

择优取向氮掺杂氧化铟薄膜的制备及其光电性能

孙 辉¹, 沈龙海¹, 刘子童^{1,2}, 陈建金¹, 张芮馨¹, 程 佳¹, 张兴来²

(1. 沈阳理工大学理学院, 沈阳 110159; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 为探索氧化铟基半导体薄膜择优取向的控制生长策略, 并探究晶面取向对光电性能的影响, 采用磁控溅射技术在石英(SiO_2)衬底上分别制备了具有(222)和(440)晶面择优取向的氮掺杂氧化铟($\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$)薄膜, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、紫外-可见分光光度计对 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的晶体结构、表面形貌、元素组成、光学带隙进行了表征, 并研究了不同择优取向薄膜的光电特性。结果表明: 不同择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的氮掺杂均以替位式为主, 氮掺杂会导致氧化铟的禁带宽度减小至 2.89 eV。相比(222)晶面择优取向, (440)晶面择优取向的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的光响应时间更短。

关键词: 氮掺杂氧化铟; 磁控溅射; 择优取向; 光电探测

中图分类号: O471.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0145-07

网络出版时间: 2022-11-29



Preparation and Photoelectric Properties of Nitrogen Doped Indium Oxide Films with Preferred Orientation

SUN Hui¹, SHEN Longhai¹, LIU Zitong^{1,2}, CHEN Jianjin¹, ZHANG Ruixin¹, CHENG Jia¹, ZHANG Xinglai²

(1. School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016, China)

Abstract: In this work, for exploring the controlled growth strategy of indium-oxide-based semiconductor film with preferred orientation and investigating the effect of crystal orientation on the photoelectric property, nitrogen-doped indium oxide ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$) films with (222) and (440) preferred orientation were prepared on quartz (SiO_2) substrate by magnetron sputtering, respectively. The crystal structure, surface morphology, elemental composition and optical bandgap of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and ultraviolet-visible spectrophotometer, respectively. The photoelectric properties of as-grown films with different preferred orientation were investigated. The results show that the nitrogen doping in $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ films with different preferred orientation mainly is dominated by nitrogen substitutional oxygen. The band gap of indium oxide can be reduced to 2.89 eV by nitrogen doping. The $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ film with (440) preferred orientation has a shorter photoresponse time than the (222) one.

Keywords: nitrogen-doped indium oxide; magnetron sputtering; preferred orientation; photoelectric detection

氧化铟(In_2O_3)具有较大的禁带宽度(3.7 eV), 优异的气体灵敏性、较高的可见光透明度和天然电子导电性能^[1], 在气体探测^[2]、光催化^[3]、新能源^[4]、透明导电^[5]、紫外探测^[6]等领域具有广泛应用。氧化

铟的紫外探测敏感性依赖于禁带宽度与导电性, 通过掺杂可以调节氧化铟的带隙, 从而拓宽光谱响应范围和提高导电性能。

近年来, 对氧化铟掺杂改性大多采用金属元素,

收稿日期: 2022-06-13。 修订日期: 2022-07-17。

基金项目: 国家自然科学基金(12274304); 超硬材料国家重点实验室开放课题(202004); 中国科学院青年创新促进会项目(2019197)。

第一作者: 孙 辉(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 沈龙海(1977—), 男, 博士, 教授;

张兴来(1984—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2022-06-13. Revised date: 2022-07-17.

First author: SUN Hui (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 884131533@qq.com

Correspondent author: SHEN Longhai (1977—), male, Ph.D., Professor.

ZHANG Xinglai (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shenlonghai@163.com; zhangxl@imr.ac.cn

如锡(Sn)^[7]、铪(Hf)^[8]、钨(W)^[9]、铁(Fe)^[10]等, 金属掺杂会导致薄膜的热稳定性降低, 且制备成本高^[11]。非金属 N 掺杂后的 N 2p 与 O 2p 轨道能形成较好的轨道杂化, 拓宽了氮掺杂氧化铟的光响应范围并提高了氧化铟的性能^[12]。目前已有一些关于控制生长氮掺杂氧化铟的研究, 如: Shihabudeen 等^[13]采用溶胶凝胶法, 先以尿素为前驱体通过旋涂、升温、然后干燥的方法, 获得 In₂O₃:N 薄膜, 再通过高温退火(500 °C)使其结晶, 制备的薄膜在(222)晶面具有择优取向。王乃倩等^[14]及 Shen 等^[15]采用磁控溅射法, 通过调节氮气流速制备出了不同掺杂含量的(222)取向 In₂O₃:N 薄膜。Wan 等^[16]采用磁控溅射法, 制备出了(211)取向的薄膜, 发现在(211)取向薄膜具有更好的导电性。Meng 等^[17]采用化学气相沉积法, 制备出极性面与非极性面的氧化铟晶粒, 发现通过控制晶面可以调控光催化活性。Choi 等^[18]阐述了不同晶面对光响应的影响。

选用磁控溅射技术在石英(SiO₂)衬底上制备

In₂O₃:N 薄膜, 通过调控衬底温度分别获得具有(222)和(440)择优取向的 In₂O₃:N 薄膜。探讨了 In₂O₃:N 薄膜带隙改变的原因, 分析了不同择优取向对薄膜光电性能的影响。

1 实验

1.1 制备方法

采用沈阳搏锐源真空科技有限公司 Bry-400 型射频磁控溅射仪, 在石英衬底上制备了 In₂O₃:N 薄膜, 采用北京晶迈中科材料技术有限公司生产的氧化铟陶瓷靶, (直径为 50.8 mm、厚度为 3 mm、质量分数为 99.999%、圆形靶), 氮气(体积分数为 99.999%)和氩气(体积分数为 99.999%)分别作为反应气体和溅射气体。实验前对石英基片进行超声清洗去除表面油污, 再将石英基片放入腔体。使用机械泵和分子泵对反应腔体抽真空, 通入氩气对石英基片进行辉光清洗, 以氮氩混合气为反应气体对氧化铟靶材进行预溅射, 预溅射 10 min 后开始正式溅射, In₂O₃:N 薄膜生长参数见表 1。

表 1 In₂O₃:N 薄膜生长参数
Table 1 Growth parameters of In₂O₃:N film

Sample No.	Substrate–target distance/cm	Radio frequency power/W	Initial pressure/Pa	Mass ratio of N ₂ and Ar	Deposition time/h	Substrate temperature/°C
T1	7	100	6.0×10 ⁻⁴	1:11	1	Room temperature
T2	7	100	6.0×10 ⁻⁴	1:11	1	150
T3	7	100	6.0×10 ⁻⁴	1:11	1	250
T4	7	100	6.0×10 ⁻⁴	1:11	1	350

1.2 样品表征

采用日本 Hitachi D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪(Cu K_α, λ=0.154 05 nm)分析薄膜的物相组成。采用德国 Zeiss Supra55 型扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜的形貌。采用美国 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析薄膜表面元素含量及元素组成。采用美国 PerkinElmer Lambda 950 PerkinElmer 型紫外–可见分光光度计分析薄膜的光学透过率。采用美国 Keithley4200-SCS 型半导体分析仪(以波长 365 nm 的 LED 作为光源)分析薄膜的光电探测性能。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 XRD 分析

图 1 为不同衬底温度下制备的 In₂O₃:N 薄膜的 XRD 谱。由图 1 可见, 所制备样品的 XRD 谱与立方相氧化铟晶体标准卡片(JCPDS 06–0416)相匹配,

样品未生成其他杂质相。相对标准 In₂O₃ 晶体的(222)衍射峰, In₂O₃:N 薄膜的(222)衍射峰均向小角度方向偏移, 偏移主要原因是氮的离子半径[(r(N³⁻)=1.32 Å)]大于氧的离子的半径[(r(O²⁻)=1.24 Å)], 氮离子替换氧离子使晶格间距增加, 晶格常数变大^[15]。氮替代氧掺杂到 In₂O₃ 晶格中的结论还会在 XPS 分析中进一步得到证实。利用织构系数公式(1)可对各样品的择优取向度进行计算^[19]:

$$c_{(hkl)} = \frac{n(I_{(hkl)} / I_{r(hkl)})}{\sum (I_{(hkl)} / I_{r(hkl)})} \quad (1)$$

式中: $c_{(hkl)}$ 为织构系数, 数值越大表示有越多的原子沿(hkl)晶面生长; n 为选取的衍射峰数量; $I_{(hkl)}$ 为氧化铟样品的(hkl)衍射峰强度; $I_{r(hkl)}$ 为标准卡片中氧化铟的(hkl)衍射峰强度。经过公式(1)计算的 In₂O₃:N 薄膜织构系数见表 2。当织构系数大于 1 时, 表明薄膜具有择优取向。

由表 2 可见,随着衬底温度的升高,薄膜的织构系数最大值由(222)衍射峰逐步向(440)衍射峰转变。衬底温度为 250 °C 时, (440)衍射峰的织构系数最大,表明样品 T3 具有最显著的(440)晶面择优取向。由于立方相氧化铟的(222)密排晶面具有热力学稳定的最低表面能,因此,在衬底未加温时,薄膜形成了(222)晶面择优取向。随着衬底温度的增加,表面吸附原子迁移率增加,热力学生长模式受到抑制,高表面能使(440)晶面的动力学生长速率占优,逐渐形成了(440)晶面的择优取向^[20-21]。为探究不同择优取向对薄膜光电性能的影响,选取具有代表性的样品 T1 和样品 T3 分别作为(222)和(440)晶面择优取向的研究对象。

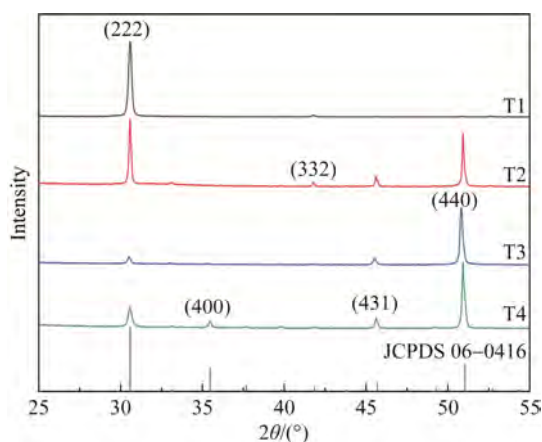


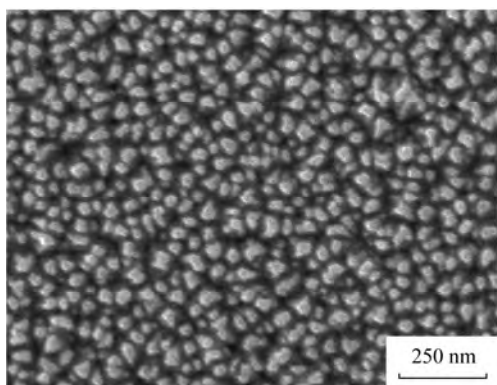
图 1 不同衬底温度下制备的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 X-ray diffraction spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ films prepared at different substrate temperatures

表 2 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜织构系数(c)
Table 2 Texture coefficient (c) of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ film

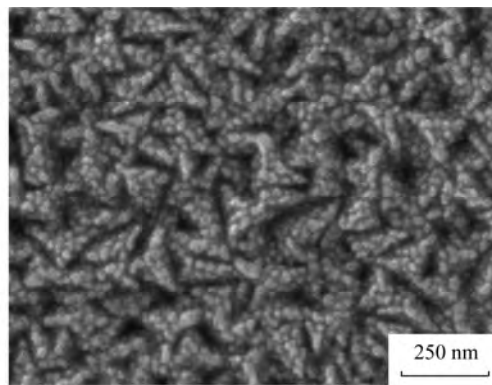
Sample	$C_{(222)}$	$C_{(440)}$
T1	2.33	0.07
T2	0.52	1.19
T3	0.11	1.92
T4	0.16	1.32

2.2 薄膜的形貌分析

图 2 为不同倍率下(222)择优取向与(440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的表面 SEM 照片。由图 2a 和图 2b 可见, (222)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜表面呈高密度、尺寸均匀的小颗粒形貌,颗粒排布均匀且颗粒之间边界清晰,具有明显柱状晶形成特征,颗粒的平均直径大约为 43 nm,这与 Jun 等^[20]常温下采用射频磁控溅射制备的氧化铟薄膜表面形貌具有类似的特征。(440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜表面由大量均匀的菱角状晶体构成,在高倍率下可见菱角 2 个顶端间的距离约 176 nm,每个菱角由平均尺寸约 31 nm 的小颗粒聚集而成。这表明随着衬底温度的升高,薄膜表面颗粒相互聚集形成菱角,使薄膜结构致密性增加^[22]。当衬底温度为常温时,成核的晶粒按照热力学生长模式沿着择优晶面稳定生长,择优取向生长面上的原子迁移率低,形成独立的颗粒形貌。衬底温度增加使沉积到薄膜表面原子的迁移率增加,沿着平行衬底方向的择优取向生长速率增加,晶粒之间有足够的能量相互结合,因此许多小颗粒相互融合形成菱角状形貌。



(a) (222) preferred orientation



(b) (440) preferred orientation

图 2 不同择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜表面形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of surface morphology of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ films with different preferred orientation

2.3 薄膜的 XPS 分析

为了进一步证实氮元素掺入氧化铟晶格中,利用 XPS 对 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜进行元素组成及价态分析。

图 3 为 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 的 XPS 谱,均以 C 1s (284.6 eV)峰进行校正。图 3a 与图 3b 分别为(222)与(440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 的 N 1s 谱。N 1s 谱可拟合为 N_a (399.5 eV)

和 N_b (398.4 eV) 的 2 个特征峰, N_a 峰是由氮原子取代 In_2O_3 晶格中的氧原子引起, N_b 峰是由氮原子进入 In_2O_3 中的晶格间隙引起^[23]。比较图 3a 与图 3b, 随着衬底温度增加 N_a 峰面积增加、 N_b 峰面积减小, 表明氮原子取代氧原子比例增加, 晶格间隙中的氮元素减少。图 3c 和图 3d 分别为 (222) 与 (440) 择优取向 $In_2O_3:N$ 的 O 1s 谱。O 1s 谱可拟合为 O_a

(529.4 eV)、 O_b (532.4 eV) 和 O_c (532.6 eV) 的 3 个特征峰, O_a 峰是由 In—O 键结合引起, O_b 峰是由氧空位引起, O_c 峰是由 In_2O_3 薄膜表面吸附大气氧引起。由图 2 可知, 相比 (222) 择优取向, (440) 择优取向薄膜的氧空位和吸附大气氧的比例减少, 表明 (440) 择优取向提高了氮替代氧的能力^[24], 降低了对大气氧的吸附。

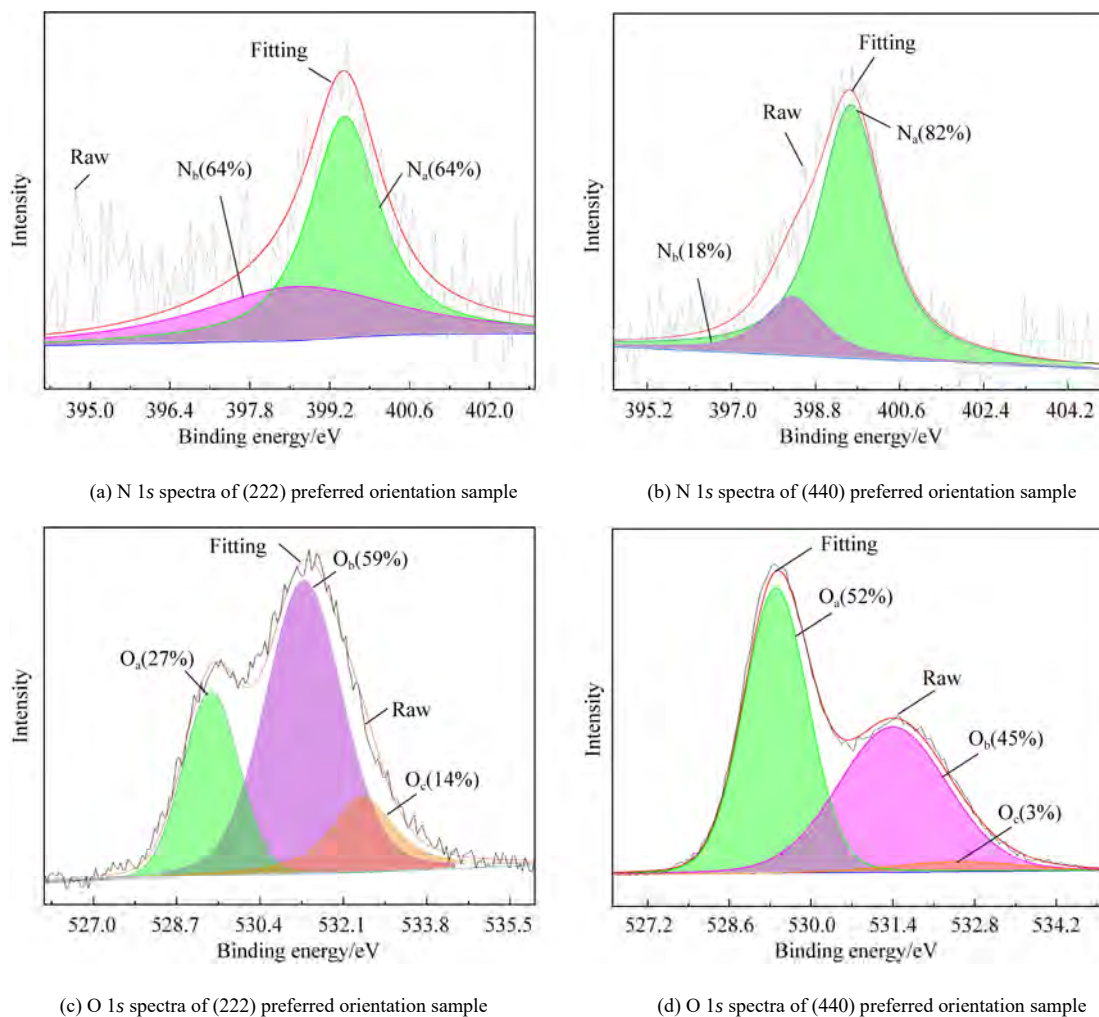


图 3 不同择优取向 $In_2O_3:N$ 薄膜样品的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of $In_2O_3:N$ films with different preferred orientations

2.4 薄膜的光电性能分析

图 4 为 $In_2O_3:N$ 薄膜紫外-可见光范围内的透射光谱。由图 4 可见, $In_2O_3:N$ 薄膜在可见光波段的平均透过率较高, 而在紫外光波段透过率很低, 表明薄膜对紫外光的吸收较强, 可以用于紫外探测。利用 Tauc 关系式(2)可对薄膜的吸收系数曲线进行计算:

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

式中: h 为 Planck 常数; ν 为光的频率; C 为常数; E_g 为禁带宽度; α 为吸收系数, 可由公式(3)得到:

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d} \quad (3)$$

式中: T 为薄膜不同波长的透过率; d 为薄膜厚度^[25-26]。

结合以上 2 个公式, 计算得到 $In_2O_3:N$ 薄膜的 $h\nu-(\alpha h\nu)^2$ 曲线, 并通过做切线外推得到薄膜的禁带宽度, 如图 5 所示。(222)与(440)择优取向 $In_2O_3:N$ 薄膜的禁带宽度分别为 2.97 eV 和 2.89 eV, 与文献[27]中报道的 $In_2O_3:N$ 禁带宽度相近。当 N 掺杂到 In_2O_3 晶格中, 随着 N 替代 O 比例增高, 带隙会

减小。由 XPS 结果可知, 相比(222)择优取向, (440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 具有更多的氮元素取代氧元素, 因此, (440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的禁带宽度略微减小。

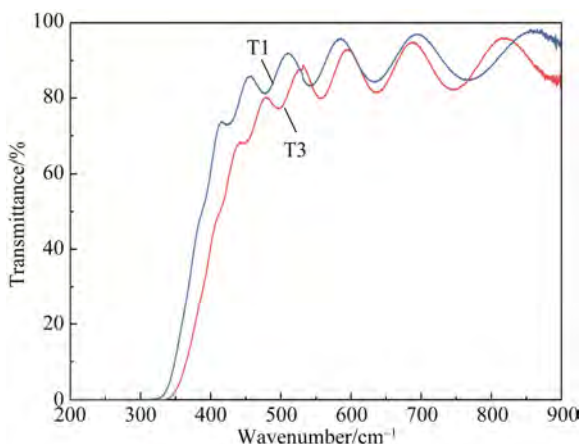


图 4 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜紫外-可见光透射光谱

Fig. 4 UV-Vis transmittance spectra of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ films

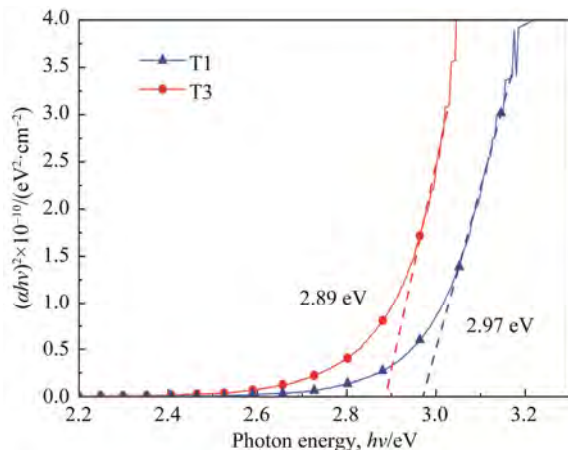


图 5 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜 $(ahv)^2-hv$ 关系曲线

Fig. 5 Plots of $(ahv)^2$ versus $h\nu$ for $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ film

为了分析择优取向对 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜光电性能的影响, 构建了 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜光电探测器, 示意图如图 6 所示。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜光电探测器在 365 nm 光源下的开关响应曲线如图 7 所示, 其中曲线的衰减过程存在 2 个阶段, 快速衰减与缓慢衰减, 缓慢衰减可能由 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜晶体缺陷造成^[28]。相比(222)择优取向, (440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的电流上升时间相对更短, 这是由于(440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜具有相对较少的氧空位以及更少的间隙氮, 导致光生载流子数目减少, 载流子寿命缩短, 因此具有更快的光响应速率。另外, (440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜表面吸附氧含量较低, 吸附氧和解吸附过程也随之减少, 这同样导致了(440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜具有更快的光响应。图 8 和图 9 分别为(222)与(440)

择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 在光照与黑暗状态下的电流-电压 (I - V) 曲线。由图 8 和图 9 可见, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜与银电极呈现良好的欧姆接触。相比(222)择优取向, (440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜光开关比更大。因此, (440)择优取向薄膜具有更好的光电探测能力。

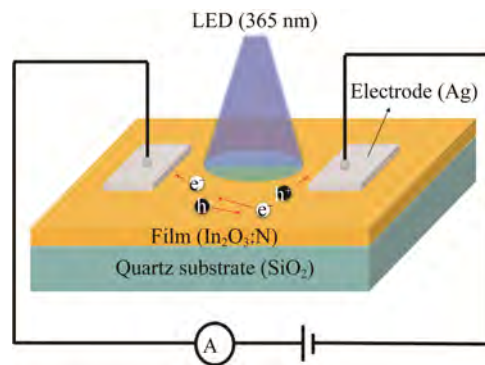


图 6 光电探测器示意图

Fig. 6 Schematic diagram of photodetector

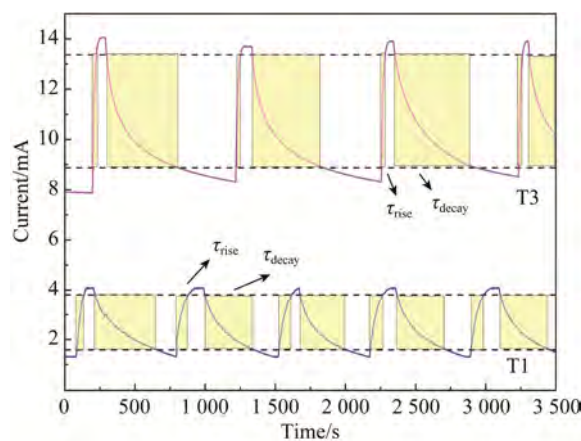


图 7 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜的开关响应曲线

Fig. 7 Switching response curves of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ films

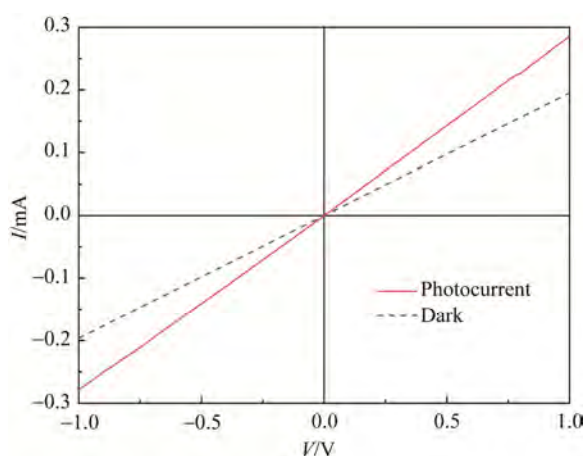


图 8 (222)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 光照下与黑暗状态的 I - V 曲线

Fig. 8 Current (I)-voltage (V) curves of (222) orientation-preferred sample under light and dark state

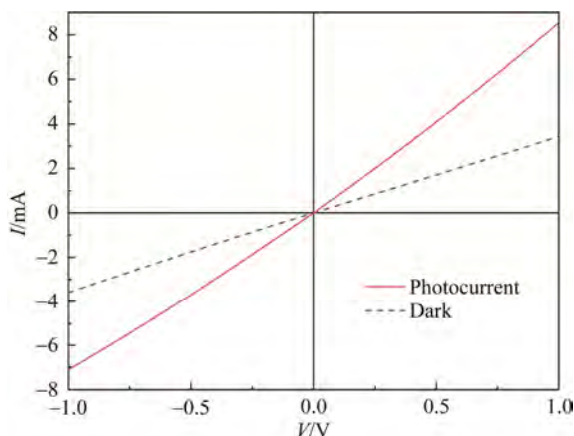


图9 (440)择优取向 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 光照下与黑暗状态的 $I-V$ 曲线
Fig. 9 $I-V$ curves of (440) orientation-preferred sample under light and dark state

3 结论

采用磁控溅射技术可以制备出具有(222)和(440)晶面择优取向的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜。增加温度使 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜择优取向由(222)晶面逐渐转为(440)晶面,并且氮原子的间隙式掺杂占比增加,同时较高的衬底温度会使颗粒相互融合。(222)和(440)择优取向的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜禁带宽度分别为 2.89 eV 和 2.97 eV。与(222)晶面择优取向的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜相比,(440)晶面择优取向的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$ 薄膜光响应更快,光开关比更大。本工作所采用的晶面取向调控策略将为薄膜材料光电性能的改进提供一种新颖有效的方法。

参考文献:

- [1] FEKLISTOV K V, LEMZYAKOV A G, PROSVIRIN I P, et al. Nanowired structure, optical properties and conduction band offset of RF magnetron-deposited n-Si/ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Er}$ films[J]. *Mater Res Express*, 2020, 7(12): 125903.
- [2] NGUYEN Thuy T D, CHOI Ha-Nui, AHMED M Jamir, et al. Hydrothermal synthesis of In_2O_3 nanocubes for highly responsive and selective ethanol gas sensing[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 820: 153133.
- [3] ZHANG Fei, LI Xinyong, ZHAO Qidong, et al. High-performance In_2O_3 @PANI core@shell architectures with ultralong charge carriers lifetime for photocatalytic degradation of gaseous 1,2-dichlorobenzene[J]. *Appl Catal B*, 2020, 263: 118278.
- [4] WANG S, SHEN X, DONG M, et al. Synthesis of porous In_2O_3 /carbon composites derived from metal-organic frameworks for high performance Li-ion batteries[J]. *Mater Lett*, 2017, 199: 176–179.
- [5] KELLER Jan, NILSSON Nina Shariati, AIJAZ Asim, et al. Using hydrogen-doped In_2O_3 films as a transparent back contact in (Ag, Cu)(In, Ga) Se_2 solar cells[J]. *Prog Photovolt*, 2018, 26(3): 159–170.
- [6] GHOSH Anupam, DWIVEDI Shyam Murli Manohar Dhar, GHADI Hemant, et al. Boosted UV sensitivity of Er-doped In_2O_3 thin films using plasmonic Ag nanoparticle-based surface texturing[J]. *Plasmonics*, 2018, 13(3): 1105–1113.
- [7] ABDELAZIZ Tchenka, ABDELALI Agdad, CHEIKH Samba Vall Mohamed, et al. Effect of RF sputtering power and deposition time on optical and electrical properties of indium tin oxide thin film[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2021, 2021: 5556305.
- [8] WANG G H, SHI C Y, ZHAO L, et al. Efficiency improvement of the heterojunction solar cell using an antireflection HF-doped In_2O_3 thin film prepared via glancing angle magnetron sputtering technology[J]. *Opt Mater*, 2020, 109: 110323.
- [9] KRISHNAN R, KAVITHA S, CHALANA R, et al. Effect of tungsten doping on the properties of In_2O_3 films[J]. *JOM*, 2019, 71(5): 1885–1896.
- [10] JIANG F, CHEN D, ZHOU G, et al. The dramatic enhancement of ferromagnetism and band gap in Fe-doped In_2O_3 nanodot arrays[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 2417.
- [11] LIU San-bing, LI Jun-qian, ZHANG Yong-fan, et al. Density functional theory study on electronic structure of N-doped In_2O_3 [J]. *J Mol Struc Theochem*, 2008, 866(1–3): 75–78.
- [12] SUN Liming, HE Xiaoxiao, ZENG Suyuan, et al. Double insurance of continuous band structure and N–C layer induced prolonging of carrier lifetime to enhance the long-wavelength visible-light catalytic activity of N-doped In_2O_3 [J]. *Inorg Chem*, 2020, 60(2): 1160–1171.
- [13] SHIHABUDEEN P K, CHAUDHURI Ayan Roy. Ethanol sensing properties of nitrogen doped In_2O_3 thin films[J]. *J Mater Res*, 2021, 36: 1561–1572.
- [14] 王乃倩, 张群, 谢汉萍. 双沟道层对氮掺杂非晶氧化铟锌薄膜晶体管的影响[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(7): 745–750.
WANG Naiqian, ZHANG Qun, XIE Hanping. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2016, 31(7): 745–750.
- [15] SHEN Luhang, AN Yukai, CAO Dandan, et al. Room-temperature ferromagnetic enhancement and crossover of negative to positive magnetoresistance in N-doped In_2O_3 films[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(47): 26499–26506.
- [16] WAN D, CHEN P, LIANG J, et al. (211)-orientation preference of transparent conducting $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films and its formation mechanism[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2011, 3(12): 4751–4755.
- [17] MENG Ming, WU Xinglong, ZHU Xiaobin, et al. Cubic In_2O_3 microparticles for efficient photoelectrochemical oxygen evolution[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(24): 4298–4304.
- [18] CHOI K. Shape effect and shape control of polycrystalline semiconductor electrodes for use in photoelectrochemical cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(15): 2244–2250.
- [19] VALLE G, HAMMER P, PULCINELLI H, et al. Transparent and conductive $\text{ZnO}:\text{Al}$ thin films prepared by sol–gel dip-coating[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(6): 1009–1013.
- [20] JUN Yong Soo, KIM Sung Soo. Grain structure and electrical properties of transparent indium oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Defect Diffus Forum*, 2020, 400: 170–175.
- [21] DU F, ZHOU Y, WANG Y, et al. Doping and stress induced failure of $\text{Ti}(\text{Al}/\text{Pt})\text{N}$ films on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ plate in a simulated PEMFC environment[J]. *Surf Coat Tech*, 2022, 440: 128478.
- [22] QIN P, FANG G, SUN N, et al. P-type indium oxide thin film for the hole-transporting layer of organic solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2012,

- 520(7): 3118–3124.
- [23] YANG Shenyong, ZHANG Congchun, YANG Zhuoqing, et al. Effect of nitrogen doping temperature on the resistance stability of ITO thin films[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 778: 930–936.
- [24] GAN Xiaoyu, ZHENG Ruijin, LIU Tianlin, et al. N-doped mesoporous In_2O_3 for photocatalytic oxygen evolution from the In-based metal-organic frameworks[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(30): 7378–7378.
- [25] THIRUMOORTHY M, PRAKASH J Thomas Joseph. Effect of F doping on physical properties of (211) oriented SnO_2 thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique[J]. *Superlattice Microst*, 2016, 89: 378–389.
- [26] 陈建金, 齐东丽, 刘俊, 等. 射频磁控溅射制备高 In 组分 $\text{Al}_{(1-x)}\text{In}_x\text{N}$ 薄膜及其光学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1970–1975.
CHEN Jianjin, QI Dongli, LIU Jun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(9): 1970–1975.
- [27] GAN X, ZHENG R, LIU T, et al. N-doped mesoporous In_2O_3 for photocatalytic oxygen evolution from the In-based metal-organic frameworks[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(30): 7264–7271.
- [28] 梁雪静, 赵付来, 王宇, 等. 硫硒化亚锗光电探测器的制备及光电性能[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2661–2667.
LIANG Xuejing, ZHAO Fulai, WANG Yu, et al. *Chem J Chin Univ (in Chinese)*, 2021, 42(8): 2661–2667.