



衬底温度对 CuCrO_2 薄膜结构及光电性能的影响

赵学平¹, 张 铭², 白朴存¹, 侯小虎¹, 刘 飞¹, 严 辉²

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051;

2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用射频磁控溅射方法, 在石英衬底上制备 CuCrO_2 薄膜。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外吸收光谱以及电导率的测定, 表征不同衬底温度沉积薄膜样品的结构与光电性能。结果表明: 薄膜的结晶度、可见光透过率与室温电导率均随衬底温度的升高而增大。衬底温度升高至 923 K 后, 薄膜由非晶转变为具有铜铁矿结构的单相 CuCrO_2 。1023 K 沉积的薄膜光电性能最佳, 其平均可见光透过率为 50%, 室温电导率为 0.33 S/cm。在近室温区(150~300 K), 1023 K 沉积薄膜导电规律符合半导体热激活模式, 激活能为 0.04 eV。

关键词: CuCrO_2 薄膜; 衬底温度; 结构; 光电性能

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0255-07

中图分类号: TN304

文献标志码: A

透明氧化物半导体(Transparent oxides semiconductors, TOSs)兼备良好的可将光透过率与导电性, 在光电子器件中已经得到广泛应用。如掺 Sn 的 In_2O_3 、掺 Al 的 ZnO 、掺 Sb 的 SnO_2 等已经被成熟应用到平面显示、触摸屏、太阳能电池等领域当中^[1-3]。然而, 目前所应用的 TOSs 仍以 n 型半导体为主, 由于 p 型 TOSs 的缺乏, 阻碍了以透明 p-n 结为基础的全透明光电子器件的研究与开发。1997 年, KAWAZOE 等^[4]基于“价带化学修饰理论”首次发现了本征 p 型透明导电氧化物 CuAlO_2 。此后, 透明氧化物半导体的研究进入了一个崭新的领域, 一系列以 Cu^+ 为基础的 p 型 TOSs 相继被报道, 如 CuInO_2 ^[5]、 CuGaO_2 ^[6]、 CuScO_2 ^[7]、 CuCrO_2 ^[8]等。在具有铜铁矿结构的 p 型 TOSs 中, CuCrO_2 因具有较高室温电导率而成为 p 型 TOSs 的研究热点之一。2002 年, NAGARAJAN 等^[8]采用磁控溅射方法制备了 Mg 掺杂的 CuCrO_2 薄膜, 掺 Mg 量为 5%(摩尔分数)的 $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜室温电导率高达 220 S/cm, 是迄今为止所报道电导率最高的一种。然而, 由于其可见光透过率不足 25%, 离实际应用还存在较大差距。

为提升 CuCrO_2 薄膜的光电性能, 国内外学者开展了大量的研究工作。2010 年, 李杨超等^[9]研究了

Mg 掺杂 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.09$) 薄膜的光电性能, 经 1173 K 退火处理后薄膜结晶性良好, 平均可见光透过率约为 40%。2013 年, YU 等^[10]研究了反应磁控溅射法制备 CuCrO_2 薄膜的光电性能, 经 898 K 退火处理后, 获得具有铜铁矿结构的单相 CuCrO_2 , 其室温电导率为 0.23 S/cm, 可见光透过率为 62%。2016 年, SUN 等^[11]研究了溅射法制备 $\text{CuCr}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 薄膜的光电特性, 研究表明, 非晶薄膜形成单相铜铁矿结构的最低退火温度为 923 K, 经 1023 K 退火后, 薄膜的光电性能最优。由于 CuCrO_2 薄膜在非晶状态下可见光透过率较低, 目前晶态铜铁矿结构 CuCrO_2 薄膜主要通过退火处理方法制备, 而有关于原位制备晶态薄膜的报道还比较少。

原位沉积晶态薄膜是高性能 TOSs 薄膜制备的主要手段, 具有工艺简单、周期短、成本低等优点。采用磁控溅射原位沉积 CuCrO_2 薄膜时, 衬底温度是影响原子扩散能力的主要因素, 因此有必要研究衬底温度与薄膜结构及性能之间的关系。本文以单相多晶 CuCrO_2 陶瓷做靶材, 使用射频磁控溅射方法在不同衬底温度下制备了 CuCrO_2 薄膜, 系统地研究衬底温度对 CuCrO_2 薄膜结构与光电性能的影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11762014); 内蒙古工业大学校基金资助项目(ZD201710)

收稿日期: 2017-11-14; 修订日期: 2018-04-10

通信作者: 侯小虎, 高级实验师; 电话: 0471-6577161; E-mail: houxiaohuhu@163.com

1 实验

CuCrO₂ 靶材使用高温烧结技术制备。将 Cu₂O (≥99%) 和 Cr₂O₃ (≥99.9%) 按标准化学计量比混合球磨 24 h 后干燥, 然后置于刚玉坩埚中, 于 1423 K 保温 10 h, 生成纯相 CuCrO₂ 粉末。将煅烧好的粉末再球磨 24 h, 干燥后用油压机干压成型(压强为 500 MPa), 并于 1423 K 烧结 4 h, 制成直径为 50 mm 的陶瓷靶。

CuCrO₂ 薄膜使用射频磁控溅射方法制备。衬底为非晶石英玻璃, 使用前依次用甲苯、丙酮、乙醇超声清洗各 15 min, 并用高纯 N₂ 吹干后放入沉积腔内。溅射气体采用高纯 Ar (≥99.999%), 具体参数如下: 背底真空为 5×10^{-3} Pa, 功率为 100 W, 溅射气压为 1 Pa, 靶基距为 40 mm, 衬底温度分别为 773 K、923 K 与 1023 K, 沉积时间为 90 min, 溅射速率控制在 3~5 nm/min 范围内。薄膜沉积前, 先预溅射 20 min 去除靶材表面的污染物, 预溅射过程中将衬底温度升至预设值并保温 10 min, 保证衬底受热均匀。沉积完成后关闭加热电源, 待温度降至 333 K 以下再取出样品。对于电学性能测量样品, 先将样品切割成 10 mm×10 mm 的方形试样, 再在试样 4 个角蒸镀金属 Ni 电极。

CuCrO₂ 薄膜的结构分析使用 BRUKER-AXS D8 Advance X 射线衍射仪(Cu K_α, $\lambda=0.154056$ nm, 40 kV, 40 mA), 扫描方式为 θ - 2θ , 扫描速度为 2 (°)/min。薄膜元素分析使用 VG-MK II X 射线光电子能谱仪(Al K_α, $h\nu=1486.6$ eV), 所有 XPS 谱均用 C 1s 峰(284.6 eV)进行校准。薄膜厚度由 Seimitsu Surfcom 480A 型台阶仪测得。薄膜的透过率与反射率测量使用 SHIMADZU-UV-3101PC 紫外吸收光谱仪, 测量范围为 200~800 nm。室温霍尔效应使用 HL5500PC 霍尔测试系统, 测量方法为范德堡法。变温电阻率测量使用 Agilent E5273 和 Lakeshore 340 电脑自动控制变温电压电流测试系统, 低温由微循环制冷剂控制, 测试范围为 30~300 K。

2 结果与分析

2.1 薄膜结构分析

图 1 所示为 CuCrO₂ 陶瓷靶材及衬底温度分别为 773 K、923 K 与 1023 K 沉积 CuCrO₂ 薄膜的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, CuCrO₂ 陶瓷靶材所有衍射峰都可

以标定为菱方结构的 3R 型 CuCrO₂ 相(PDF 39-0247), 说明本实验制备的陶瓷靶材为纯相 CuCrO₂。对于 773 K 沉积的薄膜, 除了 $2\theta=22^\circ$ 附近出现一个源于石英衬底的衍射包之外, 再无其它衍射峰出现, 表明薄膜为非晶态。当衬底温度为 923 K 时, 薄膜已经晶化, 在 2θ 为 35.18° 、 36.37° 与 62.35° 处出现 3 个明显的衍射峰, 分别与 CuCrO₂ 相的(101)、(012)和(110)峰对应。当衬底温度为 1023 K 时, (101)、(012)和(110)衍射峰强度增加, 并在 $2\theta=40.85^\circ$ 处出现与 CuCrO₂ 相(104)晶面对应的衍射峰, 说明衬底温度升高后薄膜的结晶化程度有所提高^[12]。

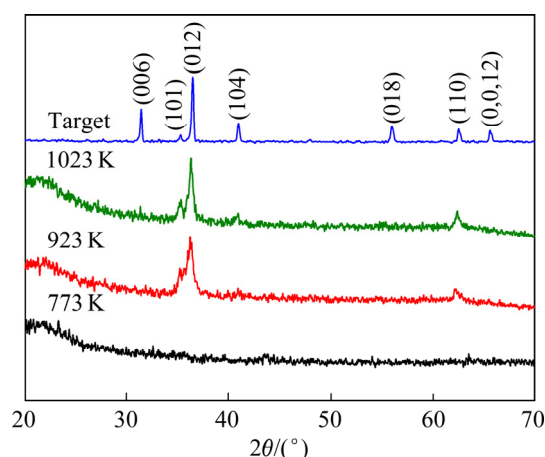


图 1 不同衬底温度沉积 CuCrO₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of CuCrO₂ thin films deposited at different substrate temperatures

物相鉴定发现, 在 2θ 为 $35^\circ\sim36.5^\circ$ 范围内除了 CuCrO₂ 的(101)与(012)晶面存在衍射峰之外, CuO、Cu₂O、Cr₂O₃ 与 CuCr₂O₄ 也具有较强的衍射峰。为了避免物相误判, 对衬底温度为 923 K 与 1023 K 沉积薄膜的组成元素进行了 XPS 分析, 图 2 所示为薄膜中 Cu、Cr 与 O 元素的精细扫描谱。从图 2(a)中 Cu 2p 谱线可以看出, Cu 2p_{3/2} 与 Cu 2p_{1/2} 峰左右对称, 对应的结合能分别为 932.4 eV 与 952.3 eV, 且在 Cu 2p_{3/2} 与 Cu 2p_{1/2} 之间未发现 Cu 2p_{3/2} 的振激峰, 可见薄膜中只存在 Cu⁺, 这与 LIU 等^[13]、LI 等^[14]及 DENG 等^[15]对 CuAlO₂ 和 CuCrO₂ 中 Cu 元素的价态分析结果一致。从图 2(b)与(c)中可以看出, Cr 2p_{3/2}、Cr 2p_{1/2} 与 O 1s 对应的结合能分别为 576.4 eV、586.3 eV 和 530.5 eV, 峰形左右对称, 表明 Cr 为 +3 价、O 为 -2 价^[15-16]。根据各元素峰面积与灵敏度因子计算出 923 K 与 1023 K 沉积薄膜的摩尔比分别为 $n(\text{Cu}):n(\text{Cr}):n(\text{O})$ 为 1:0.98:2.85 与 1:0.99:2.61。由于本实验测试的是薄膜表面的元素信息, 计算结果中 O 元素含量偏高可能与

薄膜表面吸附的氧原子有关。XPS 分析显示, 923 K 与 1023 K 沉积薄膜各元素的结合能与 CuCrO_2 一致, Cu 与 Cr 的原子比符合化学计量比, 可见 923 K 与 1023 K 沉积的薄膜均为纯相 CuCrO_2 。对于图 1 中 923 K 与 1023 K 沉积薄膜仅出现 3~4 个与 CuCrO_2 相对应的衍射峰, 这可能与薄膜中存在的择优取向有关^[8]。

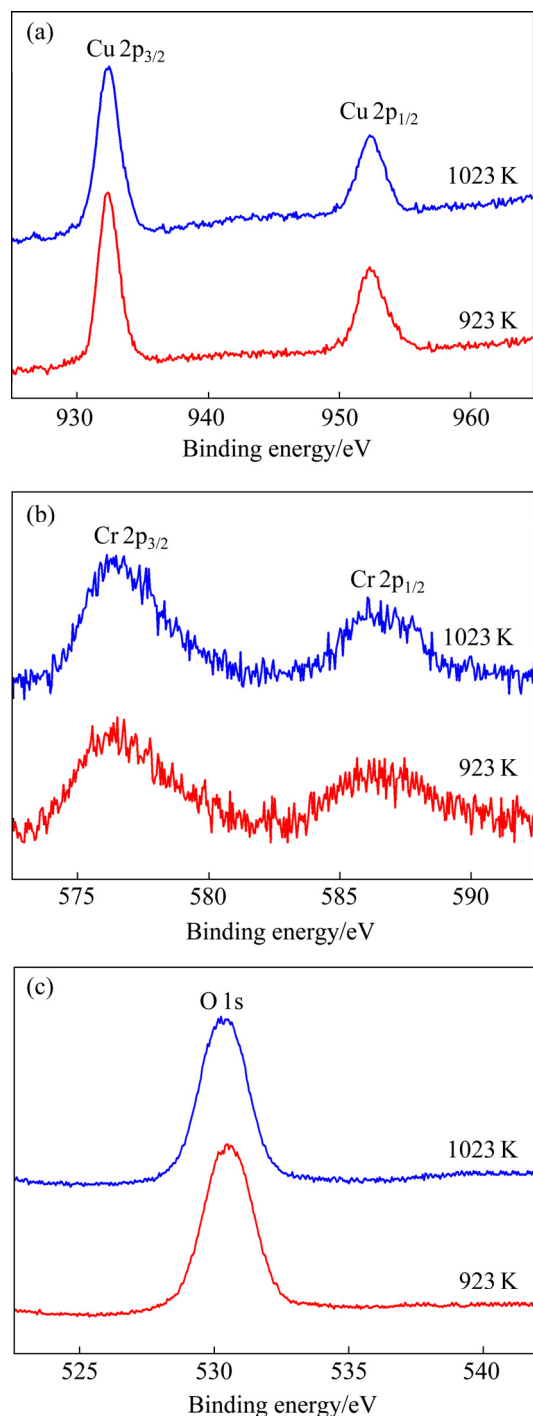


图2 衬底温度为 923 K 与 1023 K 沉积 CuCrO_2 薄膜的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of Cu 2p (a), Cr 2p (b), and O 1s (c) in CuCrO_2 thin films deposited at 923 K and 1023 K

X 射线衍射峰半高宽 (Full-width at half-maximum, FWHM) 可以确定晶粒尺寸的大小。以最强衍射峰(012)为准, 衬底温度为 923 K 和 1023 K 沉积的 CuCrO_2 薄膜的 FWHM 分别为 0.6325 和 0.4418, 表明 CuCrO_2 薄膜(012)晶面对应的晶粒尺寸随着衬底温度升高在增大, 由 Scherrer 公式^[17]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta} \quad (1)$$

式中: λ 为 X 射线波长, 本实验所用的 X 射线衍射仪的波长为 0.154056 nm; W 为半高宽; θ 为衍射角。计算出 CuCrO_2 薄膜的晶粒尺寸分别为 12 nm 和 23 nm。对于本实验制备的 CuCrO_2 薄膜, 认为晶粒尺寸的变化主要与结晶过程有关, 1023 K 沉积的 CuCrO_2 薄膜晶粒长大速度较快, 形核速率较慢, 因此晶粒尺寸要比 923 K 沉积的大一些。

2.2 薄膜光学性能

可见光透过率是评价透明氧化物半导体薄膜性能的一个重要指标。图 3 所示为不同衬底温度沉积 CuCrO_2 薄膜在 400~800 nm 范围内的透过率测试曲线。从图 3 中可以看出, 衬底温度为 773 K 沉积的 CuCrO_2 薄膜基本不透光(可见光透过率不足 5%), 衬底温度升高后, 可见光透过率明显提升, 923 K 沉积薄膜的可见光透过率约为 40%, 1023 K 沉积薄膜的可见光透过率约为 50%。图 4 所示为不同衬底温度下沉积薄膜样品的外观照片(从左至右依次为 773 K、923 K 与 1023 K 沉积的薄膜样品), 从照片的对比可以更直观地看出透过率的变化趋势。表 1 所列不同衬底温度沉积 CuCrO_2 薄膜的厚度测试结果。从表 1 可以看出, 不同衬底温度沉积薄膜厚度相差较小, 可以排除

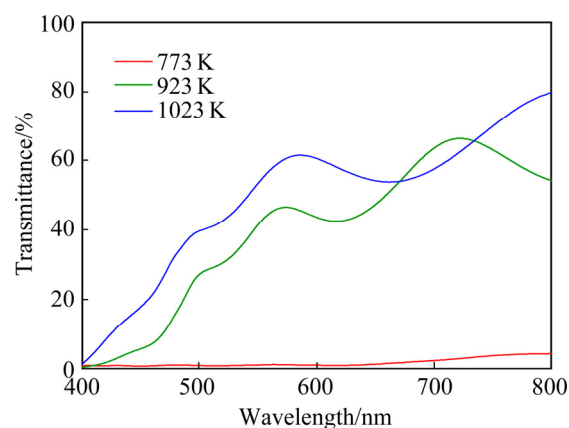


图3 不同衬底温度沉积 CuCrO_2 薄膜的光学透过率

Fig. 3 Transmission spectra of CuCrO_2 thin films deposited at different substrate temperatures



图4 不同衬底温度沉积 CuCrO₂ 薄膜的外观照片

Fig. 4 Digital picture of CuCrO₂ thin films deposited at different substrate temperatures

表1 不同衬底温度沉积 CuCrO₂ 薄膜的厚度与直接带隙拟合值

Table 1 Film thickness and direct band gap of CuCrO₂ thin films deposited at different substrate temperatures

Substrate temperature/K	Film thickness/nm	Direct band gap/eV
773	280	2.35
923	270	3.10
1023	275	3.13

薄膜厚度差异对可见光吸收的影响。SUN 等^[18]在研究退火温度对 CuCrO₂ 薄膜光学性能影响时,发现非晶态薄膜可见光透过率较低,只有含 CuCrO₂ 相的薄膜才会有较高的透过率,这与本实验规律一致。非晶态薄膜对可见光较强的吸收作用可能与薄膜中存在大量的悬挂键有关。对于晶态的 CuCrO₂ 薄膜,衬底温度升高后,可见光透过率的增加主要与晶界数量有关^[12]。1023 K 沉积薄膜的晶粒尺寸约为 923 K 的 2 倍,晶界数量减少后对可见光的散射作用降低,因此,其可见光透过率要高于 923 K 沉积的薄膜。

为进一步研究衬底温度对 CuCrO₂ 薄膜光学性能的影响,根据薄膜透过率、反射率与厚度,计算了 CuCrO₂ 薄膜的直接带隙宽度。薄膜的带隙宽度 E_g 与吸收系数 α 的关系式^[19]为

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (2)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: α 为薄膜的光学吸收系数; R 为薄膜的反射率; ν 为薄膜的透过率; d 为薄膜厚度; h 为普朗克常数; γ 为光波频率; A 为常数; E_g 为薄膜的光学带隙宽度; $n=1/2$ 为薄膜的直接带隙, $n=2$ 为薄膜的间接带隙。

图 5 所示为不同衬底温度沉积 CuCrO₂ 薄膜的直

接带隙拟合曲线,表 1 中列出相应拟合值。从图 5 中可以看出,773 K 沉积薄膜的吸收边变化缓慢,光学带隙拟合值仅为 2.35 eV,比相关文献报道的要小很多^[8-12]。这一点也印证了该条件下制备的 CuCrO₂ 薄膜为非晶态。当衬底温度升高至 923 K 后,吸收边的变化陡峭,薄膜直接带隙拟合值分别为 3.10 eV 与 3.13 eV,说明薄膜已经晶化。从表 1 直接带隙拟合值

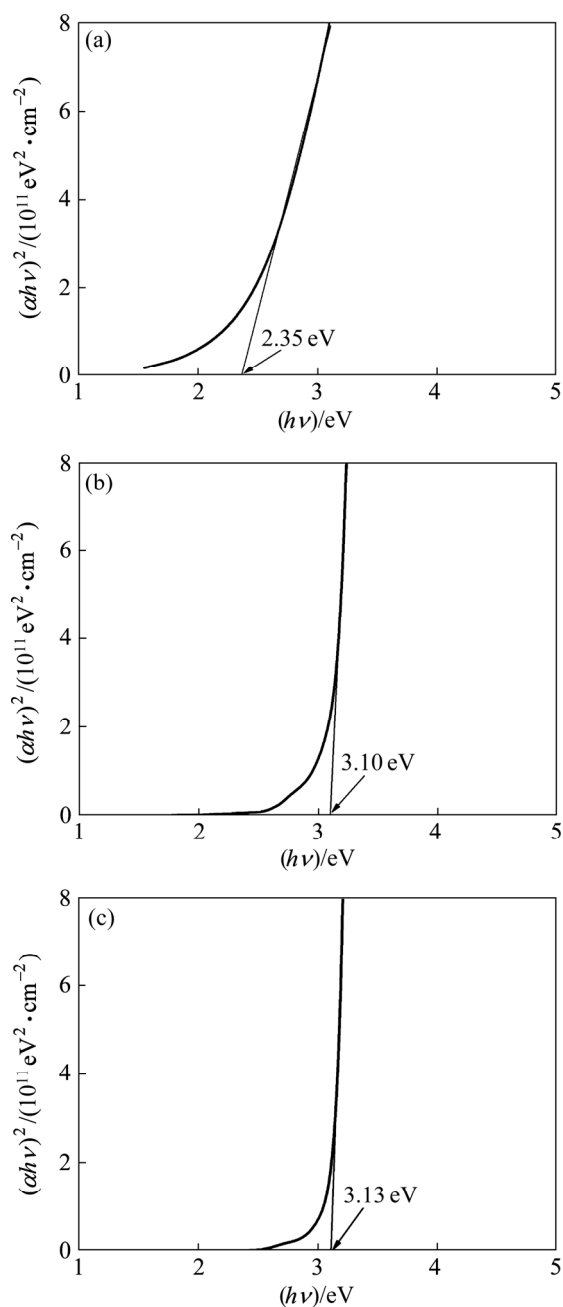


图5 衬底温度分别为 773 K, 923 K 与 1023 K 时沉积 CuCrO₂ 薄膜的直接带隙宽度拟合曲线

Fig. 5 Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ for CuCrO₂ thin films deposited at different substrate temperatures corresponding to 773 K(a), 923 K(b) and 1023 K(c)

对比发现, 1023 K 沉积薄膜的直接带隙略大于 923 K, 光学带隙蓝移可能与 CuCrO_2 薄膜结晶化程度的提高有关^[20]。

2.3 薄膜电学性能

通过对不同衬底温度制备的 CuCrO_2 薄膜作霍尔效应测量, 可以进一步反映衬底温度对薄膜电学性能的影响。薄膜电学性能测量使用金属 Ni 做电极, Ni 电极制作完成后进行欧姆接触特性测量, 图 6 所示为不同衬底温度沉积 CuCrO_2 薄膜的 J - E 特性测试曲线。从图 6 可以看出, J - E 特性曲线呈较好的线性变化, 说明 Ni 电极与 CuCrO_2 薄膜形成了很好的欧姆接触。

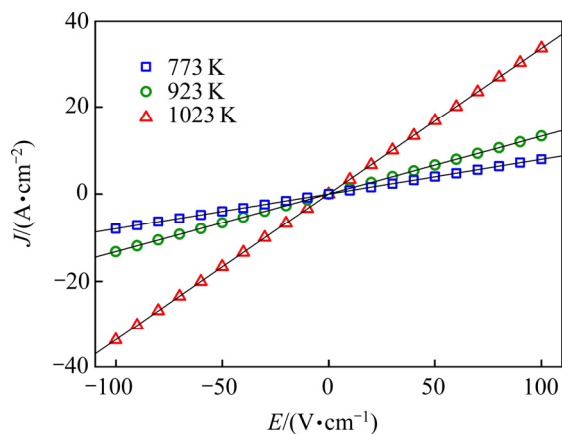


图 6 不同衬底温度沉积 CuCrO_2 薄膜的 J - E 特性

Fig. 6 J - E characterizations of CuCrO_2 thin films deposited at different substrate temperatures

图 7 所示为 CuCrO_2 薄膜衬底温度对应载流子浓度、迁移率及电导率的变化关系曲线。从图 7 可以看出, 随着衬底温度的升高, 薄膜电导率逐渐增加, 1023 K 沉积的薄膜电导率最高(达到 0.33 S/cm), 与文献[11]报道 Mg 掺杂 $\text{CuCr}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 薄膜的水平相当。半导体电导率主要与载流子浓度及迁移率有关, 从图 7 中迁移率及载流子浓度的变化趋势不难看出, 迁移率对薄膜导电性的调制作用更为强烈。923 K 沉积的薄膜为非晶态, 由于原子排列无序性对载流子的散射作用较强, 因此, 其电导率较低。薄膜晶化后, 电导率的增加则主要与晶界数量有关, 1023 K 沉积薄膜晶界数量较少, 晶界对载流子散射作用较小, 因此, 更有利于薄膜中的电输运。KAWAZOE 等^[4]在研究 Cu^+ 基铜铁矿结构 TOSs 时, 认为空穴载流子主要来源于晶体中的 Cu 空位与间隙 O 原子。董国波等^[21]在 CuAlO_2 陶瓷电输运特性研究过程中也验证了 Cu 空位对导电

性能的影响。图 7 中载流子浓度的变化趋势表明衬底温度升高后 CuCrO_2 薄膜中的 Cu 空位和间隙 O 数量有所降低, 这种载流子浓度随衬底温度升高而降低的规律在 CuScO_2 与 CuYO_2 中也有报道^[22]。773 K 沉积的薄膜由于迁移率较低, 霍尔系数测试值已超出误差范围, 较难确定其导电类型。923 K 与 1023 K 沉积的薄膜霍尔系数分别为 +6.78 与 +8.67, 正的霍尔系数揭示晶态 CuCrO_2 薄膜均为 p 型空穴导电。

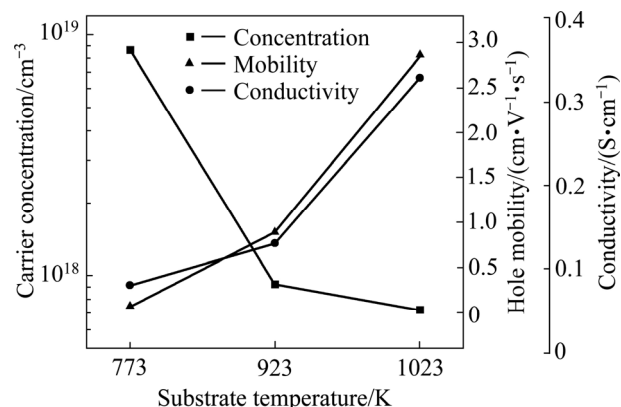


图 7 不同衬底温度沉积 CuCrO_2 薄膜的载流子浓度、迁移率与电导率

Fig. 7 Conductivity, hall mobility and carrier concentration of CuCrO_2 thin films deposited at different substrate temperatures

为研究晶态 CuCrO_2 薄膜的导电机理, 对衬底温度为 1023 K 沉积薄膜样品作变温电阻率测试。将所测数据转换并作成 $\ln \sigma - T^{-1}$ 和 $\ln \sigma - T^{-1/4}$ 关系图, 其结果见图 8(a), 图 8(b)为 $\ln \sigma - T^{-1/4}$ 关系图。由 $\ln \sigma - T^{-1}$ 关系可知, 1023 K 沉积的样品在 150~300 K 温度范围内符合 Arrhenius 关系呈现线性变化规律, 表明 CuCrO_2 薄膜在近室温区导电特性符合半导体热激活导电机制。激活能的大小代表了空穴从受主能级跃迁到价带顶所需要的能量。通过下面公式:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_H / (kT)] \quad (4)$$

式中: σ_0 为与载流子浓度等有关的常数; T 为绝对温度; E_H 为热激活能; k 为 Boltzmann 常数。计算得到 CuCrO_2 薄膜的热激活能为 0.04 eV。该激活能远远小于 CuCrO_2 薄膜带隙(3.10~3.13 eV)的一半, 表明薄膜中空穴载流子从受主缺陷热激发到价带后参与导电输运。从图 8(b)中 $\ln \sigma - T^{-1/4}$ 可以看出, 在 150 K 以下, 电导率的对数与温度函数关系($T^{-1/4}$)更加符合线性变化规律, 导电规律符合变程跳跃导电模型。可见, CuCrO_2 薄膜与 CuAlO_2 、 CuInO_2 、 CuGaO_2 等^[4-7]铜铁矿结构 TOSs 具有相似的导电机制。

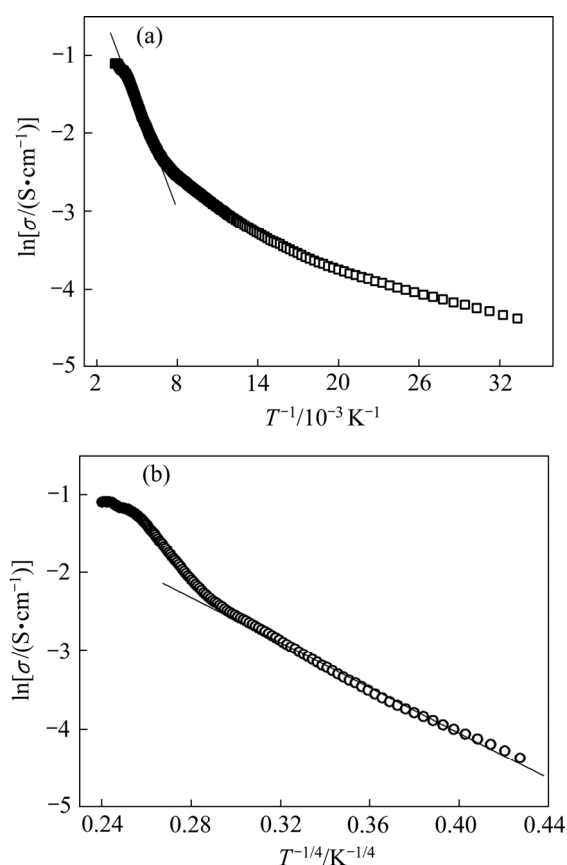


图8 1023 K 沉积 CuCrO₂ 薄膜电导率随温度变化关系

Fig. 8 Temperature dependence of conductivity of CuCrO₂ thin films deposited at 1023 K

3 结论

1) 衬底温度升高至 923 K 后, CuCrO₂ 薄膜由非晶态转变为晶态, 形成了单相的 *R3m* 型铜铁矿结构 CuCrO₂。薄膜晶化后, 晶粒尺寸随衬底温度升高而增加。

2) 薄膜可见光透过率与 CuCrO₂ 结构密切相关, 非晶态薄膜对可见光吸收较严重, 薄膜晶化后可见光透过率得到明显提升, 1023 K 沉积薄膜的平均可见光透过率达到 50%。

3) CuCrO₂ 薄膜电导率受载流子迁移率影响较大, 随着薄膜结晶度的提高, 载流子迁移率逐渐增加, 室温电导率最高为 0.33 S/cm。在近室温区, CuCrO₂ 薄膜的导电规律符合半导体热激活导电机理, 激活能为 0.04 eV。

REFERENCES

[1] KOSEGLU H, TURKOGLU F, KURTA M, YAMAN M D,

AKCA F G, AYGUN G, OZYUZER L. Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing[J]. Vacuum, 2015, 120: 8–13.

[2] YAN X, LI W M, ABERLE A G, VENKATARAJ S. Investigation of the thickness effect on material and surface texturing properties of sputtered ZnO:Al films for thin-film Si solar cell applications[J]. Vacuum, 2016, 123: 151–159.

[3] ZHEN M D, NI J M, LIANG F, WANG M C, ZHAO X J. Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behaviour and properties of SnO₂:Sb thin films prepared by radio frequency (RF)-magnetron sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 371–378.

[4] KAWAZOE H, YASUKAWA M, HYODO H, KURITA M, YANAGI H, HOSONO H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂[J]. Nature, 1997, 389: 939–942.

[5] YANAGI H, HASE T, IBUKI S, UEDA K, HOSONO H. Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO₂ with delafossite structure[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 1583–1585.

[6] UEDA K, HASE T, YANAGI H, KAWAZOE H, HOSONO H. Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO₂ thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89: 1790–1793.

[7] DUAN N, SLEIGHT A W, JAYARAJ M K, TATE J. Transparent p-type conducting CuScO_{2+x} Films[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77: 1325–1326.

[8] NAGARAJAN R, DRAESEKE A D, SLEIGHT A W, TATE J. P-type conductivity in CuCr_{1-x}Mg_xO₂ films and powders[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89: 8022–8025.

[9] 李杨超, 张 铭, 董国波, 赵学平, 严 辉. CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0≤x≤0.09)薄膜的光电性能研究[J]. 中国有色金属学报. 2010, 20(5): 898–902.

LI Yang-chao, ZHANG Ming, DONG Guo-bo, ZHAO Xue-ping, YAN Hui. Optical and electrical properties of CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0≤x≤0.09) thin films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 898–902.

[10] YU R S, WU C M. Characteristics of p-type transparent conductive CuCrO₂ thin films[J]. Applied Surface Science, 2013, 282: 92–97.

[11] SUN H, YAZDI M A P, SANCHETTE F, BILLARD A. Optoelectronic properties of delafossite structure CuCr_{0.93}Mg_{0.07}O₂ sputter deposited coatings[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 19: 185105.

[12] LI D, FANG X D, DENG Z H, ZHOU S, TAO R H, DONG W W, WANG T, ZHAO Y P, MENG G, ZHU X B. Electrical, optical and structural properties of CuCrO₂ films prepared by pulsed laser deposition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40: 4912–4915.

[13] LIU R J, LI Y F, YAO B, DING Z H, JIANG Y H, MENG L,

- DENG R, ZHANG L G, ZHANG Z Z, ZHAO H F, LIU L. Shallow acceptor state in Mg-doped CuAlO₂ and its effect on electrical and optical properties: An experimental and first-principles study[J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9: 12608–12616.
- [14] LI D, FANG X D, DONG W W, DENG Z H, TAO R H, ZHOU S, WANG J M, WANG T, ZHAO Y P, ZHU X B. Magnetic and electrical properties of p-type Mn-doped CuCrO₂ semiconductors[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42: 055009.
- [15] DENG L Y, LIN F T, ZHANG Z J. Room-temperature ferromagnetism in Mn-doped CuCrO₂ nanopowders[J]. *Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2015, 44: 399–400.
- [16] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS G E. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy[M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [17] LANGFORD J I, WILSON A J C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1978, 11: 102–113.
- [18] SUN C H, TSAI D C, CHANG Z C, CHEN E C, SHIEU F S. Structural, optical, and electrical properties of conducting p-type transparent Cu-Cr-O thin films[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 13697–13703.
- [19] 王星星, 张福勤, 周俊, 郑吉祥, 黎炳前, 刘怡. 电子束蒸镀法制备 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ 薄膜太阳能电池的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(1): 103–111.
- WANG Xing-xing, ZHANG Fu-qin, ZHOU Jun, ZHENG Ji-xiang, LI Bing-qian, LIU Yi. Characterization of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ films prepared by electron-beam evaporation for thin film solar cell[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(1): 103–111.
- [20] CHIU T W, TSAI S W, WANG Y P, HSU K H. Preparation of p-type conductive transparent CuCrO₂:Mg thin films by chemical solution deposition with two-step annealing[J]. *Ceramics International*, 2012, 38S: s673–s676.
- [21] 董国波, 张铭, 兰伟, 朱满康, 严辉. Cu_xAlO₂ (0.92≤x≤1.0)陶瓷电输运性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(9): 1470–1474.
- DONG Guo-bo, ZHANG Ming, LAN Wei, ZHU Man-kang, YAN Hui. Electrical transport properties of Cu_xAlO₂ (0.92≤x≤1.0) ceramics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(9): 1470–1474.
- [22] INGRAM B J, BERTONI M I, POEPELMEIER K R, MASON T O. Point defects and transport mechanisms in transparent conducting oxide of intermediate conductivity[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 486: 86–93.

Effect of substrate temperature on structural and optoelectronic properties of CuCrO₂ thin films

ZHAO Xue-ping¹, ZHANG Ming², BAI Pu-cun¹, HOU Xiao-hu¹, LIU Fei¹, YAN Hui²

(1. College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: CuCrO₂ thin films were prepared by radio frequency magnetron sputtering on quartz substrates. The influence of substrate temperature on the structural and optoelectronic properties was investigated. XRD and XPS results show that 923 K and 1023 K deposited films has a delafossite structure without other phases. The electrical conductivity and optical transmittance increase with the increase of substrate temperature. When the substrate temperature is 1023 K, the film has a higher optical transmittance and electrical conductivity. Its transparency in visible light is 50%, and the conductivity at room temperature is 0.33 S/cm. The temperature dependence of electrical conductivity agrees well with the Arrhenius rule in the temperature range of 150–300 K for the 1023 K deposited sample, and the activation energy is 0.04 eV.

Key words: CuCrO₂ thin film; substrate temperature; structure; optoelectronic property

Foundation item: Project(11762014) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (ZD201710) supported by Research Program of Inner Mongolia University of Technology, China

Received date: 2017-11-14; **Accepted date:** 2018-04-10

Corresponding author: HOU Xiao-hu; Tel: +86-471-6577161; E-mail: houxiaohuhu@163.com

(编辑 李艳红)