

Development of Novel TiO_2 -Based Transparent Conducting Oxide Films

Fan Teng¹, Yong Liu¹, Chen-lu Song¹, Gao-rong Han¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, China
Email: 20926053@zju.edu.cn, Zhejiang University Yuquan Campus, Hangzhou 310047, China

Abstract: TiO_2 -based transparent conductive oxide film is a new TCO (Transparent Conductive Oxide) materials, which is studied in recent years. The article summarized and analyzed the research progress and trend of transparent conductive TiO_2 Oxide Films from some aspects, such as the different doping elements, preparation methods and so on. In this paper the existing problems and deficiencies in the study are described, and some suggestions for future research and development of TiO_2 Oxide films are proposed.

Keywords: TiO_2 ; transparent conductive oxide; film; doping

新型 TiO_2 基透明导电薄膜研究进展

滕繁¹, 刘涌¹, 宋晨路¹, 韩高荣¹

¹浙江大学材料科学与工程学系, 杭州, 中国, 310027
Email: 20926053@zju.edu.cn, 浙江省杭州市浙江大学玉泉校区

摘要: TiO_2 基透明导电薄膜是近些年开始研究的一种新型的TCO材料, 本文从不同的掺杂元素、制备方法等方面归纳和分析了 TiO_2 基透明导电薄膜的研究进展和趋势, 评述了现有研究中存在的问题和不足, 并对 TiO_2 基透明导电薄膜今后的研究和发展提出一些建议。

关键词: 二氧化钛; 透明导电氧化物; 薄膜; 掺杂

1 引言

透明导电氧化物薄膜(Transparent Conductive Oxide, TCO)是一类将光学透明性和导电性结合为一体的光电薄膜材料, 作为 TCO 材料必须具有以下几项基本性质^[1]: 具有较大的禁带宽度($E_g > 3.0\text{eV}$), 较低的直流电阻率($\rho = 10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), 较高的可见光透射率($T_{\text{avg}} > 80\%$), 紫外区有截止特征, 红外区有较高的反射率, 在短波频下($6.5 \sim 13\text{GHz}$)表现出较强的反射性。目前 TCO 材料的种类有很多, 其体系主要包括 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Cd_2InO_4 及其掺杂体系 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO)、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)等。近年来对 ITO、AZO 薄膜的研究比较多, 特别是 ITO 薄膜, 它是目前研究和应用最为广泛, 生产工艺比较成熟, 已实现产业化的一类 TCO 薄膜材料, 但是铟是稀有元素, 价格昂贵。虽然 AZO 薄膜原料便宜, 无毒

无害, 经过多年研究其性能也接近 ITO 薄膜, 但目前的实际生产工艺还存在一些问题, 如工艺的重复性不好, 大面积成膜技术设备不过关, 薄膜的厚度和成分均匀性不好, 不能实现产业化, 因此对 TCO 薄膜材料还有待继续深入的研究。

二氧化钛(TiO_2)因其无毒、无污染、廉价、化学稳定性好、氧化活性较高、可循环利用等优点在工业应用和科学研究上都备受重视, 这些优异性能使其在工业涂料、磁带基料、物料调色剂、食品添加剂和催化剂等领域都有着广泛的应用。1972 年, Fujishima A 等人^[2]报道了 TiO_2 的光催化特性, 发现了 TiO_2 具有高的催化活性、化学稳定性以及光生载流子寿命等特性。1997 年 Wang R 等人^{[3][4]}发现了 TiO_2 的超亲水特性, 研究表明经过紫外光照射的 TiO_2 薄膜表面具有亲水性和亲油性的两性特征。因此目前对 TiO_2 在光催化剂、自清洁和防雾玻璃涂层等方面有着较多的研究。

TiO₂ 是一种宽禁带半导体材料, 符合 TCO 材料对带禁宽度的基本要求, 它在可见光区域以及近红外区是透明的, 相比于目前几种较为成熟的 TCO 薄膜, TiO₂ 本身性能上存在着优势, 如果对 TiO₂ 进行掺杂从而改善其综合光电性能, 它将成为新一代的 TCO 材料。 本文将从掺杂元素、制备方法等方面对新型掺杂 TiO₂ 基 TCO 薄膜的研究现状做系统的阐述。

2 掺杂元素

目前, TCO 薄膜的普遍光电性能水平为 500nm 膜厚时电阻率达到 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 数量级, 可见光透过率大于 80%, 载流子迁移率一般达到 $40\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1], 成熟的 ITO 薄膜技术能将薄膜的电阻率做到 $(1\sim 3)\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$, 可见光透过率能达到 90 % 以上[5], 未掺杂的 TiO₂ 薄膜室温电阻率约为 $\sim 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ [6], 比 ITO 薄膜的电阻率高很多, 因此有研究者希望通过对 TiO₂ 薄膜进行掺杂来降低其电阻率。 目前对 TiO₂ 薄膜进行掺杂的元素也有很多, 如掺 F、S、N 等元素来研究薄膜的光催化特性, 掺杂 Fe、Co 等磁性金属元素来研究薄膜的磁学性能, 而对掺杂的 TiO₂ 薄膜的光电性能研究得比较少。 下面主要介绍一下近些年对 TiO₂ 薄膜进行掺杂来研究其光电性能的元素种类。

2.1 铌(Nb)掺杂

Nb 元素是最近几年研究得比较多的一种 TiO₂ 基 TCO 薄膜掺杂元素。 2005 年在 APL 杂志上 Furubayashi Y 等人[6]首次用脉冲激光沉积法(PLD)在 SrTiO₃ (100) 衬底上外延制备出了光电性能较好的单晶的 Ti_{1-x}Nb_xO₂(简称 TNO 薄膜)透明导电薄膜, 主要研究了 Nb 元素的摩尔掺杂量 x 对薄膜光电性能的影响。 实验结果表明, 当 Nb 的摩尔掺杂量 $x\leq 0.03$, 膜厚约 40nm 时, 其可见光透光率达到了 97 %; 当 $x\geq 0.03$ 时, TNO 薄膜的室温电阻率急剧降到了 $(2\sim 3)\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度在 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}\sim 2\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 之间变化。 研究还表明, Nb 含量增多虽然大大降低了薄膜的电阻率, 但也会增强对光和载流子的散射作用, 从而导致薄膜的可见光透过率下降, 同时也会导致霍尔迁移率降低, 霍尔迁移率下降反过来又会使得薄膜的导电性变差。 因此, 当 Nb 的摩尔掺杂量 $x\approx 0.03$ 左右时, TNO 薄膜的综合光电性能较好, 几乎能与 ITO、AZO 薄膜相媲美。

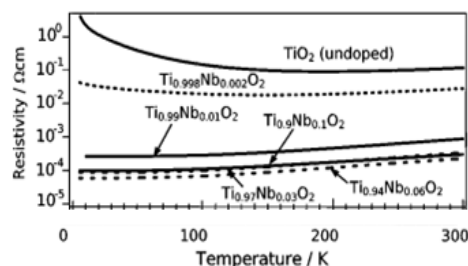


Figure 1. Resistivity changes of TNO films with different doping concentration

图 1 不同掺杂浓度的 TNO 薄膜电阻率变化^[6]

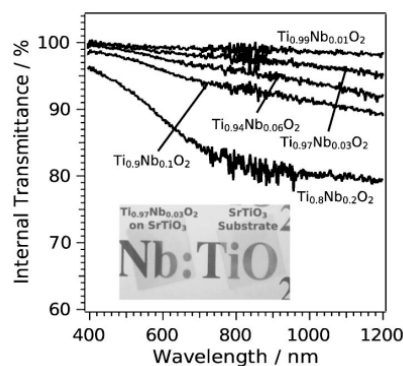


Figure 2. Changes of visible light transmittance of TNO films(40nm thickness) with different doping concentration

图 2 不同掺杂浓度的 TNO 薄膜(40nm 膜厚)的可见光透过率变化^[6]

2.2 钽(Ta)掺杂

既然 Nb 元素掺杂 TiO₂ 使薄膜表现出了相当好的光电性能, 说明对 TiO₂ 进行掺杂有望制备出一种新的 TCO 薄膜, 于是研究者们又开始对 TiO₂ 薄膜掺杂别的元素来研究其光电性能。 同年, Hitosugi T 等人[7]对与 Nb 同一族系 Ta 元素也进行了掺杂研究。 他们同样用 PLD 法在 SrTiO₃(100)衬底制备了不同掺杂浓度的 Ta 掺杂 TiO₂ 薄膜, 发现当 Ta 的摩尔掺杂浓度 $x=0.05$ 时, 薄膜的室温电阻率达到了 $2.5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度为 $1.4\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $18\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 可见光透过率达到了 95 % 左右, 结果显示 Ta 掺杂 TiO₂ 薄膜的也具有低电阻率和高透过率的性质, 其光电性能与 TNO 薄膜类似。

2.3 钨(W)掺杂

近期 Takeuchi U 等人[8]用 PLD 法在 $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35})\text{O}_3$ (简称 LSAT)(100)衬底上制备了不同掺杂浓度的 Ti_{1-x}W_xO₂ 薄膜, 实验结果表明当衬底温度 $T_s=650^\circ\text{C}$, 氧分压 $\text{PO}_2=1\times 10^{-5}\text{Torr}$, 摩尔掺杂

浓度 $x=0.05$ 时, 测得最低的室温电阻率为 $2.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $11 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$, TiO_2 薄膜掺 W 比掺 Nb 的电阻率高出了一个数量级, 测得的 W 掺杂 TiO_2 薄膜的载流子浓度比较低, $\text{Ti}_{0.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜的载流子浓度约为 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 薄膜的 $1/7$, 另外霍尔迁移率约为 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 的 $1/2$, 可能是因为 W 的离子半径和 Ti 的离子半径相差得大一些, 替代能比较高, 因此产生的载流子较少, 导致掺 W 薄膜的电阻率较高。另外还研究得出了 $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 薄膜的最佳生长条件, 即当 $x=0.05 \sim 0.09$, $T_s=600 \sim 650^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2=10^{-4} \sim 10^{-6} \text{Torr}$ 时薄膜有最低电阻率 ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), 膜厚 $\sim 100 \text{nm}$ 时, 可见光透过率能达到 90% 以上。

2.4 铌(Nb)和锡(Sn)共掺杂

除了单一元素的掺杂外, 研究者开始在较好的掺杂元素的基础上添加其他元素来研究其他元素对 TiO_2 基 TCO 薄膜的影响。Chen TL 等人^[9]用 PLD 法在 LSAT(100) 衬底上制备了 Nb 和 Sn 共掺的 $\text{Nb}_{0.06}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.94-x}\text{O}_2$ 薄膜, Nb 的掺杂量不变, Sn 的摩尔掺杂浓度 x 在 $0 \sim 0.3$ 之间变化, 主要研究了 Sn 元素 TiO_2 薄膜中的作用。研究发现 Sn 的掺杂浓度与薄膜折射率有密切关系, 即薄膜的折射率随着 Sn 掺杂浓度的增加而降低, 当 $x \leq 0.2$ 时, Sn 元素能在降低薄膜折射率的同时还使薄膜保持 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级的低室温电阻率和大于 95% 的高可见光透过率。当 Sn 的摩尔掺杂量达到最高的 0.3 时, 在 500nm 波长光照射下的折射率为 12.4%, 此时依然能保持外延的 TiO_2 薄膜为锐钛矿相。

2.5 钽(Ta)和钌(Ru)共掺杂

除了以上几种元素以外, 早期人们还对 Ru 元素掺杂 TiO_2 薄膜的电性能进行了研究。Lin H 等人^[10]用溶胶-凝胶法在 SiO_2 玻璃衬底上制备了 Ta 和 Ru 共掺杂的 TiO_2 基透明导电薄膜。研究表明 TiO_2 薄膜的电阻率随着 Ta 含量的增加而降低, 随着 Ru 含量的增加而升高, 说明薄膜的导电性能的提高主要依靠 Ta, 而 Ru 会导致薄膜电阻率上升, 说明 Ru 是在 TiO_2 基 TCO 薄膜中是一种不利的元素。

通过以上几种掺杂元素的比较来看, 其中 Nb 和 Ta 掺杂做出的 TiO_2 基 TCO 薄膜的光电性能与 ITO 薄膜接近, 电阻率大概在 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 平均可见光透过率也能达到 80% 以上, 因此有研究者认为 TNO

是未来最有发展潜力的 TCO 薄膜材料之一, 将有可能成为 ITO 薄膜的替代材料; 掺 W 的 TiO_2 基透明导电薄膜的可见光透过率不错, 但电阻率还是略微有些大, 比 TNO 薄膜高一个数量级, 有待进一步研究降低其电阻率; Sn 掺杂量增加能够降低薄膜折射率而不影响薄膜光电性能, 它可以作为一种与 Nb 或 Ta 共掺来调节薄膜折射率的元素; Ru 会导致 TiO_2 基 TCO 薄膜的电阻率上升, 说明 Ru 在 TiO_2 基 TCO 薄膜是一种不好元素。

3 制备技术

透明导电薄膜的制备方法有很多种, 一般可分为物理方法和化学方法两大类, 其中主要物理方法有: 各种真空蒸发镀膜技术、各种溅射镀膜技术、离子辅助沉积镀膜技术等, 而化学方法主要包括各种化学气相沉积、喷涂热分解、溶胶-凝胶等, 不同的制备方法各有其优缺点^[1]。下面列举和比较一下已报道过的 TiO_2 基 TCO 薄膜的几种制备方法。

3.1 脉冲激光沉积法

目前, 制备 TiO_2 基 TCO 薄膜主要使用的是脉冲激光沉积法(PLD), 不同的制备方法对薄膜光电性能的影响非常大, 其中 PLD 法是生长外延 TiO_2 基 TCO 薄膜的最好方法。PLD 法适用于多组元化合物的沉积, 能够比较精确的控制杂质元素的化学计量和膜厚, 制作出来的薄膜能与预期设想的比较接近。文中之前提到过, Furubayashi Y 等人^[6]首次用 PLD 法制备出 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜的室温电阻率为 $(2 \sim 3) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光透过率达到了 97% 以上, 使薄膜表现出了很好的光电性能。Hitosugi T 等人^[7]对同样用 PLD 法制备出的 Ta 掺杂 TiO_2 薄膜的室温电阻率为 $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光透过率也达到了 95 % 左右。这些研究结果都表明 PLD 法制备出的 TiO_2 基 TCO 薄膜的光电性能几乎能与 In_2O_3 基 TCO 薄膜相媲美。但 PLD 法也存在一定的缺点: 不可用于大面积镀膜, 平均沉积速率较慢, 耗能大, 设备成本高等, 因此 PLD 法现阶段只能作为一种实验室内进行新材料薄膜开发研制的制膜技术, 它所制备出来的 TiO_2 基 TCO 薄膜还不能实现产业化生产。

3.2 磁控溅射法

基于 PLD 法所存在的缺点, 为了保证薄膜具有优异的光电性能的基础上再实现大面积镀膜, 人们又

陆续研究了其他制备方法。在多种 TCO 薄膜制膜技术中,磁控溅射法具有易实现大面积自动化生产,膜厚可控性高,适用范围广等优点,因此它首先纳入了人们的研究范围。Gillispie MA 等人^[11]用射频磁控溅射法在 SrTiO_3 (100) 衬底上制备了单晶的 $\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_2$ 薄膜和 $\text{Ti}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜。实验结果表明,当衬底温度为 375°C 时, Nb 掺杂 TiO_2 薄膜的电阻率为 $3.33 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $2.4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,霍尔迁移率为 $7.6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,膜厚为 400nm 的 TNO 薄膜在 $400 \text{nm} \sim 900 \text{nm}$ 波长的范围内的光透过率达到了 80% 以上,这个实验结果与之前 Furubayashi Y 等人^[6]用 PLD 法所制得的 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜的电性能已经很接近了,但在光性能方面还有一些差距。另外, Ta 掺杂 TiO_2 薄膜的电阻率也能达到 $3.33 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $\sim 5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,霍尔迁移率为 $< 1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,与 Hitosugi T 等人^[7]用 PLD 法所制得的 Ta 掺杂 TiO_2 薄膜相比,溅射法制得的薄膜掺杂量是它的 4 倍,载流子浓度是它的 3.6 倍,但霍尔迁移率却不到它的 1/18,作者认为可能是由于过度掺杂导致的结果。

总体来看,磁控溅射法做出的 TiO_2 基 TCO 单晶薄膜与 PLD 法制备的薄膜光电性能相近,但还有提升的空间,而且磁控溅射法是比较适合大面积生产薄膜的方法,有助于实现 TiO_2 基 TCO 薄膜的产业化,今后的 TiO_2 基 TCO 薄膜制备方法还应朝着大面积、低成本、产业化这个方向继续研究下去。

4 衬底及相结构

TiO_2 主要有锐钛矿型和金红石型两种稳定的相结构(结构性能参数见表 1、图 3),在不同衬底上所形成的相结构不同,而不同的相结构对薄膜的光电性能又有着很大的影响。2007 年 Zhang SX 等人^[12]用了与 Furubayashi Y 等人^[6]同样的实验条件制备了外延 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 薄膜,并研究了生长在不同的衬底上薄膜的相结构变化,以及薄膜的相结构对 TNO 薄膜光电性能的影响。表 2 是各种不同衬底做出来的 TNO 薄膜的光电性能参数测试结果,研究表明在 SrTiO_3 、 LaAlO_3 (001) 衬底上外延生长的 TNO 薄膜为锐钛矿相,室温电阻率大概在 $(4 \sim 6) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透过率大于 80%,生长在 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和石英玻璃衬底上的为金红石相,室温电阻率比锐钛矿相的 TNO 薄膜高出了 2~3 个数量级,迁移率低了 30 多倍,主要原因是金红石相的类氢原子半径 ($\approx 2.6 \text{\AA}$) 比锐钛矿相的 ($\approx 15 \text{\AA}$) 小,从而导致了两者的施主掺杂浓度

的极限不同,类氢原子半径与极限施主掺杂浓度的关系式为 $n_{\text{dc}} \sim (0.25/a_{\text{H}}^*)^3$,因此锐钛矿相的导电性能较好。另外,由于锐钛矿相的有效质量 ($\approx 0.4 m_0$) 比金红石相的有效质量 ($\approx 20 m_0$) 小^[13],所以霍尔迁移率的不同,因而锐钛矿相的电阻率比较低。通过以上研究结果和机理分析表明锐钛矿相的 TiO_2 基 TCO 薄膜的光电性能要比金红石相的好,在薄膜制备过程中需尽量获得锐钛矿相。

Table 1. Performance parameters of anatase and rutile.

表 1 锐钛矿型和金红石型结构性能参数^[14]

	锐钛矿型	金红石型
a (Å)	3.733	4.584
c (Å)	9.370	2.953
E _g (eV)	3.3	3.1
ρ (g/cm)	3.830	4.240

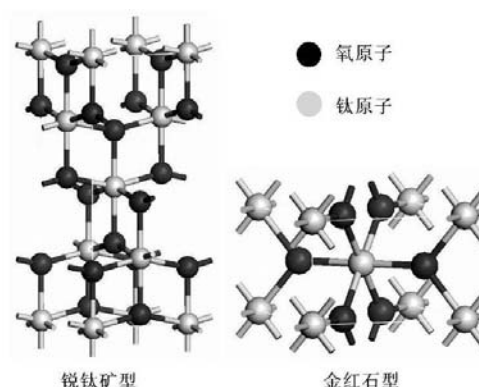


Figure 3. Crystal structures of anatase and rutile

图 3 锐钛矿型和金红石型晶体结构

Table 2. The comparison of room temperature resistivities, carrier densities, and Hall mobilities of NTO thin films grown at various substrates.

表 2 不同衬底上生长的 TNO 薄膜的室温电阻率、载流子浓度以及霍尔迁移率^[12]

Samples	RT resistivity $\rho_{\text{RT}} (\Omega \cdot \text{cm})$	RT carrier density $n_{\text{RT}} (\text{cm}^{-3})$	RT Hall mobility $\mu_{\text{RT}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
Anatase 5% Nb: TiO_2 on LAO	4.95×10^{-4}	1.25×10^{21}	10
Anatase 5% Nb: TiO_2 on STO	5.59×10^{-4}	1.26×10^{21}	8.9
Rutile 5% Nb: TiO_2 on $r\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.066	2.55×10^{20}	0.379
Rutile 5% Nb: TiO_2 on $c\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.08	2.42×10^{20}	0.323
Rutile 5% Nb: TiO_2 on quartz	0.13	2.40×10^{20}	0.199

5 结晶状况

上述的 TNO 薄膜都是在较贵的单晶衬底上外延制得的 TNO 单晶薄膜,单晶 TiO_2 基 TCO 薄膜的电阻率能降到 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,可见光透过率能达到 80% 以上,由于单晶薄膜的生长条件比较苛刻,必须在较贵的单晶衬底和较高的沉积温度下成膜。从实用角度来说,TCO 薄膜应该涂覆在更便宜的衬底上,如玻璃、

塑料等衬底上,在低温条件下制备而成才有更大的应用价值。于是 Hitosugi T 等人^[15]又用了 PLD 法在 1737 玻璃衬底上和室温条件下制备了 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 非晶薄膜,然后使之分别在空气和氢气中快速退火后形成了多晶薄膜,结果发现在氢气中退火形成的多晶薄膜的室温电阻率达到 $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,在 500~1500nm 光波长范围内的透过率在 60%~80%之间;在空气中退火所形成的 TNO 薄膜的电阻率大于 $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,表现出了绝缘性,分析原因是因为在空气中退火使薄膜产生了较多氧空缺,氧空缺可以把替代产生的自由电子中和掉,导致了电阻率的大大增加。同时, Yamada N 等人^[16]也用了直流磁控溅射法在相同的衬底和氢气气氛热处理条件下制备了锐钛矿相的多晶 TNO 薄膜,发现室温电阻率为 $9.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透过率也能达到 75%以上。虽然上述方法初步解决了贵衬底和高沉积温度的问题,但仍需在薄膜的后续处理工艺上进行高温热处理才能使薄膜达到一个良好的光电性能,这又是一个新的问题。2009 年 Yamada N 等人^[17]又提出了一种新的溅射的方法,首先在玻璃衬底上长一层锐钛矿 TNO 薄膜的子晶层,然后再在子晶层上直接生长 TNO 多晶薄膜,不需要热处理就能使 TNO 薄膜的电阻率降至 $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透过率达到 90%以上,从而解决了以上问题。Yang JY 等人^[18]还研究了晶粒尺寸对 TNO 多晶薄膜的光电性能影响,他们用 PLD 法在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 面上沉积了 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 薄膜,发现当薄膜的晶粒尺寸较大时,薄膜具有高的导电性和电子流动性,当平均晶粒尺寸 $d < 15\text{nm}$ 时,禁带宽度 E_g 随着 d 的减小而增加,当 $d > 15\text{nm}$ 时 TNO 薄膜发生了蓝移的现象。

以上研究结果表明,在较便宜的衬底上和较为宽松的实验条件下制得多晶薄膜的电阻率也能降低至 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,不足的是其可见光透过率还偏低,如果能进一步调整多晶薄膜的综合光电性能的话, TiO_2 基 TCO 多晶薄膜有望应用于实际生产,今后需对该多晶薄膜的各种影响因素和导电机理做进一步研究。

6 应用与发展前景

作为一种新型的透明导电薄膜, TiO_2 基 TCO 薄膜具备传统 TCO 薄膜高导电性和透明性,因此,在传统 TCO 薄膜的应用领域都有着广泛的应用价值,如太阳能电池透明电极、平面液晶显示(LCD)、电致发光显示(ELD)、电致彩色显示(ECD),防雾除霜玻璃涂层、热反射镜、热屏蔽涂层和电磁波屏蔽涂层等等。

与其他 TCO 薄膜不同的是掺 Nb 的 TiO_2 基 TCO 薄膜的具有高的折射率,在近红外区域有高的透光率,在氢等离子气体中的稳定性比其他 TCO 薄膜(ITO、ZAO)高,未掺杂的 TiO_2 还可作为太阳能电极保护层, Zhang SX 等人^[12]通过卢瑟福背散射实验研究还发现在 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 锐钛矿薄膜中有 90% 的 Nb 原子取代了 Ti 原子,提供大量的载流子,主要原因是 Ti 和 Nb 是相邻族元素,两者的离子半径 $\text{Nb}^{5+}(6.4\text{nm})$ 与 $\text{Ti}^{4+}(6.1\text{nm})$ 相差很小,相互替代时所引起晶格畸变能很小,所以原子的替代能很低, TNO 薄膜的掺杂替代率一般能达到 80%以上,而 TCO 薄膜的掺杂替代率一般只有 50%左右^[15],这也是 TNO 薄膜相比于其他 TCO 薄膜的一个显著的优点。因此, TiO_2 基 TCO 薄膜作为太阳能电池的透明电极、减反射层和保护层方面比其他 TCO 薄膜更有优势。另外, Kasai J 等人^[19]采用磁控溅射方法在 $\text{GaN}(0001)$ 衬底上制备了 TNO 薄膜在膜厚在 170nm 时,电阻率为 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 460nm 波长光照下的透过率大于 95%,研究还表明 TNO 薄膜的折射率与 GaN 的匹配良好,在电极/氮化镓边界上的反射可以被抑制,提高了 GaN 基发光二极管的外部量子效率,因此 TNO 薄膜作为 GaN 基蓝色发光二极管的透明电极材料是很有前途的。Hitosugi T 等人^[7]研究还表明 Nb、Ta 掺杂的 TiO_2 的这类新型透明导电薄膜的得到点自由电子是 d 电子,而其他的透明导电薄膜的自由电子是 s 电子^{[20][21]},基于此性质的不同将有望制造出新的自旋电子器件。

7 结语

目前 TiO_2 基 TCO 薄膜研究中存在一定的问题:首先,在制备技术上,大面积制膜技术还未成熟,低温下制备出的薄膜的综合光电性能还有待进一步提高,因此,今后在薄膜的制备技术上仍需继续研究,可以尝试新的制备方法,如 CVD 法、Sol-gel 法等,制备技术还应朝着大面积、低成本、产业化这个方向继续研究下去。其次,还未在柔性衬底上制备出 TiO_2 基 TCO 薄膜,在柔性衬底上制备出的器件具有可折叠、不易碎、质量轻等优点,如果能够在柔性衬底上制备出光电性能较好的 TiO_2 基 TCO 薄膜,可以扩大其应用范围。随着对 TCO 薄膜的应用越来越广泛,对其需求也在不断增加,而现有的 ITO、ZAO 薄膜已经研究了很多年但仍然存在一些问题,相信新型的 TiO_2 基 TCO 薄膜将成为 TCO 薄膜的研究热点,有望成为新一代的 TCO 薄膜。

References (参考文献)

- [1] Xin Jiang, Chao Sun, et al. Transparent Conductive Oxide Films[M]. Higher Education Press, 2008: 3, 6, 46, 325
姜辛, 孙超, 等. 透明导电氧化物薄膜 [M]. 第 1 版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 3, 6, 46, 325
- [2] Fujishima A, Honda K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [3] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 1997, 388: 431-432.
- [4] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces, *Adv. Mater.*, 1998, 10(2): 135-138
- [5] Minami T, New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bull.*, 2000, 25(8): 38-44.
- [6] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, et al. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO_2 , *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(25): 2521012-1-3.
- [7] Hitosugi T, Furubayashi Y, Ueda A, et al. Ta-doped anatase TiO_2 epitaxial film as transparent conducting oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44(33-36): L1063 - L1065.
- [8] Takeuchi U, Chikamatsu A, Hitosugi T, et al. Transport properties and electronic states of anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ epitaxial thin films. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(2): 023705-1-4.
- [9] Chen T L, Furubayashi Y, Hirose Y, et al. Anatase phase stability and doping concentration dependent refractivity in codoped transparent conducting TiO_2 films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40 (19): 5961-5964.
- [10] Lin H, Kumon S, Kozuka H, et al. Electrical properties of sol-gel-derived transparent titania films doped with ruthenium and tantalum, *Thin Solid Films*, 1998, 315 (1-2): 266-272.
- [11] Gillispie MA, van Hest MFAM, Dabney MS, et al. rf magnetron sputter deposition of transparent conducting Nb-doped TiO_2 films on SrTiO_3 , *J. Appl. Phys.*, 2007, 101 (3): 033125-1-4.
- [12] Zhang SX, Kundaliya DC, Yu W, et al. Niobium doped TiO_2 : Intrinsic transparent metallic antise versus highly resistive rutile phase, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102 (1): 013701-1-4.
- [13] Furubayashi Y, Yamada N, Hirose Y, et al. Transport properties of d-electron-based transparent conducting oxide: anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101 (9): 09370521 - 09370525.
- [14] Carp O, Huisman CL, Reller A, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, 32(1-2): 33-177.
- [15] Hitosugi T, Ueda A, Nakao S, et al. Fabrication of highly conductive $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ polycrystalline films on glass substrates via crystallization of amorphous phase grown by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90 (21): 212106-1-3.
- [16] Yamada N, Hitosugi T, Hoang NLH, et al. Fabrication of low resistivity Nb-doped TiO_2 transparent conductive polycrystalline films on glass by reactive sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46 (8A): 5275 - 5277.
- [17] Yamada N, Hitosugi T, Kasai J, et al. Direct growth of transparent conducting Nb-doped anatase TiO_2 polycrystalline films on glass. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(12): 123702-1-6.
- [18] Yang JY, Li WS, Li H, et al. Grain size dependence of electrical and optical properties in Nb-doped anatase TiO_2 , *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(21): 213105-1-3.
- [19] Kasai J, Hitosugi H, Moriyama M, et al. Properties of TiO_2 -based transparent conducting oxide thin films on GaN(0001) surfaces, *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(5): 053110-1-4.
- [20] Minami T, New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bull.*, 2000, 25(8): 38-44.
- [21] Freeman AJ, Poepplmeier KR, Mason TO, et al. Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides, *MRS Bull.*, 2000, 25(8): 45 -51.