

n 型透明导电薄膜 CdIn_2O_4 电学性质的研究 和 大 面 积 制 备 的 最 佳 条 件^{*}

伞海生 陈 冲 何毓阳 王 君 冯博学[†]

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2004 年 3 月 30 日收到, 2004 年 11 月 17 日收到修改稿)

在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 气氛中, 采用射频反应溅射 Cd-In 靶制备 CdIn_2O_4 薄膜. 制得的薄膜经 x 射线衍射(XRD)检测为 CdIn_2O_4 和 CdO 相组成的多晶. 从理论上分析了热处理前后氧空位、掺杂点缺陷和富氧电子陷阱在影响膜的载流子浓度和电子散射中所起的重要作用. 同时, 对样品进行 Hall 效应、Seebeck 效应测试并得出不同载流子浓度下的迁移率、有效质量、弛豫时间以及它们之间的相互关系. 特别强调了弛豫时间的重要性. 为了提高导电膜的透射率, 还分析了 Burstein-Moss 漂移和带隙收缩对光带隙的影响, 并在薄膜制备时选择了合适的衬底温度 $T_s \approx 280^\circ\text{C}$. 实验表明, 在氧分压为 8% 左右时制备的薄膜质量较好, 热处理后的指标大约为迁移率 $\mu_{\text{H}} = 31 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 电阻率 $\rho = 1.89 \times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$.

关键词: 射频反应溅射, CdIn_2O_4 透明导电薄膜, 导电机制, 带隙收缩

PACC: 6855, 8155C, 7360

1. 引 言

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继续这方面的研究, 这主要是由于大面积、经济适用的 TCOs 的需求在持续增加, 如在平板显示、光电池、热反射膜、航天器涂层、调光玻璃等方面^[1-3]. 现在商业 TCOs 主要是采用 Sn 掺杂的 In_2O_3 (ITO).

三元氧化物 CdIn_2O_4 (CIO) 薄膜是宽带隙高简并的 n 型半导体薄膜, 在一定衬底温度及低氧浓度条件下制备的具有缺陷态 CIO 膜经热处理后具有优良透明导电性和红外区高反射特性, 使它在透明电极和热镜等方面的应用具有诱人的前景^[4,5].

本文主要是对射频反应溅射法制得的 CIO 导电膜的导电性进行研究, 并对影响其导电性能的一些因素进行分析和测试, 从而得到最佳的制备条件.

2. 实 验

2.1. 薄膜的制备

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. 实验采用纯度为 99.99% 的金属 Cd 和 In 做成原子比为 1:2 的合金靶, 直径为 100 mm. 靶到玻璃衬底的距离为 35 mm. 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 300 W. 溅射前将溅射腔抽真空到 $1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, Ar 与 O_2 分别通过两个管道经质量流量控制仪送入腔中并混合, 溅射时总压强控制为 1.33 Pa. 基片为 coming7059 玻璃, 衬底温度控制在 280°C , 沉积时间为 30 min. 沉积后的薄膜热处理是在 300°C 稳定的 Ar 气环境中进行 60 min.

2.2. 薄膜的测试

利用 van der Pauw^[6]法在 1.025 T 的磁场下测量样品的电阻率 ρ 和 Hall 系数 R_{H} , 迁移率

$$\mu_{\text{H}} = R_{\text{H}}/\rho,$$

载流子浓度

$$n = -f_{\text{h}}/eR_{\text{H}}.$$

这里 f_{h} 为系数, 它依赖于散射类型和简并程度, 高简并时 $f_{\text{h}} = 1$.

利用温差电势率(Seebeck 系数)确定有效质量及弛豫时间. 图 1 为经过我们改进的 Seebeck 系数测

^{*} 国家自然科学基金(批准号 69876018)和国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA312190)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fengbx@lzu.edu.cn

量装置示意图^[7], 测量温度范围为 300—350 K. 由图 1 可见, 铜与康铜热电偶连接点的一端被绝缘地置入温度为 273 K 的冰-水混合液中作为参考点, 另一端被紧密地连接在样品的两端以测两端的温度差 ΔT . 为避免康铜费米能级对铜与 CIO 膜的接触电势差产生影响而引起测量误差, 在靠近铜-康铜与样品接触点处再引一条铜线以测铜与 CIO 薄膜的温差电动势, 测量结果如图 2 所示. 结果表明: 实验拟合直

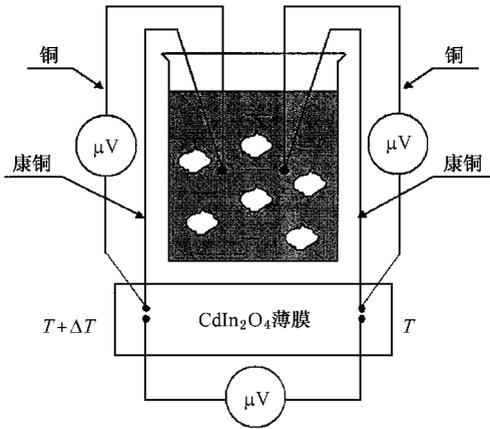


图 1 Seebeck 系数测量装置示意图

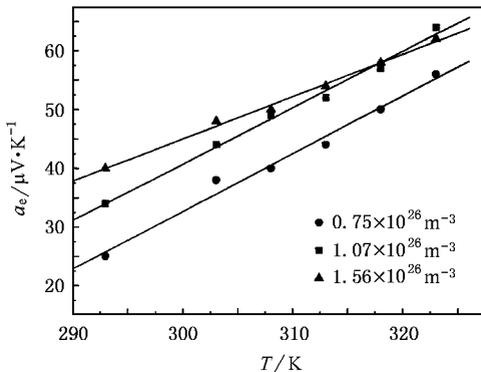


图 2 不同载流子浓度样品的 Seebeck 系数与温度变化的关系

线的斜率为正值, 说明 CIO 膜为简并半导体. 对于简并半导体, Seebeck 系数与温度 T 的关系可表示为^[8]

$$\alpha_e = \frac{\pi^2 k_B^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} p \right) T}{|e| E_F} \quad (1)$$

式中, E_F 是费米能; k_B 是 Boltzman 常数; p 是与弛豫时间 τ 有关的散射参数, 其关系式为 $\tau = \tau_0 e^p$. 对于 CIO 膜 $p = 3/2$, 主要为离子化杂质散射^[7]. 将简并半导体费米能表达式代入 (1) 式可得

$$\alpha_e = \frac{2\pi^{3/2} k_B^2 m_e^* \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} p \right)}{|e| \hbar^2 (3n)^{2/3}} T = AT \quad (2)$$

式中, \hbar 是约化 Planck 常数, n 是载流子浓度, m_e^* 是载流子有效质量. 利用图 2 拟合直线斜率 A , 就可根据 (2) 式求出 m_e^* .

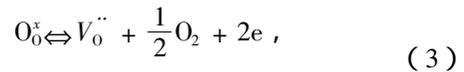
3. 实验结果与讨论

3.1. CIO 薄膜的导电机制

影响 CIO 薄膜载流子产生的因素大致有四个方面.

3.1.1. 阴离子空位模型

低氧分压条件下制备出的具有非化学计量比化合物 CdIn₂O_{4-x}. 氧空位 $V_O^{\cdot\cdot}$ 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作定向移动. 用 Kröger-Vink 符号表达的缺陷反应方程式为

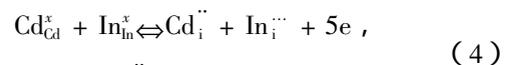


$$n = 2[V_O^{\cdot\cdot}]$$

这里, 方括号被用来显示被讨论的点缺陷类型(如 Cd 代表镉, V 代表空位等)的浓度, n 代表载流子的浓度, 缺陷类型的上标表示电荷的性质和数量(如“ x ”代表电中性; “ \cdot ”代表正电荷; “ $'$ ”代表负电荷), 缺陷类型的下标表示点缺陷所处的位置(如 i 表示间隙位置, O 表示氧的位置, In 表示铟的位置等).

3.1.2. 阳离子添隙模型

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载流子浓度具有相同的理由^[9]. 缺陷反应方程式为

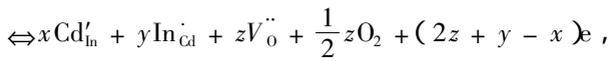
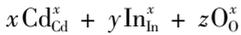


$$n = 2[Cd_i^{\cdot\cdot}] + 3[In_i^{\cdot\cdot}]$$

3.1.3. 阳离子置换模型

由于 Cd^{2+} , In^{3+} 半径相差 0.015 nm, 且八面体比四面体间隙大, 两离子的置换是可能的^[10]. 剔除掉 $[Cd'_i]$ 与 $[In'_{Cd}]$ 之间的补偿, 如果 $[In'_{Cd}] > [Cd'_i]$ 则会促使载流子浓度增加, 而 $[In'_{Cd}] < [Cd'_i]$ 时, 电中

性由 $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 来平衡则会减小载流子浓度. 由于 Cd 是易挥发性物质 (1.3 Pa 时, 蒸发温度为 537 °C), 在溅射和热处理时, Cd 蒸发后留下的 Cd 空位 $V_{\text{Cd}}^{\cdot\cdot}$ 很容易被 In^{3+} 填充造成 $[\text{In}_{\text{Cd}}] > [\text{Cd}'_{\text{In}}]$, In/Cd 比例的加大会形成 $\text{Cd}_{1+x-y}^{\text{I}} \text{In}_{2-x+y}^{\text{II}} \text{O}_{4-z}^{\text{IV}}$ ($x \ll y$), 总体是加大了载流子浓度. 缺陷反应方程式为



$$n = \{[\text{In}_{\text{Cd}}] + 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] - [\text{Cd}'_{\text{In}}]\} > 0.$$

(5)

3.1.4. 电子陷阱模型

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, 进而影响载流子的迁移率^[4].

3.2. Burstein-Moss (B-M) 漂移和带隙收缩对 CIO 光带隙的影响

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.

当载流子浓度 n 超过 Mott 转变临界浓度 n_{Mott} 时, 施主波函数开始重叠并出现多体效应^[11]. 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. 从图 3 可以看到 CIO 的光带隙由两部分决定: 一是电子气简并引起 B-M 漂移使带隙加宽, 二是多体效应引起 Urbach 带尾使带隙收缩.

由于偏高衬底温度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, 较低的载流子浓度使 B-M 漂移的效应减弱. 而偏低的衬底温度虽然容易制备出具有非化学计量比的薄膜, 使内部缺陷态数量相对较多并产生较高的载流子浓度. 但是, 多体效应引发的带隙收缩对 B-M 漂移有抵消作用. 所以, 选择一个适中的衬底温度可以产生最大的光带隙并达到最佳的光透性. 在以前的论文^[12]里, 我们已通过实验详细地论述了这部分内容并确定了最

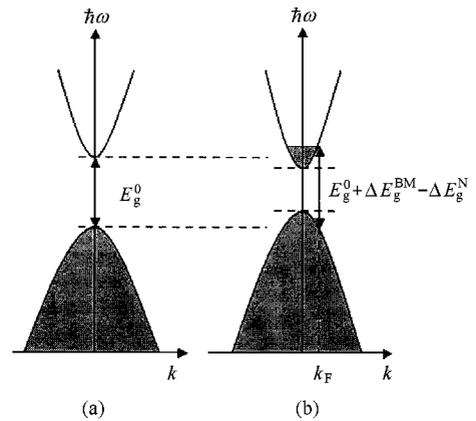


图 3 n 型简并半导体 CIO 能带结构示意图 (a) 纯氧化物, 基本带隙为 E_g^0 (b) 有大量的施主缺陷态 ($n > n_{\text{Mott}}$), 由于多体效应, 使价带上移而导带下移, 带隙收缩 ΔE_g^N 抵消了 B-M 增宽 ΔE_g^{BM} . 图中的 k_F 是费米波数

佳的衬底温度为 $T_s \approx 280$ °C 左右.

3.3. CIO 的电学特性

CIO 属尖晶石结构, 具有空间群 $Fd\bar{3}m$, 即在面心立方密堆的氧负离子间隙当中 Cd 占 1/8 四面体间隙, In 占 1/2 八面体间隙. 另外还存在中间相 $(\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x)^{\text{II}}(\text{Cd}_x\text{In}_{2-x})^{\text{IV}}\text{O}_4$.

采用 Cd-In 靶经射频反应溅射制备的 CIO 膜为 n 型高简并半导体, 氧分压、衬底温度和热处理条件等均对膜的光学、电学性能有影响.

图 4 是 CIO 薄膜的掠射角 XRD 谱图. 从图 4 曲线 b 和曲线 c 可看出, CIO 膜由 CdIn_2O_4 相与 CdO

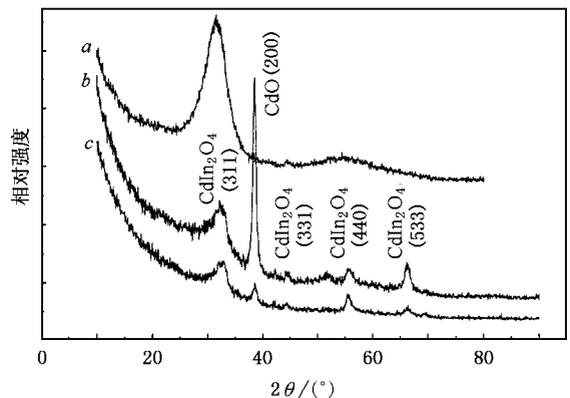


图 4 CIO 薄膜的掠射角 XRD 谱图. 薄膜是在氧浓度为 6%, 总压为 1.33 Pa 下沉积的. 曲线 a 的衬底不加热, 测量的掠射角为 0.8°; 曲线 b 和曲线 c 的衬底温度为 $T_s = 280$ °C, 掠射角分别为 1.0° 和 0.6°

相组成, CdIn_2O_4 相在表面的结晶化程度不高,但在膜的内部和底层 $2\theta = 38.5^\circ$ 处出现 CdO 衍射强峰并沿 (200) 方向择优生长, 由于 CdO 含量很少而不予考虑. 各峰位置与标准卡片对照 2θ 稍右偏表明晶格发生畸变. 热处理后衍射峰高度增大. 曲线 a 为衬底不加热制得的非晶膜, 由于带隙中存在大量中间能级吸收可见光使膜色为深棕色, 经热处理后颜色未见变化, 虽然有导电性但光透性较差.

表 1 是在衬底温度 $T_s \approx 280^\circ\text{C}$ 的条件下, 使用不同氧浓度制备的 ClO 薄膜样品热处理前后的电学参数. 从表 1 可看出, 随着溅射氧浓度的增加载流子浓度呈现下降趋势, 而且薄膜经热处理后, 电阻率随溅射氧浓度的增大而增加, 这主要是由于氧空位逐渐减少所致. 在氢还原气氛中热处理后, 载流子浓度将增大是由于溶解在晶界及气孔中的富余氧被移除引起的, 造成氧电子陷阱减少而使载流子浓度增加^[4]. 在氧浓度小于 4.8% 时载流子浓度下降得很快, 并且热处理后的电阻率很大. 这可能是由于过低的氧浓度将不足以维持尖晶石的结构框架使 CdIn_2O_4 含量减少. 同时, 由于膜中含有大量无序化的 Cd , In 原子, 无规分布的原子引起势场起伏散射载流子使迁移率降低. 在氧浓度为 4.8% 左右载流子浓度达到最大, 但热处理后电阻率亦很大, 这是由于有效质量增大使迁移率降低所致.

表 1 在衬底温度 $T_s \approx 280^\circ\text{C}$ 的条件下, 使用不同氧浓度制备的 ClO 薄膜样品的载流子浓度(热处理前后)和电阻率(热处理后)

氧浓度 /%	n 热处理前 / 10^{26} m^{-3}	n 热处理后 / 10^{26} m^{-3}	ρ 热处理后 / $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$
4.0	0.465	0.596	10.21
4.8	3.853	5.728	5.32
5.0	0.721	1.642	1.76
7.7	0.433	1.072	1.89
10.0	0.236	0.551	3.22
20.0	0.096	0.122	5.32
30.0	0.104	0.095	21.7

鉴于大面积的导电膜将造成 I^2R 损失的增加, 所以必须减小薄膜的方块电阻. 这要求有高的载流子浓度和高的载流子迁移率, 但前者会增加自由载流子对光的吸收, 因此工作的重点应放在后者上^[13]. 载流子迁移率 μ_H 与载流子弛豫时间 τ 和有效质量 m_e^* 的关系可表示为

$$\mu_H = \frac{e \cdot \tau}{m_e^*} \quad (6)$$

由于有效质量的降低将导致自由载流子吸收带

向可见光谱转移^[13], 所以提高载流子的弛豫时间将成为关键所在.

根据第 2 节阐述的 $\alpha_e - T$ 关系, 由 (2) 式可计算载流子的有效质量. 同时, 利用测量得到的载流子迁移率并根据 (6) 式可计算载流子弛豫时间. 图 5 (a) 中的拟合曲线表明, 电子的有效质量随载流子浓度的增加而增加, 这主要是由于载流子浓度的增加会使费米能级升高从而使费米能级处导带的曲率逐渐减小造成载流子有效质量变大. 由于载流子的弛豫时间与离子化杂质(如 $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, In_{Cd} , Cd_i^{\cdot} 和富余氧电子陷阱等)对电子的散射有关, 因此在热处理前后离子化杂质的散射对迁移率的影响是不一样的. 从图 5 (b) 的拟合曲线可看出, 在载流子浓度偏小的地方迁移率随载流子浓度的增加而变大并在 $n = 7.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 左右处达到最大值, 这是由于在较高氧浓度条件下制备时, 膜内晶界附近有大量的氧电子陷阱散射电子. 经热处理后, 氧电子陷阱急剧减少从而使它对电子的散射减少. 随着载流子浓度的进一步增加有效质量也会随之变大, 同时增多的施主杂质离子对载流子的有效散射亦会增加并造成载流子弛豫时

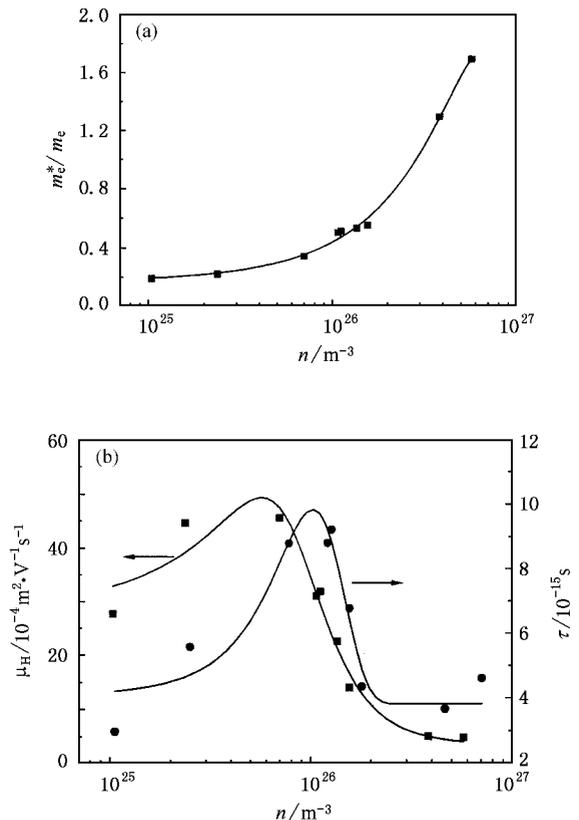


图 5 ClO 薄膜中的载流子浓度与归一化有效质量 (a) 及与迁移率 μ_H 、弛豫时间 τ (b) 的关系

间和迁移率的快速降低,但由于载流子浓度的增加要比迁移率的降低快,总的效果是电阻率降低.在曲线的末端载流子浓度较大的区域有效质量很大而迁移率和弛豫时间变化相对较平缓,这是由于薄膜经热处理后,载流子大的有效质量和低的散射对弛豫时间具有相反的影响而抵消所致.从图 5(b)的曲线可以看到,在载流子浓度 $n = 1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 左右电子的弛豫时间达到最大而有效质量相对较小,在此位置薄膜的综合指标最理想.

综上所述,在分析了各种对电阻率和透光率影响的因素后,我们找到了氧浓度为 8% 左右时是 CIO 膜最佳的制备条件.经热处理后各项指标大约为:载流子浓度 $n = 1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, 迁移率 $\mu_{\text{H}} = 31 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 电阻率 $\rho = 1.89 \times 10^{-5} \text{ }\Omega\cdot\text{m}$.

4. 结 论

通过氧空位、掺杂点缺陷及氧电子陷阱对载流子的浓度和散射的影响解释了缺陷态 CIO 薄膜的导电机制.在制备过程中,温度控制在 $T_s \approx 280 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜透光性最好.在制备大面积 TCOs 时要综合考虑载流子的浓度、迁移率、弛豫时间和有效质量等指标,重点应放在提高弛豫时间上.因此必须控制杂质离子的数目,在杂质离子对电子散射和由它产生的载流子浓度之间找到一个平衡点,通过适当的热处理和选择合适的氧分压即可达到目标.实验分析表明,在氧分压为 8% 左右制备的 CIO 薄膜导电性和透光性最好.

-
- [1] Fan J C C , Bachner F J 1976 *Appl. Opt.* **15** 1012
- [2] Mehta R R , Vogel S F 1972 *J. Electrochem. Soc.* **19** 752
- [3] Peng D L , Jiang S R , Xie L 1993 *Phys. Stat. Sol. A* **136** 441
- [4] Zakrzewska K , Pisarkiewicz T , Czapl A 1987 *Phys. Stat. Sol. A* **99** 141
- [5] Feng B X , Xie L , Wang J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2066 (in Chinese) [冯博学、谢 亮、王 君等 2000 物理学报 **49** 2066]
- [6] van der Pauw L J 1958 *Philips Res. Rep.* **1** 13
- [7] Pisarkiewicz T , Zakrzewska K , Leja E 1987 *Thin Solid Films* **153** 479
- [8] Smith R A 1959 *Semiconductors* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [9] Wu X , Coutts T J , Mulligan W P 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1057
- [10] Wei S H , Zhang S B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 45112
- [11] Mahan G D 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2634
- [12] San H S , Li B , Feng B X *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 842 (in Chinese) [伞海生、李 斌、冯博学等 2005 物理学报 **54** 842]
- [13] Coutts T J , Young D L , Li X 2000 *MRS Bull.* **25** 58

Study on electrical properties of n-type transparent and conductive CdIn_2O_4 thin film and the optimum preparation parameters for large-area film *

San Hai-Sheng Chen Chong He Yu-Yang Wang Jun Feng Bo-Xue[†]

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

(Received 30 March 2004 ; revised manuscript received 17 November 2004)

Abstract

Transparent and conductive oxides CdIn_2O_4 thin films were prepared by radio-frequency reactive sputtering from a Cd-In alloy target in Ar + O₂ atmosphere. The structure and constitution of the films were obtained by x-ray diffraction. All films prepared contained the polycrystalline CdIn_2O_4 while a secondary crystalline phase of CdO was also present. Theoretically, it is proposed that three types of point defects play the most important role in affecting the carrier concentration and the scattering of conduction electrons, namely, oxygen vacancies, impure point defects and dissolved surplus oxygen trap centers. By the measurement and computing for Hall and themopower, we could get carrier concentration, Hall mobility, effective mass and relaxation time. At the same time, this paper formulated the effect on optical band-gap due to band-gap narrowing and Burstein-Moss (B-M) shift, and a proper substrate temperature, namely $T_s \approx 280^\circ\text{C}$, was used in sputtering for getting higher transmittance of light. Analysis indicated that better thin films were prepared at oxygen density of 8%. By post-deposition heat treatment, a charge-carrier mobility of $31 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ and resistivity of $1.89 \times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$ were obtained, and the thin films also retain high visible transmittance.

Keywords : radio-frequency reactive sputtering, transparent and conductive CdIn_2O_4 thin films, conductive mechanism, band-gap narrowing

PACC : 6855, 8155C, 7360

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69876018) and National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA312190).

[†] Corresponding author. E-mail : fengbx@lzu.edu.cn