

透明导电 CdIn_2O_4 薄膜的结构和 Seebeck 效应*

杨丰帆^{1,2} 方亮^{1,†} 李丽¹ 付光宗¹ 张勇¹ 李明伟³ 喻江涛³

(1 重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

(2 中国兵器工业集团第五十三研究所, 济南 250031)

(3 重庆大学动力工程学院, 重庆 400044)

摘要: 在 Ar 和 O_2 混合气氛中, 利用直流反应磁控溅射 Cd-In 合金靶制备了 CdIn_2O_4 (简称 CIO) 薄膜, 利用 AFM 和 XRD 技术表征了薄膜的形貌和组成, 用 XPS 分析了薄膜的化学成分和元素价态, 并在室温下测量了 CIO 薄膜的 Seebeck 效应以及加入磁场后的 Seebeck 效应. 实验结果表明: CIO 薄膜是多晶薄膜, 其表面粗糙度为 1.60~2.60nm, 晶粒大小为 13~36nm, 晶界清晰. 它由 CIO 相和 In_2O_3 相组成, 部分样品还含有微量的 CdO 相, 退火处理后氧缺乏状态和氧充足状态的面积比由退火前的 0.69 增加到 0.71, 薄膜的导电性能得到提高. CIO 薄膜具有非常明显的 Seebeck 效应, 温差电动势随温差的增加而线性增加, 温差电动势率随着电阻的增加而减小; 加入磁场后, 薄膜的温差电动势率变小. 文章对制备条件和结构的关系以及 Seebeck 效应和加入磁场后的 Seebeck 效应的机理作了详细探讨.

关键词: 透明导电 CdIn_2O_4 薄膜; 结构; Seebeck 效应; 温差电动势率

PACC: 6855; 7215J; 7360F

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0067-09

1 引言

透明导电金属氧化物(TCO)薄膜是一种非常重要的光电信息材料, 由于其在可见光区域的高透光率和在红外光区域内的高反射率, 同时又具有低电阻率, 因此被广泛用于光电子器件和太阳能转换装置、航天器透明玻璃窗、透明热反射膜光学器件、电致变色器件等^[1~4]. 目前, 商业上生产及应用最广泛的两种薄膜材料是 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)和 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜. 然而, 随着光电子器件的发展及在不同领域对 TCO 薄膜提出的不同的性能要求, 一种 TCO 薄膜材料不可能满足所有的需求, 例如平板显示器的透明电极要求电极满足较低的电阻率、易刻蚀、表面平整光滑等优点, 所以 Sn 掺杂的 In_2O_3 (ITO)薄膜最适合要求, 但是随着科技发展的日新月异, 其光电性能将无法满足未来的不同产品高性能的要求. 另外, SnO_2 存在难以刻蚀的问题, ZnO 存在氧吸附导致电学性能下降的问题. 再者, 这些薄膜均需要通过掺杂才能满足产品的需要, 虽然掺杂可以降低薄膜的电阻率, 但同时也提高了载流子对光的吸收, 影响了薄膜的透光率. 因而人们开发出在无需任何掺杂的情况下, 具有更高的透光率和更低的电阻率的三元

化合物材料, 例如 CdIn_2O_4 (CIO), Cd_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , MgAl_2O_4 和 SnZn_2O_4 及其相应混合物的尖晶石结构的宽带隙氧化物薄膜材料.

CIO 是一种光电性能非常出色的 n 型半导体材料. 自从 1977 年 Shannon 等人^[5]报道了 CIO 晶体具有比 Cd_2SnO_4 等透明导电氧化物晶体更高的电导率以来, Haacke, Budzynska, Labeau^[6~8] 等人先后分别利用射频反应溅射、直流反应溅射、CVD 法制备了 CIO 薄膜; 吴彬、李斌等人分别研究了氧浓度、基片温度和退火处理对 CIO 薄膜光电性质的影响^[9~11]. 本文利用直流反应磁控溅射法制备了 CIO 薄膜, 用 AFM, XRD 法表征了薄膜的形貌和组成, 用 XPS 分析了薄膜的化学成分和元素价态, 研究了不同制备条件和退火处理对薄膜的微观结构影响. 此外, Seebeck 效应是研究材料性能的一个非常重要的方面, 因此本文还对不同的制备条件下 CIO 薄膜 Seebeck 效应和在磁场作用下的 Seebeck 效应进行了深入研究. 实验结果表明, CIO 薄膜的微观结构决定了薄膜的电学性能, 而电学性能又进一步影响其温差电动势率.

2 实验

CIO 薄膜是在 JGP450 型高真空磁控溅射台上

* 重庆市科技攻关重大项目(批准号: CSTC2005AA4006-A6), 教育部新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-05-0764)和国防预研项目(批准号: 40401030202)资助项目

† 通信作者. Email: fangliangcqu@yahoo.com.cn

2006-12-11 收到, 2006-12-19 定稿

利用直流反应磁控溅射 Cd-In 合金靶获得的. 合金靶中的 Cd:In 原子比为 1:2, 纯度为 99.99%, 直径为 60mm; 基片为透明平面玻璃, 溅射前用丙酮、酒精、去离子水分别对基片进行超声波清洗, 并在高真空烘箱里烘干; 基片用钨灯加热并用热电偶测量温度, 溅射前将溅射室抽真空到 6.6×10^{-4} Pa, Ar 与 O_2 分别通过两个管道经流量控制仪送入混气室中进行混合, 然后送入溅射室, 溅射时总压强为 3.1Pa, 溅射功率为 50W, 靶基距为 7.5cm, 溅射时间为 45min. 利用 L13130 型单位卧室退火炉采用 N_2 退火处理方法, 退火温度为 400°C, 时间为 1h.

实验使用 SPI3800N(SPA400)型原子力显微镜 (AFM)对薄膜的表面进行表征, 测量范围为 $500\text{nm} \times 500\text{nm}$; 用 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪对薄膜进行组相分析, 其中 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1504056\text{nm}$), 功率为 1200W, 扫描速率为 $8.0000^\circ/\text{min}$; 另外, 采用美国 PE 公司制备的 PHI-5400 型多功能光电子能谱仪对薄膜的化学成分和元素状态进行分析, 其激发源为 $\text{MgK}\alpha$, $h\nu = 1253.6\text{eV}$, 线宽为 0.7eV. 为减少样品表面吸附氧或水的影响, 用仪器自带的 AG21 氦离子枪对样品表面刻蚀 15min, 以进行表面清洁. 分析室真空度为 6.67×10^{-6} Pa, X 光能量为 $12\text{kV} \times 20\text{mA}$, 用 $\text{C}_{1s} = 284.6\text{eV}$ 作为内标, 对其他测试谱峰进行荷电校正. 用 Van der Pauw 法测量了薄膜的电阻率.

把 CIO 薄膜切成体积为 $32\text{mm} \times 8\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的样品, 利用电子束蒸发法在样品表面镀两个共面电极, 两个电极间的距离为 2.5cm. 室温下, 在样品的底部加热, 用两个热电偶分别对薄膜样品两端的温度进行测量, 温差电动势用数字毫伏表测量, 实验装置如图 1 所示.

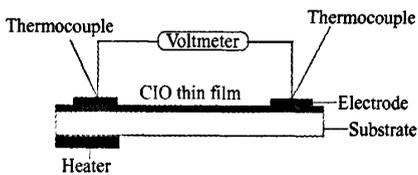


图 1 Seebeck 效应实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of Seebeck effect measurement apparatus

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

一般认为氧浓度对 CIO 薄膜的结构和性能产生很大的影响, 为研究氧浓度对薄膜结构性能的影响,

分别在其他制备条件保持不变的情况下, 改变氧浓度进行 CIO 薄膜的制备, 氧气占整个工作气体的浓度之比分别为 4.29% 和 9.38%. 图 2 为 CIO 薄膜的 AFM 表面形貌图, 从二维图中可以发现, 薄膜呈球状紧密排列, 氧浓度为 4.29% 的薄膜晶粒尺寸比氧浓度为 9.38% 的晶粒大, 并且能够看到表面存在“沟壑”, 这在两者的三维图中表现尤为明显. 氧浓度为 4.29% 的薄膜呈现“喀斯特”形貌, 而氧浓度为 9.38% 的薄膜的三维表面形貌图呈现均匀致密的柱状排列, 表明薄膜的缺陷较小. 退火处理之后的薄膜三维表面形貌图并没有很大变化, 二维图中可以发现相邻晶粒的间界变得模糊, 有聚成一个整体的趋势, 晶粒尺寸稍有变大. 为了更加准确地了解氧浓度和退火处理对薄膜表面形貌的影响, 本文计算了薄膜表面粗糙度和平均晶粒大小, 列于表 1 中. 从表 1 中可以发现: (1) 随着氧浓度的增加, 表面粗糙度和平均晶粒尺寸均变小. 当氧浓度从 4.29% 变为 9.38% 时, 均方根表面粗糙度 R_{rms} 和平均表面粗糙度 R_a 分别从 2.4nm 和 1.92nm 减小为 2.1nm 和 1.60nm, 平均晶粒大小从 35nm 变为 20nm. 图 2 和表 1 说明, 氧浓度对 CIO 薄膜的表面结构的影响十分明显, 氧浓度的增加有助于形成颗粒形状均匀、晶粒尺寸较小的结构; 当氧浓度较低时, 晶粒形状变差. 分析认为, 由于氧不足导致反应不充分, 形成的薄膜偏离化学比, 而留下氧空位等点缺陷, 进而导致晶格发生畸变. (2) 退火处理使薄膜表面的粗糙度和晶粒大小都有所变大. 均方根表面粗糙度和平均表面粗糙度分别从 2.4nm 和 1.92nm 增加为 2.6nm 和 2.00nm, 平均晶粒大小从 35nm 变为 36nm, 退火处理能使薄膜内部的晶粒变得更加完善, 结晶度提高.

3.2 结构分析

图 3 为退火处理前后 CIO 薄膜的 X 光衍射谱. 薄膜样品的制备条件是: 工作功率为 50W, 工作压强为 3.1Pa, 氧浓度为 4.29%, 基片温度为 16°C 和 250°C, 靶基距为 7.5cm, 溅射时间为 45min. 从图中可以发现: (1) 退火处理大大提高了薄膜各种成分的结晶度, 使衍射峰值大为增强, 半高宽窄化. (2) 对于沉积温度为 250°C 的薄膜样品, 薄膜的组分并没有发生很大变化; 对于沉积温度为 16°C 的薄膜样品, 退火处理前, 只有明显的 In_2O_3 (222) 衍射峰, 并没有发现 CIO 衍射峰的存在, CIO 相以非晶态的形式存在, 退火处理后, 观察到 CIO 的 4 个衍射峰, 分别沿 (220), (311), (222) 和 (442) 面择优生长.

对于 CIO 和 In_2O_3 均属立方结构材料, 晶格常数可以表示为:

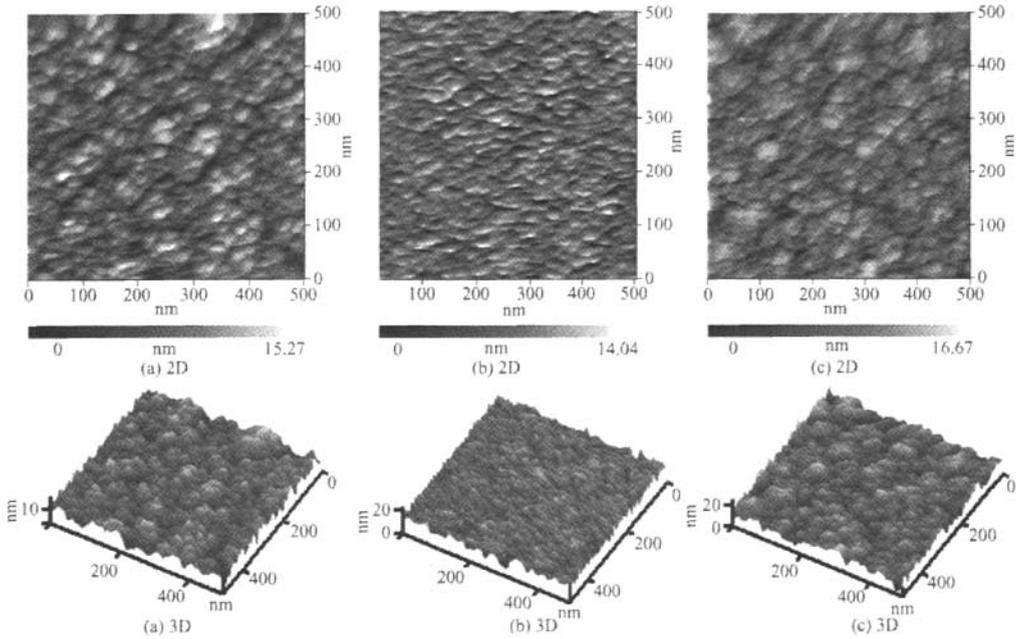


图2 CIO 薄膜的 AFM 表面形貌图 (a) 氧浓度为 4.29%;(b)氧浓度为 9.38%;(c)退火处理后氧浓度为 4.29%
 Fig.2 AFM surface images of the CIO thin film (a) Oxygen concentration of 4.29%;(b) Oxygen concentration of 9.38%;(c) Oxygen concentration of 4.29% after annealing treatment

表 1 制备条件、表面粗糙度和平均晶粒大小的关系

Table 1 Relationship between preparing conditions, surface roughness and average crystalline size

Sample	Preparing conditions		Surface roughness/nm		Average crystalline size/nm
	Oxygen concentration/%	Unannealed /Annealed	R _{rms}	R _a	
1	4.29	U	2.4	1.92	35
1	4.29	A	2.6	2.00	36
2	9.38	U	2.1	1.60	20

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

其中 d 表示晶面间距; h,k,l 表示晶面的密勒指数.

本文分别选择 CIO 的 (311) 晶面和 In₂O₃ 的 (222) 晶面进行计算,可得到对于 CIO 相,基片温度为 16℃ 的样品的晶格常数 $a = 0.91516\text{nm}$,基片温度为 250℃ 的样品的晶格常数 $a = 0.91516\text{nm}$,它们相比 CIO 材料的标准晶格常数 $a = 0.91150\text{nm}$ 都有所增大.对于 In₂O₃ 相,基片温度为 16℃ 的样品的晶格常数 $a = 1.02117\text{nm}$,基片温度为 250℃ 的样

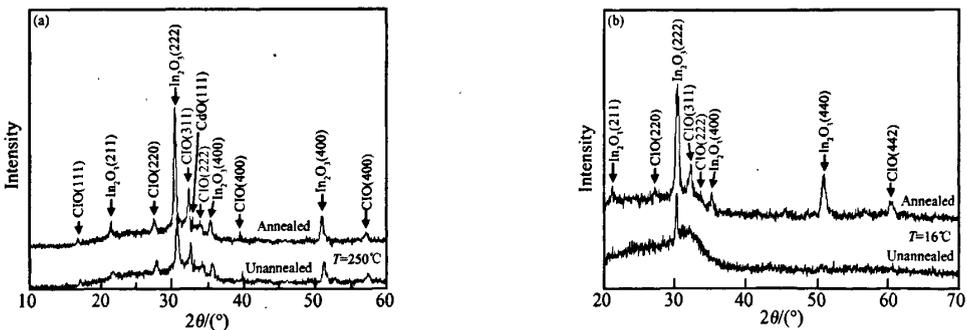


图3 退火处理前后 CIO 薄膜的 X 光衍射谱 (a)沉积温度为 250℃;(b)沉积温度为 16℃
 Fig.3 X-ray diffraction spectra of CIO thin film before and after annealing treatment (a)Deposited at substrate temperature of 250°C;(b)Deposited at substrate temperature of 16°C

品的晶格常数 $a = 1.01626\text{nm}$, 它们相比 In_2O_3 的标准晶格常数的 1.0118nm 也有所增大, 总体来说实验制备的薄膜都发生了晶格膨胀, 这可能是由于薄膜内部存在氧空位等点缺陷或者是 Cd^{2+} 和 In^{3+} 位置互换引起了晶格畸变, 另外, 薄膜中的残余应力也可能造成晶格畸变^[12].

图4为经过退火处理后不同基片温度的 CIO 薄膜的 X 光衍射谱. 分析 X 光衍射图谱发现: (1) 薄膜是多晶结构, 基片温度为 16°C 和 250°C 制备的薄膜均包含 CIO 相和 In_2O_3 相, 250°C 制备的薄膜还含有微量的 CdO 相. 以前人们对制备的薄膜成分进行 X 射线衍射分析只观测到 CIO 相和 In_2O_3 相的存在, Budzynska 曾经预言 CdO 相的存在, 但是当时并没有在他所制备的薄膜中发现; 李斌等人^[10] 利用射频反应溅射法观测到了微量的 CdO 相存在; 伞海生和 Martin 等人^[13,14] 制备的薄膜是由 CIO 相和 CdO 相组成的, 并没有发现 In_2O_3 相的存在. 本文在基片温度为 250°C 的薄膜样品中发现了微量的 CdO 相的存在, 它对薄膜的导电性能和结构性能起着一定的作用^[10]. (2) 沉积温度为 16°C 的 CIO 薄膜明显比沉积温度为 250°C 的 CIO 薄膜的衍射峰少, 且衍射峰强度弱, 半高宽窄. (3) 沉积温度为 16°C 的薄膜组分含有大量的 In_2O_3 成分, CIO 的衍射峰并不明显. 可见在低温下 In_2O_3 相比 CIO 和 CdO 更容易生长, 基片温度的升高有利于形成 CIO 相占主要成分且结晶度高的薄膜. (4) 衍射峰的位置与标准卡对比发现略向右偏移, 这可能是由于薄膜生长过程中的内应力等因素造成薄膜内部发生畸变而引起的. (5) 衍射谱中有漫反射峰, 这是由于衬底 (SiO_2) 所造成的. 另外, 平均晶粒大小 D 由 Scherrer 公式估算得出:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

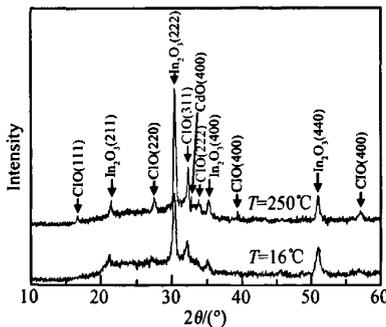


图4 不同基片温度的 CIO 薄膜的 X 光衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of CIO thin film in different substrate temperatures

其中 $\lambda = 0.1504056\text{nm}$; β , θ 分别为半高宽 (FWHM) 和 X 光衍射角. CIO, In_2O_3 , CdO 的平均晶粒大小计算值如表 2 所示, 发现各种成分大小均有所变大, 这是由于基片温度较高时, 能够提供较高的能量, 因而生长的晶粒大小变大.

表2 基片温度和晶粒大小的关系

Table 2 Relationship between substrate temperature and crystalline size

Substrate temperature / $^\circ\text{C}$	Crystalline size/nm		
	CIO	In_2O_3	CdO
16	14.09	13.14	-
250	16.06	24.74	26.09

3.3 成分和化学态分析

图5和图6都是经过 Ar^+ 刻蚀后对薄膜进行扫描所得到的结果. CIO 薄膜的制备条件为: 工作压力为 3.1Pa , 工作功率为 50W , 氧浓度为 4.29% , 靶基距为 7.5cm , 基片温度为 250°C , 溅射时间为 45min .

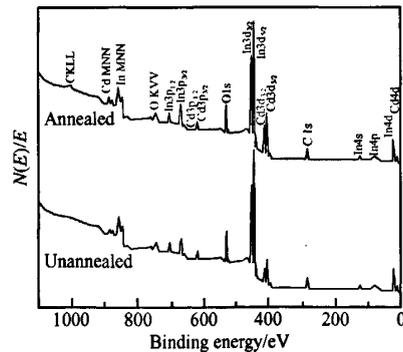


图5 退火处理前后的 CIO 薄膜的 XPS 扫描谱图

Fig. 5 XPS survey scan spectra of CIO thin film before and after annealing treatment

图5是退火处理前后的 CIO 薄膜的 XPS 扫描谱图. 从图中可以发现: (1) CIO 薄膜包含了 Cd, In, O 和 C 元素, 其中 C 元素是薄膜在制备和测量过程中真空系统和密封部件有机物污染造成的. (2) In 元素的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的光电子峰最明显, 其次是 $\text{Cd}3d_{5/2}$, $\text{Cd}3d_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$ 光电子峰. (3) 退火处理后, 薄膜的元素成分没有变化, $\text{Cd}3d_{5/2}$, $\text{Cd}3d_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ 光电子峰的强度稍有增强. (4) 含有 Cd MNN, In MNN, O KVV 和 C KLL 俄歇谱线. 本文采用相对灵敏度因子法对 XPS 结果进行分析, $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Cd}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的原子态的灵敏度因子分别为 4.359 , 3.974 和 0.711 , 退火处理前薄膜的 $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Cd}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的原子浓度比为 3.68

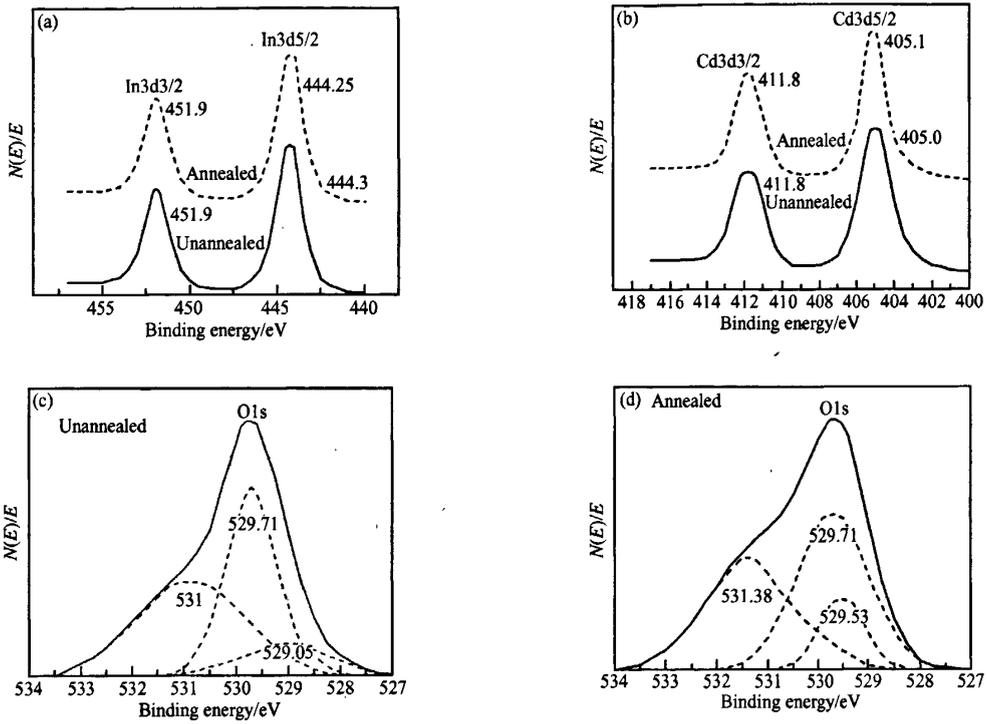


图 6 退火前后 CIO 薄膜 XPS 的高分辨扫描图 (a)In3d;(b)Cd3d;(c)退火处理前的 O1s;(d)退火处理后的 O1s

Fig. 6 High resolution XPS spectra of CIO thin film before and after annealing treatment (a)In3d;(b)Cd3d;(c) O1s before annealing treatment;(d) O1s after annealing treatment

: 1 : 4.02,退火处理后它们的原子浓度比为 2.883 : 1 : 2.774,可以发现退火处理前后的薄膜样品均处于缺氧状态,退火处理后的薄膜样品比退火处理前的薄膜缺氧更多,即氧空位更多。

图 6 为退火前后 CIO 薄膜 XPS 的高分辨扫描图.由图 6(a)退火处理前后 In3d 光电子峰的谱图可知,退火处理前 In3d_{5/2} 和 In3d_{3/2} 的结合能分别为 444.3eV 和 451.9eV,其差值为 7.6eV;退火处理后 In3d_{5/2} 和 In3d_{3/2} 的结合能分别为 444.25eV 和 451.9eV,其差值为 7.55eV,与标准 In₂O₃ 的 In3d_{5/2} 的结合能(444.3~444.9eV)相比可知,In 应该以 In³⁺ 的化学状态的形式存在。

由图 6 (b)退火处理前后 Cd3d 光电子峰的谱图可知,退火处理前 Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2} 的结合能分别为 405.0 和 411.8eV,其差值为 6.8eV;退火处理后 Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2} 的结合能分别为 405.1eV 和 411.8eV,其差值为 6.9eV,如果考虑误差两者的结合能都没有变化;与标准 CdO 的 Cd3d_{5/2} 的结合能相比可知,Cd 应该以 Cd²⁺ 的化学状态的形式存在。

根据 Fan^[15] 的观点,n 型透明导电薄膜的 O1s 的状态分为两种,即氧充足和氧缺乏,这两种不同的

化学态导致了 O1s 结合能的差异,氧充足状态的结合能比氧缺乏状态的结合能低.这是由于在氧空位区域,电子电荷密度的增加减少了 O²⁻ 1s 电子对其核的屏蔽,从而提高了氧缺乏状态电子的结合能.从图 6(c),(d)中可以发现,退火处理后薄膜样品的 O1s 的主峰位置并没有非常明显的变化,而肩峰的强度明显增强,说明退火处理后薄膜含氧量减少了,所以导致了氧空位的增加.为了进一步了解 O1s 各分量的变化,本文对退火处理前后 CIO 薄膜 O1s 的 XPS 谱图进行荷电修正,用高斯函数拟合作分峰处理,可以发现 O1s 的谱图分解为 3 个峰,如图 6(c),(d)所示.可见 O1s 应该包含 3 种化学态,O1s 谱图的分析结果如表 3 所示.对于退火处理前的薄膜样品,结合能为 529.71eV 和 529.05eV,对应于氧充足状态,即分别对应于 In₂O₃ 和 CdO 中的 O²⁻ 的结合能,它们严格按照化学计量比分别被 In³⁺ 和 Cd²⁺ 所包围;结合能为 531.0eV 对应于氧缺乏状态,根据表 3 可得氧缺乏和氧充足状态的面积比为 0.69.对于退火处理后的薄膜样品,结合能为 529.71eV 和 529.53eV,分别对应于 In₂O₃ 和 CdO 中的 O²⁻ 的结合能,结合能为 531.38eV 对应于缺氧状态,根据表 3 可得氧缺乏和氧充足状态的面积

表 3 O1s 的 XPS 谱图的分析结果
Table 3 XPS results of the O1s spectra

Preparing conditions	Binding energy/eV	FWHM /eV	Area	Area percent /%
Unannealed	531.00	2.40	21365	40.88
	529.71	1.30	24276	46.45
	529.05	3.12	6625	12.68
Annealed	531.38	2.21	28022	41.41
	529.71	1.73	30598	45.22
	529.53	1.10	9043	13.36

比为 0.71. 退火处理后, In_2O_3 中的 O^{2-} 的结合能没有改变, 其光电子峰值的半高宽增宽, 面积比有所下降, 而 CdO 中的 O^{2-} 的结合能和氧缺乏状态的结合能稍向高端端偏移, 其光电子峰值的半高宽减小, 面积比均有所增加; 另外, 退火处理后, 氧缺乏状态和氧充足状态的面积比由原来的 0.69 增加到 0.71, 结合 n 型透明导电薄膜的电子主要依靠氧空位来提供, 一个氧空位可以提供两个电子, 氧缺乏状态意味着氧空位增多, 说明氧缺乏状态和氧充足状态的面积比越大, 薄膜的导电性能越强.

3.4 氧浓度和退火处理对薄膜电学性质的影响

为了验证微观结构对薄膜的电学性能产生很大的影响, 本文又对不同氧浓度和退火处理的 CIO 薄膜的电学性能进行了研究.

图 7 为 CIO 薄膜的电阻率与氧浓度的关系图. 从图中可以看到, 薄膜的电阻率随着氧浓度的增加而增加. 氧浓度为 4.29% 时, 电阻率为 $2.95 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; 当氧浓度从 4.29% 变为 6.15% 时, 电阻率稍有增加, 但并不很明显; 氧浓度继续增加, 电阻率急剧增加; 当氧浓度增加到 8.23% 时, 电阻率增加到 $8.24 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

图 8 为退火处理对不同氧浓度条件下制备的薄膜电阻率的影响. 从图中可以发现, 退火处理明显降低了薄膜的电阻率, 氧浓度越高降低越多. 根据阴离

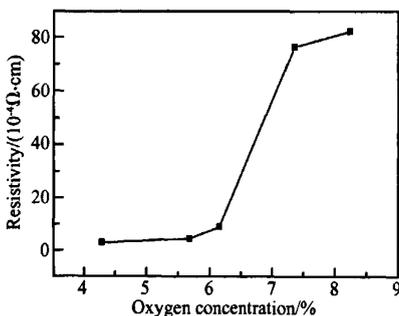


图 7 CIO 薄膜的电阻率与氧浓度的关系

Fig. 7 Relationship of CIO thin film between resistivity and oxygen concentration

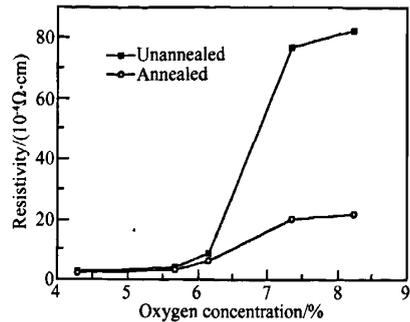
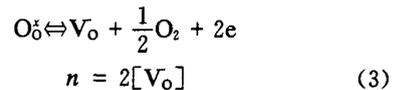


图 8 退火处理对不同氧浓度条件下制备的 CIO 薄膜电阻率的影响

Fig. 8 Resistivity of the CIO thin film in different oxygen concentration before and after annealing treatment

子空位模型^[12], CIO 薄膜主要是依靠氧空位来导电的, 低氧浓度条件下制备出的具有非化学计量比化合物 $\text{CdIn}_2\text{O}_{4-x}$, 氧空位 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, 成为自由电子而作定向移动. 用 Kröger-Vink 符号表达的缺陷反应方程式为:



氧气在制备薄膜过程中充当反应气体的重要角色, 它的多少决定了直流反应磁控溅射能否顺利进行, 同时也决定了 CIO 薄膜性能的优劣. 如果氧气过多, 成膜过程中金属原子的氧化速度快, 所得膜中氧空位也就少, 薄膜内部留下极少的点缺陷, 形成更为接近化学配比的 CIO 薄膜, 所以薄膜的表面粗糙度较小, 这与 AFM 表面形貌图的结果是一致的.

退火处理能把大部分富余氧带走, 同时晶界处的氧原子也偏析到膜表面, 使得氧空位增多, 进而氧电子陷阱减少, 薄膜的电阻率减小^[11], 这与本文对退火处理前后的薄膜样品进行 XPS 分析所发现的氧缺乏状态和氧充足状态的面积比增加, 氧空位增多是一致的.

3.5 Seebeck 效应

利用实验装置图 1, 初始两端的测量温度都为 23°C , 分别对不同电阻的样品温差电动势进行测量, 定义:

$$a = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta T} \quad (4)$$

为温差电动势率, 测出的结果如图 9 所示 (n 型半导体材料温差电动势均为负值, 为了表示方便, 实验数据取其绝对值). 从图中可以看出: 温差电动势随温

差的增大而明显呈线性升高,并且温差相等时,电动势增加的幅度基本相同.温差电动势率 a 随着样品电阻的升高而减小.样品电阻为 30Ω 时,温差电动势率 a 为 112μV/K;样品电阻为 4700Ω 时,为 82μV/K;样品电阻为 5500Ω 时,为 74μV/K.

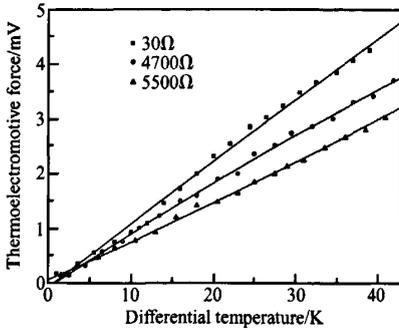


图 9 温差电动势与温差的关系

Fig. 9 Relationship between thermoelectromotive force and differential temperature

由于 CIO 薄膜是高简并化的半导体薄膜,费米能级进入导带,所以样品的总体载流子浓度 n 基本不变,由于扩散作用,电子浓度在低温端逐渐升高,因此,形成的电势高温端是正极,低温端是负极,即方向由高温端指向低温端.另外,由于薄膜内部存在温度梯度,高温端平均声子数多于低温端,声子将由高温端向低温端流动,运动过程中它与电子碰撞将能量传给电子,电子将发生与声子同方向的运动,进一步增强了 Seebeck 效应.对于薄膜理论上温差电动势可以表示为薄膜两端温差的幂级数^[16]:

$$\epsilon = a(T_1 - T_0) + \frac{b}{2}(T_1 - T_0)^2 + \dots \quad (5)$$

其中 ϵ 为温差电动势; a, b 是实验常数; T_1 为测量端温度; T_0 为参比端温度.当定义温差 $\Delta T = T_1 - T_0$, ΔT 足够小时,(5) 式就可以只保留第一项,即 $\epsilon = a\Delta T$,温差电动势 ϵ 就和 ΔT 呈线性关系,其中 a 即是斜率.理论和实验基本相符.

由于 CIO 薄膜是高简并半导体薄膜材料,其 Seebeck 系数 α 与温度 T 的关系为:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} p \right) T}{|e| E_F} \quad (6)$$

其中 E_F 是费米能级; k_B 为玻尔兹曼常数; p 是与弛豫时间有关的散射常数.当 p 为 $-1/2, 0, 1/2$ 和 $3/2$ 的时候,分别对应声学声子、中性杂质、光学声子和离子化杂质散射.由(6)式可见,温差电动势率的大小与薄膜的费米能密切相关.CIO 薄膜有着非常显著的 Seebeck 效应,此效应可用于热能和电能的转

换,在温差发电和温差制冷方面有广阔的应用前景.

3.6 磁场作用下的 Seebeck 效应

在电阻为 5500Ω 的薄膜样品表面垂直方向上施加磁场强度为 1.5T 的磁场,室温下,分别对一样品在有、无磁场作用下进行温差电动势的测量,测得的结果如图 10 所示.图 10 是测得的温差电动势与温差的关系曲线.由图中可得:无磁场的温差电动势率为 74μV/K,磁场作用下的温差电动势率为 68μV/K,加入磁场后的温差电动势率比无磁场的温差电动势率减少了 8.1%.加入磁场后的温差电动势随着温差的增大而基本呈线性增加,加磁场后的温差电动势率呈现减小趋势.这是因为电子从低温端向高温端扩散时,在薄膜垂直方向上加入磁场,从而改变了载流子——电子在薄膜内部的运动路径.原来电子呈直线的运动路径,由于加入磁场,薄膜内部的电子将受到洛仑兹力作用而发生偏转^[16],而以螺旋线的方式前进,增加了电子的散射频率,从而薄膜内部形成的电场减小,相当于薄膜的电阻增大,最终导致薄膜两端的温差电动势减小.对于同一种薄膜样品,无磁场的 Seebeck 效应要比加入磁场的 Seebeck 效应更明显.

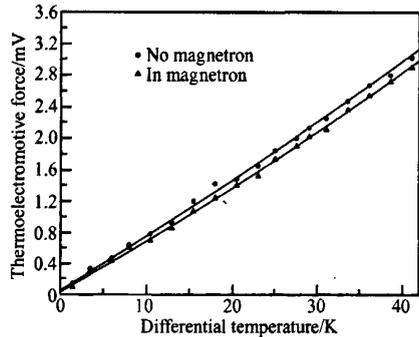


图 10 磁场作用下的温差电动势和温差的关系

Fig. 10 Relationship between thermoelectromotive force and differential temperature in magnetic field

4 结论

(1) 利用直流反应磁控溅射法制备了 CIO 薄膜.薄膜表面均匀致密,其表面粗糙度为 1.60~2.60nm,随着氧浓度的增加,表面粗糙度和平均晶粒直径均变小;退火处理使表面的粗糙度和晶粒大小都有所变大.薄膜是多晶结构,它是由 CIO 相和 In₂O₃ 相组成的,本实验在基片温度为 250℃ 的样品中还发现了微量的 CdO 相的存在;衍射峰的位置与标准卡对比发现略向右偏移,这是薄膜生长过程中的内应力等因素造成薄膜内部发生畸变而引起的.

退火处理极大地提高了薄膜各种成分的结晶度。CIO 薄膜包含了 Cd, In, O 和 C 元素, 退火处理后, 薄膜的元素成分没有变化, 但是氧缺乏状态和氧充足状态的面积比由原来的 0.69 增加到 0.71, 说明薄膜的导电性能增强。

(2) 随着氧浓度的增加, 薄膜的电阻率增加, 而且退火处理有效地降低了薄膜的电阻率。

(3) CIO 薄膜具有非常显著的 Seebeck 效应, 其电阻越小温差电动势率越高, 在样品的表面垂直方向上加磁场后, 由于洛仑兹力的影响, 增加了载流子的运动路径, 减小了薄膜样品两端的电场, 导致温差电动势率减小。

(4) CIO 薄膜的微观结构决定了薄膜的电学性能, 而电学性能又进一步影响其温差电动势率。

参考文献

- [1] Pisarkiewicz T, Zakrzewska K, Lesa E. Preparation, electrical properties and optical characterization of Cd_2SnO_4 and $CdIn_2O_4$ thin films as transparent and conductive coatings. *Thin Solid Films*, 1987, 153:479
- [2] Wang W L, Liao K J. Infrared reflection spectra of $CdIn_2O_4$ films. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(8):950
- [3] Li Bin, Zeng Ling, Zhang Fengshan, et al. Effect of deposition conditions and postdeposition heat treatment on the optical properties of $CdIn_2O_4$ thin films. *Appl Opt*, 2001, 40(34):6312
- [4] San Haisheng, Li Bin, Feng Boxue, et al. Point-defects-induced band edge displacements and band-gap narrowing in $CdIn_2O_4$ thin films. *Thin Solid Films*, 2005, 483:245
- [5] Shannon R D, Gillson J L. Single crystal synthesis and electrical properties of $CdSnO_3$, Cd_2SnO_4 , In_2TeO_6 and $CdIn_2O_4$. *Phys Chem Solids*, 1977, 38(8):877
- [6] Haacke G. Transparent electrode properties of cadmium stannate. *Appl Phys Lett*, 1976, 28:622
- [7] Budzynska K, Leja E, Skrzypek S. Transparent conductive $CdIn_2O_4$ thin films prepared by DC reactive sputtering. *Sol Energy Mater*, 1985, 12:57
- [8] Labeau M, Reboux V, Dhahri D, et al. New mixed oxide as thin film transparent electrodes spinel phase $CdIn_2O_4$. *Thin Solid Films*, 1986, 136(2):257
- [9] Wu Bin, Chen Changyong, Zhang Shibin, et al. Effect of oxygen concentration and annealing treatment on the optical properties of the transparent conductive $CdIn_2O_4$ thin films. *J Mater Sci Technol*, 1998, 14:161
- [10] Li Bin, Zeng Ling, Zhang Fengshan. Structure and electrical properties of $CdIn_2O_4$ thin films sputtered at elevated substrate temperatures. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201(5):960
- [11] Wu Bin, Wang Wanlu, Liao Kejun, et al. Effect of annealing treatment on optical/electrical properties and energy structure of transparent conductive $CdIn_2O_4$ thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(2):151 (in Chinese) [吴彬, 王万录, 廖克俊, 等. 退火处理对 $CdIn_2O_4$ 薄膜光学, 电学性质及其能带结构的影响. *半导体学报*, 1997, 18(2):151]
- [12] Chen Meng, Bai Xuedong, Huang Rongfang. Structure and conductive mechanism of ITO and ZAO films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(4):396 (in Chinese) [陈猛, 白雪冬, 黄荣芳. In_2O_3 :Sn 和 ZnO :Al 透明导电薄膜的结构及其导电机制. *半导体学报*, 2000, 21(4):396]
- [13] San Haisheng, Chen Chong, He Yuyang, et al. Study on electrical properties of n-type transparent and conductive $CdIn_2O_4$ thin film and the optimum preparation parameters for large-area film. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4):1738 (in Chinese) [伞海生, 陈冲, 何毓阳, 等. 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. *物理学报*, 2005, 54(4):1738]
- [14] Martin E J J, Yan M, Lane M. et al. Properties of multilayer transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, 2004, 461:313
- [15] Fan J C C, Goodenough J B. X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. *J Appl Phys*, 1977, 48(8):3530
- [16] Wang W L, Li L, Liao K J, et al. Magnetothermo power of nano-ZnO films. *International J Modern Physics B*, 2005, 19(1~3):651

Structure and Seebeck Effect for Transparent and Conductive CdIn₂O₄ Thin Film*

Yang Fengfan^{1,2}, Fang Liang^{1,†}, Li Li¹, Fu Guangzong¹, Zhang Yong¹,
Li Mingwei³, and Yu Jiangtao³

(1 Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2 Institute 53 of Chinese Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

(3 College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: CdIn₂O₄ (CIO) thin films was prepared by direct-current (DC) reactive magnetron sputtering from a Cd-In alloy target in an Ar and O₂ atmosphere. The surface morphology and structure of the CIO thin film were analyzed by AFM, XRD, chemistry composition and element valence state of it were analyzed by XPS. Both the Seebeck effect of CIO thin film and Seebeck effect under magnetic field have been investigated. The results indicate that the CIO thin film is polycrystalline structure, its surface roughness is 1.6~2.6nm, with the crystalline size being 13~36nm and very clear grain boundary. The CIO thin film consists of CIO phase and In₂O₃ phase, some samples still contain minimal CdO phase, Cd, In, O and C element are included in CIO thin film which is in oxygen-deficient state, the electrical property of thin film is improved. Seebeck effect is very striking; thermoelectromotive force increases linearly with the increase of differential temperature, the thermoelectromotive power decreases with the increase of resistance, the thermoelectromotive power of the thin film decreases under magnetic field. The relationship between preparing conditions and structure and the mechanism of Seebeck effect no magnetic field and under magnetic field are explored in detail.

Key words: transparent and conductive CIO thin film; structure; Seebeck effect; thermoelectromotive power

PACC: 6855, 7215J, 7360F

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0067-09

* Project supported by the Science and Technology Key Foundation of Chongqing (No. CSTC2005AA4006-A6), the Plan for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-05-0764), and the National Defence Pre-Research Foundation of China (No. 40401030202)

† Corresponding author. Email: fangliangcqu@yahoo.com.cn

Received 11 December 2006, revised manuscript received 19 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics