

# 退火处理对透明导电 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 薄膜光学、电学性质及其能带结构的影响

吴 彬 王万录 廖克俊 张振刚

(兰州大学物理系 兰州 730000)

**摘要** 报道了射频反应溅射制备的  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  薄膜(简称 CIO 膜)的光学、电学性质以及能带结构与退火处理的关系,包括透射率、折射率、消光系数和薄膜载流子浓度的讨论。研究发现退火处理能引起 CIO 薄膜透射率、光隙能的增加以及折射率、消光系数的减小,并且使膜的短波吸收边“蓝移”。另外还能明显地提高膜的电导率。文中根据退火处理引起氧空位增加、电子陷阱减小等效应以及薄膜的能带结构和晶格拓展的理论分析讨论了实验所得结果。

PACC: 7865T, 8115C, 7360F

## 1 引言

$\text{CdIn}_2\text{O}_4$  薄膜是一种 n 型高禁带半导体薄膜。它在可见光区域内的透射率高达 94%, 短波响应好, 化学性质稳定, 耐酸碱腐蚀。良好的性能决定了 CIO 薄膜广阔的应用前景: 如可作为透明热反射膜、透明电极、航天器涂层、敏感器件等<sup>[1~4]</sup>。至今人们已对它的电学性质、膜的结构及制备技术进行了多方面详细的研究<sup>[5~9]</sup>。但关于 CIO 膜光学特性的研究并不深入和详细。我们利用射频反应溅射法制备了 CIO 薄膜, 通过它的透射谱研究了退火处理对膜光学性质的影响, 用四探针法测得了膜的电导率在退火前后随氧浓度的变化, 用测量薄膜霍尔系数的方法得到它的载流子浓度。另外本文通过电学和光学的联系以及晶格拓展、能带结构等理论分析讨论了实验结果。

## 2 样品制备

CIO 膜是在  $\text{Ar} + \text{O}_2$  混合气氛中射频反应溅射 Cd-In 合金靶沉积而成的。实验中采用纯度为 99.99% 的金属 Cd 和 In 做成原子比为 1:2 的合金靶, 其直径为 100mm, 靶到工作

吴 彬 男, 1973 年生, 现攻读硕士学位, 目前主要从事透明导电薄膜和超硬质薄膜的研究

王万录 男, 1941 年生, 教授, 博士生导师, 目前从事多种功能薄膜材料的研究

廖克俊 女, 1941 年生, 副教授, 硕士生导师, 从事多种功能薄膜材料的研究

1995 年 12 月 19 日收到初稿, 1996 年 7 月 8 日收到修改稿

台的距离在 0~60mm 范围内可调。射频功率 100~400W, 频率 10MHz, 反应气体总压强为 6Pa, 衬底温度为 200~300℃ 左右, 衬底材料为透明玻璃。样品做好后在 Ar 气氛中退火 40 分钟, 退火温度为 400℃。

### 3 实验结果

图 1 和图 2 分别表示 10% 和 30% 氧浓度下制成的膜(以下凡提到氧浓度的均是指反应

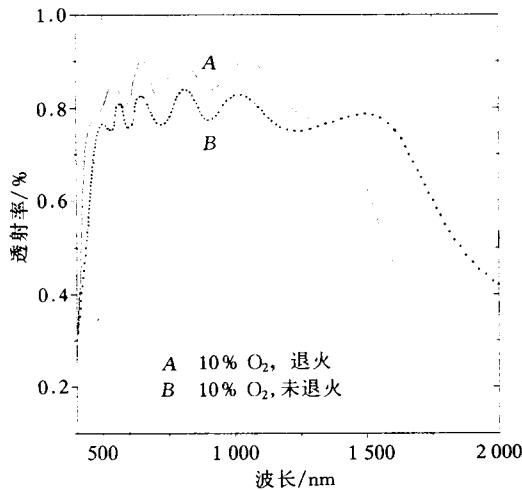


图 1 10% 氧浓度样品的透射谱

曲线 A 和 B 在 530~900nm 范围内  
的平均透射率分别是 84%、72%。

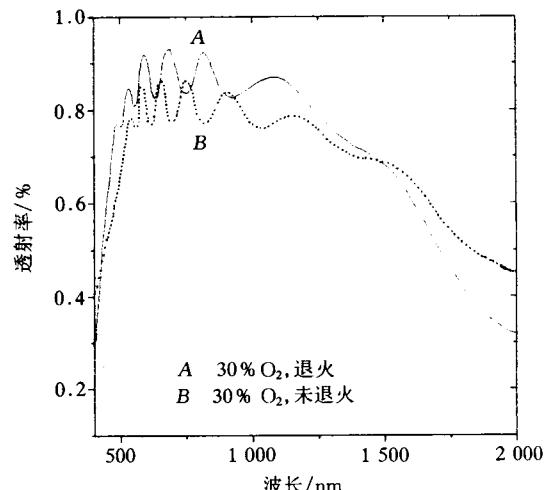


图 2 30% 氧浓度样品的透射谱

曲线 A 和 B 在 530~900nm 范围内  
的平均透射率分别是 87%、77%。

气氛中的氧浓度)在退火处理前后的光透射谱(测试用日本岛津 UV-240 型分光光度计)。从图中可以看出, 氧浓度越大, 在可见光区的透射率越高, 反之越低。同一样品经退火处理后透

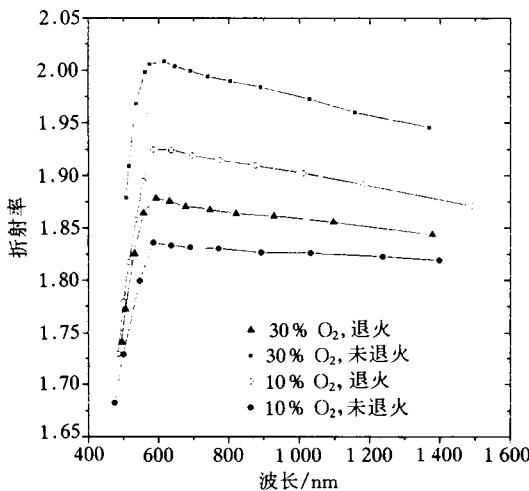


图 3 退火前后样品的折射率

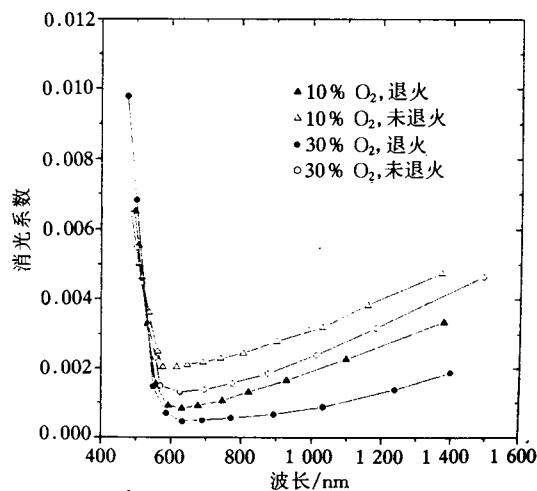


图 4 退火前后样品的消光系数

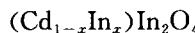
射率有明显的提高。不同氧浓度的样品，处理之后都发生短波吸收边“蓝移”现象。(这里的“吸收边”是指透射率开始陡然下降时的入射光波长)。

对于弱吸收的薄膜系统(包括弱吸收的衬底)，可以由透射谱中所出现的干涉极值点的数据直接算出薄膜的光学参数，如折射率、消光系数等，具体的计算公式见文献[10]。10%和30%氧浓度退火前后CIO膜的折射率随波长的变化情况见图3。图中曲线表明了退火处理能降低CIO膜的折射率。而且氧浓度高的折射率高，退火处理造成的折射率下降也越明显。在600nm处，即CIO膜的吸收边附近存在明显的色散机制的转变。

图4表示的是10%和30%氧浓度退火前后消光系数和波长的关系。从图中可以发现，氧浓度越大，消光系数越小。而且退火处理能降低膜的消光系数。

## 4 结果讨论

未掺杂的CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜是一种n型半导体缺陷膜，三种缺陷态对薄膜的电导率有贡献。一种是由于尖晶石形的CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是Fcc结构，它由InO<sub>6</sub>八面体和嵌在两个八面体之间的CdO<sub>4</sub>四面体且具有共边组成，在膜的生长过程中某些In原子会代替四面体格点上是Cd原子而成为施主中心，即形成下面的形式：



另一种是由于非化学计量配比而引入的氧空位(形成CdIn<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub>)。这两种因素主要影响膜中的载流子浓度n，从而影响电导率σ(qnμ)。再有就是分布在晶界中或多晶颗粒内部气孔中的富余氧充当了电子陷阱的作用，它实际上是形成晶界附近的耗尽层，产生肖特基势垒，主要影响膜中的载流子迁移率μ。至于对载流子浓度n我这认为主要是氧空位在起作用，这可从下面的分析中看出：制备过程中反应室里的氧浓度越高，电子轰击衬底的强度越强，衬底温度就越高<sup>[11]</sup>(在我们的实验中T<sub>s</sub>≈300℃)，而由于Cd较In易挥发，所以随着衬底温度的升高，膜中In:Cd的比例就会变大以至于产生更多的In施主而使得薄膜的载流子浓度上升。但另一方面，氧浓度高的CIO膜，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，所以它的载流子浓度应该小。可以看出，上述两种分析正好得出相反的结论。为此，我们测了薄膜的霍尔系数，由公式R<sub>H</sub>=-1/nq(其中n是载流子浓度，q是电子电量)算出样品中的载流子浓度。结果见图5，从图上可以明显地看出，随着氧浓度的增大，样品的载流子浓度是下降的。从而说明了氧空位对CIO薄膜载流子浓度的影响较Cd、In比值对其的影响大。退火处理能把大部分富余氧偏析到膜表面，使得氧空位增多，从而增大了膜中的载流子浓度。

设样品的费米能级E<sub>F</sub>移至导带底时所对应的载流子浓度为临界值n<sub>c</sub>，n<sub>c</sub>大小由Mott Criterion得到，即：

$$n_c^{1/3}\alpha_0^* = 0.25 \quad (1)$$

式中α<sub>0</sub><sup>\*</sup>为CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的有效玻尔半径，约为1.2nm，由此得出n<sub>c</sub>=9.04×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>，而我们的样品载流子浓度均高于n<sub>c</sub>，因此它们均为简并半导体，费米能级进入了导带。

根据对CIO膜光致发光性质以及载流子浓度、电子有效质量等的分析研究，我们得出了CIO膜的能带结构，如图6所示。E<sub>d</sub>和E<sub>a</sub>分别表示氧空位施主能级和电子陷阱受主能级，由于缺陷态的密度很高，E<sub>d</sub>和E<sub>a</sub>均已展宽为能带。它们的态密度受退火处理的影响。在

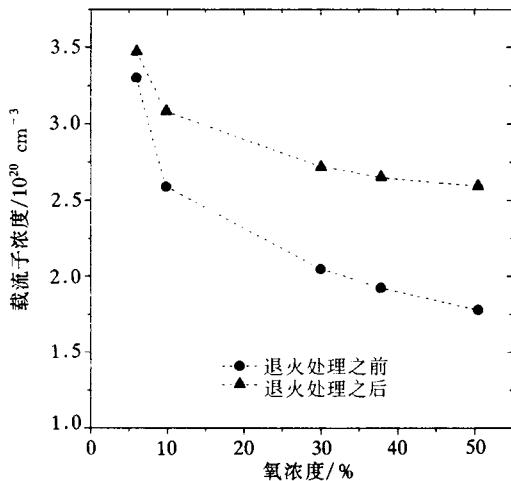


图 5 CIO 薄膜的载流子浓度

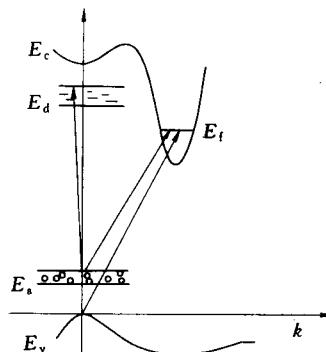


图 6 CIO 薄膜的能带结构示意图(包括电子跃迁)

退火处理前后费米能级的位置变化很小<sup>[12]</sup>,即  $E_v$  到  $E_f$  间的跃迁能基本上不变。退火处理能移走晶界的氧,也能移走颗粒内部气孔中的富余氧,总的效果是使电子陷阱态密度减小(或者说能带变窄),从而使得  $E_a$  和  $E_f$  间的光隙能变大。同时,退火处理会增多氧空位,但是要增加一个氧空位就必须打破已经排列好的价键,并且把氧移走,这是比较困难的。也就是说,退火处理并不能增加多少氧空位,但能大量减少电子陷阱。所以,电子陷阱数量的变化要比氧空位来得明显,即  $|\Delta E_d| < |\Delta E_a|$ , 所以  $E_a \rightarrow E_d$  间的跃迁能也增大。总的效果是电子发生吸收跃迁所需的能量增大,膜的短波吸收边发生“蓝移”现象。许多文献都把这种“蓝移”现象解释为是“Burstein-Mooss”,即对于简并化直接带隙半导体,费米能级已进入导带,由于退火引起载流子浓度的增加,所以导带的费米能就向高能方向漂移,从而使得从价带到导带(或者说费米能级)的跃迁能变大。但是,我们测了样品的光致发光谱,发现有且只有三个明显的发射峰,一强二弱,其中峰的相对强度、峰位随退火处理的变化等情况均可以用上述的能带模型作出很好的解释(详细的讨论可暂时见于文献[12])。所以  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  不可能是直接带隙半导体,吸收边“蓝移”也就不可能是“Burstein-Mooss”效应。同时由于退火处理使得跃迁所需的能量增大,电子吸收入射光的能量而发生跃迁的几率自然就减小,使得薄膜的光吸收减弱,透射率增强。

CIO 薄膜经退火处理之后,大量晶界中的富余氧被偏析到膜表面,膜内的晶格排列更加有序致密,平均晶格常数减小。而折射率和晶格常数之间的依赖关系可以近似用下面的式子表示<sup>[13]</sup>:

$$n_f \approx n_0 + \frac{5}{2} \frac{(n_0^2 - 1)\Delta\alpha}{n_0\alpha_0} \quad (2)$$

由于退火处理引起的  $\Delta\alpha < 0$ ,所以折射率也将由于退火而减小。当然,氧浓度越高的,退火处理引起的晶格收缩就越大,折射率减小得也就越厉害,这从图 2 中也可以明显看出来。

至此,我们分别从 CIO 膜的导电机制、膜的能带结构以及晶格常数的角度出发,分析了  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  薄膜的电学、光学性质同退火处理的关系,对实验结果作出了较好的定性解释。

**致谢** 蒋生蕊和彭栋梁副教授制备了  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  薄膜,特此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] R. R. Mehta and S. F. Vogel, J. Electrochem. Soc., 1972, **119**:752.
- [2] J. C. C. Fan and F. J. Bachner, Appl. Opt., 1976, **15**:1012.
- [3] J. C. Manifacier, L. Szepessy, J. F. Bresse *et al.*, Mat. Res. Bull., 1979, **14**:163.
- [4] Dongliang Peng, Shengrui Jiang and Liang Xie, Phys. Status. Solida(a), 1993, **136**(2):441.
- [5] K. Budzynska, E. Leja and S. Slrzypek, Solar Energy Mater., 1985, **12**:57.
- [6] E. Leja, J. Lopecki, L. Lrop and L. Toll, Thin Solid Films, 1979, **59**:147.
- [7] M. Labeau, V. Reboux, D. Dhahri and J. C. Joubert, Thin Solid Films, 1986, **136**:257.
- [8] R. P. Howson and M. Imridge, Thin Solid Films, 1981, **77**:119.
- [9] W. L. Wang, J. Y. Gao, K. J. Lao, *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1993, **68**(2):227.
- [10] Hulya Demiryont, L. R. Thompson and G. J. Collins, Applied Optics, 1988, **25**: 1311.
- [11] K. Zakrzewska and E. Leja, Vacuum, 1986, **36**(7~9):485.
- [12] 王万录, 廖克俊, 彭栋梁, 薄膜科学与技术, 1992, **5**(3):71.
- [13] A. Dietrice, K. Schmazbauer and H. Hoffmann, Thin Solid Films, 1984, **122**:19

## Effect of Annealing Treatment on Optical, Electrical Properties and Energy Structure of Transparent Conductive CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Films

Wu Bin, Wang Wanlu, Liao Kejun and Zhang Zhengan

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Received 19 December 1995, revised manuscript received 8 July 1996

**Abstract** We report on the optical properties of CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by RF reactive sputtering from Cd-In alloy target in an Ar+O<sub>2</sub> reactive gas mixture as a function of annealing, including the discussions of optical transmittance  $T$ , refractive index  $n_t$ , extinction coefficient  $k$  and optical gap energy  $E_{\text{opt}}$ . Experimental results show that the transmittance  $T$  and optical gap energy  $E_{\text{opt}}$  are increased after annealing, while the refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$  are decreased. These results can be explained by the theories of lattice contraction, the changes in the defect concentration and the energy band structure after annealing treatment.

PACC: 7865T, 8115C, 7360F