

文章编号 : 0253-2239(2002)11-1291-05

基片温度和退火对 CdIn_2O_4 薄膜光学性质 和载流子浓度的影响

李 斌¹⁾ 曾 菱²⁾ 张凤山¹⁾

(1), 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)
(2), 公安海警高等专科学校, 宁波 315821

摘要: 对射频反应性溅射 Cd-In 合金靶制备的透明导电 CdIn_2O_4 薄膜, 研究了基片温度及沉积后在氩气流中退火对薄膜的透射、反射和吸收光谱, 光学常数和载流子浓度的影响。结果表明: 提高基片温度减少了薄膜的载流子浓度, 退火增加了薄膜的载流子浓度。随着基片温度提高, 薄膜折射率 n 和消光系数 κ 的短波峰将逐渐蓝移, 而退火使其出现红移。基片温度和退火对薄膜光学常数的影响与其对薄膜载流子浓度的影响是一致的。在制备 CdIn_2O_4 这样一种对于沉积方法和沉积条件极为敏感的透明导电薄膜的沉积过程中, 这一现象对于实时监控具有极为重要的意义。

关键词: CdIn_2O_4 薄膜; 基片温度; 退火; 光学性质; 载流子浓度

中图分类号: O484 文献标识码: A

1 引 言

透明导电宽禁带金属氧化物薄膜, 在可见光范围具有极好的透射率, 在红外范围具有高反射率, 同时又具有高电导率, 已经作为热反射层和透明电极, 广泛地应用在建筑玻璃、光电子器件、平面显示器件及电致变色器件中。目前, 在工业生产及应用中广泛使用的是 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜。

随着光电子器件及平面显示器件的发展, 要求更薄的透明电极。这样, 要保证高电导率, 就需要薄膜具有尽可能低的单片电阻。通过掺杂, 虽然可以提高薄膜的载流子浓度, 从而降低其电阻率, 但载流子浓度的增加也提高了光的载流子吸收, 使可见光范围的透射率降低。因此找到一种不需要掺杂就具有低电阻率和高透过率的材料, 是未来透明导电金属氧化物薄膜研究的主题。

三元金属氧化物 CdIn_2O_4 是一种 n 型半导体材料。但截至目前对它的研究相对比较少^[1~8]。1977 年 Shannon 等^[1]报道在 4.2 K 到室温的温度范围, CdIn_2O_4 晶体具有比 CdSnO_3 、 Cd_2SnO_4 、 In_2TeO_6 等透明导电氧化物晶体更高的电导率。1982 年, Haacke^[2]首先报道了通过射频反应溅射热压

CdIn_2O_4 粉末靶制备透明导电的 CdIn_2O_4 薄膜。1985 年 Budzynska 等^[3]通过直流反应溅射 Cd-In 合金靶制备了 CdIn_2O_4 薄膜。1986 年 Labeau 等^[4]通过化学气相沉积的方法制备了 CdIn_2O_4 薄膜。1997 年 Wu 等^[6]发现在射频磁控溅射制备的 Cd_2SnO_4 、 Zn_2SnO_4 及 CdIn_2O_4 薄膜中, CdIn_2O_4 薄膜具有最低的方块电阻。所有上述研究的结果表明: CdIn_2O_4 薄膜在具有优良的电学性质的同时, 在可见光范围内也具有可以同其他透明导电金属氧化物相比拟的透射率。

CdIn_2O_4 薄膜同其他透明导电薄膜一样, 物理性能强烈地受沉积条件和沉积后热处理状态的影响。以前的研究主要集中在反应气氛中氧浓度对薄膜物理性质的影响^[6,8]。对于沉积过程中基片温度对薄膜性质, 特别是光学性质的影响探讨很少, 至今仍然没有关于基片温度和沉积后退火对薄膜光学常数影响的报道。本文就基片温度以及沉积后在氩气流中退火对 CdIn_2O_4 薄膜的透射、反射和吸收光谱, 光学常数(折射率 n 和消光系数 κ)以及载流子浓度的影响进行了实验研究。实验结果表明: 薄膜光学常数的变化与载流子浓度的变化是一致的。它们之间的这种一致性对沉积过程中薄膜性质的实时监控具有重要的意义。

2 实 验

CdIn_2O_4 薄膜是采用二极管射频反应性溅射,在国产 JS-450 型溅射设备上制备的。靶是直径为 100 mm 的 Cd-In 合金, Cd 的原子数分数 $x_{\text{Cd}} = 0.34$; In 的原子数分数 $x_{\text{In}} = 0.66$, 射频功率为 100 W ~ 400 W。氧气和氩气分别通过两个针状阀导入溅射室以控制反应气氛中氧的体积分数, 反应气氛的总压强约保持在 0.67 Pa。对于所研究的薄膜样品, 反应气氛中氧的体积分数为 0.1。基片为 Corning 7059 玻璃, 固定在一个可以水冷的样品架上, 用碘钨灯加热, 其温度用 Pt-Rh 热电偶测量。靶到基片的距离是 30 mm, 所有薄膜的溅射时间是 30 min。由溅射时所采用的薄膜厚度光学监控系统及对透射谱的曲线拟合等方法得到的薄膜厚度约为 1000 nm。选择出的薄膜样品在稳定的氩气流中退火, 退火温度为 300 °C 时间为 60 min。

用 Perkin Elmer UV/VIS/NIR 双光束分光光度计在室温下测量了薄膜 200 nm ~ 2500 nm 的透射谱和反射谱, 并计算出了薄膜的吸收。采用 Lorentz-Drude 模型为色散模型^[9,10], 使用曲线拟合法在波长 200 nm ~ 1200 nm 的光谱范围对透射谱进行拟合, 计算出薄膜的光学常数 n 和 κ 。在 1.025 TG 的磁场下进行了传统的霍尔(Hall)测量从而得到薄膜的载流子浓度。

3 结果与讨论

表 1 为在不同基片温度沉积的薄膜退火前后载流子浓度测量结果。

Table 1 Carrier concentration of thin films deposited at different substrate temperatures

substrate temperature / °C	carrier concentration $N_e (\times 10^{26} \text{ m}^{-3})$	
	as-sputtered	after annealed
230	4.41	—
285	1.87	—
360	1.38	3.04
425	1.07	—

从表 1 可见, 随着基片温度提高, 载流子浓度减少, 而当薄膜经过氩气中退火处理, 载流子浓度增加。这一结果可以解释为:

基片温度的提高有利于形成具有理想化学配比的薄膜材料, 并且有利于在薄膜中形成较大的晶粒, 使薄膜的晶体结构趋于相对完善。结果使薄膜中的缺陷态数量减少。这对于以氧空位和间隙原子等缺

陷态为主要载流子来源的 CdIn_2O_4 薄膜^[8], 可以造成载流子浓度的相应减少。同时, 形成大的晶粒和晶体结构趋于相对完善则有利于自由电子迁移率的提高, 这对于提高 CdIn_2O_4 薄膜的电导率有利。在还原性气氛(氩气)中对薄膜进行沉积后退火处理, 可以减小薄膜中的氧组分, 从而增加氧空位, 使薄膜的载流子浓度增加。

图 1(a) 为不同基片温度沉积的薄膜样品透射谱、反射谱及吸收谱; 图 1(b) 是基片温度为 360 °C 的条件下溅射的薄膜退火前后的透射谱、反射谱和吸收谱。

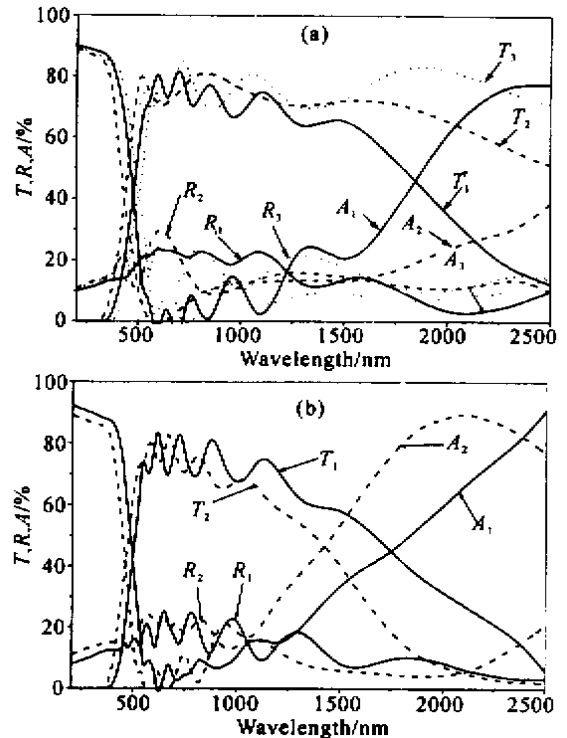


Fig.1 The transmission, reflection and absorption spectra of thin films (T -transmission, R -reflection and A -absorption). (a) Deposited at different substrate temperatures (1: 230 °C, 2: 285 °C, 3: 425 °C); (b) As-sputtered and after-annealed for thin film deposited at 360 °C (1: as-sputtered and 2: after-annealed)

从图 1(b) 中我们可以看到: 经过退火, 可以使薄膜的基本吸收边发生“蓝移”。这一现象与 Burstein-Moss 效应吻合得非常好^[11]。表明经过退火处理, 提高了薄膜的载流子浓度, 从而使禁带宽度展宽。这也证实了表 1 的测量结果。由透射谱与反射谱在长波处的交汇点我们可以得到等离子体波长。可以看到: 退火前, 薄膜等离子体波长约为 2520 nm, 退火后, 约为 2100 nm。退火处理使薄膜的

等离子体波长变短。这也是载流子浓度增加的必然结果。我们还可以看到：对应于等离子体波长，薄膜的吸收呈现出极大值。因为载流子浓度增加，引起薄膜光吸收的增加，从而造成在薄膜透明区域透射率下降，这一现象也可从图中反映出来。

从图 1(a) 中可以看到：随着沉积过程中基片温度升高，薄膜的基本吸收边先是“蓝移”，然后“红移”。这种变化同薄膜载流子浓度减少的趋势并非相一致，也就是说并不遵循 Burstein-Moss 效应。从图中可以看到：

随着基片温度的提高以及载流子浓度的减少，薄膜的等离子体波长变长。对于在基片温度 230 °C 的条件下溅射的薄膜，等离子体波长略大于 2500 nm，并且对应于等离子体波长，薄膜的吸收呈现极大值。随着载流子浓度的减少，薄膜的光吸收减少，使透明区域的透射率升高。

图 2 所示为在 200 nm ~ 1200 nm 的光谱范围采用 Lorentz-Drude 模型对薄膜透射谱进行拟合。虚线为拟合的透射谱。可以看到一致性是非常好的。

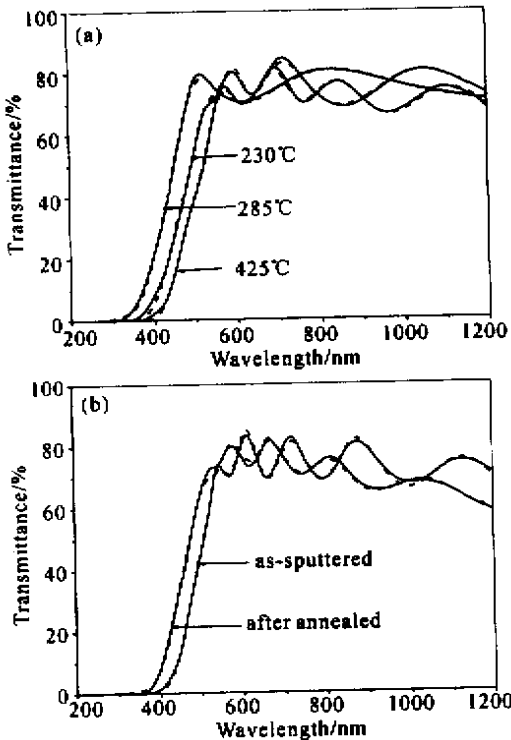


Fig.2 The transmission spectra of thin films in spectral range of 200 nm ~ 1200 nm (dash curves are the fitted spectra). (a) Deposited at different substrate temperatures; (b) As-sputtered and after-annealed for thin film deposited at 360 °C

图 3 所示为不同基片温度下溅射的薄膜在 300 nm ~ 1200 nm 波长范围的光学常数。图 3(a) 为

薄膜的折射率；图 3(b) 为薄膜的消光系数。从图中可以看到，当波长大于 500 nm 时，折射率 n 趋向于基本不变，消光系数 κ 趋向于零，随后随着波长增加而增大，表明了自由载流子带内跃迁对薄膜光吸收的贡献。薄膜的折射率 n 为 2.0 ~ 2.5。在 250 nm ~ 400 nm 处，对应于所有基片温度， n 和 κ 都存在一个峰相应于基本吸收边，这也正是正常色散和反常色散的转折点。

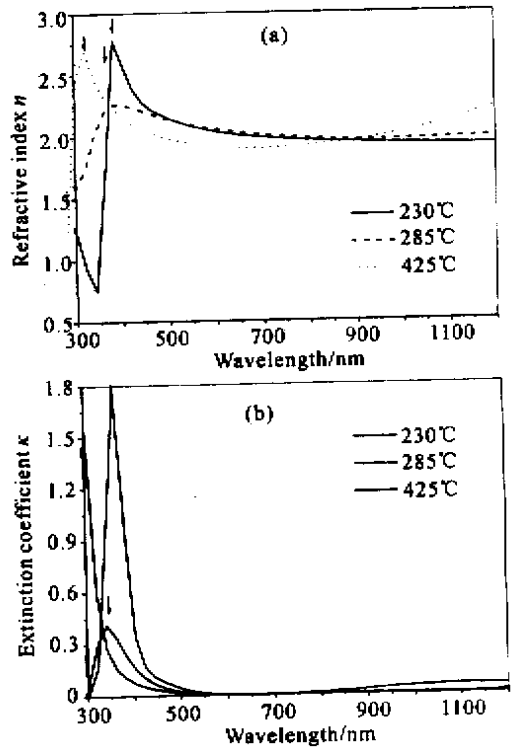


Fig.3 The optical constants in the spectral range of 300 nm ~ 1200 nm for thin films deposited at different substrate temperatures (the arrows indicate the peaks). (a) refractive index; (b) extinction coefficient

从图中我们还可以看到，随着基片温度增加， n 和 κ 峰都出现“蓝移”。这一移动趋势与载流子浓度减少的趋势是相一致的。对于基片温度 285 °C 时沉积的薄膜， n 和 κ 峰值较低且有展宽的趋势。这可以被解释为：

当基片温度升高，从靶溅射出的原子在基片上比较容易集聚在一起从而形成岛状结构，其结果使在生长薄膜过程中形成比较大的晶粒。这一点已被早先的关于基片温度对于 CdIn₂O₄ 薄膜形貌影响的研究结果所证实^[12]。薄膜材料的致密性和晶体结构的有序性导致薄膜折射率 n 略有增加。

图 4 为基片温度 360 °C 时溅射的薄膜在 250 nm ~ 1200 nm 光谱范围退火前后的光学常数。图 4(a) 为薄膜的折射率；图 4(b) 为薄膜的消光系

数。可以看到,退火使薄膜的 n 和 κ 峰发生“红移”。这与退火使薄膜载流子浓度增加的趋势是一致的。这可以理解为:

退火增加了薄膜中氧空位的浓度,使薄膜中缺陷态的数量增大。退火同时减小了薄膜晶体结构的有序性,引起薄膜的致密性下降,使折射率变小。这在图中也有所反映。从图 4(b) 还可以看到,退火后消光系数随着波长而增大更为明显,表明了自由载流子带内跃迁贡献的增加。

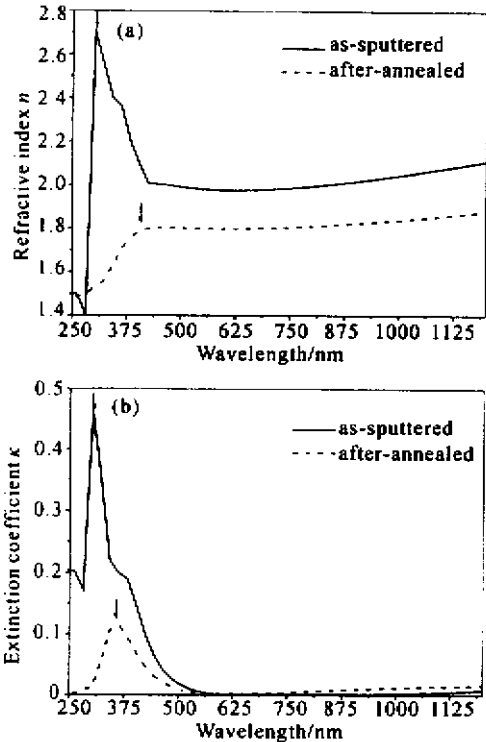


Fig. 4 The as-sputtered and after-annealed optical constants of thin films deposited at 360 °C in the spectral range of 250 nm ~ 1200 nm (the arrows indicate the peaks). (a) Refractive index ; (b) Extinction coefficient

综上所述,薄膜光学常数的变化反映了薄膜微结构与内秉属性(载流子浓度)的变化。因此,在薄膜沉积过程中,可以通过对光学常数进行实时监控来监控薄膜的内秉物理属性。这对于沉积类似 CdIn_2O_4 这样一种对沉积条件和沉积工艺极为敏感的薄膜材料具有重要的意义。

结论 提高基片温度引起薄膜载流子浓度的减少,沉积后在氩气流中退火增加了薄膜的载流子浓度。这可以解释为提高基片温度增加了薄膜晶体结构的有序性,而退火则增加了薄膜的氧空位浓度。

载流子浓度的变化在薄膜的光学性质中得到了反映。相应于载流子浓度的增加, n 和 κ 峰出现“红移”,相应于载流子减少, n 和 κ 峰出现“蓝移”。这对于在薄膜的沉积过程中对薄膜的特性进行实时监控具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Shannon R D, Gillson J L, Bouchard R J. Single crystal synthesis and electrical properties of CdSnO_3 , Cd_2SnO_4 , In_2TeO_6 and CdIn_2O_4 . *J. Phys. Chem. Solids*, 1977, **38**(8): 877 ~ 881
- [2] Haacke G. *Materials for transparent heat mirror coatings*. In: Lampert C M eds., *Optical Coatings for Energy Efficiency and Solar Applications. Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engng.*, 1982, **324**: 10 ~ 15
- [3] Budzynska K, Leja E, Skrzypek S. Transparent conductive CdIn_2O_4 thin films prepared by dc reactive sputtering. *Sol. Energy Mater.*, 1985, **12**(1): 57 ~ 68
- [4] 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 ~ 262
- [5] Wu X, Coutts T J, Mulligan W P. Properties of transparent conducting oxides formed from CdO and ZnO alloyed with SnO_2 and In_2O_3 . *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1997, **15**(3): 1057 ~ 1062
- [6] Wu Bin, Wang Wanlu, Liao Kejun et al.. The effect of oxygen concentration on the optical properties of CdIn_2O_4 films deposited by reactive sputtering. *Acta Energetica Solaris Sinica* (太阳能学报), 1996, **17**(4): 380 ~ 383 (in Chinese)
- [7] 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 J. Semiconductors* (半导体学报), 1997, **18**(2): 151 ~ 155 (in Chinese)
- [8] Chu X, Liu X, Meng G. Preparation and gas-sensing properties of nano- CdIn_2O_4 material. *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34**(5): 693 ~ 700
- [9] Rakic D. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(22): 4755 ~ 4767
- [10] Markovic M I, Rakic A D. Determination of optical properties of aluminum including electron reradiation in the Lorentz-Drude model. *Opt. Laser Technol.*, 1990, **22**(6): 394 ~ 398
- [11] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys. Rev.*, 1954, **93**(3): 632 ~ 633
- [12] Li Bin. *Properties of Transparent Conductive Cadmium Indate Thin Films Prepared by r. f. Reactive Sputtering from a Cd-In Alloy Target* (射频反应性溅射合金靶制备透明导电 CdIn_2O_4 薄膜的性质). [M. S. Thesis]. Lanzhou: Lanzhou University, 1992 (in Chinese)

Influences of Substrate Temperature and Annealing on Optical Properties and Carrier Concentration of CdIn_2O_4 Thin Films

Li Bin¹⁾ Zeng Ling²⁾ Zhang Fengshan¹⁾

(1), *Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Sanghai 200083*)

(2), *Public Security Marine Police Academy, Ningbo 315801*

(Received 30 October 2001 ; revised 24 January 2001)

Abstract : The influences of the substrate temperature and post-deposition annealing in an Ar gas flow on the transmission, reflection and absorption spectra, optical constants and carrier concentration of CdIn_2O_4 thin films, which was deposited by r.f reactive sputtering from a Cd-In alloy target, are discussed. It shows that carrier concentration decreases when substrate temperature is increased, and concentration will increase after thin film is subjected to annealing. The peaks of refractive index n and extinction coefficient k undergo blue-shift with increasing substrate temperature, and red-shift occurs after thin film is annealed. This is in good agreement with the change of carrier concentration. It is of significance to monitoring in situ the film process in the course of deposition of the transparent conducting thin films such as CdIn_2O_4 which are sensitive to deposition methods and deposition conditions.

Key words : CdIn_2O_4 thin films ; substrate temperature ; annealing ; optical properties ; carrier concentration