

透明导电 Cd_2SnO_4 薄膜的光学特性研究*

彭栋梁 蒋生蕊

(兰州大学物理系, 兰州 730001)

提 要

报道了射频反应性溅射 Cd-Sn 合金靶沉积的 Cd_2SnO_4 (简称 CTO) 薄膜在 0.2~6.0 μm 波长范围内的透射和反射谱及其光致发光谱的测量结果, 并由此对 CTO 膜光学性质进行了较详细的理论分析和讨论.

关键词 Cd_2SnO_4 薄膜, 透射和反射谱, 光致发光谱.

1 引 言

与所周知的 $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 涂层材料一样, Cd_2SnO_4 薄膜是一种宽带隙高简并的 n 型半导体膜. 在光电子和太阳能转换装置等方面具有诱人的应用前景^[1]. 目前, 人们对 CTO 膜的晶体结构、物理性质以及制备方法进行了广泛的研究^[2~8], 但关于 CTO 薄膜的光学特性方面的研究并不深入和详细. 作者^[9,10]曾对射频反应性溅射 Cd-Sn 合金靶沉积的 CTO 膜的结构和物理性质进行了初步研究. 在此基础上, 本文将根据沉积膜的电学和光学性质的测量结果, 从理论上进行详细的分析、计算和讨论, 找出电学和光学性质之间的相互关系.

2 实 验

2.1 薄膜的制备

CTO 膜是在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合气氛中射频反应性溅射 Cd-Sn 合金靶沉积获得的. 实验采用纯度为 99.99% 的金属 Cd 和 Sn 作成原子比为 2:1 的合金靶, 其直径为 100 mm. 靶与玻璃衬底间的距离为 30 mm, 溅射功率为 400 W. 工作气体为一定氧浓度的 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合气体. 在溅射期间保持气体压强为 1.33 Pa. 样品沉积时间为 30 分钟. 沉积后薄膜热处理是在稳定的氩气中在 500°C 下退火 2 小时.

2.2 测量仪器

薄膜厚度的测量采用多光束干涉仪. 在 1T 电磁场中测量 CTO 膜的霍尔系数. 透光率 T 和反射率 R 的测量采用 Perkin-Elmer UV/VIS/NIR 和 170 SX FT-IR 双光束分光光度计 (波长范围为 0.2~6.0 μm). 光致发光谱的测量采用 M850 荧光分光光度计在 -196°C 下进行.

3 结果与讨论

收稿日期: 1992年5月18日; 收到修改稿日期: 1992年7月27日

* 甘肃省自然科学基金资助的课题

CTO 膜的电学和光学性质依赖于混合气体氧浓度, 衬底温度及其沉积后热处理^[9,10]. 本文仅对氧浓度为 6% 和衬底温度为 400°C 时沉积的 CTO 膜热处理后的实验结果进行了分析和讨论. 测得该膜的电阻率、霍尔系数和载流子浓度分别为 $1.74 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 、 $-1.40 \times 10^{-8} m^3/C$ 和 $4.46 \times 10^{26} m^{-3}$.

图 1 是 CTO 膜在 0.2~6.0 μm 波长范围内的透射和反射谱测量曲线. 从图可以看出, 光谱可分为三个区域: 紫外吸收区(I); 可见光及近红外透射区(II); 等离子反射边区(III). 在 I 区, 射入的紫外光基本全部被 CTO 膜吸收, 反射光很弱. 在吸收边上, 透射率 T 为^[11]

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)\exp(-\alpha t)}{(1 - R_1R_2)\{1 - R_2R_3\exp(-2\alpha t) - 2\sqrt{R_2R_3}\exp[\cos\phi(-\alpha t)]\}}, \quad (1)$$

$$R_1 = [(n_s - 1)/(n_s + 1)]^2, \quad R_2 = [(n_f - n_s)/(n_f + n_s)]^2,$$

$$R_3 = [(n_f - 1)/(n_f + 1)]^2, \quad \phi = 4\pi n_f t/\lambda,$$

式中 α 为光吸收系数, n_s 和 n_f 分别为玻璃衬底和 CTO 膜的折射率, t 为 CTO 膜的厚度, λ 为波长. CTO 膜的折射率 n_f 可由下式求得^[2]

$$n_f = M\lambda_1\lambda_2/2t(\lambda_1 - \lambda_2), \quad (2)$$

式中, λ_1 和 λ_2 分别是 II 区中两个极小或极大值所对应的波长, 并认为 $n_f \approx n_f(\lambda_1) \approx n_f(\lambda_2)$. M 为两极值点之间干涉级次之差值. 由(1)和(2)式可求出吸收边上光吸收系数 α , 其值列于表 1 中. 当 $\alpha > 10^4 cm^{-1}$ 时, α 与能量的关系可由下式给出^[2,4]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt}), \quad (3)$$

式中 B 为常数, E_{opt} 为 CTO 膜的光隙能. 因此, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系应是线性的, 并当吸收系数 $\alpha = 0$ 时, 也即将拟合直线外推至 $h\nu$ 轴时, 所得截距即为 CTO 膜的光隙能 E_{opt} 如图 2 所示. 由图 2 可见, 实验点的拟合的确是线性的, 并得到 CTO 膜的光隙能为 $E_{opt} = 2.636 eV$.

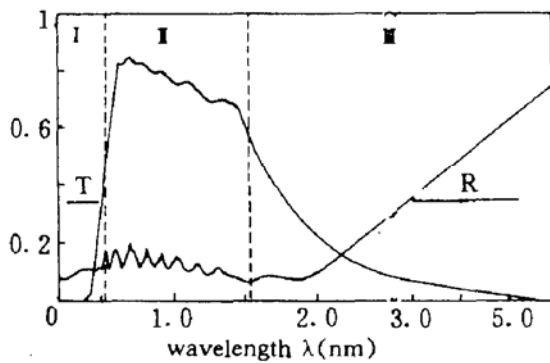


Fig. 1 Optical transmission T and reflection R spectra for CTO film with free carrier concentration $n = 4.46 \times 10^{26} m^{-3}$

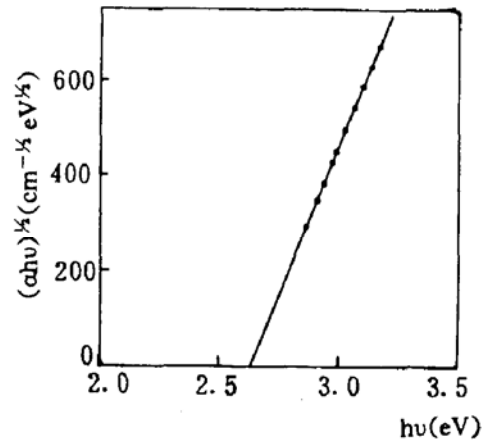


Fig. 2 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ for CTO film

Table 1

$h\nu(eV)$	3.164	3.135	3.101	3.061	3.024	2.988	2.973	2.931	2.910	2.868
$\alpha (cm^{-1})$	142938.1	125990.5	106629.1	95297.4	81031.9	67908.3	61672.8	50346.6	42310.8	30302.3
$(\alpha h\nu)^{1/2} (cm^{-1/2} eV^{1/2})$	672.5	628.5	575.0	540.1	495.0	450.4	428.2	384.1	350.9	294.8

由图 1 还可见,CTO 膜在可见光区透明,在红外区高反射.对于这一特性,可采用经典的 Drude 理论来进行解释:

$$\epsilon' = N^2 - k^2 = \epsilon_L - \omega_p^2 / (\omega^2 + \tau^2) \quad (4)$$

$$\epsilon'' = 2Nk = \frac{\tau}{\omega} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^2} \quad (5)$$

式中 ϵ' 和 ϵ'' 分别为介电常数的实部和虚部, N 为折射率, k 为消光系数, ϵ_L 为晶格原子极化引起的介电常数,它可从可见光透射区中的折射率测量而得到,其关系式为^[12] $\epsilon_L = n_i^2$. 波长 λ 与 ω 的关系为 $\lambda = 2\pi C_0 / \omega$, C_0 为光速. ω_p 和 τ 与载流子浓度 n 和迁移率 μ 有关,其关系式为:

$$\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e^*}, \quad \tau = \frac{em_e^*}{\mu}, \quad \epsilon_0 \text{ 为真空中的介电常数, } m_e^* \text{ 为载流子的有效质量.}$$

当 ϵ' 越过 $\epsilon' = 0$ 值时,材料光学性质将剧烈地变化.当 $\epsilon' = 0$ 时,相对应的电子气形成等离子体集体振荡状态,其振荡频率为 ω_p ,对应波长为 λ_p ,并把 λ_p 定义为电子材料的等离子波长.在此波长处,材料的光学性质由类金属的红外反射改变为类电介质的可见光透射.由(4)式可得:

$$\lambda_p = 2\pi C_0 \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_L m_e^* - \tau} \right)^{-1/2} \quad (6)$$

由于 τ 的值相当小,因此一般可忽略.由(6)式可看出,当载流子浓度 n 增大时,等离子反射边向短波方向移动.这样,就可通过改变氧浓度、添加元素等手段使 CTO 膜的载流子浓度发生变化,从而达到调节等离子波长 λ_p 的目的.同样,如果已知等离子波长 λ_p 的值,那么就可以找出载流子的有效质量与其浓度的关系.由图 1 可见,在本实验条件下沉积的 CTO 膜的 λ_p 为 2.18 μm ,根据(6)式求得的载流子有效质量为 0.47 m_e .

图 3 为 CTO 膜的光致发光谱,图中两个发光强度峰分别处在波长 575 nm 和 750 nm 处,分别对应光子能量为 2.156 eV 和 1.653 eV.由图 3 可见,尽管在不同条件下沉积的 CTO 膜的载流子浓度不同,但其发光谱中出现的两个峰的位置是不变的.因非晶 CTO 膜的本征光隙能为 2.06 eV^[2],所以可认为光致发光谱强峰(2.156 eV)对应于晶态 CTO 膜的本征光隙能,也即禁带宽度 $E_g = 2.156$ eV.由于光隙能的计算值为 2.636 eV,所以,这也明显表明 CTO 膜是高简并半导体.另外,由图 3 还可见,1.653 eV 所对应的峰随着 CTO 膜中载流子浓度(对应氧空位浓度)的增加而增大,所以,可以认为该峰是由非本征跃迁引起的,对应于电子向深能级的氧空位施主态的跃迁.

如果假设晶态 CTO 膜的导带底的能量是球面形状的并且只是导带具有较高的曲率,那么有关系式^[13]:

$$n = (8\pi/3h^3)(2m_e^* \cdot \Delta E)^{3/2} \quad (7)$$

式中 n 为载流子浓度, ΔE 为 Burstein 移动,即 $\Delta E = E_{opt} - E_g$.由(7)式求得流子浓度为 4.46 \times

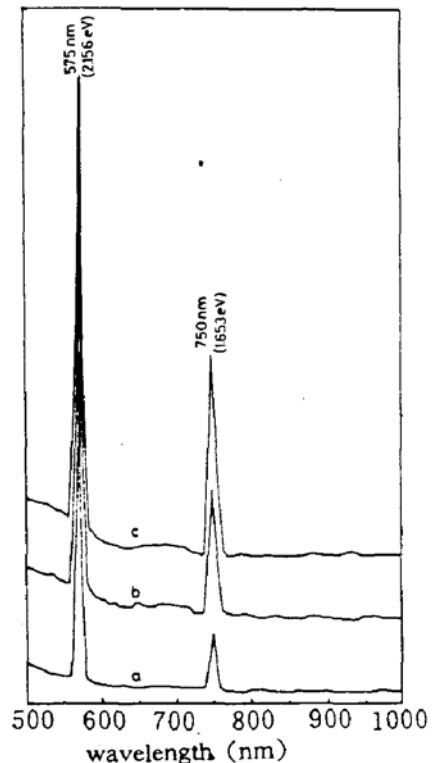


Fig. 3 Photoluminescence spectra of CTO films with carrier concentration: (a) $9.40 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$; (b) $1.39 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$; (c) $4.46 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$

10^{26} m^{-3} 的 CTO 膜的载流子有效质量为 $0.48 m_0$ 。

综合以上分析可以看出,采用两种不同途径计算得到的载流子有效质量值($0.47 m_0$ 和 $0.48 m_0$)相当一致,并且与 Pisarkiewicz *et al* [8]用测量热电动势的方法得到的有效质量值($0.50 m_0$)也是十分吻合的,这也意味着本文提出的理论计算方法是合理的。

参 考 文 献

- [1] A. L. Dawar, J. C. Joshi, Review semiconducting transparent thin films; their properties and applications. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**: 1~23
- [2] A. J. Nozik, Optical and electrical properties of Cd_2SnO_4 ; a defect semiconductor. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(2): 453~459
- [3] G. Haacke, Transparent electrode properties of cadmium stannate, *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **28**(10): 622~623
- [4] N. Miyata, K. Miyake, Transparent conducting cadmium-tin oxide films deposited by rf sputtering from a CdO-SnO_2 target, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**: 918~920
- [5] G. Haacke, H. Ando, W. E. Melmaker, Spray deposition of cadmium stannate films. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**(12): 1923~1926
- [6] N. Miyata, K. Miyake, Transparent electrode properties of Cd-Sn oxide films by dc reactive sputtering. *Surf. Sci.*, 1979, **86**: 384~388
- [7] E. Leja, K. Budzynska, T. Pisarkiewicz *et al.*, Cd_2SnO_4 thin films obtained by DC reactive sputtering of Cd-Sn Alloys. *Thin Solid Films*, 1983, **100**: 203~208
- [8] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, E. Leja, 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**: 479~486
- [9] 蒋生蕊, 彭栋梁, 孙文红等, 射频反应性溅射 Cd-Sn 合金靶沉积透明导电 Cd_2SnO_4 薄膜. 太阳能学报, 1992, **13**(2): 118~121
- [10] 彭栋梁, 蒋生蕊, 王万录, 热处理对射频反应性溅射 Cd-Sn 合金靶沉积的 Cd_2SnO_4 薄膜电学和光学性质的影响. 太阳能学报, 1992, **13**(3): 290~294
- [11] 王万录, 陈步亮, 廖克俊, 掺杂 SnO_2 膜塞克效应及其某些性质的实验分析, 太阳能学报, 1990, **11**(3): 335~338
- [12] R. P. Howson, M. I. Ridge, C. A. Bishop, Production of transparent electrically conducting films by ion plating. *Thin Solid Films*, 1981, **80**: 137~142
- [13] T. S. Moss, *The interpretation of the properties of indium antimonide. Proc. Phys. Soc. (London)*; 1954, **B67**: 775~782

Optical properties of transparent and conductive Cd_2SnO_4 films

PENG Dongliang JIANG Shengrui

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(Received 18 May 1992; revised 27 July 1992)

Abstract

The transmission and reflection spectra at wavelength between 0.2 and $6.0 \mu\text{m}$, and photoluminescence spectra of Cd_2SnO_4 films deposited by RF reactive sputtering from a Cd-Sn alloy target have been measured. The optical properties of Cd_2SnO_4 films are analyzed and calculated theoretically in detail.

Key words Cd_2SnO_4 film, transmission and reflection spectra, photoluminescence spectra.