025.
- [7] 陈星辉, 陈家辉, 张聚航, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂对 ZnO 薄膜结构及光电性能的影响[J]. *湖南工业大学学报*, 2023, 37(2): 38–43.
- [8] HU M Z, XU L, ZHANG X N, et al. High mobility amorphous InSnO thin film transistors via low-temperature annealing[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 122(3): 033503.
- [9] 许磊, 胡梦真, 宋增才, 等. 非晶氧化物薄膜晶体管的制备及电学性能综合性教学实验设计与实践[J]. *实验技术与管理*, 2022, 39(8): 181–184.
- [10] 郭婷, 孟涛, 方伊, 等. “理论、实践与科研三位一体”物理化学实验教学教学改革[J]. *实验室研究与探索*, 2015, 34(5): 138–140.
- [11] 王哲哲, 蔡杰毅, 冯卓宏, 等. 光学薄膜的制备及测控综合实验设计[J]. *实验室科学*, 2022, 25(5): 30–34.
- [12] 郭纪源, 厉淑贞, 韩汝取, 等. 脉冲激光沉积镀膜实验虚拟仿真教学的设计与实践[J]. *实验科学与技术*, 2023, 21(3): 77–81.
- [13] YANG H, ZHANG Y Q, MATSUO Y, et al. Thermo-power modulation analyses of high-mobility transparent amorphous oxide semiconductor thin-film transistors[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(10): 5081–5086.
- [14] PARK J M, LEE H, LEE G, et al. Organic/inorganic hybrid top-gate transistors with ultrahigh electron mobility via enhanced electron pathways[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(1): 1525–1534.
- [15] 王艳萍, 朱俊武, 张莉莉, 等. 纳米 NiO 的制备及其谱学特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(4): 690–693.
- [16] HE F C, WANG Y F, LIN Z H, et al. Aqueous solution-deposited aluminum-gallium-oxide alloy gate dielectrics for low voltage fully oxide thin film transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(11): 112102.
- [17] HE P H, HONG R H, LI G L, et al. Effect of humidity on properties of aqueous-processed Tb-doped indium oxide thin-film transistors[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2022, 43(11): 1894–1897.
- [18] FENEBERG M, OSTERBURG S, LANGE K, et al. Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon- and germanium-doped wurtzite GaN up to  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(7): 075203.

编辑 葛晋