第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250200

多组分共掺杂 In_2O_3 基陶瓷靶材的显微结构与电性能

李 婷，吴芳洲，许积文，杨 玲，朱归胜，徐华蕊

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院，广西 桂林 541004)

摘 要：为满足太阳能电池对高迁移率透明导电氧化物薄膜的需求，本工作提出一种利用 ZrO_2、CeO_2、Ta_2O_5 和 TiO_2 多组分共掺杂方案，制备 In_2O_3 基陶瓷靶材(IZCTO)，并研究烧结温度和时间对靶材结构与性能的影响。结果表明，IZCTO 靶材呈现单一立方铁锰矿 In_2O_3 相结构，具有细小致密堆积的晶粒及均匀的元素分布。随着烧结温度升高和保温时间延长，靶材中的气孔得到有效消除，致密性显著提升。尤其在 1550 ℃烧结 6 h 后，靶材的综合性能达到优异水平，其相对密度高达 99.35%，电阻率低于 1.181×10^{-3} Ω·cm。因此，本工作设计及制备的 IZCTO 靶材可为磁控溅射沉积高迁移率 TCO 薄膜提供研究基础。

关键词：陶瓷靶材；高迁移率；共掺杂；氧化铟；烧结

中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1063–09

网络出版时间：2026–02–10

太阳能电池以其清洁环保特性与可持续优势，在应对全球能源挑战方面展现出巨大潜力，已成为学术界和产业界共同关注的研究热点。在众多太阳能电池技术中，硅异质结(SHJ)太阳能电池因其具备较高的光电转换效率和优异的稳定性，被视为突破现有技术瓶颈的重要方向，在缓解能源危机方面具有显著优势[1]。SHJ 电池的核心结构层使用了透明导电氧化物(TCO)薄膜作为电极材料，该材料兼具高透光率与优异导电性的独特优势，在前后电极材料中发挥着关键作用[2–3]。研究表明，前电极 TCO 薄膜的载流子迁移率与电池性能呈现显著正相关性，优化该参数已成为提升 SHJ 太阳能电池光电转换效率的关键技术途径之一[4]。然而，现有磁控溅射技术制备传统的 SnO_2 掺杂量为 10% (质量分数)的 In_2O_3 基 TCO 薄膜存在明显性能局限，其载流子迁移率仅维持在 30 $cm^2/(V\cdot s)$左右，这一技术瓶颈严重制约了新一代 SHJ 太阳能电池的性能提升[5]。

要实现 SHJ 太阳能电池光电转换效率的突破性提升，关键在于实现对红外波段太阳光谱的有效利用。研究表明，通过降低 TCO 薄膜的载流子浓度可显著改善其在近红外区域的光学透射性能[6]。但载流子浓度降低会引起薄膜电阻率上升，从而导致太阳能电池的填充因子衰减。针对这一技术矛盾，根据半导体理论提出通过提升载流子迁移率来平衡低载流子浓度对导电性的影响，进而实现光电性能的协同优化[7]。通过优选掺杂元素及含量可在降低载流子浓度的同时维持高迁移率特性，形成参数优化的最佳平衡点。降低 In_2O_3 中 SnO_2 的掺杂量可有效降低载流子浓度，同时提高迁移率[8]。通过磁控溅射技术制备 SnO_2 掺杂量为 5%和 3%的透明电极(ITO)薄膜，其迁移率可提升至 50 $cm^2/(V\cdot s)$以上[9]。然而，即使降低 SnO_2 含量，ITO 薄膜的迁移率仍然不够高，对 SHJ 太阳能电池的应用仍显不足。为突破这一限制，研究者探索了多种掺杂组分，如 CeO_2、Ta_2O_5、HfO_2、TiO_2、ZrO_2、MoO_3 和 WO_3 等[10–14]，以提高 In_2O_3 基 TCO 薄膜的迁移率。例如，采用脉冲直流磁控溅射技术制备的 TiO_2 掺杂量为 2%的 In_2O_3 薄膜，在 450 ℃衬底温度下生长厚度为 200 nm，可实现 108 $cm^2/(V\cdot s)$的高迁移率[15]。在不加热衬底的情况下，通过射频磁控溅射技术在玻璃和二氧化硅涂层的硅片上制备生长厚度约 240 nm 的 In_2O_3:H 薄膜，其迁移率高达 130 $cm^2/(V\cdot s)$[16]。在衬底温度

收稿日期：2025–03–24。　修订日期：2025–05–23。

基金项目：国家自然科学基金区域创新发展联合基金(U21A2065)；国家自然科学基金(62464004)；广西科技重大专项(AA21077018)。

第一作者：李 婷(1998—)，女，硕士研究生。

通信作者：许积文(1978—)，男，博士，研究员。

Received date: 2025–03–24.　**Revised date:** 2025–05–23.

First author: LI Ting (1998–), female, Master candidate.

E-mail: 13574425295@163.com

Correspondent author: XU Jiwen (1978–), male, Ph.D., Researcher.

E-mail: csuxjw@126.com

为 500 ℃时，脉冲激光沉积法制备的 MoO_3 掺杂量为2%的 In_2O_3 薄膜表现出 95 $cm^2/(V·s)$的高迁移率[17]。通过脉冲激光沉积法在 600 ℃的石英基底上制备了 Gd_2O_3 掺杂的 In_2O_3 薄膜，迁移率高达 128 $cm^2/(V·s)$[18]。具有突破性进展的是来自反应等离子体沉积(RPD)技术制备的 CeO_2 掺杂 In_2O_3 薄膜，在薄膜厚度为 30 nm 及掺杂量为 3%时，迁移率达到创纪录的 153.7 $cm^2/(V·s)$[19]。在相同靶材成分条件下，RPD 制备的 TCO 薄膜其迁移率通常比磁控溅射制备的样品更高，但综合评估产业化需求，磁控溅射技术凭借其工艺稳定性、大面积成膜能力，以及与现有生产线兼容性的优势，仍是当前太阳能电池制造领域公认的优选 TCO 薄膜沉积方案。

若 In_2O_3 基靶材的密度偏低，在溅射镀膜过程中易引发异常放电，进而导致靶材表面产生黑色凸起物，这对制备无缺陷的TCO 薄膜构成重大挑战[20]。热等静压技术虽能提升靶材的密度至 95%以上，但高温高压环境会导致晶格氧逸出，从而增加所制备的薄膜中氧缺陷浓度[21]。针对传统的 10% SnO_2 掺杂 In_2O_3 基靶材烧结致密化难题，通过创新性地结合纳米粉体、冷等静压成型及氧气气氛烧结工艺，成功实现了靶材烧结致密化。随着 In_2O_3 基靶材中掺杂剂含量降低，其烧结致密化难度显著增加。尽管采用高压氧气气氛(5 MPa)烧结工艺可促进致密化过程，但在高温高压环境下存在安全隐患[22]。因此，用于太阳能电池的高迁移率 In_2O_3 基靶材其掺杂剂含量较低，其烧结致密化过程非常困难。

在太阳能电池应用中，由于 TCO 薄膜无须进行图案化蚀刻工艺，因此其掺杂剂的选择范围较为广泛。实验研究表明，采用射频磁控溅射技术在 70 ℃条件下沉积 Zr、Ti 和 Ga 掺杂总量为 1%的 In_2O_3 薄膜，不仅表现出高达 94 $cm^2/(V·s)$的载流子迁移率，而且在 1500~2580 nm 红外波段的透射率提升了 18%[23]。此外，多种氧化物组分，如 Bi_2O_3、V_2O_5、TiO_2、ZnO、Bi_2O_3–Nb_2O_5 和 Bi_2O_3–CeO_2，已被证实可作为有效的烧结助剂，在提高靶材密度的同时也显著降低其电阻率[24–31]。基于文献报道的高迁移率及 CeO_2 和 TiO_2 对 In_2O_3 的助烧作用，本工作选择 ZrO_2、CeO_2、Ta_2O_5 和 TiO_2 作为 In_2O_3 基靶材的掺杂剂和烧结助剂。

使用 ZrO_2、CeO_2、Ta_2O_5 和 TiO_2 掺杂改性 In_2O_3 基靶材(IZCTO 靶材)，研究不同烧结温度和时间条件下 IZCTO 靶材的相结构、微观结构、密度和电阻率，本工作设计及制备的 IZCTO 靶材可为磁控溅射沉积高迁移率 TCO 薄膜提供研究基础。

1 实验

1.1 样品制备

采用高纯度(99.99%，质量分数)的 In_2O_3、CeO_2、Ta_2O_5、ZrO_2 和 TiO_2 纳米粉体作为原料。其中，ZrO_2、CeO_2、Ta_2O_5 和 TiO_2 的掺杂量分别为 0.3% (质量分数)、0.3%、0.3%和 0.1%。以无水乙醇为分散剂，氧化锆球与纳米粉体的质量比为 3:1，将浆料置于行星式球磨机中以 360 r/min 的转速球磨 6 h。球磨后的浆料置于烘箱中，在 80 ℃干燥 24 h，随后将干燥后粉体通过 150 目筛网过筛。向过筛后粉体中加入 5%的聚乙烯醇(PVA)水溶液，并通过 80 目筛网过筛造粒。造粒粉体被压制成相对密度约为 58%的生坯，其直径为 13 mm、厚度约为 1.5 mm。将生坯置于马弗炉中 600 ℃脱脂 3 h，随后置于管式炉中，在氧气流量为 5 L/min 的氧气气氛中烧结，烧结温度分别为 1400、1450、1500、1550 ℃和 1600 ℃，保温时间为 4 h 和 6 h，将制备的靶材命名为 IZCTO 样品。

1.2 样品表征

用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪分析产物的物相组成，测试条件：20°~80°、步长 0.01°；用场发射扫描电子显微镜 FEI Tecnai-450 观察微观结构和元素分布，测试条件：电压 5 kV、工作距离 8 mm，并用 Nano Measure 软件统计其平均晶粒尺寸。用阿基米德法测量靶材实际密度，并与理论密度 7.17 g/cm^3 比较得出相对密度。用 MCP-T700 型四点探针仪测量靶材电阻率，选择 PSP 测试探头。用 DIL-402 型热膨胀仪研究靶材烧结时收缩和致密化过程，测试条件：样品长度 0.688 mm、氮气流量 80 mL/min、参考温度 30 ℃。

2 结果与讨论

图 1 为 IZCTO 靶材与 1% SnO_2 掺杂的 In_2O_3 (ITO)靶材的烧结收缩过程。由图 1 可见，2 种靶材在烧结过程中的致密化收缩可分为 3 个阶段。在 1070 ℃以下时，靶材几乎不收缩，这一阶段由于烧结温度不足，未能提供足够的烧结驱动力[32]；当温度超过 1070 ℃后，靶材开始显著收缩，其中多种氧化物掺杂的 IZCTO 靶材收缩更为明显；当温度达到 1324 ℃以上时，2 种靶材均出现快速收缩现象。然而，在 1500 ℃时，IZCTO 靶材的收缩率达到 10.7%，而 ITO 靶材的收缩率仅为 5.06%，验证了多元氧化

物作为掺杂剂兼具烧结助剂的能力，表明 IZCTO 靶材能够在较低烧结温度下实现烧结致密化。

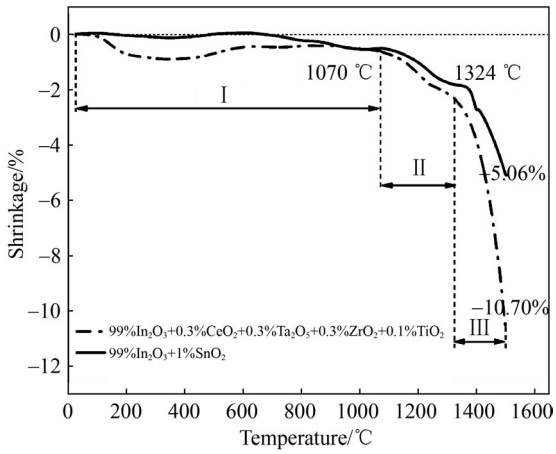


图 1　IZCTO 靶材与 ITO 靶材的烧结收缩过程

Fig. 1　Sintering shrinkage of the IZCTO target and the ITO target

图 2 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 和 6 h 时的 XRD 谱。由图 2 可以看出，在不同烧结温度下，IZCTO 靶材的衍射峰与 In_2O_3 标准卡片相匹配，证实了多种氧化物掺杂的靶材仍然为立方铁锰矿结构[33]。由于添加的 ZrO_2、CeO_2、Ta_2O_5 和 TiO_2 与 In_2O_3 发生反应形成固溶体，导致 In_2O_3 的晶胞参数发生变化，衍射峰向高角度方向偏移。

图 3 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 的表面微观形貌。由图 3 可见，随着烧结温度的升高，IZCTO 靶材的晶粒尺寸显著增大，晶界结合处逐渐紧密，气孔逐渐减少直至消失。

图 4 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 时的断面微观形貌。由图 4 可见，靶材内部具有致密微结构，其断裂行为表现为穿晶断裂特征。结合图 3 与图 4 分析，在 1400 ℃烧结时，由于晶粒生长不充分，靶材表面和断面均可观察到少量残余气孔；

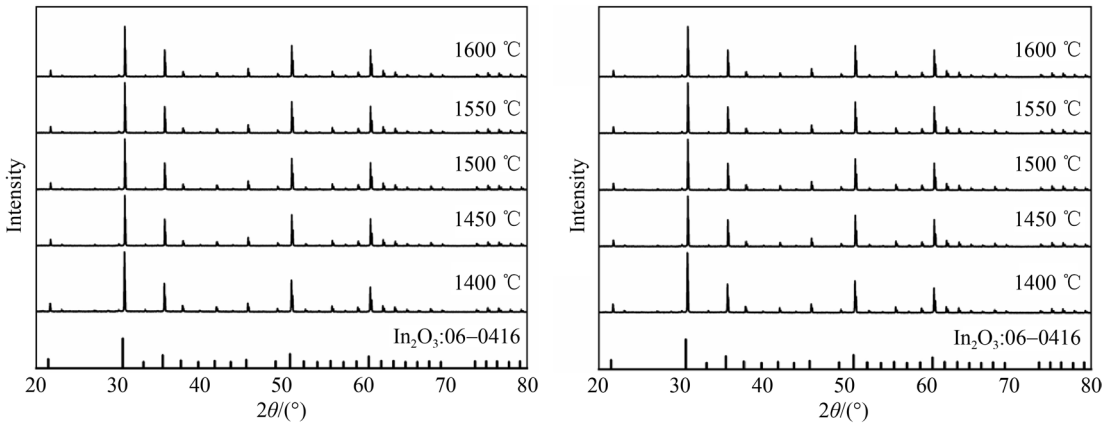


图 2　IZCTO 靶材在不同烧结温度和时长时的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of the IZCTO targets sintered at different temperatures and times

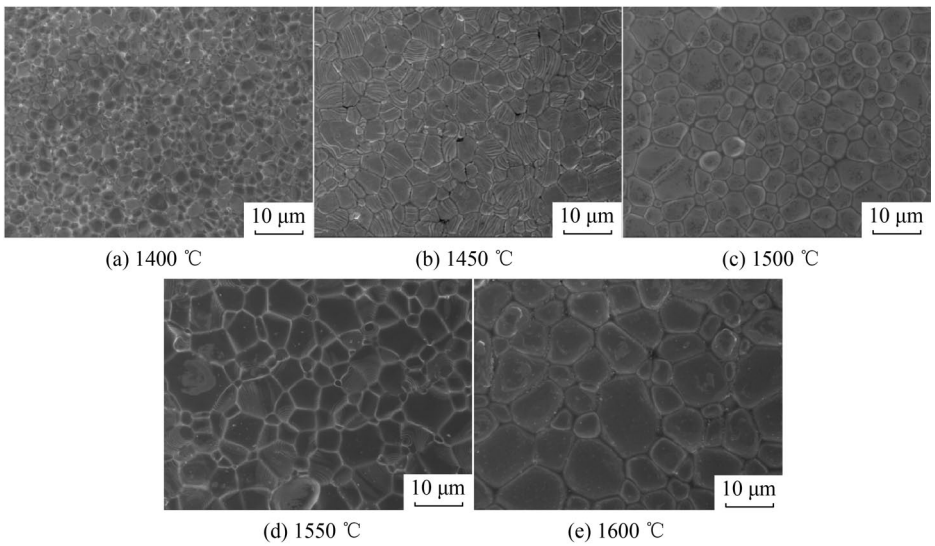


图 3　IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 时的表面微观形貌

Fig. 3　Surface morphologies of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 4 h

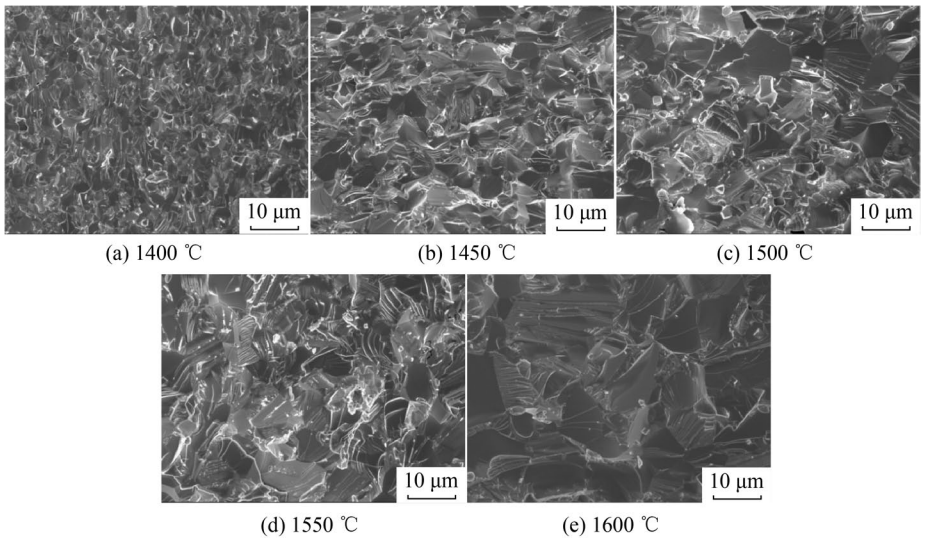


图 4 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 时的断面微观形貌

Fig. 4 Cross-sectional morphologies of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 4 h

当烧结温度提升至 1550 ℃时，靶材表面和断面均未观察到明显气孔，达到近乎完全致密的状态。

图 5 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 时的晶粒尺寸分布。由图 5 可见，靶材平均晶粒尺寸从 1400 ℃时的 1.44 μm 增加到 1600 ℃时的 5.31 μm。但在烧结温度为 1600 ℃时，出现晶粒异常生长，大的晶粒尺寸通常会降低靶材的抗弯曲强度[34]。

图 6 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 6 h 时的表面微观形貌。由图 6 可见，随着烧结温度升高，IZCTO 靶材的晶粒尺寸显著增大，微观结构逐渐致密。通过对比图 6c 和图 3c 可以发现，在相同温度下烧结时长为 6 h 的靶材表面晶界比烧结时长为 4 h 的更紧密，这是由于延长烧结时间使晶粒生长更加充分，晶界处气体充分释放。

图 7 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 6 h 时的断面微观形貌。由图 7 可见，IZCTO 靶材的结

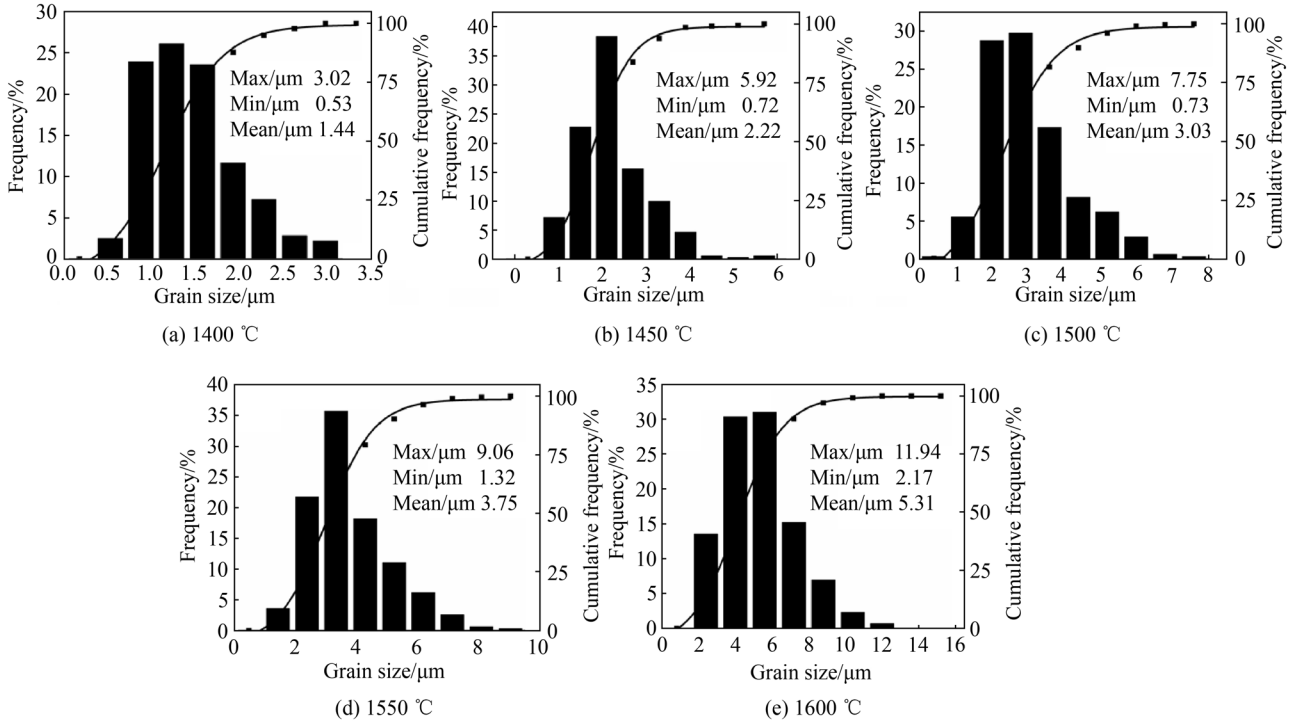


图 5 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 时的晶粒尺寸分布

Fig. 5 Grain size distribution of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 4 h

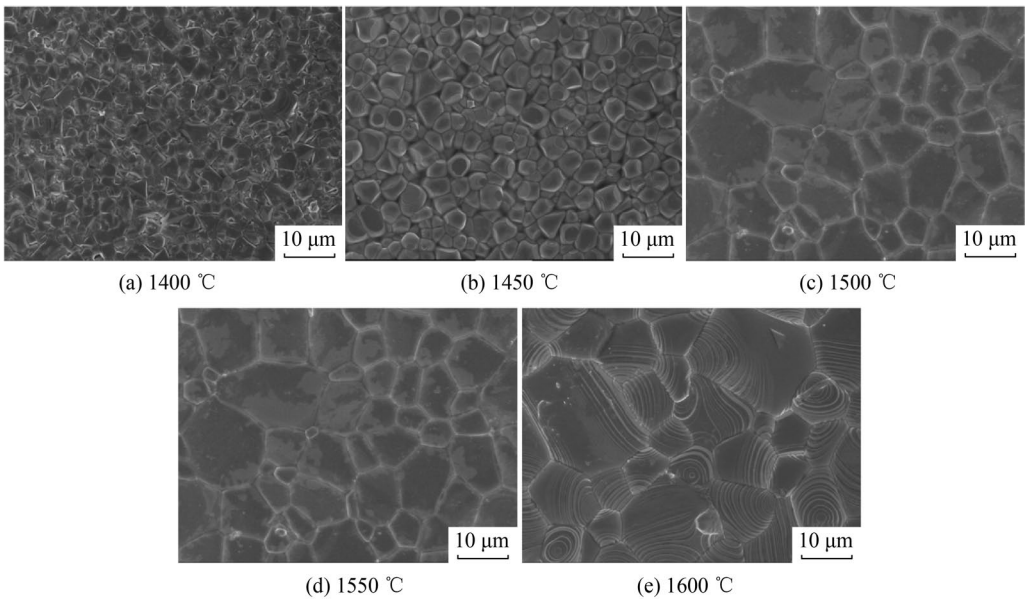


图 6　IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 6 h 时的表面微观形貌

Fig. 6　Surface morphologies of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 6 h

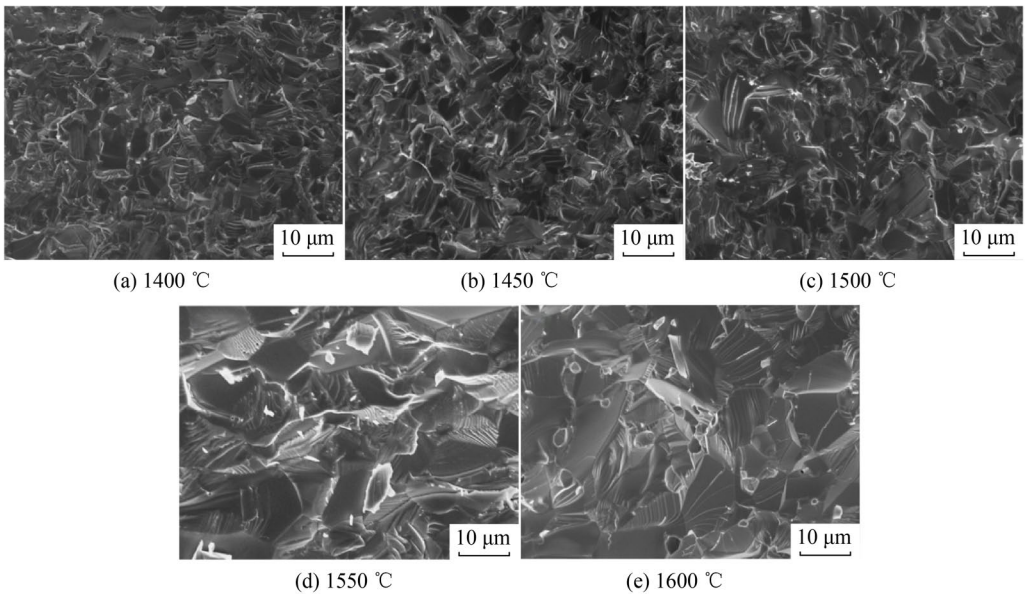


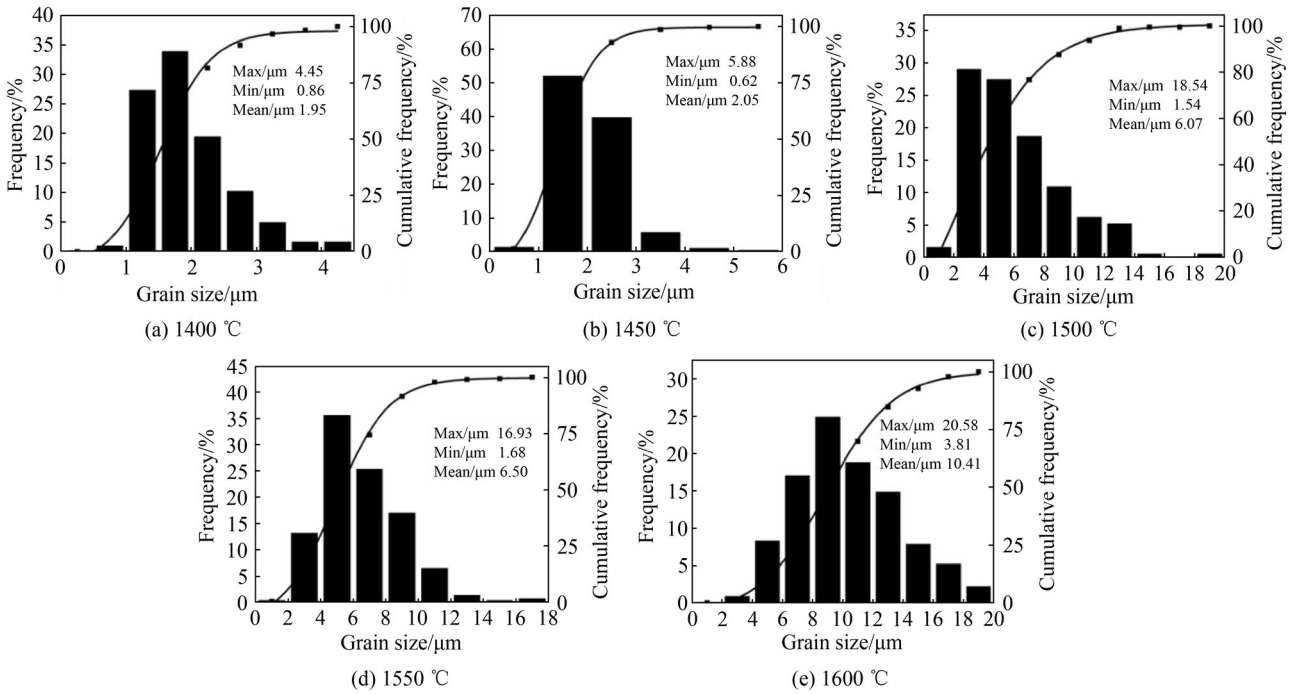
图 7　IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 6 h 时的断面微观形貌

Fig. 7　Cross-sectional morphologies of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 6 h

构致密且呈现穿晶断裂特征。同时，靶材内部的气孔数量及其尺寸都在降低，但在 1600 ℃烧结时，因为靶材过烧导致内部气孔变明显，致密性降低。

图 8 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 6 h 时的晶粒尺寸分布。由图 8 可见，靶材的平均晶粒尺寸随烧结温度升高而增大，从 1400 ℃时的 1.95 μm 增加到 1600 ℃时的 10.41 μm。与图 5 中靶材烧结时长为 4 h 的晶粒尺寸相比，相同温度下烧结时长为 6 h 的靶材晶粒尺寸更大，这是由于烧结时间的延长为晶粒生长提供了更充分的时间。同时，从晶粒的最大值可以看出，延长保温时间增加了晶粒异常生长的可能性。

靶材中各元素分布不均匀更容易导致溅射过程中靶材中毒[35]，用于磁控溅射的靶材应具有均匀的元素分布。图 9 为 IZCTO 靶材在 1550 ℃烧结 6 h 的断面形貌及 EDS 元素(O、In、Ce、Ta、Ir 和 Ti)分布情况。由图 9 可以看出，所添加的 Zr、Ce、Ta 和 Ti 元素在 In_2O_3 靶材中呈现较为均匀地分布，这有助于靶材在连续长时间溅射镀膜过程中抑制异常放电，避免靶材表面产生黑色凸起物。

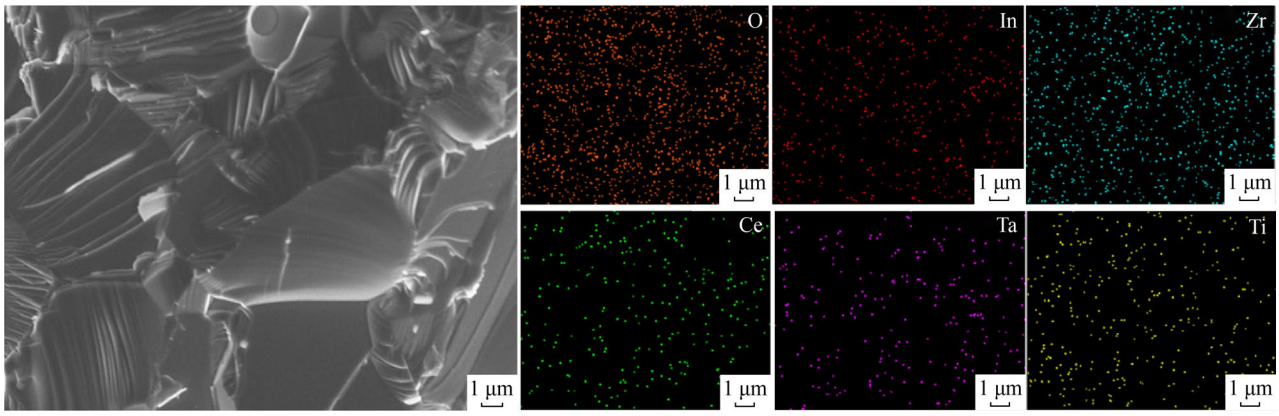


(a) 1400 ℃ (b) 1450 ℃ (c) 1500 ℃

(d) 1550 ℃ (e) 1600 ℃

图 8 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 6 h 时的晶粒尺寸分布

Fig. 8 Grain size distribution of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 6 h



(a) Cross-sectional morphology (b) EDS element distribution in Fig. 9(a)

图 9 IZCTO 靶材在 1550 ℃烧结 6 h 的断面形貌和 EDS 元素分布

Fig. 9 Cross-sectional morphology and EDS element distribution of the IZCTO target sintered at 1550 ℃ for 6 h

图 10 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 和 6 h 时的相对密度。由图 10 可以看出，靶材烧结时长为 6 h 的密度高于烧结时长为 4 h 的。随着烧结温度的升高，靶材的密度呈现先增加后略微降低的变化趋势，其中，1550 ℃烧结的 IZCTO 靶材表现出最佳的致密化效果，对应烧结时长为 4 h 和 6 h 的样品其相对密度分别达到 99.09%和 99.35%。然而，当烧结温度升高至 1600 ℃时，相对密度出现下降趋势，这主要归因于高温环境下晶粒快速生长导致气孔难以有效排出，以及 In_2O_3 在高温下易发生分解并伴随组分挥发[36]。与传统的 10% SnO_2 掺杂的 ITO 靶材相比，低掺杂量的 In_2O_3 靶材通常需要更高的烧结温度和更长的烧结时间才能实现高致密度，这主要是由于少量掺杂的 In_2O_3 靶材在烧结过程中存在固有的致密化困难[37]。通过引入总量不超过 1%的 Zr、Ce、Ta 和 Ti 多种元素氧化物掺杂剂，有效解决了 In_2O_3 靶材在低掺杂量时的烧结致密化难题。

图 11 为 IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 和 6 h 时的电阻率。由图 11 可见，不同烧结时间下，电阻率均呈现先下降后上升的趋势。在相同烧结温度下，烧结时间延长至 6 h 时靶材表现出更低的电阻率。烧结时长为 4 h 和 6 h 时的 IZCTO 靶材，

在 1500 ℃时具有最佳导电性能，其电阻率分别为 1.214×10^{-3} Ω·cm 和 1.181×10^{-3} Ω·cm。在 1600 ℃烧结时，靶材的电阻率上升是由于 In_2O_3 在高温下挥发及密度降低所致。具有优异导电性能的 In_2O_3 靶材可通过具有高沉积速率的直流磁控溅射工艺沉积高导电性薄膜，并且薄膜的电学性能可以通过优化溅射工艺条件再次调控。

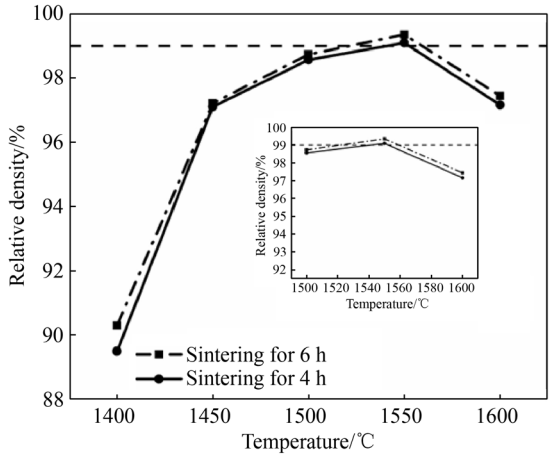


图 10　IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 和 6 h 时的相对密度

Fig. 10　Relative density of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 4 h and 6 h

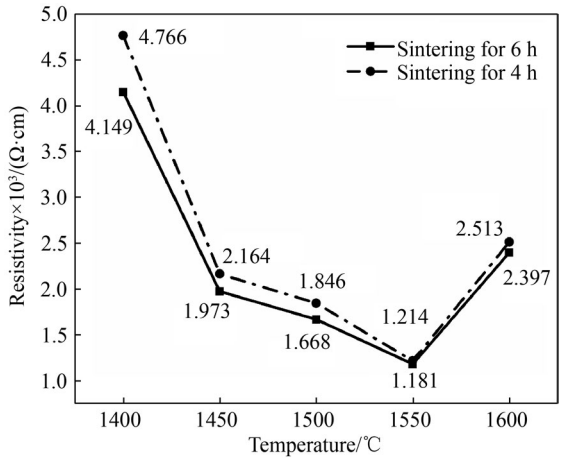


图 11　IZCTO 靶材在不同温度下烧结时长为 4 h 和 6 h 时的电阻率

Fig. 11　Resistivity of the IZCTO targets sintered at different temperatures for 4 h and 6 h

3　结论

综上所述，为提高异质结太阳能电池的红外光透射率，其透明导电氧化物薄膜需要兼具高载流子迁移率和低载流子浓度特性。本工作研究了 ZrO_2、CeO_2、Ta_2O_5 和 TiO_2 掺杂总量为 1%的 In_2O_3 靶材(IZCTO)，并研究烧结温度和时间对靶材微结构与性能的影响。结果表明，经过 4 h 和 6 h 烧结的靶材均为单一立方铁锰矿相，其微观结构致密均匀，呈穿晶断裂特征，晶粒尺寸小于 10 μm。掺杂的多种氧化物表现出助烧功能，促进靶材烧结致密化，并且靶材在烧结温度为 1324 ℃后其致密化过程加快。提高烧结温度并延长保温时间可有效提升密度和降低电阻率，在 1550 ℃烧结 6 h 的 IZCTO 靶材，其相对密度达到 99%以上，电阻率低于 1.181×10^{-3} Ω·cm。因此，通过合理筛选设计多种共掺杂氧化物，低掺杂量的 In_2O_3 基靶材仍可实现高的致密性和导电性，这为太阳能电池用 TCO 薄膜的技术发展提供了实验基础。

参考文献:

[1] DU G L, BAI Y H, HUANG J, et al. Surface passivation of ITO on heterojunction solar cells with enhanced cell performance and module reliability[J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2021, 10(3): 035008.

[2] SAWADA M, HIGUCHI M, KONDO S, et al. Characteristics of indium-tin-oxide/silver/indium-tin-oxide sandwich films and their application to simple-matrix liquid-crystal displays[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(5R): 3332.

[3] SUN Z Q, CHEN X Q, HE Y C, et al. Toward efficiency limits of crystalline silicon solar cells: Recent progress in high-efficiency silicon heterojunction solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(23): 2270094.

[4] CHAVAN G T, KIM Y, KHOKHAR M Q, et al. A brief review of transparent conducting oxides (TCO): The influence of different deposition techniques on the efficiency of solar cells[J]. Nanomaterials, 2023, 13(7): 1226.

[5] YUAN C, LIU X X, GE C Y, et al. Stable indium tin oxide with high mobility[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(44): 49937–49944.

[6] GUO S, DIYATMIKA W, UNUTULMAZSOY Y, et al. High-quality transparent conductive indium oxide film deposition by reactive pulsed magnetron sputtering: Determining the limits of substrate heating[J]. Appl Surf Sci, 2022, 585: 152604.

[7] KOIDA T, UENO Y. Thermal and damp heat stability of high-mobility In_2O_3-based transparent conducting films fabricated at low process temperatures[J]. Phys Status Solidi A, 2021, 218(4): 2170017.

[8] KIM Y J, JIN S B, KIM S I, et al. Study on the electrical properties of ITO films deposited by facing target sputter deposition[J]. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42(7): 075412.

[9] GONG W B, WANG G H, GONG Y B, et al. Investigation of In_2O_3: SnO_2 films with different doping ratio and application as transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cell[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2022, 234: 111404.

[10] CALNAN S, TIWARI A N. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(7): 1839–1849.

[11] DELAHOY A E, GUO S Y. Transparent and semitransparent conducting film deposition by reactive-environment, hollow cathode sputtering[J]. J Vac Sci Technol A Vac Surf Films, 2005, 23(4): 1215–1220.

[12] HASHIMOTO R, ABE Y, NAKADA T. High mobility titanium-doped

In_2O_3 thin films prepared by sputtering/post-annealing technique[J]. Appl Phys Express, 2008, 1(1): 015002.
[13] BHACHU D S, SCANLON D O, SANKAR G, et al. Origin of high mobility in molybdenum-doped indium oxide[J]. Chem Mater, 2015, 27(8): 2788–2796.
[14] YANG M, FENG J H, LI G F, et al. Tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films with high transmittance in near-infrared region[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(15): 3474–3477.
[15] GREW B, BOWERS J W, LISCO F, et al. High mobility titanium-doped indium oxide for use in tandem solar cells deposited *via* pulsed DC magnetron sputtering[J]. Energy Procedia, 2014, 60: 148–155.
[16] KOIDA T, FUJIWARA H, KONDO M. Hydrogen-doped In_2O_3 as high-mobility transparent conductive oxide[J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46(7L): L685.
[17] WARMSINGH C, YOSHIDA Y, READEY D W, et al. High-mobility transparent conducting Mo-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition[J]. J Appl Phys, 2004, 95(7): 3831–3833.
[18] GUPTA R K, GHOSH K, MISHRA S R, et al. High mobility, transparent, conducting Gd-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(10): 3204–3209.
[19] SHI J H, MENG F Y, BAO J, et al. Surface scattering effect on the electrical mobility of ultrathin Ce doped In_2O_3 film prepared at low temperature[J]. Mater Lett, 2018, 225: 54–56.
[20] NAKASHIMA K, KUMAHARA Y. Effect of tin oxide dispersion on nodule formation in ITO sputtering[J]. Vacuum, 2002, 66(3/4): 221–226.
[21] BOCANEGRA-BERNAL M H. Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics[J]. J Mater Sci, 2004, 39(21): 6399–6420.
[22] SON J W, KIM D Y, BOCH P. Enhanced densification of In_2O_3 ceramics by presintering with low pressure (5 MPa)[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2489–2492.
[23] LIU Y Y, MENG F Y, SHI J H, et al. High mobility Ti, Zr and Ga-codoping In_2O_3 transparent conductive oxide films prepared at low temperatures[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(3): 3201–3210.
[24] SUZUKI M, MAEDA Y, MURAOKA M, et al. ITO films sputter-deposited using an ITO target sintered with vanadium oxide additive[J]. Mater Sci Eng B, 1998, 54(1/2): 43–45.
[25] SUZUKI M, MURAOKA M, SAWADA Y, et al. Sintering of indium-tin-oxide with vanadium oxide additive[J]. Mater Sci Eng B, 1998, 54(1/2): 46–50.
[26] MURAOKA M, SUZUKI M, SAWADA Y, et al. Sintering of tin-doped indium oxide (Indium-Tin-Oxide, ITO) with Bi_2O_3 additive[J]. J Mater Sci, 1998, 33(23): 5621–5624.
[27] ZHAI X Y, ZHANG X L, MA Y Q, et al. Influence of Bi_2O_3, TiO_2 additives and sintering process on the performance of ITO target based on normal pressure sintering method[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2019, 78(2): 83–88.
[28] CHEN D, JIANG C X, SUN H L, et al. Sintering study of ITO using a ZnO-doped and microwave hybrid sintering approach[J]. J Asian Ceram Soc, 2014, 2(1): 57–63.
[29] LIANG F, LIU J X. Sintering, microstructure and electricity properties of ITO targets with Bi_2O_3–Nb_2O_5 addition[J]. Ceram Int, 2017, 43(8): 5856–5861.
[30] NADAUD N, KIM D Y, BOCH P. Titania as a sintering additive in indium oxide ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(5): 1208–1212.
[31] LIU T, JIANG Z C, LIU J X. Achieving high relative density and low resistivity in indium tin oxide targets *via* Bi_2O_3-CeO_2 additive[J]. J Alloys Compd, 2023, 968: 171998.
[32] KIM B C, LEE J H, KIM J J, et al. Densification of nanocrystalline ITO powders in fast firing: Effect of specimen mass and sintering atmosphere[J]. Mater Res Bull, 2005, 40(2): 395–404.
[33] YANG S M, SUN B S, LIU Y, et al. Effect of ITO target crystallinity on the properties of sputtering deposited ITO films[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6342–6350.
[34] XU J W, YANG L, WANG H, et al. Sintering behavior and refining grains of high density tin doped indium oxide targets with low tin oxide content[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2016, 27(4): 3298–3304.
[35] MEI F S, YUAN T C, LI R D. Effects of second-phase particles and elemental distributions of ITO targets on the properties of deposited ITO films[J]. Ceram Int, 2017, 43(12): 8866–8872.
[36] YU J K, KANG S G, JUNG K C, et al. Fabrication of nano-sized ITO powder from waste ITO target by spray pyrolysis process[J]. Mater Trans, 2007, 48(2): 249–257.
[37] UTSUMI K, MATSUNAGA O, TAKAHATA T. Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target[J]. Thin Solid Films, 1998, 334(1/2): 30–34.

Microstructure and Electrical Properties of Multicomponent Doped In_2O_3-Based Ceramic Targets

LI Ting, *WU Fangzhou*, *XU Jiwen*, *YANG Ling*, *ZHU Guisheng*, *XU Huarui*
(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Silicon heterojunction (SHJ) solar cells have a high conversion efficiency, which drives the development of the photovoltaic industry. The transparent conductive oxide (TCO) films with a high electron mobility are needed to improve the conversion efficiency of SHJ solar cells. The mobility of the conventional 10% (in mass) SnO_2 doped In_2O_3 films is 30 $cm^2/(V·s)$, which cannot meet the demand of high mobility. Some reports indicate that the Ce, Ti, Zr, W, Hf, Mo, and Ta dopants with a low doping content can improve the mobility. A high density ceramic target is a key material for depositing TCO films. However, a low doping content is unconducive to sintering densification of ceramic target. Therefore, multiple oxide dopants with harmless sintering additive are used to enhance sintering densification and decrease resistivity. In this paper, an In_2O_3-based ceramic target doped with ZrO_2, CeO_2, Ta_2O_5, and TiO_2 was designed, and CeO_2 and TiO_2 were acted as sintering additives. In addition, the phase structure,

microstructure, density, and resistivity of targets sintered at different sintering temperatures and times were also investigated.

Methods High purity (99.99%) In_2O_3, CeO_2, Ta_2O_5, ZrO_2, and TiO_2 nanopowders were used as raw materials. The doping contents of CeO_2, Ta_2O_5, ZrO_2, and TiO_2 powders were 0.3%, 0.3%, 0.3% and 0.1%, respectively. Anhydrous ethanol was used as a dispersant, and the weight ratio of zirconia balls to powders was 3:1. The slurry was ground in a planetary ball mill at 360 r/min for 6 h, and then dried at 80 ℃ for 24 h. The dried powders were added with polyvinyl alcohol (PVA) at 5% aqueous solution, and then granulated through an 80-mesh sieve. The granulated powders were pressed into green bodies with a relative density of approximately 58%, a diameter of 13 mm, and a thickness of 1.5 mm. The green bodies were dewaxed at 600 ℃ for 3 h and then sintered in an oxygen atmosphere at a flow rate of 5 L/min. The targets were sintered at 1400, 1450, 1500, 1500 ℃ and 1600 ℃ for 4 h and 6 h, respectively.

The phase structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructure and elemental distribution were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The grain size and distribution were analyzed and statistically calculated from FE-SEM images using a software named Nano measure. The density was determined based on the Archimedes principle. The resistivity was evaluated using a four-point probe. The sintering densification behavior during the heating process was investigated by a dilatometric analyzer.

Results and discussion The densification and shrinkage of target during heating process can be divided into three stages. The target exhibits a rapid shrinkage after 1324 ℃, and its shrinkage rate at 1500 ℃ is 10.7%. This confirms the sintering additive function of dopants. The XRD patterns show the formation of a cubic bixbyite phase, indicating that Ce^{4+}, Zr^{4+}, Ta^{5+} and Ti^{4+} are dissolved in the lattice of In_2O_3. The grains are densely packed together, and the grain size gradually increases with increasing sintering temperature and holding time. All the targets show a dense internal microstructure and transgranular fracture behavior. The average grain size of targets sintered for 4 h increases from 1.44 μm at 1400 ℃ to 5.31 μm at 1600 ℃. A more substantial increase also occurs from 1.95 μm at 1400 ℃ to 10.41 μm at 1600 ℃ in the targets sintered for 6 h. Elements Ce, Ta, Zr and Ti exhibit a uniform distribution in In_2O_3 matrix, which helps to suppress an abnormal discharge during magnetron sputtering.

The density of targets sintered for 6 h is higher than that of targets sintered for 4 h. The density firstly increases and then decreases as the sintering temperature increases from 1400 ℃ to 1600 ℃. The optimal density of targets sintered for 4 h and 6 h is 99.05% and 99.39%, respectively. The resistivity of targets sharply decreases when the sintering temperature increases from 1400 ℃ to 1500 ℃, and then slightly increases with further increasing sintering temperature to 1600 ℃. The optimal resistivity of targets sintered at 1500 ℃ for 4 h and 6 h is 1.214×10^{-3} Ω·cm and 1.181×10^{-3} Ω·cm, respectively. The resistivity increase of target sintered at 1600 ℃ is due to the volatilization of In_2O_3 and density decrease of target at a high sintering temperature.

Conclusions This work investigated the effects of sintering temperature and time on the microstructure and properties of In_2O_3-based targets doped with CeO_2, Ta_2O_5, ZrO_2, and TiO_2. The results showed that all the targets have single cubic bixbyite phase, dense microstructure. The transgranular fracture characteristics and uniform grains with sizes of <10 μm could be obtained. The doped multiple oxides exhibited a sintering additive function, promoting sintering densification. The sintering densification process could be accelerated after 1324 ℃. Raising sintering temperature and prolonging holding time could effectively improve the density and reduce the resistivity. The target sintered at 1550 ℃ for 6 h had a relative density of over 99% and a resistivity of less than 1.181×10^{-3} Ω·cm. Therefore, multiple oxides doped In_2O_3-based targets with a low doping content could achieve high density and conductivity.

Keywords ceramic targets; high mobility; co-doping; indium oxide; sintering