

镧掺杂 BaSnO_3 薄膜的电学和光学特性

费潇 罗炳成 金克新 陈长乐

Electrical and optical behaviors of La-doped BaSnO_3 thin film

Fei Xiao Luo Bing-Cheng Jin Ke-Xin Chen Chang-Le

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207303 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同织构 CVD 金刚石膜的 Hall 效应特性

Hall effect of different textured CVD diamond films

物理学报.2015, 64(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117301>

反位缺陷对碳化硅纳米管电子结构和光学性质影响研究

Investigation on influence of antisite defects on electronic structure and optical properties of silicon carbide nanotube

物理学报.2012, 61(23): 237301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237301>

不同浓度 Er 掺杂 Si 纳米晶粒电子结构和光学性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and optical properties of Er-doped silicon nanoparticles with different densities

物理学报.2011, 60(12): 127302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.127302>

Fe_3O_4 薄膜的电输运及光诱导特性研究

Electrical transport and photo-induced properties in Fe_3O_4 film

物理学报.2011, 60(2): 027306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.027306>

镧掺杂BaSnO₃薄膜的电学和光学特性*

费潇 罗炳成† 金克新 陈长乐

(西北工业大学理学院, 凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

(2015年6月2日收到; 2015年6月25日收到修改稿)

利用射频磁控溅射法在(LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (001) 单晶基底上生长了镧掺杂BaSnO₃外延薄膜. 通过Hall效应和热电势测量证实了镧掺杂BaSnO₃薄膜具有n型简并半导体特征, 并且基于载流子浓度和Seebeck系数计算出电子的有效质量为0.31 m_0 (m_0 为自由电子质量). 镧掺杂BaSnO₃薄膜在可见波段具有良好的透明性(透过率大于73%). 基于介电模型对薄膜的透过率曲线进行拟合, 从拟合结果中不仅得到了薄膜的厚度为781.2 nm, 能带宽度为3.43 eV、带尾宽度为0.27 eV和复光学介电常数随波长的变化规律, 而且也强力地支持了基于电学参数计算电子有效质量的正确性.

关键词: 镧掺杂BaSnO₃薄膜, 载流子有效质量, 光学性质

PACS: 73.50.-h, 73.50.Lw, 71.10.Ca, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.64.207303

1 引言

钙钛矿结构氧化物具有丰富的物理特性, 包括高温超导电性、铁电/压电特性、磁电阻特性、多铁性等, 是目前研究最广泛的功能材料之一. 随着钙钛矿微结构中新奇光电特性的发现^[1,2]和钙钛矿结构光伏电池的蓬勃发展^[3], 钙钛矿结构的透明导电氧化物激发了科学工作者极大的兴趣, 因为它们具有与其他钙钛矿材料在晶格和能级匹配上的优异性, 利于提高全钙钛矿光电器件的性能. 碱土金属锡酸盐 $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ 和 Ba) 是一类宽禁带钙钛矿结构氧化物, 其中BaSnO₃(BSO)具有n型立方钙钛矿结构, 禁带宽度大于3.1 eV^[4]. 过去的研究发现, 通过化学掺杂^[5-11], BSO的导电性可以得到极大的提高, 尤其是La取代Ba^[5-9]. Wang等^[5]在SrTiO₃基底上生长的Ba_{0.93}La_{0.07}SnO₃薄膜中观察到了室温电阻率为3.94 mΩ·cm, 但是载流子迁移率却小于1 cm²·V⁻¹·s⁻¹. 随后, Kim等^[6]在La掺杂BSO薄膜和单晶中观察到室温载流子迁移率可以达到70—300 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 同时还具有

优异的热稳定性. La掺杂BSO薄膜具有如此优异的电学性能, 因而受到越来越多科学工作者的关注. 在电学特性方面, 已有的研究工作更多的是关注La掺杂BSO薄膜的载流子浓度、迁移率和电阻率, 对其载流子有效质量的研究不多. 而载流子的有效质量是理解其高迁移率起源的关键因素之一. Hadjarab等^[12]从La掺杂BSO的磁化率中计算出电子的有效质量为3.7 m_0 (m_0 为自由电子的质量), 而Seo等^[13]利用光谱学方法推导出La掺杂BSO薄膜中电子的有效质量为0.35 m_0 . 可以看出从非电学方法中计算出来的电子有效质量在数值上是有明显差异的, 因此有必要单纯从电学参数测量中确定其电子的有效质量.

此外, 作为具有广阔应用前景的钙钛矿透明导电材料, La掺杂BSO薄膜的光学特性已被广泛研究^[5,8,13,14]. Wang等^[5]在La掺杂BSO薄膜中获得了可见光区透过率大于90%. Xing等^[14]研究了不同La掺杂比例的BSO薄膜光学带隙随温度变化的规律. 我们知道, 宽禁带半导体材料的自由载流子吸收和带间跃迁吸收在透射光谱中所对应的波长范围分别为红外波段和紫外波段. 最近, 对La掺

* 国家自然科学基金(批准号: 51202195, 51172183, 61471301)和陕西省自然科学基金(批准号: 2014JQ6218)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luobingcheng@nwpu.edu.cn

杂BSO薄膜的光谱特性研究分别考虑了红外和紫外波段,以不同的物理模型来推导薄膜的光学载流子浓度、迁移率^[13]和带隙^[14],缺乏对光谱特性的整体描述.

迄今为止,很多技术被用来生长La掺杂BSO薄膜,包括脉冲激光沉积法^[15]、溶胶-凝胶法^[8,14]、化学液相沉积法^[9]、磁控溅射法等^[16],其中磁控溅射技术具有薄膜沉积速率高、重复性好等优点,在工业应用上具有更大的优势.我们曾利用磁控溅射法在Si基底上生长出了La掺杂BSO薄膜异质结,并观察到了明显的整流效应和光响应特性^[16].本文采用射频磁控溅射法外延生长La掺杂BSO薄膜,通过测量霍尔效应和Seebeck系数来推导薄膜中电子的有效质量;同时,基于介电模型对薄膜的透射光谱进行全谱拟合来研究其光学性质.

2 实 验

用常规的固相反应法制备了 $\text{Ba}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{-SnO}_3$ (BLSO)多晶靶材,所用原料为高纯度 BaCO_3 , SnO_2 , La_2O_3 ,详细的工艺参数见文献^[17].采用射频磁控溅射法在 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) (001)衬底上沉积BLSO薄膜,沉积条件如下:功率密度 $2.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积气氛为Ar和 O_2 混合(比例4:1),气压20 mTorr,沉积过程中基片温度保持在 800°C .

采用X射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean, Cu K α 射线,波长为 0.15432 nm)分析薄膜的晶体结构.通过霍尔效应和温差电势的测量获得薄膜的载流子浓度、迁移率、电阻率和Seebeck系数.薄膜的透射光谱由Varian Cary 5000近红外-可见-紫外分光光度计测量.

3 结果与分析

3.1 薄膜结构分析

图1给出了BLSO薄膜样品的XRD图.可以看出,BLSO薄膜只显示与基片相对应的(00 l)峰,而没有其他的衍射峰,表明薄膜具有很好的 c 轴取向.利用薄膜的(001)和(002)峰,计算出BLSO薄膜的晶格常数为 0.409 nm .同时,我们选择薄膜和基片的(101)峰,分别做了XRD Phi扫描,如图1中插图所示.图中等间隔地出现了4个峰,而且薄膜

和基片相应峰的位置一一对应,说明在面内薄膜与基片晶格之间没有发生相对旋转.

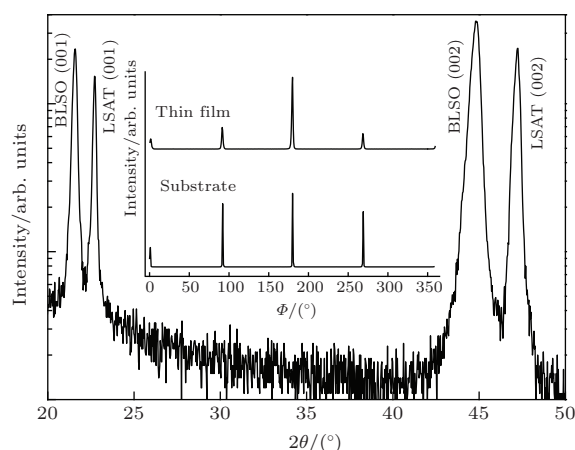


图1 薄膜的XRD图谱,插图为薄膜和基片的(101)峰Phi扫描图谱

Fig. 1. XRD pattern of the film. Inset displays the Phi scan profiles for the (101) plane of the film and substrate.

3.2 电学特性

图2(a)和图2(b)描述了290—310 K温度区间BLSO薄膜的电学参数(电阻率、迁移率、载流子

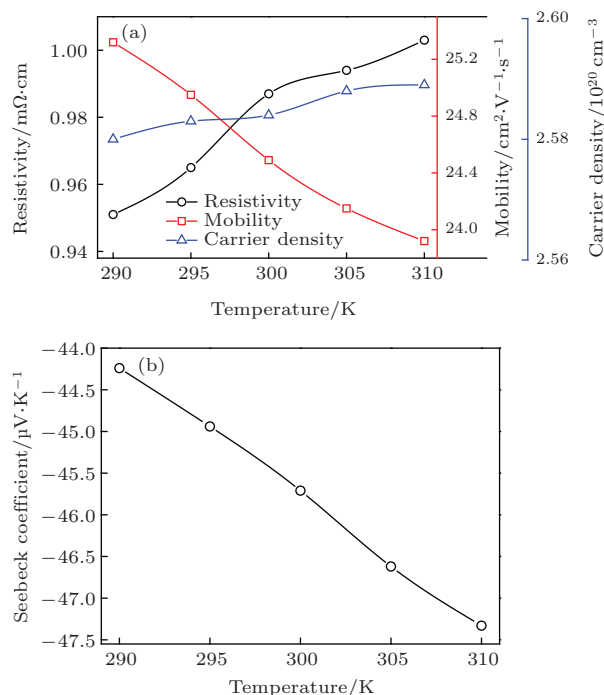


图2 不同温度下薄膜的电学参数 (a) 电阻率、迁移率和载流子浓度; (b) Seebeck 系数

Fig. 2. Temperature dependence of the resistivity, mobility, carrier density (a) and Seebeck coefficient (b) for the film.

浓度和Seebeck系数). 从图 2(a) 中可以明显地看出, 随着温度升高, 电阻率增大, 而载流子浓度几乎没有改变, 说明BLSO具有简并半导体特征^[15]. 同时, Hall效应测量也证实了BLSO为n型半导体. 在图 2(b) 中, 负的Seebeck系数以及其绝对值随温度升高而增大, 进一步证实了BLSO为n型简并半导体. 对于n型简并半导体, 电子的有效质量 m_e^* 可以通过下面的表达式计算^[18]:

$$S = 8\pi(\pi/3)^{5/3} \frac{k_B^2 T}{eh^2} (r+1) \frac{m_e^*}{n_H^{2/3}}, \quad (1)$$

式中 k_B , h , r , e , n_H , T 和 S 分别为玻尔兹曼常数、普朗克常数、散射参数、电子电荷、载流子浓度、绝对温度以及Seebeck系数. 考虑到BLSO中以电离杂质散射为主导^[15], 因而 r 取为2. 因此, 代入300 K时BLSO薄膜的载流子浓度 $n_H = 2.584 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和Seebeck系数 $S = 45.71 \text{ } \mu\text{V/K}$, 可以计算出BLSO薄膜中电子的有效质量为 $m_e^* = 0.31m_0$, m_0 为自由电子质量.

3.3 光学特性

图 3(a) 为BLSO薄膜的透过率曲线. 可以看出, 透过率曲线具有三个特征: 在紫外区 ($< 400 \text{ nm}$), 透过率随波长减小而减小, 表现出带间跃迁吸收特征; 可见光区 ($400\text{--}760 \text{ nm}$) 具有良好的透明性, 且透过率大于73%; 在红外区, 透过率随波长增大而减小, 表现为自由载流子吸收特征. 显然, BLSO薄膜的透过率窗口受带间吸收边和等离子吸收边的制约, 而它的能隙和载流子浓度分别决定着带间吸收边和等离子吸收边. 为了获得BLSO薄膜的这些参数, 我们以空气/薄膜/基底的几何结构模型来分析透过率曲线, 薄膜的介电常数采用Drude-Lorentz (DL)^[19]和O'Leary-Johnson-Lim (OJL)^[20]色散模型之和, 其中DL模型以等离子体频率 ω_p 和散射率 τ 来描述自由载流子吸收特征, 而OJL模型以能隙宽度 E_g 和带尾宽度 γ 来描述带间跃迁特征. 在商用软件SCOUT2.4^[21]上, 我们拟合了BLSO薄膜的透过率曲线, 结果如图 3(a) 中实线所示, 其中均方误差小于 5×10^{-3} . 从拟合结果中得到了BLSO薄膜的厚度 d 为781.2 nm, 等离子体频率 ω_p 为 8687.1 cm^{-1} , 散射率 τ 为 1195.5 cm^{-1} , 能隙宽度 E_g 为3.43 eV (361.7 nm), 带尾宽度 γ 为0.27 eV.

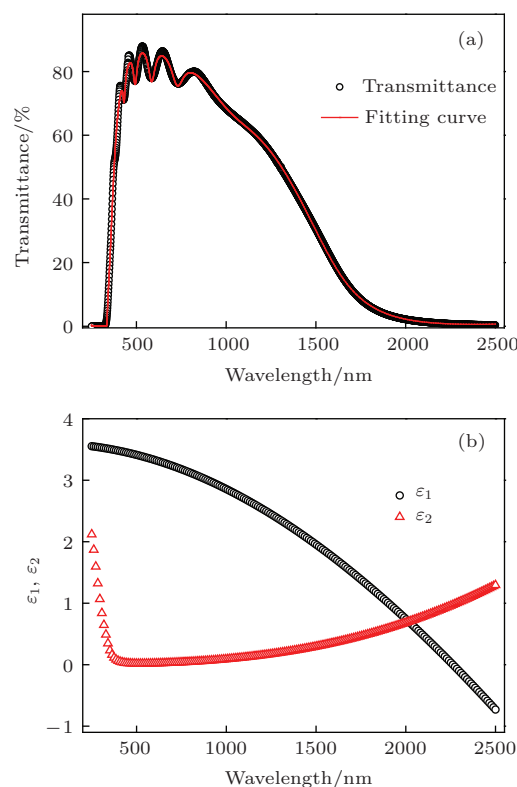


图3 (网刊彩色) (a) 薄膜的透射光谱; (b) 薄膜的复介电常数随波长变化曲线

Fig. 3. (color online) Transmittance spectrum (a) and complex dielectric constant (b) of the film.

基于前面计算出的BLSO薄膜中电子的有效质量 $m_e^* = 0.31m_0$, 并利用下面的公式:

$$\omega_p^2 = \frac{n_o e^2}{\varepsilon_0 m_e^*}, \quad (2)$$

$$\mu_o = \frac{e}{m_e^* \tau}, \quad (3)$$

式中 ε_0 和 n_o 分别为真空介电常数和光学载流子浓度, 可以计算出BLSO薄膜的光学载流子浓度 n_o 为 $2.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和迁移率 μ_o 为 $24.42 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 它们的数值与测到的Hall效应数值(n_H (300 K) = $2.584 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 μ (300 K) = $24.49 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)相近, 证实了我们前面以电学参数(载流子浓度和Seebeck系数)计算载流子有效质量的正确性. 值得注意的是, 薄膜的载流子迁移率要小于相应单晶的载流子迁移率, Mun等^[22]认为薄膜中存在的位错强烈地影响了载流子迁移率. 一般来说, 低氧压下在晶格不匹配基底上生长氧化物薄膜是很容易产生无序的缺陷分布, 包括氧缺陷、位错等. 因此BLSO薄膜在能带带顶和带底区域出现带尾就很正常了, 这也与我们在铜掺杂BSO陶瓷中观察到的结果一致^[17]. 最后,

在图 3(b) 中给出了 BLSO 薄膜复介电常数的实部和虚部随波长变化的计算结果. 从图中可以看出复介电常数虚部 ε_2 在 400 nm 以下迅速增大, 这是介电常数模型中 OJL 项描述的带间跃迁的贡献, 而 ε_2 在 1000 nm 以上的缓慢增大则是由于 Drude 项的贡献. 复介电常数实部 ε_1 在整个波段内随波长增大而减小, 主要归结为 Drude 项对复介电常数实部的贡献是负的.

4 结 论

利用射频磁控溅射法在 LSAT (001) 单晶基底上外延生长了镧掺杂 BaSnO₃ 薄膜. 薄膜的变温 Hall 效应和热电势测量结果显示薄膜具有 n 型简并半导体特征, 并且通过载流子浓度和 Seebeck 系数计算出电子的有效质量为 $0.31m_0$ (m_0 为自由电子质量). 薄膜在可见波段显示出良好的透明性(透过率大于 73%). 利用 Drude-Lorentz 和 O'Leary-Johnson-Lim 色散模型对薄膜的透过率曲线进行拟合, 从拟合结果得到了薄膜的能隙宽度为 3.43 eV, 带尾宽度为 0.27 eV 和复光学介电常数随波长的变化规律. 此外, 基于拟合参数和电子的有效质量, 计算出了薄膜的光学载流子浓度和迁移率, 它们的数值与电学测量的数值相当, 强力支持了从电学测量中推导载流子有效质量的可行性.

参考文献

- [1] Huang H 2010 *Nat. Photon.* **4** 134
- [2] Chen Y Z, Nini P, Sun J R, Shen B G, Soren L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 116803
- [3] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
- [4] Zhang T, Yin J, Zhao G F, Zhang W F, Xia Y D, Liu Z G 2014 *Chin. Phys. B* **23** 087304
- [5] Wang H F, Liu Q Z, Chen F, Gao G Y, Wu W B, Chen X H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 106105
- [6] Kim H J, Kim U, Kim H M, Kim T H, Mun H S, Jeon B G, Hong K T, Lee W J, Ju C, Kim K H, Char K 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 061102
- [7] Liu Q Z, Liu J J, Li B, Li H, Zhu G P, Dai K, Liu Z L, Zhang P, Dai J M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 241901
- [8] Shan C, Huang T, Zhang J Z, Han M J, Li Y W, Hu Z G, Chu J H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 6994
- [9] Wei R H, Tang X W, Hui Z Z, Luo X, Dai J M, Yang J, Song W H, Chen L, Zhu X G, Zhu X B, Sun Y P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 101906
- [10] Mizoguchi H, Chen P, Boolchand P, Ksenofontov V, Felser C, Barnes P W, Woodward P M 2013 *Chem. Mater.* **25** 3858
- [11] Tan X Y, Chen C L, Jin K X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107105 (in Chinese) [谭兴毅, 陈长乐, 金克新 2011 物理学报 **60** 107105]
- [12] Hadjarab B, Bouguelia A, Trari M 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5833
- [13] Seo D, Yu K, Chang Y J, Sohn E, Kim K H, Choi E J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 022102
- [14] Xing S M, Shan C, Jiang K, Zhu J J, Li Y W, Hu Z G, Chu J H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 103107
- [15] Kim H J, Kim U, Kim T H, Kim J, Kim H M, Jeon B G, Lee W J, Mun H S, Hong K T, Yu J, Char K, Kim K H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 165205
- [16] Luo B C, Wang J, Cao X S, Jin K X 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 705
- [17] Luo B C, Zhang J, Wang J, Ran P X 2015 *Ceram. Int.* **41** 2668
- [18] Coutts T J, Young D L, Li X N 2000 *MRS Bull.* **25** 58
- [19] Mergel D, Qiao Z 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 794
- [20] O'Leary S K, Johnson S R, Lim P K 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3334
- [21] Luo B C, Chen C L, Jin K X, Zhou C C 2011 *Thin Solid Films* **519** 3632
- [22] Mun H, Kim U, Kim H M, Park C, Kim T H, Kim H J, Kim K H, Char K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 252105

Electrical and optical behaviors of La-doped BaSnO₃ thin film*

Fei Xiao Luo Bing-Cheng[†] Jin Ke-Xin Chen Chang-Le

(Shaanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 2 June 2015; revised manuscript received 25 June 2015)

Abstract

La-doped BaSnO₃ is regarded as a very essential material to construct transparent perovskite devices due to its super high electrical mobility in perovskite transparent conducting oxides. For understanding the high electrical mobility, the effective mass of the carrier in La-doped BaSnO₃ is a critical factor and should be determined. In this work, the performances of epitaxial La-doped BaSnO₃ thin films grown on (LaAlO₃)_{0.3} (SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (001) substrate by radio-frequency (RF) magnetron sputtering technique are investigated. The electrical properties (resistivity, carrier density, mobility and Seebeck coefficient) and the optical transmittance are analyzed. In addition, it is proved from both the Hall effect and thermoelectric power measurements that the La-doped BaSnO₃ thin films are n-type degenerate semiconductor. At 300 K, the resistivity, carrier density, mobility and Seebeck coefficient are 0.987 mΩ·cm, $2.584 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $24.49 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and 45.71 μV/K, respectively. The electron effective mass $\sim 0.31m_0$ (m_0 , the free electron mass) is extracted by combining the Seebeck coefficient and carrier density. Ba_{0.99}La_{0.01}SnO₃ (BLSO) thin film exhibits a high optical transmittance of 73% in the visible spectral region. In order to derive the band-gap energy, the complex dielectric constant, and the film thickness, the transmittance spectrum is simulated based on the dielectric model comprising the band-gap transition (O'Leary-Johnson-Lim model) and free electron excitation (Drude-Lorentz model). The band-gap energy, exponential band tail and thickness of the BLSO thin film are 3.43 eV, 0.27 eV and 781.2 nm, respectively. Wavelength-dependence of complex dielectric function of the BLSO thin film is also obtained from the fitted line. Additionally, the parameters (optical carrier density and mobility) resulting from the optical measurement are in agreement with the results from the electrical measurement, which supports the calculated electron effective mass aforementioned.

Keywords: La-doped BaSnO₃ thin film, carrier effective mass, optical property

PACS: 73.50.-h, 73.50.Lw, 71.10.Ca, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.64.207303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51202195, 51172183, 61471301) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2014JQ6218).

[†] Corresponding author. E-mail: luobingcheng@nwpu.edu.cn