

由缺陷引起的 Burstein-Moss 和带隙收缩效应 对 CdIn_2O_4 透明导电薄膜光带隙的影响*

伞海生¹⁾ 李 斌²⁾ 冯博学^{1)†} 何毓阳¹⁾ 陈 冲¹⁾

¹⁾ 兰州大学教育部磁学与磁性材料重点实验室, 兰州 730000)

²⁾ 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2004 年 1 月 31 日收到, 2004 年 5 月 25 日收到修改稿)

在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 气氛, 采用射频反应溅射 Cd-In 靶制备 CdIn_2O_4 (CIO) 薄膜. 通过对不同衬底温度下制备和沉积后在氩气流中退火的薄膜进行透射、反射和 Hall 效应的测量和分析发现, 随着衬底温度的降低, 载流子浓度呈上升趋势, 而吸收边呈现先是“蓝移”然后“红移”的现象. 从理论上阐述了高浓度的点缺陷对 CIO 氧化物薄膜的能带产生的重要影响, 这些影响主要体现在带尾的形成, Burstein-Moss (B-M) 漂移和带隙收缩. 另外, 衬底温度的变化将对薄膜的迁移率有重要影响. 对于 CIO 薄膜, 由缺陷产生的空穴浓度将对薄膜的带隙收缩产生重要影响并将直接影响到薄膜的光透性. 由于存在吸收带尾, 利用传统的“外推法”获得薄膜的光带隙并不适合简并半导体, 而应使用更为准确的“拟合法”.

关键词: 射频反应溅射, CdIn_2O_4 透明导电薄膜, Burstein-Moss 漂移, 带隙收缩, 电学性质, 光学性质

PACC: 6855, 8155C, 7360

1. 引 言

众所周知透明导电薄膜(TCOs)的研究及应用已有 40 多年的历史, 目前仍有许多国家还在持续这方面的研究, 这主要是对于大面积、经济适用的透明导电膜的需求在持续增加, 如平板显示、光电池、热反射膜、航天器涂层、调光玻璃等^[1-3]. 现在商业 TCOs 广泛使用的是 Sn 掺杂的 In_2O_3 (ITO).

现今, 对透明导电金属氧化物薄膜的研究主要集中于具有 $nd^{10}(n+1)s^0$ 闭壳层电子结构的元素离子上, 如 Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} 等. 通常情况下, 它们和氧形成金属氧化物后, nd^{10} 轨道能级常常位于 $\text{O}2p$ 能级的下方, 或与 $\text{O}2p$ 杂交形成金属氧化物的价带顶, 而金属阳离子的 ns^0 能级形成导带底. 这种氧化物薄膜通常具有宽带隙, 如果进行合适的掺杂, 载流子浓度可达 $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 而成为优良的透明导电半导体.

三元金属氧化物薄膜 CdIn_2O_4 (CIO) 是一种 n 型

宽带隙半导体, 它的物理性能强烈地依赖于它的制备条件和沉积后的热处理状态, 大量点缺陷的出现不但增加了载流子的浓度还改变了能带的结构, 它可不经掺杂就可得到很高的载流子浓度而成为一种优良的透明导电薄膜. 以往的文章只考虑了简并带来的 Burstein-Moss (B-M) 漂移而忽略了能带结构上的变化, 而这种变化对带隙和迁移率的大小都有影响. 本文就是从以上的角度分析沉积过程中的基片温度和沉积后的退火对 CIO 氧化物薄膜物理性质的影响.

2. 实 验

CIO 薄膜是在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合气氛中经射频反应溅射 Cd-In 合金靶沉积获得的, 实验采用纯度 99.99% 的金属 Cd 和 In 做成原子比为 1:2 的合金靶, 直径 100mm. 靶到玻璃衬底的距离为 35mm. 衬底用碘钨灯加热并用 Pt-Rh 热电偶测量其温度. 溅射功率为 300W. 溅射前将溅射室抽真空到 1.00×10^{-3}

* 国家自然科学基金(批准号 69876018)资助的课题.

† E-mail: fengbx@lzu.edu.cn

Pa, Ar 与 O₂(浓度 10%) 分别通过两个管道经流量质量控制仪送入腔中并混合, 溅射时总压强控制为 0.67Pa. 基片为 coming7059 玻璃, 沉积时间为 30min. 沉积后的薄膜热处理是在 300℃ 稳定 Ar 气环境中进行 60min.

利用 Van der Pauw 法在 1.025T 的磁场下测量样品的电阻率 ρ 和霍尔系数 $R_H^{[4]}$, 用 $\mu_H = R_H/\rho$ 得迁移率, $n = -1/f_h/e R_H$ 得载流子浓度. f_h 是系数, 依赖于散射类型和简并程度, 高简并时 $f_h = 1$. 用 Perkin ElmerUV/VIS/NIR 双光束分光光度计测量了薄膜的透射谱和反射谱, 并计算了薄膜的吸收. 对弱吸收的薄膜系统, 可由透射谱中的干涉极值点数据直接算出膜的厚度(约为 ~1000nm) 和光学参数, 如折射系数、消光系数等^[5].

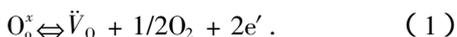
3. 实验结果和讨论

3.1. 尖晶石的结构及阳离子的配置

尖晶石结构的材料具有 $A^{2+} B_2^{3+} O_4$ 和 $A^{4+} B_2^{2+} O_4$ 形式, 许多尖晶石结构的材料具有电、磁等方面的优良性能而被广泛应用. 尖晶石结构具有空间群 $Fd\bar{3}m$ 或 O_h^7 , 研究表明 $A^{2+} B_2^{3+} O_4$ 具有“正常”型的阳离子配置, 即在面心立方密堆的氧负离子间隙当中 A 占 1/8 四面体间隙, B 占 1/2 八面体间隙. 而 $A^{4+} B_2^{2+} O_4$ 多为“倒反”型配置, 即 A 占 1/4 八面体间隙, B 占 1/4 四面体间隙. 另外还存在中间相 $(A_{1-x}B_x)^{\text{四面体}}(A_xB_{2-x})^{\text{八面体}}O_4(0 \leq x \leq 1)^{[6]}$.

3.2. 导电机制

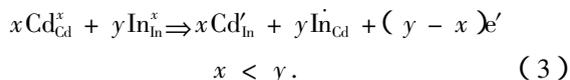
薄膜内部的点缺陷是 CIO 薄膜导电的主要原因. 对载流子有贡献的点缺陷主要是氧空位 \dot{V}_O . 在低氧分压条件下制备出的具有非化学计量的化合物中, 氧空位 \dot{V}_O 成为带正电的施主中心, 在它的周围能束缚两个准自由电子而维持局部的电中性, 在外部电场的作用下成为自由电子而做定向移动. $K-I$ 缺陷反应方程式为



其次, 通过调整靶中金属的比例含量, 过剩的金属离子 Cd^{2+} , In^{3+} 进入膜内间隙位置并带正电成为施主中心, 等价的电子束缚在其周围保持电中性. 这与一些文献报道把样品放在 Ar/CdS 的环境中热处理提高了载流子浓度具有相同的理由^[7].



再者, 由于 Cd^{2+} , In^{3+} 半径只相差 0.015nm, 且八面体比四面体间隙大, 离子间的置换是可能的^[6], 由于 Cd 是易挥发性物质(1.3Pa 时, 蒸发温度为 537℃), 在溅射和热处理时, Cd 蒸发后留下的镉空位 \dot{V}_{Cd} 很容易被 In^{3+} 填充造成 $[In_{Cd}] > [Cd_i^{\cdot}]$, 考虑了负电子与正空穴的补偿, 总体是加大了电子载流子浓度.



另外, 在膜的晶界和颗粒内部气孔中的富余氧充当电子陷阱, 它不但俘获载流子成为带负电的中心成为深层施主能级, 而且在晶界附近形成的肖特基势垒散射载流子, 进而影响迁移率^[8].

3.3. 薄膜的能带结构变化

高浓度的点缺陷不但引起高的载流子浓度, 而且对半导体能带结构有重要影响, 这些影响主要体现在带尾的形成, B-M 漂移和带隙收缩.

通过紫外光电子能谱(UPS)对 CIO 薄膜的研究表明^[9], 它的价带是由 O2p 态原子轨道耦合扩展构成, 而导带由金属阳离子 5s 态原子轨道耦合扩展构成. 当薄膜中存在氧离子空位 \dot{V}_O 时, 其周围配位的阳离子对壳外电子的束缚会趋紧从而使电子能级降低, 金属阳离子的 5s 能级将从导带中分离至禁带中接近导带底的地方, 形成施主缺陷能级. 同样, In^{3+} 以替位的形式占据四面体中 Cd^{2+} 位置时, 核电荷的增加会吸引 In^{3+} 的 5s 电子能级下降至导带底附近的禁带中形成施主. 如果 Cd^{2+} 替代 In^{3+} 的位置则会使 O2p 能级分离至价带顶附近的禁带中形成空穴缺陷能级.

如果施主的数量比较少, 则禁带中的缺陷能级是分立的. 由于导带底的态密度较小, 由缺陷产生的载流子进入导带引起 B-M 漂移. 如果施主的数量大幅增加使载流子浓度超过 Mott 转变临界浓度时, 施主波函数开始重叠并出现多体效应. 这时, 电子与电子之间存在库仑相互作用和交换能, 以及电子与施主杂质离子(这时电子载流子的屏蔽效应不能忽略)的相互作用. 这就使原位于禁带中分立的施主能级扩展成杂质带并与导带交叠使费米能级深入导带形成简并电子气, 同时形成 Urbach 带尾使导带下移. 同理, 价带顶的少数空穴也与电子气和屏蔽过的施主杂质离子发生作用形成价带带尾使价带上移^[10].

这时带隙由两部分决定.1)电子气简并引起 B-M 漂移使带隙加宽.2)多体效应引起 Urbach 带尾使带隙收缩.

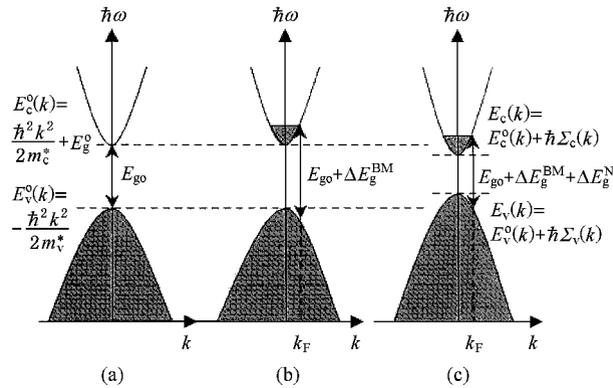


图 1 n 型简并半导体 CdIn₂O₄ 能带结构示意图.(a)纯氧化物,基本带隙为 E_{go} .(b)有较多的施主缺陷态($n_e < n_{Mottc}$),由于缺陷能级上的电子激发到导带底,使光带隙增加 ΔE_g^{BM} .(c)有大量的施主缺陷态($n_e > n_{Mottc}$),由于多体效应,使价带上移而导带下移,带隙收缩抵消了 B-M 增宽

如图 1 所示,纯的或施主缺陷态浓度较小时,载流子浓度 $n_e < n_{Mottc}$ (约为 10^{18} cm^{-3})^[1],则禁带中的缺陷能级是分立的,这时多体效应可忽略.如果以价带顶为参考能级,对直接跃迁,CIO 薄膜的能隙在未微扰的情况下可表示为

$$E_{go} = E_c^o(k_F) - E_v^o(k_F), \quad (4)$$

$E_c^o(k_F)$ 和 $E_v^o(k_F)$ 分别代表跃迁的初态和终态.上标^o表示未微扰状态.

由于导带底的态密度较小,如果缺陷能级上的准自由电子受外界激发而进入导带底成为自由电子就会形成 B-M 漂移 ΔE_g^{BM} .

$$\begin{aligned} \Delta E_g^{BM} &= [E_c^o(k_F) - E_v^o(k_F)] - E_{go} \\ &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_v^*} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{cv}^*}, \end{aligned} \quad (5)$$

这里 $m_{cv}^* = \left[\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right]^{-1}$ 为折合有效质量, $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ 是费米波数.

光能隙为

$$\begin{aligned} E_g^o &= E_{go} + \Delta E_g^{BM} \\ &= E_{go} + \frac{\hbar^2}{2m_{cv}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \end{aligned} \quad (6)$$

方程(5)表明,光能隙的漂移与 $(n_e)^{2/3}$ 成正比,随载流子的浓度增大,薄膜的基本吸收边将发生蓝移.当载流子浓度 $n_e \geq n_{Mottc}$ 时,多体效应对能带的影响可

用微扰理论描述.

$$E_v(k, \omega) = E_v^o(k) + \hbar \sum_v(k, \omega), \quad (7)$$

$$E_c(k, \omega) = E_c^o(k) + \hbar \sum_c(k, \omega), \quad (8)$$

$\hbar \sum_v(k, \omega)$ 和 $\hbar \sum_c(k, \omega)$ 分别代表空穴和电子在价带和导带中的自能,这时的光隙能为

$$\begin{aligned} E_g &= E_c(k_F, \omega) - E_v(k_F, \omega) \\ &= E_g^o + \Delta E_g^{BM} - \Delta E_g^N, \end{aligned} \quad (9)$$

这里 $\Delta E_g^N = \hbar \sum_v(k_F, \omega) - \hbar \sum_c(k_F, \omega)$ 是多体效应引发的带隙收缩.

吸收系数一般用 $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ 来计算, κ 为消光系数.根据跃迁选择定则,对于 CIO 薄膜,光子从 p 态到 s 态允许直接跃迁.

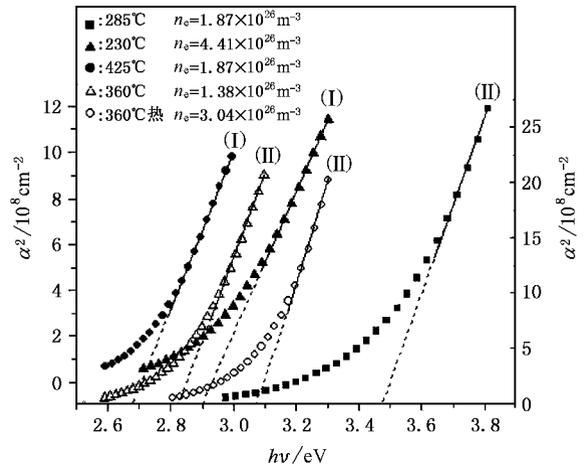


图 2 直接跃迁情况下,不同衬底温度制备的 CIO 薄膜的吸收系数的平方 α^2 和光子能量 $h\nu$ 的关系(I, II 代表不同的 α^2 轴坐标范围)

以往文章获得 CIO 光带隙的传统的方法是根据公式 $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$, $h\nu \geq E_g$,外推曲线到 $\alpha = 0$,能量轴的截距即为光带隙.图 2 显示了几个在不同基底温度条件下制备的薄膜样品的 α^2 和 $h\nu$ 的关系曲线,并外推了光隙能的数值.然而,这种方法并不适用于简并材料.由于吸收系数 $\alpha(h\nu)$ 正比于初态到终态的跃迁概率和初态、终态可资利用的态密度,对具有高载流子浓度的简并材料,掺杂同时微扰导带和价带使初态和终态都发生宽化,跃迁发生在价带带尾和导带之间,造成吸收系数在吸收边附近并非陡峭地下降为零而是出现了按指数规律下降的吸收带尾.它表明光子能量在 $h\nu \leq E_g$ 时,吸收系数仍然存在.

图 3 中的透射曲线清楚地展示了朝向低能方向

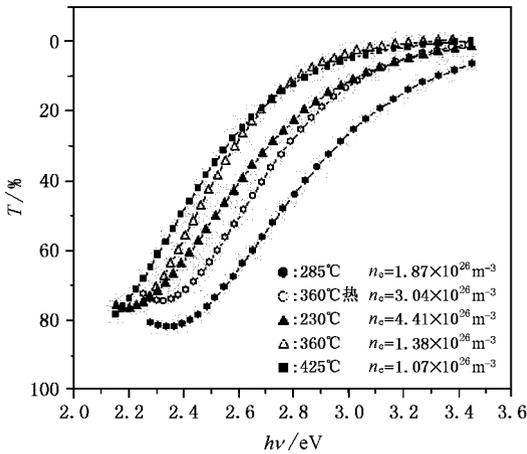


图3 不同衬底温度制备的 CIO 薄膜的透射谱(所有曲线均在 300K 温度下测试)

的带尾.同时,还可以看到,随着样品载流子浓度的增大,吸收边先是向高能方向移动,然后又转向低能方向.

Hamberg 等人^[12]通过使用如下方程对实验曲线进行拟合得到更为准确的光带隙:

$$\alpha \propto (\Delta E_g^{BM})^{1/2} \left[1 - \frac{2}{\pi} \arctg \left(\frac{E_g - h\nu}{\Gamma} \right) \right], \quad (10)$$

此方程可进一步近似为

$$\alpha \propto 1 - \frac{2}{\pi I} (E_g - h\nu), \quad (11)$$

Γ 代表跃迁宽度.

首先,画出实验获得的 $\alpha-h\nu$ 曲线, $d\alpha/d(h\nu)$ 的最大值处为曲线的拐点,它提供了近似的 E_g 值,画出曲线的线性部分的切线并外推至 $\alpha = 0$ 处,由截距 $E_g - (\pi\Gamma)/2$ 提供了 Γ 的初步值.更为准确的 E_g 和 Γ 值由 (10) 式拟合实验曲线得到.

图 4 显示了 $T_s = 425^\circ\text{C}$ 时制备的 CIO 薄膜的理论和实验比较图.拟合时我们确定吸收边的中点为重合点,实线是在选择了合适的 E_g 和 Γ 值所确定的拟合曲线,实圆点为实验曲线.可以看出,吸收边实验曲线和理论曲线符合得很好,但在低能“尾部”和高能部分并不匹配,这是由理论模型本身的近似性造成的^[12].不同的 Γ 值对拟合曲线影响很大.表 1 列出了不同样品的载流子浓度,由外推法获得的 E_g 值和曲线拟合法得到的 E_g 和 Γ 值.

从表 1 中可看到,升高衬底温度会降低薄膜载流子浓度.随着样品载流子浓度的增大,光带隙先增大,然后降低.样品在氩气氛中经热处理后,光带隙

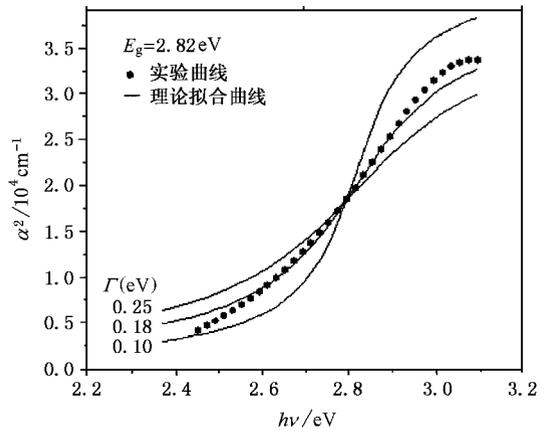


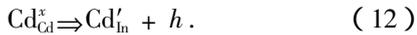
图4 吸收系数与光子能量的关系

表 1 制备 CIO 薄膜的衬底温度、载流子浓度和迁移率以及通过外推法和拟合法得到的光带隙和跃迁宽度

T_s / $^\circ\text{C}$	$n_e/10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	E_g/eV		Γ/eV
			外推	曲线拟合	
230	4.41	6.74	2.90	3.10	0.26
360 退火	3.04	43.69	3.07	3.25	0.21
285	1.87	30.35	3.47	3.90	0.33
360	1.38	37.69	2.82	3.00	0.22
425	1.07	53.03	2.67	2.82	0.18

随载流子浓度的增大而增大.以上现象可作如下解释:衬底温度的提高有利于形成具有理想化学配比的薄膜材料使缺陷态的数量减少,并且有利于在薄膜中形成较大的晶粒,使薄膜的晶体结构趋于相对完善.对于 CIO 薄膜,离子化杂质的散射占主导地位^[13].氧空位、替位杂质离子和填隙离子等缺陷态数量的减少可以降低载流子的浓度和这些离子化杂质对自由电子的散射.大的晶粒和完善的晶体结构也会降低对自由电子的散射从而提高了载流子的迁移率.在具有还原性的氩气氛中退火可以使晶体结构更加完善,薄膜更加致密.同时,溶解于膜内的过剩氧(充当氧电子陷阱)溢出,不但增大了载流子浓度使 B-M 效应更加显著,还减少了对载流子的散射使迁移率变大.在所列的数据中,载流子浓度最大值出现在最低的衬底温度 $T_s = 230^\circ\text{C}$,但光带隙却不是最大的,即出现了吸收边“红移”现象.我们认为这是由于在相对较低的衬底温度下容易制备出具有非化学计量配比的薄膜,使内部缺陷态数量相对较多,尤其 Cd^{2+} 、 In^{3+} 之间的替位更容易发生^[6].较低的迁移率也说明了这一点. Cd^{2+} 占据 In^{3+} 的位置,将在价

带顶附近的禁带中形成较多的空穴缺陷能级. 缺陷反应方程为



由于多体效应, 空穴将与电子气和屏蔽过的施主杂质离子发生作用使价带上移, 如果空穴浓度较大, 还将存在空穴-空穴之间的作用, 使价带进一步上移. 这时, 价带的微扰将对带隙收缩产生很大的影响, 特别是杂质态密度的改变带来的杂质带的宽化程度和杂质带中心能级位置的影响. 如果带隙收缩的幅度超过了 B-M 漂移的幅度, 将使光带隙减小造成吸收边“红移”现象. 这与 Sn 掺杂的 In_2O_3 ^[12] 和 In 掺杂的 ZnO ^[14] 的能带重整情况相反, 在这类膜中, 掺杂只产生施主, 所以空穴的数量很小, B-M 漂移掩盖了带隙的收缩, 载流子浓度的增加只引起吸收边“蓝移”. 因此, 长期以来带隙的收缩没有引起广泛的

重视.

4. 结 论

本文从理论上分析了高浓度的点缺陷对 ClO 氧化物薄膜的能带产生的重要影响, 这些影响主要体现在带尾的形成、B-M 漂移和带隙收缩. 对于 ClO 薄膜, 由缺陷产生的空穴浓度将对薄膜的带隙收缩产生重要影响, 它解释了吸收边在衬底温度降低时呈现先是“蓝移”然后“红移”的现象. 因此, 通过对基底温度或空穴浓度的调控, 可以控制此类材料的带隙和透光性使其具有特殊的技术应用. 对简并半导体, 应用“拟合法”可获得较准确的薄膜光带隙. 同时, ClO 薄膜主要以离子化杂质的散射为主, 所以衬底温度的变化将对载流子的迁移率有重要影响.

- [1] Fan J C C and Bachner F J 1976 *Appl. Opt.* **15** 1012
 [2] Mehta R R and Vogel S F 1972 *J. Electrochem. Soc.* **19** 752
 [3] Feng B X *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2006 [in China] 冯博学等 2000 *物理学报* **49** 2006]
 [4] Van de Pauw L J 1958 *Philips Research Reports* . **1** 13
 [5] Zeng L and Li B 2000 *Vacuum and Cryogenics* . **6** 238
 [6] Wei S H and Zhang S B 2001 *Phy. Rev. B* **63** 45112
 [7] Wu X , Coutts T J and Mulligan W P 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1057
 [8] Zakrzewska K , Pisarkiewicz T and Czaplak A 1987 *Phys. State . Sol.*

(a) **99** 141

- [9] Hiroshi Kawazoe , Hiroshi Yanagi , Kazushige Ueda , and Hideo Hosono Mrs , *Bulletin/August 28* . 2000
 [10] Mahan G D 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2634
 [11] Hamberg I , Granqvist C G 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 123
 [12] Hamberg I *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **30** 3240
 [13] Pisarkiewicz T , Zakrzewska K and Leja E 1987 *Thin Solid Films* . **153** 479
 [14] Jin Z C *et al* 1988 *Thin Solid Films* . **164** 381

Effect on optical band-gap of transparent and conductive CdIn_2O_4 thin film due to defects-induced burstein-moss and band-gap narrowing characteristics *

San Hai-Sheng¹⁾ Li Bin²⁾ Feng Bo-Xue^{1)†} He Yu-Yang¹⁾ Chen Chong¹⁾

¹⁾(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Material of Ministry of Education Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China)

²⁾(Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 ,China)

(Received 31 January 2004 ;revised manuscript received 25 May 2004)

Abstract

Transparent and conductive oxides CdIn_2O_4 (CIO) thin films were prepared by RF reactive sputtering from a Cd-In alloy target in Ar + O₂ atmosphere. By the analysis and measurements of transmittance spectra and Hall-effect of different samples prepared at different substrate temperatures and post-deposition annealing in an Ar gas flow , it was found that the carrier density increases with the decrease of substrate temperature , but the absorption edge shows an abrupt change from a blue-shift to a red-shift. Theoretically , the paper formulated the effect on band structure due to higher density of point defects , it embodies the band-tailing , Burstein-Moss(B-M) shift and band-gap narrowing. In addition , density of ionized impurity substrate temperature induced will affect the carrier mobility. The hole density impurity-induced will influences the magnitude of optical band-gap and transmittance of light. Since extrapolation method does not fit degenerate materials , a more accurate method of obtaining band-gap is the method of curve fitting.

Keywords : radio-frequency reactive sputtering , transparent and conductive CdIn_2O_4 thin films , Burstein-Moss shift , band-gap narrowing , electrical properties , optical properties

PACC : 6855 , 8155C , 7360

* Project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (Grant No. 69876018).

† E-mail : fengbx@lzu.edu.cn