载流子浓度与迁移率对氧化物薄膜红外透明导电性能影响的研究进展

郭帅^{1†}, 杨磊^{3†}, 代兵¹, 耿方娟¹, 杨振怀¹, 王鹏¹, 雷沛⁴, RALCHENKO V¹, 韩杰才¹, 朱嘉琦^{1,2*}

1. 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150001;

3. 哈尔滨工业大学分析测试中心, 哈尔滨 150001;

4. 北京航空材料研究院, 北京 100095

† 同等贡献

* E-mail: zhujq@hit.edu.cn

收稿日期: 2017-06-14; 接受日期: 2018-01-31; 网络版发表日期: 2018-04-17

国家杰出青年科学基金(批准号: 51625201)、国家自然科学基金(批准号: 51372053)、国家自然科学基金创新研究群体项目(批准号: 11421091)和中国国际合作项目(批准号: 2015DFR50300)资助

摘要 红外透明导电薄膜凭借其在可见光-红外光范围内高透过和高导电的优点引起了广泛关注. 根据德鲁德自由电子理论可知, 透明导电薄膜的光学性能和电学性能之间难以协调. 为了探明透明导电薄膜能否同时具有中-远红外光学透过性能和高导电性能, 首先从电子与光子相互作用的机制出发, 分析红外波段光电性能难以协调的本质原因, 并提出实现红外透明导电的可能性. 其次对近几年氧化物薄膜光电性能研究成果进行综述, 探讨其光学性能和电学性能之间的作用关系, 揭示了载流子浓度和迁移率与等离子波长和导电性能的关系, 得出透明导电薄膜可以同时实现红外宽波段透过性能和高导电性能. 最后得出可以通过调节薄膜的载流子浓度和迁移率, 实现同时具有红外光学性能和电学性能的薄膜.

关键词 红外透明导电薄膜, 载流子, 迁移率, 等离子波长

1 引言

透明导电薄膜(transparent conductive films, TCF)由于其优异的可见光性能和电学性能被广泛地应用在航空航天、平板显示器、太阳能电池和晶体管等领域^[1-5]. 随着太阳能电池和航空航天等领域的发展, 不仅需要其在可见光具有高透过, 还要在红外波段具有

良好的透过性能, 因此TCF已经难以满足需求. 然而, TCF的电学性能与光学性能之间难以协调, 要保证其具有良好导电性能, 则在红外光波段的宽波段透过性能就很难实现. 尽管越来越多的TCF表现出一定的近红外透过性能, 如氧化物、金属网栅、新型碳材料薄膜和超结构薄膜等^[6-13], 但是人们对TCF能否在中、远红外波段实现良好的透过性能还存有较大的质疑.

引用格式: 郭帅, 杨磊, 代兵, 等. 载流子浓度与迁移率对氧化物薄膜红外透明导电性能影响的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 583-595
Guo S, Yang L, Dai B, et al. The research progress about the effect of carrier concentration and mobility on the infrared transparent properties and conductive properties of oxide thin films (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 583-595, doi: 10.1360/N092017-00179

为此, 本文通过综述氧化物薄膜的电学性能和光学性能之间的关系, 探讨TCF在中、远红外光波段透过性能与高导电性能同时实现的可能性. 为了论述方便, 将红外透明导电薄膜(infrared transparent conductive films, ITCF)定义为: 在某红外光波段具有较高透过率, 且具有较低方块电阻的一类空间连续的光学薄膜.

ITCF具有宽波段的红外透过率, 同时又要求具有低的电阻率. 但是, 由德鲁德自由电子理论(Drude's free-electron theory)可知^[14,15], 高浓度的载流子与红外光波段的光子相互作用, 产生明显的散射, 降低红外透过率, 长波限蓝移, 而低的载流子导致导电性能劣化. 可见, ITCF的宽波段高透过和高导电性能难以协调.

本文首先介绍ITCF红外透明和导电的机理, 阐明透明与导电矛盾产生的根本原因. 其次, 通过对近几年氧化物薄膜研究成果的综述, 揭示载流子浓度和迁移率与等离子波长和电学性能之间的关系, 提出解决ITCF光电性能之间矛盾的方法.

2 ITCF的基本理论

与传统的金属导体和透明体不同, ITCF需要同时具有导电性能和红外透过性能, 但是光子与电子的作用关系使得薄膜在红外波段的宽波段透过性能和高导电性能很难同时实现. 光子/电子相互作用主要是基于德鲁德自由电子理论, 可用来解释传统金属、TCF材料的透过率和反射率性能, 以及外在的可控性能(载流子浓度、弛豫时间等)与内在不可控性能(有效质量等)之间的关系.

ITCF的光电性能之间复杂的作用关系可以用不同电学下薄膜等离子波长与介电常数之间的关系进行解释. 通过麦克斯韦(Maxwell)方程与洛伦兹振子模型(Lorentz oscillator)方程联立, 可以得到复介电常数的实部和虚部, 如式(1)和(2)所示:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{1}{\omega^2 \lambda_p^2} \right), \quad (1)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\varepsilon_\infty}{\lambda_p^2 \omega^3 \tau}, \quad (2)$$

其中, τ 为自由电子的弛豫时间(s); ε_∞ 为高频介电常数; ε_0 为自由空间介电常数(8.8542×10^{-12} F/m); ε_r 为复介电常数实部; ε_i 为复介电常数虚部; 对于等离子波长 λ_p ,

当 $\omega < \omega_p$ 时, 复介电常数的实部 ε_r 为较大的负值, 复介电常数的虚部 ε_i 为较大的正值, 此时薄膜表现出强反射. 当 $\omega > \omega_p$ 时, $\varepsilon_r \approx \varepsilon_\infty$, $\varepsilon_i \approx 0$, 入射电磁波的频率较高, 自由电子气的频率不能与电场变化保持同步, 自由电子气只吸收少量的光子, 此时薄膜表现出透过. 当 $\omega = \omega_p$ 时, 复介电常数的实部 $\varepsilon_r = 0$, 此处是材料光学性能骤变的转折点, 如图1中 λ_p 处. 等离子波长 λ_p 可以如式(3)表示:

$$\begin{aligned} \lambda_p &= \frac{2\pi c_0}{\omega_p} = 2\pi c_0 \sqrt{\frac{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{ne^2}} \\ &= \frac{1}{\omega_p} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \tau}{\sigma_0}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}{ne^2}}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, ε_0 为自由空间介电常数(8.8542×10^{-12} F/m); ε_∞ 为高频介电常数; c_0 为光速(3×10^8 m/s); σ_0 为自由空间电导率; n 为载流子浓度; m^* 为载流子有效质量.

由式(3)可以看出, 等离子波长与载流子浓度成反比, 即高的载流子浓度将会导致红外透过范围变窄. 如果为了得到好的光学性能而降低薄膜的载流子浓度, 薄膜的导电性能将会受到影响, 表现为电学性能与光学性能之间的矛盾. 载流子的有效质量 m^* 与等离子波长成正比, 可通过提高载流子的有效质量, 使薄膜的等离子波长红移. 如n型半导体氧化物电子的有效质量非常小, 约为 $0.5m_e$, 而p型半导体氧化物薄膜的载流子有效质量较大, 约为 $3m_e$ ^[17].

ITCF的光、电性能之间的矛盾是现在许多研究人员所面临的主要问题, 经过上面的理论分析可知, 降低载流子的有效质量可以增大薄膜的等离子波长, 但是对于一种特定的ITCF来说, 改变载流子的有效质量非常困难, 所以这并不是一种有效的解决方法. 通过降低薄膜的载流子浓度 n 可以使得ITCF的等离子波长红移, 但是薄膜的导电性能将会变差, 因此降低载流子浓

图1 透明导电材料的透过率与光波长的关系^[16]

度的同时能够保持较低的电阻率成为解决该问题的关键所在. 影响薄膜电学性能的因素有很多, 如薄膜的厚度、迁移率和载流子浓度等. 为了探讨ITCF的光电性能之间的关系, 以氧化物透明导电薄膜为例, 通过分析其光电性能各个参数之间的关系, 来讨论ITCF同时实现红外宽波段高透过和高导电性能的可能性.

3 氧化物薄膜

相比于金属薄膜来说, 氧化物薄膜属于宽带隙半导体, 可见光和近红外波段有高的光学透过性, 具有介于金属和半导体之间的电学性能. 氧化物薄膜由于制备方法简单, 光学性能和电学性能优异而引起了科研工作者的广泛关注. 为了探讨ITCF光电性能之间的耦合关系, 对一些氧化物薄膜的光电性能之间各个参数进行分析, 研究了光电性能的影响因素和各个参数之间的作用关系, 进而提出实现红外透明导电的有效途径.

3.1 材料体系

氧化物是最早被发现的透明导电薄膜, 到目前为止, TCF已经涌现出了非常多的材料体系, 包括二元体系(如CdO, In_2O_3 , ZnO和 SnO_2 等)和三元体系(In_2O_3 :Sn, In_2O_3 :Ge, In_2O_3 :Mo, In_2O_3 :Ti, CdO:In, CdO:Sn, CdO:Al, SnO_2 :F, SnO_2 :Sb, ZnO:Al, ZnO:B, ZnO:In和ZnO:Y等). TCF大多是非晶薄膜和多晶薄膜, 只有少部分利用外延技术制备出单晶薄膜.

早在20世纪初Bädeker^[17]就制备出了透明导电氧化物薄膜, 如CdO和PbO等, 此时的电阻率达到了 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. 随着第三次科技革命的开始, 对透明导电氧化物薄膜的需求迅速增加, 电阻率达到 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 在可见光和近红外光波段的透过率高于80%, ITO被大量地应用在透明电极上. 随着现代制备方法的改进和理论的成熟, ITO的性能已经有了很大的提高. 日本大阪产业大学的Suzuki等人^[18]利用磁场辅助脉冲激光沉积技术制备的ITO薄膜, 其电阻率达到了 $7.2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$, 此时载流子浓度为 $2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 可见光平均透过率大于90%. 但是随着需求量的增加和成本的升高, 人们开始寻找可以替代ITO的薄膜. ZnO薄膜的禁带宽度为3.4 eV, 可见光透过率大于85%, 且在

近红外具有一定的透过率, 电阻率最小可以达到 $10^{-4} \Omega \text{ m}$ 的数量级, 具有优异的光电性能. 若利用Mg或者Cd等元素对其进行掺杂, 其禁带宽度可以在3.0~4.0 eV之间调控, 因此其电学性能和光学性能可以根据需要进行调控^[19-21]. 由于ZnO薄膜的原材料丰富, 成本较低, 现在已经替换ITO被大量地应用在太阳能电池和液晶显示器等方面. 瑞典查尔莫斯理工大学的Jin等人^[22]利用磁控溅射技术在不同制备条件下, 得到不同电学性能和光学性能的ZnO:Al透明导电薄膜. 当Al元素的含量不同时, 其长波截止限在1.7~10 μm 之间变化, 电阻率在 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 之间变化. 在第二次世界大战之后, SnO_2 薄膜的研究取得了突破性进展, 并大量地应用在飞机的透明加热座舱盖上. 美国国家可再生能源实验室的Kiliç和Zunger^[23]最先研究 SnO_2 的光电性能的共存原因, 发现 SnO_2 导电性能产生的原因并不仅仅由氧空位引起, 还会受到 Sn^{4+} 的影响. 由于Sn的多价态, 使得薄膜中存在大量的氧空位, 因此 SnO_2 薄膜以非化学计量比的形式存在. 为了提高其电学性能, 需要对 SnO_2 薄膜进行掺杂, 常见的掺杂元素有Sb和F等^[24,25]. F掺杂 SnO_2 薄膜(FTO)具有较低的电阻率和高可见光透过率而被广泛地用于太阳能电池、智能窗和平板显示器等方面. FTO中F元素的掺杂方式与阳离子的掺杂方式不同, F^- 主要替换 SnO_2 中的 O^{2-} 或形成间隙原子, 提供一个多余的电子, 使其具有较高的载流子浓度, 使得其电阻率可以达到 $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ^[26,27]. 对于 SnO_2 来说, Sb^{5+} 替换薄膜中的 Sn^{4+} 的位置而提供电子, Sn^{4+} 的半径为0.069 nm, 而利用Sb进行掺杂时, 由于Sb具有很多价态, 就会出现多价态Sb掺杂 SnO_2 薄膜的现象. 例如 Sb^{3+} 的半径和 Sb^{5+} 的半径分别为0.076和0.06 nm, 当这两种掺杂物质进入晶体结构中时, Sb^{5+} 将会提供一个电子, 而 Sb^{3+} 将会吸收一个电子, 且薄膜中的 Sb^{3+} 已经被XPS所证实^[28]. 美国伊利诺斯大学的Kim等人^[29,30]利用CVD的方法制备了 SnO_2 :Ta薄膜, 当Ta的掺杂含量不同时, 薄膜的电学性能发生很大的变化. 当Ta的掺杂含量为3.75%时, 薄膜的电学性能达到最佳值, 此时电阻率为 $2.01 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $1.27 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $24.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 然而对于未掺杂的 SnO_2 薄膜来说, 其电阻率仅为 $0.17 \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $1.31 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $28.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

随着制备方法和理论的成熟, 越来越多的透明导

电氧化物薄膜结构被发掘出来, 这些薄膜同样具有优异的光电性能. 如近些年发现的3层堆叠薄膜, 如 $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$, $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$, $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $\text{AZO}/\text{Au}/\text{AZO}$ 等^[31-34]. 但是, 叠层透明导电薄膜由于层与层之间存在表面等离子极化激元, 光波入射到金属与介质分界面时, 金属表面的自由电子发生集体振荡. 由于电子与光子的振荡频率相等时产生共振, 更多的光被局域在金属表面, 在指定波段具有高透明的特点, 在另外的波段就不具备优异光电性能^[35].

3.2 载流子浓度及迁移率对透过波段的影响规律

ITCF的载流子浓度和迁移率对薄膜导电性能和红外透过性能具有显著的影响. Hamberg和Granqvist^[36]通过量化模型计算得到厚度为200 nm的不同掺杂浓度的ITO薄膜的透过率, 随着载流子浓度的增加, ITO薄膜的等离子波长 λ_p 从远红外缩短到近红外, 如图2所示. 对于载流子和等离子波长的关系并不局限于ITO, 其他的n型TCF的光学性能也会受到载流子浓度的影响, 这是由于薄膜中自由电子浓度的增加, 电子与光子相互作用使得薄膜在红外光区域的 λ_p 向短波方向移动, 等离子波长产生蓝移, 严重影响掺杂氧化物薄膜的红外透过波段范围.

对于大多数氧化物薄膜来说, 降低载流子浓度可以拓宽薄膜红外光波段的透过范围, 同时也会降低薄膜的导电性能. 但是, 载流子的浓度并不是决定薄膜电阻率的唯一因素, 迁移率对薄膜的电学性能也会产生重要的影响. 氧化物薄膜的电阻率与载流子浓度、迁移率的关系可以用下式进行表示^[37]:

$$\rho = \frac{1}{ne\mu}, \quad (4)$$

其中, ρ 为电阻率; n 为载流子浓度; μ 为载流子迁移率; e 为电子的电量.

从式(4)可以看出, 薄膜的电阻率主要受到载流子浓度和迁移率的影响. 对于晶态氧化物薄膜来说, 薄膜中电子的散射对薄膜的迁移率 μ 影响较大. Klaassen^[38]利用统计学的方法得出掺杂薄膜的迁移率 μ 的如下式所示:

$$\mu = \frac{3(\varepsilon_r \varepsilon_0)^2 h^3 n}{m^* e^3 N F^{np} \zeta_d}, \quad (5)$$

其中, ε_r 为相对介电常数; h 为普朗克常数; n 为电子的

浓度; N 为杂质电离电子浓度; Z 为杂质电离电子价态; F^{np} 为筛选函数; ζ_d 为筛选常数.

$$\zeta_d = \frac{3\pi^2 \varepsilon_r \varepsilon_0 h^2 n^{\frac{1}{3}}}{m^* e^2}.$$

从式(5)可以看出, 掺杂物质电离电子浓度 N 、载流子浓度 n 和价态 Z 对掺杂氧化物薄膜迁移率 μ 产生一定的影响. 但是, 对于特定的薄膜来说, 在不改变掺杂物质的情况下, 薄膜的晶体结构对迁移率也会有较大的影响. Koida等人^[39]利用射频溅射的方法, 制备了H掺杂 In_2O_3 薄膜, 并对其在200℃下进行退火处理. 经退火处理后, 薄膜的晶界缺陷和中性杂质明显减少, 散射中心减少, 迁移率升高, 得到的最高迁移率为 $130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 载流子浓度为 $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 同时, 退火后薄膜中的氧空位减少, 载流子浓度降低. 退火后, 虽然薄膜的自由电子浓度降低, 但薄膜具有较高的迁移率, 所以薄膜的电阻率仍可达到 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. 退火前后 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ 薄膜的光学性能如图3所示, 此时薄膜在近红外透过率大于70%, 与未退火处理的非晶薄膜

图2 (网络版彩图)不同载流子浓度时 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 薄膜透过性能^[36]

图3 (网络版彩图)退火前后的透过率和反射率变化^[39]

的透过率相比, 在近红外波段的透过范围有较大提高, 这也是由于薄膜中的自由电子的浓度降低所引起的。

此外, 以色列国防部资助的RAFAEL光学镀膜中心通过活性氧等离子体增强电子枪热蒸发技术在蓝宝石衬底表面镀制1 μm 的 In_2O_3 导电薄膜, 薄膜的面电阻为55 $\Omega/\square$, 在3.5~5.0 μm 处平均透过率为70%^[40], 比电子枪蒸发方法制备的 In_2O_3 导电薄膜的面电阻降低了30%, 透过率提高了2%。因此, 红外宽波段透过和高导电性的矛盾, 可以通过不同的制备方法、掺杂、后处理和增镀减反膜等方法解决。

3.3 载流子浓度与迁移率对电学性能的影响规律

氧化锌薄膜作为一种应用广泛的半导体材料, 其电学性能是重点的研究对象。图4(a)为氧化锌薄膜不同载流子浓度与温度之间的关系图^[41~43], 从图中可以看出, 随着温度的增加, 载流子浓度逐渐增加。这是由于随着温度的升高, 施主元素电子逐渐电离, 载流子的浓度随之增加, 温度与载流子浓度之间呈线性关系。在温度较低时, 随着温度的升高, 施主元素逐渐电离, 但还会有一部分电子被禁锢在杂质能级上, 这部分电子并不能够参与导电, 此现象称为低温载流子冻析效应^[44]。Pires等人^[45]发现, 当掺杂浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 杂质电离能变为零, 载流子冻析效应消失。但是, 对于简并半导体来说, 由于杂质浓度含量较高, 杂质原子之间载流子波函数相互重叠, 使得原本孤立的杂质能级扩展成为杂质能带, 杂质能带上的电子通过杂质原子之间共有化运动, 使得杂质能级上的电子的电离能减小。以V掺杂 TiO_2 为例, 钒以 V^{5+} 和 V^{4+} 形式进入

TiO_2 晶格, 取代 Ti^{4+} 而形成替换杂质, 从而在禁带中引入杂质能级。在锐钛矿二氧化钛半导体中, V^{2+} 和 V^{3+} 形成靠近导带底的浅能级, 而 V^{5+} 和 V^{4+} 形成深能级, 深能级杂质扩展为杂质能带与价带顶相连, 形成新的兼并能带, 使能带的状态密度发生变化, 简并能带的带顶延伸到禁带, 引起禁带宽度变窄, 导致吸收限红移^[46,47]。

温度的高低将影响着薄膜电子的电离程度, 进而改变薄膜的载流子浓度。载流子浓度发生变化时, 迁移率也会发生变化。鉴于载流子浓度随温度的变化趋势并不等同于迁移率随温度的变化趋势, 因此探讨薄膜迁移率随温度变化的变化关系就显得十分必要。图4(b)为温度与迁移率之间的关系图^[48~52], 从图中可以看出, 不同制备条件得到的ZnO薄膜的迁移率随温度的变化趋势并不完全相同。薄膜的迁移率会受到薄膜散射中心的影响, 而薄膜的散射机制主要分为电离杂质散射和晶格振动散射两种。由于不同条件下制备的薄膜, 其本身的状态不同, 所以在温度变化下, 不同制备条件得到的散射机制作用程度不同, 迁移率随温度的变化也会有所不同。薄膜的迁移率可由式(6)表示, 从式中可以看出, 迁移率与载流子散射平均自由时间 τ (弛豫时间)以及载流子有效质量有关。载流子弛豫时间 τ 分为晶格散射弛豫时间 τ_s 和电离杂质散射弛豫时间 τ_i , 而弛豫时间又和温度 T 有关, τ_s 和 τ_i 可用式(7)和(8)表示。由于薄膜的迁移率的倒数等于各散射机制迁移率的倒数和, 因此, 由式(7)和(8)可以得到薄膜的迁移率与温度的关系, 如式(9):

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}, \quad (6)$$

图4 (网络版彩图)温度与载流子浓度(a)和迁移率(b)关系图

$$\tau_s \propto T^{\left(-\frac{3}{2}\right)}, \quad (7)$$

$$\tau_i \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_i}, \quad (8)$$

$$\mu \propto \frac{q}{m^*} \frac{1}{T^{\frac{3}{2}} + \frac{N_i}{T^{\frac{3}{2}}}}, \quad (9)$$

其中, q 为电子电荷; T 为温度; m^* 为有效质量; N_i 为电离杂质浓度。

从式(9)中可以看出, 薄膜的迁移率与载流子有效质量、电离杂质浓度和温度有关。对于高纯的氧化物或者低掺杂薄膜来说, 虽然杂质元素含量较少, 但是晶体结构中含有一定浓度的缺陷, 缺陷会电离出自由电子, 迁移率也会同时受到杂质散射和晶格散射两种机制的影响。如果缺陷含量也相对较少, 则晶格散射起主要作用, 因此薄膜的迁移率随着温度的升高而降低。当薄膜掺杂浓度较高时, 如图4(b)所示, 此时的杂质含量较高, 根据式(9)可知, 在低温下, 杂质散射起主要作用, 此时迁移率开始上升; 当温度较高时, 晶格散射机制起主要作用, 此时的迁移率开始逐渐下降。重掺杂时薄膜的散射机制主要由杂质散射决定, 这是因重掺杂产生的简并半导体在费米能级表面的电子的自由程比晶界小几个数量级, 所以杂质散射机制起主要作用^[52,53]。

不同温度下薄膜的载流子浓度和迁移率都发生了明显的变化, 但是两者的变化趋势并不相同。为了探究载流子浓度与迁移率之间的关系, 本文综述了不同载流子浓度下的迁移率的变化趋势, 如图5(a)所

示^[43,46,49-54]。从图中看出, 随着载流子浓度的增加, 迁移率逐渐降低。当重掺杂时, 薄膜的迁移率小于 $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这是由于在重掺杂薄膜中, 大量杂质原子或缺陷电离产生较高浓度的载流子, 同时, 杂质原子在薄膜中产生了较多的散射中心, 从而降低了薄膜的迁移率。当载流子浓度大于 10^{21} cm^{-3} 时, 薄膜的迁移率降低速率明显增加。当 ZnO 最大的载流子浓度为 $1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 时, 掺杂元素的含量仅占 3.7 at%, 因此, 杂质原子的存在使得杂质散射尤为明显^[55-57]。但是, 需要特别指出的是, 由于载流子迁移率的影响因素比较多, 重掺杂下薄膜的载流子浓度较高。利用衬底温度和退火等工艺, 提高薄膜的生长质量, 减少薄膜中的杂质浓度, 高的载流子浓度也可得到较高的迁移率^[48,54,58]。这种情况下, 薄膜的载流子浓度的变化量不大, 通过提高薄膜的生长质量对迁移率的影响作用较大。同时还可以看出, 尽管有些迁移率随着载流子浓度的增加而增加, 但是以几个数量级的方式增加载流子浓度时, 必将增加薄膜中的杂质含量, 导致迁移率的下降。

电阻率是评价 ITCF 导电性能的主要参数。通过上述分析发现, 载流子浓度的变化导致迁移率呈现出一定规律的变化, 这种变化最终将会影响薄膜的电阻率, 进而影响薄膜的电学性能。图5(b)为薄膜电阻率随载流子浓度变化的关系图^[48,51,58-62], 观察可知薄膜的电阻率随着载流子浓度的增加逐渐降低。因此, 高的载流子浓度可以得到较小的电阻率。对于掺杂氧化物薄膜来说, 薄膜对掺杂物质的溶解度是有限度的, 因此其载流子浓度将会存在一个最大值。如 Frank 和 Köstlin^[63] 制

图5 (网络版彩图)载流子浓度与迁移率(a)和电阻率(b)的关系图

备的ITO薄膜, 其载流子浓度达到最大值时($1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), Sn与In相比原子含量仅为5 at%, 由此可见, 通过掺杂提高载流子浓度进而提高薄膜的电导率是很困难的. 经过多年的研究, ZnO薄膜的载流子浓度已达到 10^{21} cm^{-3} , 然而其电阻率却没有达到理论值, 始终大于 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. 但是, 相对于单晶材料而言, 薄膜在较小的载流子浓度下就能够得到较小的电阻率. 如Hutson^[48]得到的单晶ZnO的载流子浓度为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 薄膜的电阻率就已经达到了 $5.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 这是因为此时的单晶ZnO块体的迁移率为 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 对比这两种材料我们不难发现, 由于结晶状态不同, 使得载流子在传输过程中的难易程度不同, 所以迁移率也就不相同. 因此, 为了打破传统多晶薄膜高电阻率的瓶颈, 我们可以改变薄膜的晶态状态, 提高薄膜结晶质量, 减少薄膜对载流子的散射, 在保证高载流子浓度的同时, 提高自由电子的迁移率, 从而得到高导电性能的薄膜.

薄膜的电阻率是ITCF重要性能之一, 但是, 从薄膜的应用层面来讲, 方块电阻 R_s 才是ITCF电学性能的代表方式. ITCF在应用时需要考虑薄膜的光学性能和电学性能之间的协调性, 而薄膜的厚度对其光电性能有较大的影响. 图6为薄膜的厚度与方块电阻之间的关系图^[52,63-66], 从图中可以看出, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的方块电阻逐渐下降. 对于金属块体材料来说, 其电阻的大小与横截面积成反比. 透明导电薄膜也存在这种特性, 即薄膜的厚度越厚, 方块电阻越小. 同时, 从图6中可以看出, 对于同一工艺下制备出来的同一材料来说, 其方块电阻与薄膜的厚度呈线性关系, 而此规律也与Fuchs-Sondheimer理论(如式(10))得出的方块电阻的变化规律一致:

$$R_s = \frac{\rho_f}{t}, \quad (10)$$

其中, ρ_f 为薄膜的电阻率; R_s 为薄膜的方块电阻; t 为薄膜的厚度.

通过对ITCF电学性能各个参数影响规律的探讨, 可以看出, 每个参数之间都存在着一定的关系, 每个关系又共同决定了薄膜的方块电阻的大小, 而薄膜的载流子浓度和迁移率又起着主要作用, 因此可以通过改变 n 与 μ 来调节薄膜的电学性能. 决定薄膜电学性能的因素有很多, 可以通过改变不同的工艺参数得到所需的电学性能的ITCF. 因此, 在调节ITCF光电性能之间

的矛盾时, 可以考虑改变薄膜的载流子浓度和迁移率.

3.4 ITCF的光电性能之间的耦合关系

通过上述分析可知, 薄膜的晶体结构、杂质浓度、缺陷含量、掺杂物种类等可以通过改变薄膜的载流子浓度和迁移率来改变薄膜的电学性能. 随着载流子浓度的增加, 其光学性能发生变化, 薄膜的等离子波长逐渐蓝移. 对于ITCF来说, 薄膜的电学性能的改变也会对其光学性能产生影响. 为了直观表达薄膜的等离子波长随载流子浓度的变化规律, 经查阅大量文献后, 绘制出两者之间的关系如图7所示^[25,36,67-74]. 由图可知, 当薄膜中的载流子浓度较少($< 3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)时, 薄膜的等离子波长随载流子浓度的增加急剧下降. 相比之下, 当薄膜中的载流子浓度较大($> 3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)时, 这一变化趋势变得较为缓慢.

图6 (网络版彩图)薄膜厚度与电阻之间的关系图

图7 (网络版彩图)载流子浓度与等离子波长之间的关系图

对于薄膜来说, 薄膜的晶格振动频率比电子的振动频率小很多, 只有较大波长的长波红外的振动频率与晶格振动频率相匹配, 因此当薄膜中的载流子浓度较低时, 其等离子波长在远红外区域. 当薄膜中含有载流子浓度较高时, 自由电子气的频率与电场的变化频率相等, 自由电子将会吸收光子的能量, 入射光被屏蔽掉. 由于电子的振动频率要大于晶格的振动频率, 因此吸收的光子的频率较高, 波长较短, 表现为薄膜的等离子波长快速下降. 随着载流子浓度的增加, 薄膜的等离子波长开始缓慢的减小, 说明此时载流子浓度的增加, 使得薄膜中自由电子气的频率增加, 能够散射更高频率的红外光. 由图7曲线可以看出, 氧化物薄膜的等离子波长 λ_p 与载流子浓度 n 之间的关系符合德鲁德自由电子理论, 即图7中的曲线与德鲁德自由电子理论得到的式(3)相符. 因此, 可以通过调控载流子的浓度, 得到不同等离子波长的薄膜.

由于载流子浓度 n 决定了薄膜的导电性能和光学透过性能, 所以调控载流子浓度得到理想的ITCF就显得尤为重要. 但是, 薄膜的宽波段高透过和高导电性能是一对矛盾体, 如果仅仅改变载流子浓度 n 并不能够解决此矛盾. 考虑到薄膜的电学性能不仅与载流子浓度有关, 还与迁移率有关, 而薄膜的等离子波长主要与载流子浓度有关, 所以可以通过同时改变载流子浓度和迁移率来解决薄膜电学性能和光学性能之间的矛盾. 图8为室温下 $\mu \cdot n$ 和 μ/n 与等离子波长之间的关系图^[67,69-74]. 从图8(a)可以看出, 当载流子浓度与迁移率的乘积为一定值时, 对应两个大小差别较大的等离子波长. 这是由于较大的载流子浓度和较小的迁移率将得到较小的等离子波长, 而较小的载流子浓度和较大的迁移率将得到较大的等离子波长, 而此时薄膜在这两种状态下具有相同的电阻率. 从图8(b)中可以看出, 随着载流子浓度的降低和迁移率的增加, 薄膜的等离子波长逐渐增加. 但是不同的制备条件下, 薄膜的状态有所不同, 因此载流子浓度的变化量相同时, 迁移率的变化不同, 等离子波长的变化趋势也就不一样. 从图8中可以看出, 通过适当降低载流子浓度和提高迁移率可以提高薄膜的等离子波长. 同时, 高的迁移率弥补了载流子浓度降低对薄膜导电性能的影响^[75]. 因此, 可以通过适当地调整载流子浓度和迁移率来解决薄膜透过率和导电性之间的矛盾, 以得到红外宽波段高透过和高导电性能的氧化物薄膜.

图8 (网络版彩图)等离子波长与载流子浓度和迁移率的乘积(a)和迁移率和载流子浓度的比值(b)之间的关系图

Koffyberg^[76]通过理论分析得到, 通过制备出单晶CdO, 并经过调控载流子浓度和迁移率, 可以得到具有中红外的透过性能和高导电性能的薄膜. Sachet等人^[77]制备了Dy掺杂CdO薄膜, 通过控制O空位和杂质Dy的含量, 使得替换Dy离子的含量与O空位含量达到平衡状态, 从而调控薄膜中的缺陷浓度, 进而保证高的载流子浓度的同时提高迁移率. 高的迁移率不仅可以调节薄膜的电学性能, 还可以影响薄膜的光学性能. 图9展示了不同载流子浓度和迁移率的Dy掺杂CdO薄膜介电常数与波长的关系图. 由上面分析可知, 当介电常数实数部分 ϵ_r 为0时, 此时为薄膜的光学转变点; 当 ϵ_r 为数值较大的负值时, 薄膜表现为对光的强反射; 当 ϵ_r 为正值时, 薄膜对此波段的光是透过的. 因此, 可以得出, 当 $\epsilon_r=0$ 时所对应的波长即为薄膜的等离子波长. 从图3可以看出, 随着迁移率的增加, 薄膜的等离子波长逐渐增加, 当迁移率达到 $474 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 时, 薄膜的等离子波长为 $4 \mu\text{m}$. 而迁移率的变化并没有使得薄膜的

图 9 (网络版彩图)不同载流子浓度和迁移率下薄膜的介电常数与波长的关系

电阻率升高很多, 此时的电阻率为 $1.33 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

4 讨论与分析

根据德鲁德自由电子理论对ITCF分析可知, 薄膜红外透过性能与导电性能之间的矛盾主要体现在载流子浓度及其与光子作用关系上. 高含量的载流子浓度将会得到高的导电性能, 但是将会减小薄膜的等离子波长. 因此, 人们对ITCF能够同时实现光电性能还存有较大的质疑. 通过综述氧化物薄膜光电性能之间的关系, 可以很明了地看出, 改变工艺参数, 可以对薄膜的光电性能进行调控. 通过综述实验得出的载流子浓度和迁移率与等离子波长的关系得出, 在电阻率不变的条件下, 小的载流子浓度和大的迁移率可以得到大的等离子波长, 即导电性能不变的条件下, 拓宽红外透过波段. 因此, 通过调控工艺方法实现红外透明导电在实验上得到了验证.

对于大多数氧化物薄膜来说, 它们均具有良好的导电性能和小的等离子波长. 为了拓宽薄膜的红外透过波段, 需要降低薄膜的载流子浓度. 但是, 为了不降低薄膜的导电性能, 又需要在降低载流子浓度的同时提高迁移率. 这样既增加了薄膜红外透过波段, 又没有对其电学性能产生不利影响, 为解决ITCF宽波段透过和高导电性之间的矛盾提供解决方法^[57,73]. 但是, 绝大多数的ITCF为多晶材料, 晶界散射和晶体缺陷的存在会对载流子散射影响较大, 使得提高迁移率变得较为困难^[78]. 因此, 提高薄膜自由电子的迁移率是研究

者面临的重大难题, 也是决定ITCF性能的关键所在. 提高迁移率可以利用降低薄膜中的晶界和缺陷含量等方法, 延长弛豫时间. 由于单晶氧化物薄膜不存在晶界, 散射较少, 制备结晶质量高的单晶氧化物薄膜是提高迁移率的一种有效途径^[79-83]. 例如掺杂和未掺杂的单晶ZnO薄膜的迁移率可以达到 $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而未掺杂和掺杂的多晶ZnO薄膜的载流子迁移率基本上小于 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 对于多晶ZnO薄膜来说, 由于晶界的存在, 薄膜中的晶格振动产生散射, 使其载流子浓度降低. 但是, 当薄膜中的自由电子的含量大于 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 由于电子的自由程比晶界小很多, 所以晶界失去了对电子的阻碍作用, 此时自由电子只受到杂质散射的作用^[60,84]. 因此, 为了在重掺杂下提高薄膜的迁移率, 我们需要降低杂质散射的影响. 杂质散射主要是由薄膜本征非化学计量比引起的空位和非本征杂质原子组成, 因此如何减少这两种散射机制决定了薄膜在红外光范围内的应用. Sachet等人^[77]利用分子束外延技术在单晶MgO衬底生长单晶CdO:Dy薄膜. 由于Dy原子与Cd原子的离子半径仅仅相差0.03 nm, 所以不会受到外来杂质散射的影响. 同时利用Dy和Cd与O的化学计量比的不同来调节氧空位的浓度, 使得单晶CdO:Dy薄膜中的氧空位达到最低值, 因此本征缺陷散射的影响降到了最低点. 得到的薄膜的载流子浓度为 $9.94 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ 时, 此时迁移率达到了 $474 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 此时薄膜的电阻率为 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 透过波段拓宽至中红外.

5 结论

ITCF的性能主要体现在导电性和红外透过性能上. 但是, 这两个性能彼此之间存在着矛盾, 这个矛盾主要体现在导电性能和红外宽波段透过性能的难以协调上. 如果仅仅考虑一种性能而改变载流子浓度时, 另一种性能将会下降. 为了解决ITCF高导电性能与宽波段高透过的矛盾, 不能仅仅改变载流子浓度. 考虑到薄膜的电学性能不仅与载流子浓度有关, 还受迁移率的影响. 适当减少载流子浓度, 可以保障薄膜具有大的等离子波长, 同时提高薄膜的迁移率, 保障薄膜良好的导电性能.

通过综述氧化物薄膜的性能参数, 得出薄膜的载流子浓度和迁移率对薄膜光电性能的影响起主要作

用. 因此, 可以通过对薄膜的晶体结构、掺杂含量、缺陷浓度、掺杂物质和薄膜厚度等的调控, 得到最佳的载流子浓度和迁移率, 从而提高薄膜的光电性能. 为此, 针对现阶段面临的氧化物薄膜中红外难以透过的

问题, 可以通过提高薄膜的结晶质量, 特别是通过制备结晶质量高的单晶薄膜, 来改变载流子浓度和迁移率, 解决ITCF的宽波段高透过和高导电性能之间的矛盾.

参考文献

- 1 Dawar A L, Joshi J C. Semiconducting transparent thin films: Their properties and applications. *J Mater Sci*, 1984, 19: 1–23
- 2 Minami T. New n-type transparent conducting oxides. *MRS Bull*, 2000, 25: 38–44
- 3 Baur J, Silverman E. Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. *MRS Bull*, 2007, 32: 328–334
- 4 Ibáñez J, Hernández S, Alarcón-Lladó E, et al. Far-infrared transmission in GaN, AlN, and AlGaIn thin films grown by molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*, 2008, 104: 033544
- 5 Ginley D S, Hosono H, Paine D C. Handbook of Transparent Conductors. 1st ed. New York: Springer Science & Business Media. 2010. 1–27
- 6 Mattioli F, Ortolani M, Lupi S, et al. Substrateless micrometric metal mesh for mid-infrared plasmonic sensors. *Appl Phys A*, 2011, 103: 627–630
- 7 Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S. Photonic crystals: Putting a new twist on light. *Nature*, 1997, 386: 143–149
- 8 Nair R V, Vijaya R. Photonic crystal sensors: An overview. *Prog Quantum Electron*, 2010, 34: 89–134
- 9 Litvinov V I, Manasson V A, Sadovnik L S. Conductive coating with infrared pass band. In: Michael L F, ed. SPIE 4094 International Society for Optics and Photonics. San Diego, 2000. 38–45
- 10 Coutts T J, Young D L, Li X, et al. Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄. *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18: 2646–2660
- 11 Nozik A J. Optical and electrical properties of Cd₂SnO₄: A defect semiconductor. *Phys Rev B*, 1972, 6: 453–459
- 12 Chin H S, Chao L S, Wu C C. Crystal, optical, and electrical characteristics of transparent conducting gallium-doped zinc oxide films deposited on flexible polyethylene naphthalate substrates using radio frequency magnetron sputtering. *Mater Res Bull*, 2016, 79: 90–96
- 13 Geetha S, Satheesh Kumar K K, Rao C R K, et al. EMI shielding: Methods and materials—A review. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 2073–2086
- 14 Schulz L G. The experimental study of the optical properties of metals and the relation of the results to the Drude free electron theory. *Adv Phys*, 1957, 6: 102–144
- 15 Rhodes C, Franzen S, Maria J P, et al. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides. *J Appl Phys*, 2006, 100: 054905
- 16 Hautier G, Miglio A, Ceder G, et al. Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides. *Nat Commun*, 2013, 4: 2292
- 17 Bädcker K. Über die elektrische leitfähigkeit und die thermoelektrische kraft einiger schwermetallverbindungen. *Ann Phys*, 1907, 327: 749–766
- 18 Suzuki A, Matsushita T, Aoki T, et al. Pulsed laser deposition of transparent conducting indium tin oxide films in magnetic field perpendicular to plume. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: L401–L403
- 19 Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3270–3272
- 20 Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al. Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2466–2468
- 21 Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, et al. Band gap engineering based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O ternary alloy films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1237–1239
- 22 Jin Z C, Hamberg I, Granqvist C G. Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films. *J Appl Phys*, 1988, 64: 5117–5131
- 23 Kılıç C, Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 095501
- 24 Stjerna B, Olsson E, Granqvist C G. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. *J Appl Phys*, 1994, 76: 3797–3817
- 25 Shanthy E, Dutta V, Banerjee A, et al. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J Appl Phys*, 1980, 51: 6243–6251
- 26 Kim H, Kushto G P, Auyeung R C Y, et al. Optimization of F-doped SnO₂ electrodes for organic photovoltaic devices. *Appl Phys A*, 2008, 93:

521–526

- 27 Moholkar A V, Pawar S M, Rajpure K Y, et al. Effect of solvent ratio on the properties of highly oriented sprayed fluorine-doped tin oxide thin films. *Mater Lett*, 2007, 61: 3030–3036
- 28 Saadeddin I, Pecquenard B, Manaud J P, et al. Synthesis and characterization of single-and co-doped SnO₂ thin films for optoelectronic applications. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 5240–5249
- 29 Kim Y W, Lee S W, Chen H. Microstructural evolution and electrical property of Ta-doped SnO₂ films grown on Al₂O₃ (0001) by metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2002, 405: 256–262
- 30 Lee S, Kim Y W, Chen H. Electrical properties of Ta-doped SnO₂ thin films prepared by the metal-organic chemical-vapor deposition method. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 350–352
- 31 Grosse P, Hertling R, Müggenburg T. Design of low emissivity systems based on a three-layer coating. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 218: 38–43
- 32 Dimopoulos T, Radnoczi G Z, Pécz B, et al. Characterization of ZnO:Al/Au/ZnO:Al trilayers for high performance transparent conducting electrodes. *Thin Solid Films*, 2010, 519: 1470–1474
- 33 Kim D. Low temperature deposition of transparent conducting ITO/Au/ITO films by reactive magnetron sputtering. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 1774–1777
- 34 Zhang W, Xiong J, Liu L, et al. Influence of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of AZO/Pd/AZO films. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 153: 52–60
- 35 Zhang D, Wang P, Murakami R, et al. Effect of an interface charge density wave on surface plasmon resonance in ZnO/Ag/ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 233114
- 36 Hamberg I, Granqvist C G. Theoretical model for the optical properties of In₂O₃:Sn films in the 0.3–50 μm range. *Sol Energy Mater*, 1986, 14: 241–256
- 37 Tahar R B H, Ban T, Ohya Y, et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *J Appl Phys*, 1998, 83: 2631–2645
- 38 Klaassen D B M. A unified mobility model for device simulation—I. Model equations and concentration dependence. *Solid-State Electron*, 1992, 35: 953–959
- 39 Koida T, Fujiwara H, Kondo M. Hydrogen-doped In₂O₃ as high-mobility transparent conductive oxide. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46: L685–L687
- 40 Lubezky I, Marcovitch O, Klein Z, et al. Activated reactive evaporation of a transparent conductive coating for the IR region. *Thin Solid Films*, 1987, 148: 83–92
- 41 Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, et al. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Commun*, 1998, 105: 399–401
- 42 Koida T, Fujiwara H, Kondo M. High-mobility hydrogen-doped In₂O₃ transparent conductive oxide for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 851–854
- 43 Gong L, Ye Z, Lu J, et al. Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films. *Vacuum*, 2010, 84: 947–952
- 44 Stern F, Howard W E. Properties of semiconductor surface inversion layers in the electric quantum limit. *Phys Rev*, 1967, 163: 816–835
- 45 Pires R G, Dickstein R M, Titcomb S L, et al. Carrier freezeout in silicon. *Cryogenics*, 1990, 30: 1064–1068
- 46 Nakato Y, Ogawa H, Morita K, et al. Luminescence spectra from n-type titanium dioxide and n-type strontium titanate (SrTiO₃) semiconductor electrodes and those doped with transition-metal oxides as related with intermediates of the photooxidation reaction of water. *J Phys Chem*, 1986, 90: 6210–6216
- 47 He J, Ichinose I, Fujikawa S, et al. A general, efficient method of incorporation of metal ions into ultrathin TiO₂ films. *Chem Mater*, 2002, 14: 3493–3500
- 48 Hutson A R. Hall effect studies of doped zinc oxide single crystals. *Phys Rev*, 1957, 108: 222–230
- 49 Kim K K, Kim H S, Hwang D K, et al. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 63–65
- 50 Minami T, Sato H, Imamoto H, et al. Substrate temperature dependence of transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: L257–L260
- 51 Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: Relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *J Phys D-Appl Phys*, 2000, 33: R17–R32
- 52 Bian J M, Li X M, Gao X D, et al. Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 541–543

- 53 Shigesato Y, Paine D C. Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide. [Appl Phys Lett](#), 1993, 62: 1268–1270
- 54 Mizuhashi M. Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films. [Thin Solid Films](#), 1980, 70: 91–100
- 55 Meng F, Shi J, Liu Z, et al. High mobility transparent conductive W-doped In_2O_3 thin films prepared at low substrate temperature and its application to solar cells. [Sol Energ Mat Sol C](#), 2014, 122: 70–74
- 56 Fay S, Steinhäuser J, Nicolay S, et al. Polycrystalline ZnO:B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells. [Thin Solid Films](#), 2010, 518: 2961–2966
- 57 Thomas D G. The diffusion and precipitation of indium in zinc oxide. [J Phys Chem Solids](#), 1959, 9: 31–42
- 58 Minami T, Sato H, Ohashi K, et al. Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. [J Cryst Growth](#), 1992, 117: 370–374
- 59 Hagemark K I, Chacka L C. Electrical transport properties of Zn doped ZnO . [J Solid State Chem](#), 1975, 15: 261–270
- 60 Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: Current status and physical limit. [J Phys D-Appl Phys](#), 2001, 34: 3097–3108
- 61 Rupprecht H. Über konzentration und beweglichkeit von elektronen in zinkoxydeinkristallen mit definierten zusätzen. [J Phys Chem Solids](#), 1958, 6: 144–154
- 62 Balestrieri M, Pysch D, Becker J P, et al. Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2011, 95: 2390–2399
- 63 Frank G, Köstlin H. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. [Appl Phys A](#), 1982, 27: 197–206
- 64 Zhao Z, Morel D L, Ferekides C S. Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition. [Thin Solid Films](#), 2002, 413: 203–211
- 65 Ellmer K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. [Nat Photon](#), 2012, 6: 809–817
- 66 Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. [Semicond Sci Tech](#), 2005, 20: S35–S44
- 67 Kim H, Horwitz J S, Kushto G, et al. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. [J Appl Phys](#), 2000, 88: 6021–6025
- 68 Kim H, Gilmore C M, Piqué A, et al. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. [J Appl Phys](#), 1999, 86: 6451–6461
- 69 Abe Y, Ishiyama N. Polycrystalline films of tungsten-doped indium oxide prepared by d.c. magnetron sputtering. [Mater Lett](#), 2007, 61: 566–569
- 70 Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. [J Appl Phys](#), 1986, 60: R123–R160
- 71 Ito N, Sato Y, Song P K, et al. Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films. [Thin Solid Films](#), 2006, 496: 99–103
- 72 Dakhel A A. Effect of thermal annealing in different gas atmospheres on the structural, optical, and electrical properties of Li-doped CdO nanocrystalline films. [Solid State Sci](#), 2011, 13: 1000–1005
- 73 Zhu Y, Mendelsberg R J, Zhu J, et al. Structural, optical, and electrical properties of indium-doped cadmium oxide films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition. [J Mater Sci](#), 2013, 48: 3789–3797
- 74 Zhu Y, Mendelsberg R J, Zhu J, et al. Transparent and conductive indium doped cadmium oxide thin films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition. [Appl Surf Sci](#), 2013, 265: 738–744
- 75 Shigesato Y, Paine D C, Haynes T E. Study of the effect of ion implantation on the electrical and microstructural properties of tin-doped indium oxide thin films. [J Appl Phys](#), 1993, 73: 3805–3811
- 76 Koffyberg F P. Carrier concentration in oxygen deficient CdO single crystals. [Phys Lett A](#), 1969, 30: 37–38
- 77 Sachet E, Shelton C T, Harris J S, et al. Dysprosium-doped cadmium oxide as a gateway material for mid-infrared plasmonics. [Nat Mater](#), 2015, 14: 414–420
- 78 Dakhel A A. Influence of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdO:Ti thin films. [Thin Solid Films](#), 2008, 517: 886–890
- 79 Simonis F, van der Leij M, Hoogendoorn C J. Physics of doped tin dioxide films for spectral-selective surfaces. [Sol Energy Mater](#), 1979, 1: 221–231
- 80 Grundmann M. Karl Bädcker (1877–1914) and the discovery of transparent conductive materials. [Phys Status Solidi A](#), 2015, 212: 1409–1426
- 81 Kulaszewicz S, Jarmoc W, Lasocka I, et al. Thin transparent $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films as IR filters. [Thin Solid Films](#), 1987, 148: L55–L57
- 82 Suzuki A, Matsushita T, Aoki T, et al. Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition. [Thin Solid Films](#), 2002, 411: 23–27

- 83 Dakhel A A. Influence of hydrogenation on the electrical and optical properties of CdO thin films. *Semicond Sci Technol*, 2008, 23: 055017
- 84 Ziegler E, Heinrich A, Oppermann H, et al. Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals. *Phys Stat Sol A*, 1981, 66: 635–648

The research progress about the effect of carrier concentration and mobility on the infrared transparent properties and conductive properties of oxide thin films

GUO Shuai¹, YANG Lei³, DAI Bing¹, GENG FangJuan¹, YANG ZhenHuai¹, WANG Peng¹, LEI Pei⁴, RALCHENKO V.¹, HAN JieCai¹ & ZHU JiaQi^{1,2}

¹ National Key Laboratory of Special Environment of Composite Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

² Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing for Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

³ Center of Analysis Measurement, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

⁴ Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

Due to the high visible transmittance and conductivity, transparent conductive films caused more and more attention. However, according to the Drude's theory, there still exist some doubts about the possibility of infrared transparent conductive film. It is the fact that, due to the electrical and optical properties determined by carrier concentration, the contradiction between the wide-range infrared transmission and high conductivity is difficult to coordinate. In this paper, firstly, according to interaction between electrons and photons, we explored the key of confliction between electrical and optical properties, and also discovered the feasibility of infrared transparent conductive films. Through theoretical analysis, we found the reasons of contradiction of electrical and optical properties. Secondly, by summarizing and analyzing the photoelectrical properties of the conventional transparent conductive oxide films, we put forward the relationship among free-electrical, mobility, plasma wavelength and conductivity properties. Lastly, as the result of our research, if the film has the wide-range infrared transmission and high conductivity properties at same time, the effect of carrier concentration and mobility on plasma wavelength is not overlooked.

infrared transparent conductive films, carrier concentration, carrier mobility, plasma wavelength

doi: [10.1360/N092017-00179](https://doi.org/10.1360/N092017-00179)