

摘要

p 型透明导电氧化物(TCO)薄膜是近年来半导体材料领域的研究热点之一。在已经报道的 p 型 TCO 薄膜材料中,还没有任何一种材料的性能可以提升至满足实用化的水平。p 型氧化物薄膜在材料的导电机理、合成工艺、器件制备等方面都有待进一步研究。基于此,本论文开展了利用新型脉冲等离子体沉积(PPD)技术制备 p 型 TCO 薄膜的研究工作,主要研究了 Cu、K 掺杂的 p 型 NiO 透明导电氧化物薄膜,以及由它们和 n 型 TCO 薄膜所构成的透明氧化物薄膜二极管。NiO 是一种典型的宽禁带 p 型半导体材料,对其进行适当的掺杂可以提高其在室温下的电导率;PPD 是一种基于脉冲电子束烧蚀靶材形成薄膜的技术。开展利用 PPD 技术制备掺杂氧化镍 p 型薄膜的研究工作,对于拓展透明导电氧化物薄膜材料的新体系、以及开发 p 型氧化物薄膜制备工艺,具有重要的意义与价值。主要研究内容与结论如下:

基于 Cu 外层电子结构 $3d^{10}$ 的能级与 O $2p^6$ 相近、能够在金属-氧化学键中引入共价键成分来诱导形成扩展价带结构、从而降低氧离子电负性对空穴载流子强局域化作用的考虑,首先开展了关于掺铜氧化镍 p 型透明导电薄膜的研究工作。采用 PPD 方法制备了 p 型 $Ni_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0 \sim 0.9$) 薄膜, Cu 掺杂含量的提高有利于改善薄膜的电学性能,但是不利于光学性能;NiO 导电的机理主要源于 Ni^{3+} 存在,薄膜中的间隙氧能产生 Ni^{3+} , 较高基底温度与较低氧气压条件下沉积薄膜都会减少间隙氧的含量,进而降低电导率;经工艺优化后制备的 p 型 $Ni_{0.9}Cu_{0.1}O$ 薄膜,室温下电导率达到 5.17 S cm^{-1} , 可见光区 ($400 \sim 700 \text{ nm}$) 的平均透射率为 60%。

开展了关于掺钾氧化镍 p 型透明导电薄膜的研究工作。利用 PPD 制备了 p 型 $Ni_{1-x}K_xO$ ($x = 0 \sim 0.4$) 薄膜,所制备的薄膜同样没有杂质相的生成,且随沉积温度的提高晶格结构更趋于完善;K 置换 Ni 提供更多的空穴数量,提高了薄膜的电导率;基底温度提高会改善薄膜在可见光区域的透明性,但是同时会减少薄膜中 Ni^{3+} 的含量,不利于薄膜的电学性能;提高沉积薄膜时的氧气压可以同时改善薄膜的电学性能与光学性能。经工艺优化后制备的 p 型 $Ni_{0.75}K_{0.25}O$ 薄膜,室温下电导率达到 4.25 S cm^{-1} , 可见光区的平均透射率接近 60%。

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法模拟计算了 Cu、K 掺杂的 NiO 超晶胞结构。计算结果表明,两种元素的掺杂都使 NiO 能带的费米能级进入价带顶,呈现 p 型半导体特征,并且没有在禁带中引入深能级态。Cu 掺杂 NiO 的价带顶主要由 Ni 3d、Cu 3d 和 O 2p 态贡献,导带底则主要来源于 Ni 4s 态;K 掺杂 NiO 的价带顶主要由 Ni 3d、K 2p 和 O 2p 态贡献。K 掺杂引入的杂质能级对

费米能级附近态密度的贡献没有 Cu 掺杂大。掺杂 Cu 离子引入的 3d 能级与 NiO 价带顶附近的能级发生了杂化,形成的杂化轨道减弱了 O 2p 能级对空穴载流子的局域性,预示着在 NiO 中掺 Cu 能实现更好的 p 型掺杂效果,有利于提高 p 型 NiO 的电导率。

开展了关于 p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/n-IWO 透明氧化物异质结的研究。掺钨氧化铟 (IWO) 是一种具有低电阻率、高迁移率和同时具备可见-近红外区 (700 ~ 2500 nm) 高透射率的新型 TCO 材料,在太阳能电池透明电极、近红外光传感器等领域具有应用价值。通过调整溅射过程中的氧分压,可以控制 IWO 薄膜的电阻率在半导体的范围内,从而获得了与 p 型 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜电学性能相匹配的透明氧化物半导体 n-IWO 薄膜,可见光区平均透射率达到 85%,光学禁带宽度 3.65 eV。在此基础上,采用反应直流磁控溅射法、PPD 和热蒸发法,设计并制备了 IWO/n-IWO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/Al 四层结构的薄膜二极管。二极管在电流-电压 (I-V) 测试中体现了良好的整流特性,整流比接近 90。所制备的薄膜电极与半导体层薄膜间的接触均为欧姆接触,没有产生肖特基势垒。分析了 pn 异质结的能带结构,理论计算得到的内建电势差与二极管的阈值电压大小基本符合。本部分内容对透明氧化物薄膜二极管的制备做出了初步探索,为室温生长全透明非晶氧化物薄膜二极管奠定了实验基础。

非晶透明导电氧化物由于具有结构均一、高载流子迁移率、工艺温度低、易于大面积成膜等优点而特别适用于柔性显示技术。为了进一步拓展 TCO 薄膜在柔性电子学领域的应用空间,需要制备由该类材料构成的有源光电功能器件。这里利用反应直流磁控溅射法和 PPD 技术,并结合掩膜,在室温下生长基于 α -IWO/n-IZO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/ α -IWO 四层结构的全透明非晶氧化物薄膜二极管。通过逐层摸索寻找各层薄膜的最优化工艺。制备的 α -IWO 薄膜电极的最低电阻率达到 $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,可见光与近红外透射率均大于 80%; n 型半导体层采用铟锌氧化物 (IZO),IZO 薄膜具有随沉积过程中氧分压变化的可控电阻率;整个薄膜二极管的各层薄膜均为非晶结构,且表面均匀平整。I-V 测试结果显示,载流子浓度与电导率相接近的 p 型 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 和 n 型 IZO 薄膜的组合获得了较好的整流曲线,整流比达到 40;整个二极管在可见光范围内的平均透射率接近 50%,属于半透明状态,在柔性透明电子器件领域具有良好的应用前景。

关键词: p 型透明导电氧化物薄膜 掺铜氧化镍 掺钾氧化镍 脉冲等离子体沉积 非晶透明氧化物薄膜二极管

中图分类号: O46

Abstract

The p-type transparent conducting oxide (TCO) thin films have been widely researched in recent years. However, until now, the properties of reported p-type TCO films can't meet the commercial applications yet. The conduction mechanism, synthetization method of the materials and device fabrication need to be further studied. In this paper, we study Cu-doped and K-doped NiO p-type transparent conducting films by a newly pulsed plasma deposition (PPD) method, and further the diodes composed of the p-type NiO-based thin films. NiO is a kind of typical wide band gap p-type semiconductor. The conductivity of NiO could be increased by doping with appropriate elements. PPD is a kind of deposition technique based on the ablation of the target. The study on p-type doped NiO films by PPD method is a meaningful work for exploring newly p-type TCO materials systems and preparation methods. Main experimental results and conclusions are as follows:

The energy level of Cu $3d^{10}$ is comparable to that of O $2p^6$ and the formation of covalent bonding is possible, which could lead to large dispersion in the valence band and reduction in localization of positive holes. The study on Cu-doped NiO transparent p-type conducting films was first performed. The $Ni_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0 \sim 0.9$) thin films were prepared by PPD method. The conductivity will be improved with high content of dopant while the transparency will be deteriorated. The conduction mechanism of NiO was mainly ascribed to the existence of Ni^{3+} . Ni^{3+} could be formed by the excess oxygen in films. The conductivity would be decreased due to the decreased amount of Ni^{3+} , which is mainly caused by low depositon temperature and working pressure. The $Ni_{0.9}Cu_{0.1}O$ film exhibits the highest conductivity of 5.17 S cm^{-1} , with an average transmittance of 60% in the visible region (400 ~ 700 nm).

K-doped NiO transparent p-type conducting films was studied. The $Ni_{1-x}K_xO$ ($x = 0 \sim 0.4$) films were prepared by PPD method. There was no impurity peaks detected in films. With the deposition temperature increased, the diffraction peaks would become stronger, which indicate the better crystalline structure. The conductivity of the films were promoted due to the K doping. The transparency was improved with the increase of deposition temperature while the conductivity was deteriorated due to the decrease amount of Ni^{3+} . Both the electrical and optical properties of the films would be improved if deopsited in a high oxygen atmosphere. The $Ni_{0.75}K_{0.25}O$ film deposited at room temperature exhibits the highest conductivity of 4.25 S cm^{-1} , with

an average transmittance of $\sim 60\%$ in the visible region.

First principles based density functional theory have been performed for Cu-doped and K-doped NiO supercells, respectively. The calculation results showed that both the two doped elements make the fermi level of NiO into the valence band maximum (VBM), which was a typical characteristic of the p-type semiconductors. Besides, the doped elements didn't introduce the deep level in the gap. The VBM of Cu-doped NiO was mainly composed of Ni 3d, Cu 3d and O 2p states, respectively, while the conduction band minimum (CBM) consisted mainly of Ni 4s states; The VBM of K-doped NiO was mainly composed of Ni 3d, K 2p and O 2p states, respectively. The impurity level introduced by the K doping contributed less to the states of density near the fermi level in contrast to Cu doping. The 3d level introduced by Cu doping were hybridized with the energy levels from VBM. The formed hybridized orbits would weaken the localization of O 2p level. The results indicate that Cu doping have a better effect on the increase of p-type conductivity.

Transparent oxide hetero-junction of p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/n-IWO was investigated. Tungsten doped indium oxide (IWO) is a newly kind of TCO material with low resistivity, high mobility and high transparency in both visible and near infrared region (700 ~ 2500 nm). IWO films have potential applications in solar cells and near infrared sensors. The resistivity of IWO film could be controlled to match the p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O layer by adjusting the oxygen partial pressure during the sputtering process, with an average transmittance of 85 % in visible region and energy band gap of 3.65 eV. The diode with the structure of IWO/n-IWO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/Al was fabricated by dc magnetron sputtering, PPD method and thermal evaporation. Current-voltage (I-V) curve of the diode exhibits nonlinear and rectifying characteristics. The ratio of forward current to the reverse current is about 90. The ohmic nature of the contacts between electrode layer and semiconductive layer was confirmed. The equilibrium energy band diagram of the pn heterojunction was given. The value of the built-in voltage calculated theoretically is approximately identical with the threshold voltage. The results give the reference for the next step of fabrication of amorphous transparent all oxide film diode at room temperature.

Amorphous transparent conducting oxides are highly favorable for applications in flexible displays because they have many inherent advantages such as robust properties with regard to lattice mismatch and low temperature deposition on large substrates. The optoelectronic devices composed of such materials should be

fabricated to enlarge the applications in the field of flexible electronics. In this paper, amorphous transparent all oxide film diode with structure of α -IWO/n-IZO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/ α -IWO was fabricated at room temperature by dc magnetron sputtering and PPD technique. Each layer was studied respectively to obtain the optimal deposition condition. IWO film as electrode layer showed a resistivity of $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, with an average transmittance over 80% in both visible and near infrared region. Indium zinc oxide (IZO) was used as n-type semiconductive layer. The resistivity of IZO films could be adjusted by the oxygen partial pressure during deposition. Each layer of the diode showed amorphous structure and smooth surface. Diode composed of p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O and n-IZO layers with matched properties obtained the better nonlinear and rectifying I-V characteristics, with a ratio of 40 of forward current to the reverse current and an average transmittance of $\sim 50\%$ in visible region. The results indicate a promising application in flexible transparent electronic devices.

Key words: P-type transparent conducting oxide films, Cu-doped NiO, K-doped NiO, Pulsed plasma deposition, Amorphous transparent oxide film diode

Classification Code: O46

第一章 绪 论

1.1 引言

自 1907 年 Badeker^[1]首次报道了透明导电 CdO 薄膜后,人们开始对透明导电氧化物(Transparent conducting oxide, TCO)产生了较大兴趣。最近几十年来,关于 TCO 薄膜的材料体系和制备技术一直得到蓬勃发展。透明导电氧化物主要是指同时具备高可见光区透射率和低电阻率的宽禁带金属二元或多元氧化物半导体。一般自然界中透明的物质(如玻璃、水晶等)往往不导电,导电的物质(如金属、石墨等)往往不透明,TCO 薄膜的出现打破了人们对该类材料的传统观念,将物质的透明性和导电性有机的结合起来,成为功能薄膜材料体系中非常有特色的一类薄膜。

目前研究和应用最多的 TCO 薄膜材料主要有 In_2O_3 、 SnO_2 和 ZnO 三大体系。该系列材料主要是通过晶格结构中掺入少量高价态元素从而在导带中产生可以自由传导的电子载流子来达到导电的效果:以 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{Sn}_2\text{O}_3:\text{F}$ (FTO) 和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO) 最具代表性。这些薄膜具有高载流子浓度($10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)和低电阻率($10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$),且可见光透射率达 80%~90%。因为这些优异的光学与电学性能,使得它们被广泛应用于光电子器件领域:作为透明电极,可以用于平板显示器与太阳能电池;对入射光波的选择性可以用作热反射镜或者建筑玻璃窗上起热屏蔽作用,节省能源消耗;可以用作表面发热器,在汽车、火车、飞机等交通工具的玻璃窗上防雾除霜。同理,还可以用在防雾摄影机镜头、特殊用途眼镜、仪器视窗、冷冻陈列柜、烹调用加热板上;利用对微波的衰减性,可以用在计算机房、雷达保护区等需要屏蔽电磁波的地方,防止外界电磁波的侵入造成电子设备的误差和保密信息的泄漏;此外,塑料衬底 TCO 薄膜的开发还可以使用途扩大到电子纸、塑料液晶显示器、可折叠太阳能电池等柔性器件中去。

作为光电子产业的基础材料,TCO 薄膜近年来一直保持着迅猛的发展势头,产业化进程一直在加速发展并日趋成熟。然而,不容忽视的是,迄今为止,已经实用化且性能不断得到提升的透明导电氧化物均为 n 型半导体,与之对应 p 型材料的研究却一直未能有重大进展。随着电子工业产业化进程的加速,越来越多的应用领域需要高性能的 p 型透明导电氧化物:如果没有性能优良的 p 型 TCO 薄膜,就无法制备由透明氧化物构成的 pn 结,使得 TCO 薄膜只能作为单一涂层使用而无法构成有源器件;此外,对于包含 p 型半导体工作区的器件,如有机发光二极管、太阳能电池等,也需要有性能良好的 p 型 TCO 电极与之形成欧姆接触,避免 n 型电极与器件中 p 型半导体接触时形成势垒以引起性能劣化。然而长期以来,关于 p 型 TCO 薄膜的研究始终处于实验室阶段,光电性能优良的薄膜至今

尚未获得,无法满足实用化的需求,这无疑制约了 TCO 薄膜在光电子领域应用空间的进一步拓展。

金属氧化物由于其独有的电子结构与能带结构,理论上要形成性能稳定、可见光透明且导电性良好的 p 型薄膜具有很大的难度。高性能 p 型 TCO 薄膜的匮乏已经成为透明导电氧化物材料进一步发展的瓶颈,如何在理论研究及实验方法上有所创新与突破,进而获得光电性能良好的新材料,是透明导电氧化物薄膜今后发展所必须面对的课题。

基于此,本课题将开展利用新型脉冲等离子体沉积(Pulsed Plasma Deposition, PPD)技术来制备研究 p 型 TCO 薄膜的工作。首先回顾了近年来 p 型氧化物薄膜的发展现状,重点介绍了几种具有代表性的材料以及由它们所构成的透明氧化物半导体电子器件,并对该领域的研究前景与发展趋势做了展望。在本章的最后将简要的概述课题的主要研究思路与内容。

1.2 p 型透明导电氧化物薄膜的研究现状

目前已报道的 p 型 TCO 薄膜按材料的分类,主要可以分为铜铁矿系 AMO_2 化合物、层状结构的氧硫族化合物以及掺杂的二元氧化物等。本节将对这几类典型的 p 型 TCO 材料以及由它们构成的透明氧化物电子器件作简要介绍。

1.2.1 AMO_2 铜铁矿基材料

大多数 TCO 材料难以形成本征 p 型导电的主要原因是:金属氧化物中氧原子的 2p 能级低于金属原子的价带能级,不利于形成杂化轨道,使得金属和氧原子只能以离子键方式结合。离子键具有很强电负性,会对价带边缘的空穴产生很强的局域化束缚作用,这样在价带边引入空穴时,会形成深能级陷阱,即使在外加电场作用下空穴也很难在晶格中迁移。

基于此, Kavazoe 等人^[2]认为,可以通过调整材料能带结构和晶体结构的方式来减小氧离子强局域化的作用,进而设计出 p 型 TCO 薄膜材料。首先寻找能级与氧离子 2p 能级相当的满壳层结构的阳离子(最外层电子结构是 $d^{10}s^0$ 和 $d^{10}s^2$), 符合要求的有 Cu^+ 、 Ag^+ ; 其次,选择能使金属-氧键之间引入共价键的晶体结构,减小离子键对空穴的束缚作用;此外,设计的晶体结构还要能尽可能减少闭壳层结构阳离子的配位维数,这样可以增加带隙,使材料对可见光透明。该设计思想被称为价带化学调制(Chemical Modulation of the Valence Band, CMVB)理论。实践中发现具有铜铁矿结构的氧化物符合该设计理论,呈现出较好的 p 型导电性以及可见光范围内的透明性。

铜铁矿结构氧化物的化学通式可以描述为 AMO_2 ，具体结构如图 1-1 所示。 AMO_2 中 A 代表 Cu、Ag，M 代表 Al、Fe、Ga、In 等三价阳离子。每个 A 离子与两个氧离子配位，因为 A 离子的 d^{10} 电子能级与氧离子的 2p 能级非常接近；每个氧离子与周围一个 A 离子和三个 M 离子形成四面体结构，相互作用后会形成 sp^3 杂化轨道，有利于减弱氧离子对引入空穴的局域化作用，这对 p 型导电的形成非常有利。与仅由 A 原子和 O 原子构成的二元氧化物相比，铜铁矿结构中的 A 原子的配位数更低，使得禁带变宽，从而提高可见光的透明性。

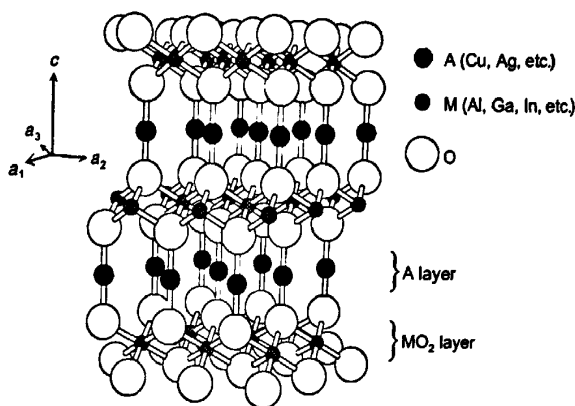


图 1-1 AMO_2 铜铁矿材料的晶体结构^[3]

Kawazoe 等^[2]于 1997 年首次成功制备了铜铁矿结构的 p 型 CuAlO_2 透明导电薄膜。他们利用脉冲激光沉积 (Pulse Laser Deposition, PLD) 方法外延生长了厚度为 500 nm 的薄膜，所制备的薄膜在可见光范围透射率达到 80%，室温电导率为 0.95 S cm^{-1} ，载流子迁移率和浓度分别为 $10.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，Seebeck 系数为 $+183 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。虽然 CuAlO_2 薄膜的性能与 n 型 TCO 材料相比还相差甚远，但是却激发了科研工作者对该类材料的研究热情。其后，Yangi 等人采用 PLD 法在蓝宝石衬底上外延生长的 CuAlO_2 ^[4] 和 CuGaO_2 ^[5] 薄膜，室温电导率分别达到 0.34 S cm^{-1} 和 0.06 S cm^{-1} ，Seebeck 系数为 $+214 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $+560 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ，可见光透过率达到 80%，光学禁带宽度分别为 3.5 eV 和 3.6 eV；Kakehi 等人^[6]采用 PLD 方法制备了 CuScO_2 薄膜，室温电阻率为 $8.6 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ，薄膜在可见光与近红外光区的透射率超过 70%，光学禁带宽度 3.7 eV。

PLD 方法虽然具有工艺重复性好，化学计量比精确，沉积速率可控等众多优点，但是由于其设备昂贵、操作复杂且无法大面积均匀成膜等缺点并不适用于工业生产。相比 PLD，磁控溅射法设备成本低且沉积面积大，可以大面积的均匀成膜，是当今工业化生产中使用最多、最成熟、应用最为广泛的一项镀膜技术。Stauber 等人^[7]首次报道了由射频磁控溅射制得的 CuAlO_2 薄膜，可见光范围内的透射率接近 80%。Banerjee 等人^[8]报道了用直流磁控溅射法制备得到的 CuAlO_2

薄膜。他们 Cu_2O 和 Al_2O_3 粉末在 1100°C 下烧结合成的陶瓷靶作为靶材,在氩气和氧气的混合气氛中溅射,最后退火所得的薄膜电导率达到 0.08 S cm^{-1} ,可见光范围透过率为 70% 左右。随后,他们还溅射了 Cu 粉和铝粉以 1:1 的化学计量比烧结合成的靶材^[9],在 Si(400) 面的衬底上沉积了 CuAlO_2 薄膜,测得薄膜的室温电导率为 0.22 S cm^{-1} ,载流子浓度为 $4.4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$; Gong 等人^[10]利用射频磁控溅射 Cu、Al 金属靶制备了 CuAlO_2 薄膜,发现随着溅射靶材中 Al 含量的增加,薄膜中 Al_2O_3 的含量上升,薄膜导电性减弱,禁带宽度从 2.9 eV 增加到 3.3 eV。

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法也是一项具备工业化应用的成膜技术。Wang 等^[11]用等离子体辅助化学气相沉积法 (PECVD) 制备了 CuAlO_{2+x} 薄膜,其电阻率为 $3.67\text{ }\Omega\text{ cm}$,可见光透射率为 60%,经氧气退火处理后发现薄膜的电导率有所提高。CVD 方法的使用增加了该薄膜商业应用的可能性。

AMO_2 铜铁矿结构的 p 型 TCO 可以通过掺入低价金属离子替代 M^{3+} 位离子来提高薄膜的电导率。Nagarajan 等人^[12]等人制备了掺 Mg 浓度为 5% 的 CuCrO_2 ,薄膜电导率从未掺杂时的 1 S cm^{-1} 上升到 220 S cm^{-1} ,这是迄今为止报道的铜铁矿系 p 型 TCO 薄膜中所能获得的最高电导率。Jayaraj 等人^[13]制备的未掺杂的 CuYO_2 薄膜电导率低于 0.02 S cm^{-1} ,在掺入 Ca 后, $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 薄膜的电导率为 1.0 S cm^{-1} ,250 nm 厚的薄膜可见光区透射率达到 50% 左右。Kykyneishi 等人^[14]通过在 CuScO_2 中掺 Mg 使得电导率从未掺杂的 10^{-4} S cm^{-1} 提高到 $1.5 \times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$ 。

绝大部分的 p 型导电的铜铁矿型材料以 Cu 基化合物为主,Ag 基材料由于难以用简易方便的固相反应法合成而一直难以制备^[15]。一般认为该类氧化物半导体的价带顶是由金属的 d 轨道和氧 2p 轨道杂化而成,与 Cu、O 间的杂化作用相比较,Ag、O 间的杂化作用可能要弱一些,从而增加了对空穴的局域化作用。最早报道的 Ag 基铜铁矿材料为 AgInO_2 ,但是导电类型为 n 型^[16]。最先报道的 p 型导电的 Ag 基铜铁矿材料是由 Tate 等人^[15]发现的 Ag_xCoO_2 ($x < 1$),薄膜电导率为 0.2 S cm^{-1} ,可见光区透射率大约为 50%,禁带宽度为 4.15 eV。Nagarajan 等人^[17]则报道了掺 Mg 的 AgInO_2 粉体 ($\text{AgIn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, $x = 0.1$),经过较高的氟气压或者氧气压处理后会转变成 p 型导电,电导率大概为 10^{-6} S cm^{-1} 。该小组又合成了许多 Ag 基粉体结构的铜铁矿型材料,主要包括 AgScO_2 , AgCrO_2 , AgGaO_2 等,然而由于这些材料的电导率较差,一直没有关于由这些材料所制备获得的 p 型 TCO 薄膜的报道。

1.2.2 SrCu_2O_2 材料

基于 CMVB 理论, Kudo A 等人发现了另一种含铜 p 型 TCO 材料—— $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ ^[18], 其晶格结构示意图如图 1-2 所示。该物质结构以 O-Cu-O 哑铃结构单元互相连接而成, 形成“z”形的一维链同时沿相互垂直的 a 轴和 b 轴方向延伸, 并通过 Sr 相互连接组成; 铜原子位于链中央垂直“z”字的直线上。相比 CuAlO_2 中铜间距 0.286 nm, SrCu_2O_2 中 Cu - Cu 减小为 0.274 nm (链间距为 0.313 nm), 但两者铜间距均处于单质铜和半导体氧化亚铜之间。相邻 Cu 离子的 d^{10} 电子间的相互作用局限在单链内, 这被认为对展宽其光学禁带宽度, 从而对提高其在可见光区的透明度而有利。

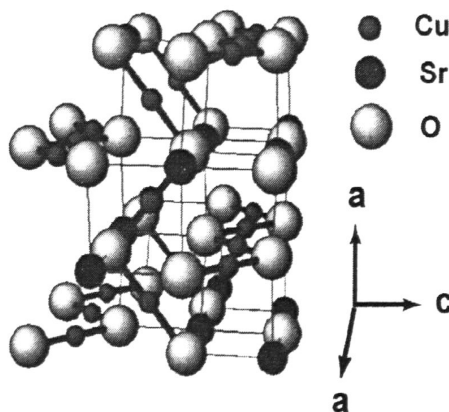


图 1-2 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 晶格结构示意图^[18]

Otha 等人^[19]通过理论计算研究表明, $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 结构属于正方晶系, 属于 I_{41}/amd 空间组, 晶格常数 $a = b = 0.5469 \text{ nm}$, $c = 0.9826 \text{ nm}$ 。具有与 Cu_2O 一样的 O-Cu-O 哑铃结构, Cu 与相邻 O 之间的键长为 0.184 nm, 与相邻 Cu 之间的键长为 0.274 nm。1 个 Sr 离子周围有 6 个氧离子配位以形成稍微有一些变形的八面体。

Bobeico E 等人^[20]用电子束蒸发在石英衬底及 250°C 和 350°C 温度下分别制得 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜。350°C 下制备的薄膜电导率和载流子浓度分别为 $5.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 都优于 250°C 下的 $2.99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 和 $7.19 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。对 250°C 下制备的样品在 N_2 环境下 350°C 分别退火 2 小时和 5 小时, 其电导率都有不同程度的增加, 退火 5 小时的样品电导率达到了 $8.0 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ 。将在 250°C 温度下氧气压强分别为 $4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、 $6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 制备的样品与 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 制备的样品也进行了比较, 发现前者的电导率远小于后者。

除了用优化工艺条件的方法来提高 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的电导率外, 还可以用替位掺杂的方式来提高电学性能。在离子掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 结构中, K 或 Ca 有可能取代 Sr 产生更多的空穴, 从而提高载流子浓度和电导率。

Kudo A 等人^[18]通过在 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 掺入 K 后电导率得到了显著提高,达到了 $4.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, Seebeck 系数为 $+260 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 载流子浓度和迁移率分别为 $6.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $0.46 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。Sheng S 等人^[21]在石英衬底上利用 PLD 方法在 350°C 温度的条件下制备了 Ca 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜, 电导率达到 $8.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 载流子迁移率和浓度分别为 $3.82 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.33 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。Ca 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜其电导率和载流子迁移率都要高于未掺杂的和 K 掺杂的薄膜。Roy B 等人^[22]则采用溶胶-凝胶法分别制备了未掺杂和掺 K 的 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜, 得到的电阻率分别为 2×10^{-3} 和 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 这为 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的工业化生产提供了实验依据。

1.2.3 层状结构的氧硫族化合物

层状的氧硫族化合物 LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{La}$ 、 Ce 、 Pr 或 Nd , $\text{Ch}=\text{S}$ 、 Se 或 Te)^[23,24]也被发现是 p 型透明导电材料, 其晶体结构如图 1-3 所示。 LnCuOCh 是层状复合物, 晶体结构由 $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 沿 c 轴交替堆垛而成, 且呈现出沿 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层内 a 和 b 方向弥散较大而层间 c 方向弥散较小的各相异性。空穴载流子被 $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层局限在 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层内进行传输, $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层可以看作是一个势垒。这种层状结构化合物的能带结构类似于多量子阱 (multi-quantum wells, MQWs) 的能带结构。共价性的 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层构成价带顶形成空穴的导电通道; 而离子性的 $(\text{Ln}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层把 Cu-Ch 键局域在二维的 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 层内, 这样就既保证了 LnCuOCh 体系良好的空穴导电途径, 同时也较好的保证了材料的透明性。如图 1-3 所示, 通过对 LaCuOS 能带态密度计算结果的分析也表明^[24], Cu 3d 和 S 3p 在能级接近, 易杂化形成价带顶 (VBM), 导带底 (CBM) 主要由 Cu 4s 态组成, 费米能级 E_F 低于或接近 VBM, p 型掺杂比较容易和稳定。因此, 该类化合物也是颇具潜力 p 型 TCO 候选材料。

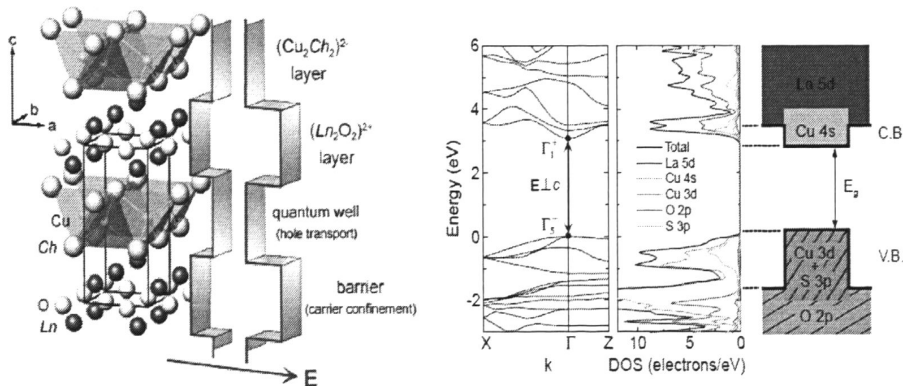


图 1-3 LnCuOCh 的晶体结构与能带结构示意图^[24]

Ueda K 等人^[25]利用磁控溅射法率先制备了 LaCuOS 薄膜, 室温电导率大约为 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, Seebeck 测试表明其是本征 p 型导电。他们随后在薄膜中掺入少量 Sr 替代 La 后, 发现所获得的 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuOS}$ ($x=0.05$) 薄膜电导率提升大约了 20 倍, 且可见光透射率高达 70%, 禁带宽度为 3.1 eV。Hiramatsu H 等人^[26]研究了 $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0-1$) 体系中 Se 掺杂含量对其光电性能的影响, 发现随着 Se 含量的增加薄膜的空穴迁移率呈上升趋势, 当 S 完全被 Se 替代时, LaCuOSe 薄膜的载流子迁移率达到 $8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 而当进一步再在 LaCuOSe 掺入 Mg 后, 膜的电导率上升至 140 S cm^{-1} , 对应空穴迁移率和浓度分别为 $4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。中国科学院上海硅酸盐研究所的黄富强等人^[27]于 2000 年报道了 $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$ 材料, 其在常温下的电导率高达 $2.6 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$, Seebeck 系数为 $+21.1 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 该材料的电导率已经与商用 ITO 相接近, 能带理论计算确定该化合物是 p 型半导体。

类似该类层状结构的 p 型材料还有纯硫族化合物 BaCu_2S_2 。Park S 等人^[28]于 2002 年报道了利用射频磁控溅射法制备的 BaCu_2S_2 薄膜, 所获得的薄膜电导率为 17 S cm^{-1} , 霍尔迁移率为 $3.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 但是光学禁带宽度仅为 2.3 eV, 对于波长小于 540 nm 的可见光完全吸收, 无法满足透明化的要求, 从而限制了该类材料作为透明导体的应用。

1.2.4 主族二元氧化物 p 型掺杂

ZnO 作为一种宽禁带氧化物半导体材料, 具有低电阻率、高可见光透射率、高激子束缚能、抗辐射能力好、原料丰富、成本低、无毒等特征与优点而被广泛应用于太阳能电池、液晶显示、气敏传感器、压敏器件等领域。自从 ZnO 的紫外受激辐射被发现后^[29], 相比 GaN, ZnO 成为了更理想的室温短波发光器件材料, 有望开发出相应的紫外光探测器、发光二极管(LED)和半导体激光器(LD)等。然而, 纯 ZnO 半导体为本征 n 型导电, 存在诸多施主缺陷(如氧空位和间隙锌等), 对受主掺杂会产生高度自补偿作用, 难以实现 p 型导电类型的转变, 因而无法获得高性能的 p 型 ZnO 薄膜。为了真正实现 ZnO 基光电器件的实用化, 必须对其进行 p 型掺杂的研究。

理论上可以构成 p 型 ZnO 的掺杂元素通常包括 I 族元素(Li、Na、K、Ag、Cu)、V 族元素(N、P、As、Sb、Bi)等。事实研究表明, I 族元素掺杂易形成间隙而成施主态, 具有高度的自补偿效应, 作为受主掺杂并不理想。因而目前关于 ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究主要集中在 N、P、As 等 V 族元素以及施主-受主元素的共掺杂上。

关于 N 掺杂 ZnO 的研究开展的比较早。Look D C 等人^[30]利用 MBE 的方法,

采用 N_2 等离子气源作为掺杂气源, 成功实现了 ZnO 薄膜导电类型的 p 型转变, 载流子浓度为 $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率达到 $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 二次离子质谱 (SIMS) 的结果显示 N 的掺杂浓度高达 10^{19} cm^{-3} 。Guo X L 等人^[31]以 N_2O 作为掺杂气源, 利用 PLD 方法制备了掺 N 的 p 型 ZnO 薄膜, 实验中发现 N_2O 通过电子回旋共振 (ECR) 得到活化, 增加了薄膜中 N 的掺杂浓度, 薄膜的电阻率在 $2 \sim 5 \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度和迁移率分别为 $3 \times 10^{18} \sim 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $0.1 \sim 0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。Li X 等人^[32]则用 NO 作为掺杂源, 利用 CVD 方法制备了 p 型 ZnO 薄膜, 电阻率大约 $17.3 \Omega \text{ cm}$, 空穴迁移率和浓度分别为 $0.34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。Joseph M 则指出在可能的 p 型 ZnO 掺杂元素中, N 是最好的受主, 能产生浅受主能级^[33]。

对于 P 元素的掺杂, Aoki T^[34]等人首先采用激光掺杂法将 Zn_3P_2 薄膜中的 P 热扩散掺杂入 ZnO 制成了 p 型 ZnO 薄膜。Kim K K^[35]等人利用磁控溅射法, 以 P_2O_5 作为掺杂源制备了 P 掺杂 ZnO 薄膜, 薄膜在 800°C 的温度下经 N_2 保护退火后, 获得了性能较好的 p 型 ZnO 薄膜, 电阻率为 $0.59 \sim 4.4 \Omega \text{ cm}$, 空穴迁移率 $0.53 \sim 3.51 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 空穴浓度 $1.0 \times 10^{17} \sim 1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。关于 V 族元素的掺杂还有 $ZnO:\text{As}$ ^[36-38]、 $ZnO:\text{Sb}$ ^[39]等 p 型薄膜, 限于篇幅这里就不做详细介绍了。

Yamamoto T 等人^[40]通过对 ZnO 电子结构的理论计算指出: n 型掺杂 (如 Al、Ga、In) 可以降低晶体中的 Madelung 势, 而 p 型掺杂 (如 N) 却会使之升高。如果实行活性施主与活性受主共掺杂, 就能以施主-受主间的引力取代原有受主间的斥力, 增加受主掺杂原子的溶解度, 可得到更浅的受主能级, 从而制备出空穴载流子浓度高且性能稳定的 p 型 ZnO。III-V 族元素共掺杂技术已成为目前获得 p 型导电 ZnO 薄膜的主要途径。

Joseph M^[33,41]等人采用 PLD 技术制备了 Ga、N 共掺的 p 型 ZnO 薄膜。他们在实验中以 Ga_2O_3 和 ZnO 混合物为靶材, 利用 N_2O 作为 N 源, N_2O 经电子回旋共振活化后, 获得了 p 型 ZnO 薄膜, 薄膜的电阻率为 $0.5 \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。通过对比 XPS 结果的分析, Ga、N 的比值接近 1:2, 由此推测 Ga 和 N 形成了 N-Ga-N 的结构, 减弱了作为受主的 N 原子相互间的排斥作用, 从而提高了掺杂浓度。然而迁移率很低, 只有 $0.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 主要是由于薄膜中的形成的稳定化合物 GaO 散射所致。Singh A V 等人^[42]利用射频磁控溅射法制备了电阻率较低的 Ga-N 共掺 p 型 ZnO 薄膜, SIMS 分析结果表明, 单独掺 N 时, N 离子的浓度最高为 $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 单独掺 Ga 时, Ga 离子的最高浓度可达 $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 说明 Ga 比 N 在 ZnO 中的固溶度高而更容易掺入 ZnO。当 Ga、N 共掺时, N 的浓度最高达到 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 此时 Ga 的浓度也增加到 $2.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 说明了共掺可以有效的提升 N 在 ZnO 中的固溶度。

Biall 等人^[43]利用喷雾热解法得到了 N-In 共掺的 ZnO 薄膜, 分别用

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR, 0.5 mol/l), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (AR, 2.5 mol/l), $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (AR, 0.5 mol/l), 作为 Zn、N、In 源制备了高性能的 p 型 ZnO, 电阻率为 $1.7 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。制备的样品 XRD 结果表明, 薄膜呈现多晶结构, 并且没有良好的择优取向, Hall 效应测试结果得到空穴迁移率高达 $155 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

理论分析表明^[44], 在各种共掺技术中, Al-N 共掺可能是一种相对更好的实现 ZnO p 型掺杂的途径。和 Ga、In 相比, Al 具有原料丰富、价格便宜、绿色环保等优点, 因而和其他几种共掺技术相比, Al-N 共掺的研究会更具有实用意义。浙江大学硅材料国家重点实验室对 Al、N 共掺技术的研究最为深入。叶志镇^[45-55]等认为磁控溅射技术是目前制备 Al、N 共掺 p 型 ZnO 薄膜的主要方法, 他们经过大量的研究报道后发现以 Zn-Al 合金为靶材, N_2O 或 NH_3 为 N 源, $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$ 或 NH_3-O_2 为溅射气氛, 溅射功率为 54 W, 生长温度 $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 的工艺条件下可以获得性能良好的薄膜, 可见光区透射率一般高于 90%, 薄膜的电阻率在 $10^0 \sim 10^2 \Omega \text{ cm}$ 。

SnO_2 也是一种常见的透明导电材料, 属于正方金红石结构, 空间群为 $\text{D}^{14}(\text{P4}_2/\text{mmn})$ 。 SnO_2 薄膜由于具有低电阻率、对可见光透明、热稳定性好、化学性能稳定、硬度高、原材料价格低廉和生产成本低等特点, 在太阳能电池, 节能窗、气敏传感器等领域中, 有着非常广泛的应用。

目前投入实际应用的透明导电 SnO_2 薄膜都是 n 型半导体。同 ZnO 类似, SnO_2 薄膜的 p 型掺杂技术是实现氧化锡基光电器件的关键。理论上实现二氧化锡 p 型掺杂的元素可选用 I 族 (Li、Cu)、II 族元素 (Zn) 和 III 族元素 (Al、In、Ga) 等。

2004 年, Bagheri-Mohagheghi M M 等人^[56]采用喷雾热分解方法首次在玻璃基片上成功地制备了 Li 掺杂的二氧化锡 p 型透明导电薄膜。霍尔效应测试结果表明, Li 掺杂浓度为 2 wt.% 时, 载流子的导电类型由电子转为空穴导电, 而当掺杂浓度上升到 17.5 wt.% 时, 空穴浓度达到最高值 $1.10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 薄膜具有最低方块电阻 $3.5 \text{ k}\Omega/\square$ 。未掺杂时薄膜的禁带宽度为 4.11 eV, 随着薄膜中 Li 含量的升高, 禁带宽度会变小。该研究小组随后又采用同样的方法制备了 Al 掺杂的 p 型 SnO_2 薄膜^[57], 研究了 Al 掺杂浓度变化对薄膜的结构、光学和电学性能的影响。实验结果显示, 在基片温度为 480°C 的条件下制备的所有薄膜都为多晶结构, 沿 (110)、(211) 和 (301) 面的择优取向, 晶粒大小为 28.7 nm。霍尔效应测试结果表明, 当 Al 掺杂浓度为 8.0 at.% 时, 薄膜的导电类型从 n 型转变成 p 型。与 Li 掺杂 SnO_2 薄膜情况类似, 未掺杂的薄膜的禁带宽度为 4.105 eV, 掺杂后的薄膜吸收边会向长波方向移动。掺杂浓度为 8.4 at.% 时, 薄膜的空穴载流子浓度达到最高 $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率达 $25.9 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。Ahmed S F 等人^[58]

则采用溶胶-凝胶法沉积了 Al 掺杂的 SnO_2 薄膜。研究发现当 Al 掺杂浓度小于 12.05 % 时, 薄膜的导电类型为 n 型。而当 Al 掺杂浓度大于 12.05% 时, 薄膜的导电类型又转变为 p 型导电。所制备的薄膜在可见光范围的透射率达到 80%, 且随薄膜中 Al 含量的增加而增加。

Chen C 等人^[59]利用磁控溅射方法在石英玻璃基片上沉积铟锡合金 (In/Sn 原子比 0.2) 金属膜, 然后通过热氧化的方法制备 p 型透明导电锡铟氧化物薄膜。实验发现 600°C 为最佳热氧化温度, 空穴浓度高达 $9.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。Ji Z 等人^[60]则采用喷雾热分解法制备 p 型掺 In 二氧化锡薄膜。实验结果显示, In/Sn 比分别为 0.1 和 0.12, 以及热处理温度 $T \geq 600^\circ\text{C}$ 时, 薄膜为 p 型导电。而当 $T < 600^\circ\text{C}$ 时, 薄膜导电类型则转变为 n 型; 在 $T = 700^\circ\text{C}$ 条件下热处理得到的薄膜, 在 $\text{In/Sn} > 0.2$ 时, 薄膜是 n 型导电; 而当 $\text{In/Sn} < 0.2$ 时, 薄膜导电类型转变为 p 型。

Huang Y X 等人^[61]报道了 Ga 掺杂二氧化锡 p 型透明导电薄膜。他们先利用直流磁控溅射锡镓 (Ga/Sn 原子比为 0.2) 合金靶在石英玻璃基片上沉积一层金属膜, 然后再通过热氧化的方法生成了 p 型透明导电氧化物薄膜。实验结果表明薄膜为金红石结构, 可见光范围透射率高达 85%, 禁带宽度为 3.8 eV。霍尔效应测试结果显示, 热处理温度太高或太低都不利于 p 型导电的生成。温度在 600 ~ 650°C 范围内时, 薄膜的空穴浓度达到最高 $8.84 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

Ni J 等人^[62]则在射频磁控溅射制备 Sb 掺杂 SnO_2 薄膜的研究过程中发现, 薄膜在不同的后期退火处理条件下, 导电类型会发生变化。将所制备的薄膜在 700°C 的温度下大气中退火 4 个小时, 可以获得最高空穴浓度 $5.83 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 对应电阻率与迁移率分别为 $0.166 \Omega \text{ cm}$ 和 $0.647 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。研究还发现沿 (101) 面择优生长的薄膜更容易形成 p 型导电。

ZnO 与 SnO_2 薄膜虽然具有很多独特的优点, 且已初步实现了薄膜的 p 型掺杂, 但由于作为本征 n 型半导体通常会形成产生较多施主缺陷进而对受主掺杂产生高度的自补偿效应, 使得薄膜在室温下的导电类型容易发生由空穴导电向电子导电的转变, 其稳定性还有待考验。为了满足更多的应用需求, 关于其 p 型掺杂技术与工艺措施都还需要进一步完善。

1.2.5 氧化镍 p 型透明导电薄膜

NiO 作为一种重要的光电功能薄膜材料, 近年来在磁性自旋阀多层膜^[63,64]、电致变色玻璃^[65]、气敏传感器^[66]、紫外光探测器^[67]等领域有着非常广泛的应用。NiO 的晶体结构属于 NaCl 型, 晶格常数 $a=b=c=0.416 \text{ nm}$, 室温下的禁带宽度为 3.6 ~ 4.0 eV。纯净的 NiO 晶体是一种莫氏^[68]绝缘体 (Mott-Hubbard insulator), 在室温下电阻率比较高, 但在实际形成薄膜的过程中, Ni 和 O 的成分往往会偏

离化学剂量比, 当镍氧比小于 1 时, 薄膜中的富余氧 (excess oxygen) 会促使 Ni^{3+} 离子的形成从而使薄膜呈现 p 型半导体的特征^[69]。

关于氧化镍 p 型透明导电性能研究的报道, Sato H 等人^[70]于 1993 年最先报道了由射频磁控溅射法制备的 p 型 NiO 薄膜, 在衬底温度为 200°C 条件下制备的薄膜电导率为 7.0 S cm^{-1} , 载流子浓度为 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 对于厚度为 110 nm 的薄膜, 可见光区平均透射率约为 40%; 属于半透明状态。Lu Y M 等人^[71]同样采用射频磁控溅射法制备了 NiO 薄膜并研究了薄膜的电阻率、微结构等性质与衬底温度间的变化关系。实验结果表明纯氧气氛且基底温度为 300°C 条件下制备得到的薄膜电阻率为 $0.22 \text{ } \Omega \text{ cm}$, 空穴载流子浓度为 $4.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 薄膜为多晶结构且沿 (111) 面择优生长。在随后的研究中他们还发现当衬底温度从 300°C 升高到 400°C 时, 薄膜的电阻率会从 $0.22 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 升高到 $0.70 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 。Chen H L 等人^[72,73]研究了射频磁控溅射中溅射功率和衬底温度对 NiO 薄膜结构、光学和电学性能的影响, 结果显示, 在保持衬底温度不变的情况下, 薄膜的电阻率会随着溅射功率的增大而增加。在衬底温度为 350°C 和溅射功率为 100W 条件下制备的薄膜获得了最低电阻率, 大小为 $16.7 \text{ } \Omega \text{ cm}$, 对应空穴载流子浓度为 $3.13 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; Ai L 等人^[74]利用射频磁控溅射法在 Si (100) 面的衬底上制备了 NiO 薄膜, 研究了薄膜性能随衬底温度变化的关系。发现薄膜中 Ni^{3+} 的含量会随着衬底温度的升高而减小, 随着衬底温度从室温上升到 400°C, 薄膜的电阻率也从 $(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 增大到 $(8.7 \pm 0.1) \text{ } \Omega \text{ cm}$, 光学禁带宽度则从 3.65 增加到 3.88 eV。Hotovy I 等人^[75]则通过采用直流磁控溅射法溅射纯度为 99.9% 的金属 Ni 靶制备了 NiO 薄膜, 研究了改变沉积过程中溅射 O_2 含量的变化对薄膜性质的影响, 结果表明在 O_2 含量为 25% 时, 制备的薄膜呈现多晶结构, 且化学剂量配比比较好, 薄膜电导率为 $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。

除了通过优化制备工艺的方法来提高薄膜中富余氧的含量进而提高薄膜的电导率外, 还可以通过掺入一价离子 (如 Li^+ , Na^+ , K^+ 等) 取代 NiO 晶格中的 Ni 原子位置来形成受主掺杂从而提高空穴浓度。目前关于 p 型 NiO 掺杂的研究报道还较少。Joshi U S 等人^[76]采用 PLD 方法制备了 Li 掺杂的 NiO 薄膜, 研究了薄膜成分中 Li 含量的变化对光电性能的影响, 结果显示随着 Li 含量的增加, 薄膜的电阻率从近乎绝缘体的性质下降到 $1.41 \text{ } \Omega \text{ cm}$, 而光学透明性却有所下降。

1.2.6 透明氧化物薄膜二极管

基于 CuAlO_2 等 p 型 TCO 薄膜的成功开发, 使得透明氧化物 pn 结的制备有了可能。半导体 pn 结是光电子领域中最为基础的元器件, 由氧化物构成的透明结可以被广泛应用于制作二极管、激光器、LED、光电探测器、太阳能电池等一

系列光电子器件,从而能够真正为电子电路开辟出实现全透明的道路^[77]。

1993 年, Sato^[70]等人首次制备了 p-NiO/i-NiO/i-ZnO/n-ZnO:Al 半透明薄膜二极管,该器件具有整流特性,可见光透射率约为 20%。Kudo A 等人^[78]在玻璃衬底上成功制备了结构为 ITO/p-SrCu₂O₂/n-ZnO/n+-ZnO 薄膜二极管, p 型层和 n 型层的厚度分别为 195 nm 和 400 nm,在可见光区域的透射率大于 70%, I-V 曲线在电压为 -1.5 ~ +1.5 V 的内显示出了良好的整流特性,正反向电流之比大于 80,开启电压在 0.3 ~ 0.6 V 之间。Hoffman R L 等人^[78]在玻璃基板上制备了结构为 n+-ITO/i-ZnO/p+-CuYO₂:Ca 的 p-i-n 型全透明氧化物异质结二极管,整个器件的厚度为 750 nm,可见光范围内的透射率在 35 ~ 65 % 之间, ±4 V 偏压处的正反向电流比高达 60,展现出了良好的整流特性。

由于半导体同质结具有器件制备工艺相对异质结简单、界面晶格匹配性好,器件性能高等优点,使得关于透明氧化物同质结的研究也吸引了许多科研工作者的目光。Yanagi H 等人^[79]发现对 CuInO₂ 进行施主掺杂后(如 Sn)会使材料转变为 n 型半导体,基于此,他们制备了 ITO/p-CuInO₂:Ca/n-CuInO₂:Sn/ITO 结构的 CuInO₂ 同质结全透明氧化物薄膜二极管,开启电压为 1.8 eV,可见光透射率达到 60 ~ 80 %。AoKi T 等人^[34]等人通过 KrF 激光照射 Zn₃P₂ 分解出 P 原子扩散进 ZnO 中实现 p 型转变,从而自发的形成 p-ZnO:P/n-ZnO 同质结同质,具有电致发光特性。Jang S 等人^[80]也采用 P 扩散的方法获得 p-ZnO:P/n-ZnO 二极管,施加 +3/-5 V 电压时,整流比为 70,正向开启电压约为 4 V。Hwang D K 等人^[81]则报道了 n-ZnO/p-ZnO:As 的透明同质结,导通电压为 2.5 V。Zhuge F 等人^[82]报道了 p-ZnO:Al,N/n-ZnO:Al 结构的二极管,阈值电压为 2 V。

半导体紫外光探测器具有体积小、灵敏度高、响应快、易于集成等优点。目前关于半导体紫外光探测器的材料研究主要集中于 GaN 器件。Ohta 等人^[67]利用 p 型 NiO 和 n 型 ZnO 合成了一种透明氧化物紫外线探测器。在室温下具有很好的紫外光谱响应,超过了商用 GaN 紫外探测器的响应率。

Tonooka 等人^[83]则制备了一种结构为 n⁺-ZnO/n⁻-ZnO/p-CuAlO₂/ITO 的全透明氧化物薄膜二极管,在 ±1.5 V 的偏压下,正反向电流比为 90。该器件对短波辐射有响应,在蓝光照射下会产生 80 mV 的光伏电压。由于该二极管在可见光范围内的透过率达到 70%,因此可以说是一种潜在的透明太阳能电池,在未来窗户玻璃发电上具有良好的应用。

Ohta H 等人^[84]开发了基于 p-SrCu₂O₂/n-ZnO 异质结的紫外发光二极管,在 350 ~ 800 nm 波长范围内,发光中心位于 382 nm,在 600°C 温度下沉积的器件开启电压为 3 V。Jiao S J 等人^[85]报道了 p-ZnO:N/n-ZnO 发光二极管,阈值电压是 4 V,发光峰位于蓝紫波长区域。氧化物 LED 相比 GaN-LED 具有许多优势:

许多氧化物材料的成本非常便宜且有可能利用紫外线发光，其衬底也可以采用氧化物，成本很低，从而实现从电极到衬底的全氧化物透明 LED。

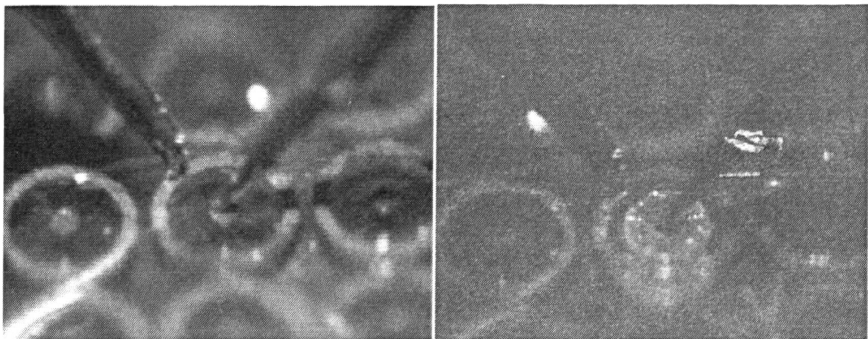


图 1-4 不同电极形状的 ZnO LED 发光照片^[86]

Tsukazaki A 等人^[87]制备出了同质结的 ZnO 发光二极管。在制备过程中，他们主要用到与 ZnO 晶格失配度极小的镁铝酸铈作为衬底，先在上面生长 100 nm 的缓冲层，然后生长一层 400 nm 的 n 型 ZnO 半导体薄膜，再生长一层 10 nm 的本征 ZnO 薄膜，再生长一层 150 nm 的 p 型 ZnO，这样就制备出一个 ZnO 基同质 p-i-n 结发光二极管。这种二极管能发出中心波长为 430 nm 的蓝光，这个结果极大地鼓舞了人们对 ZnO 基光电器件的信心。图 1-4 是一个欧姆接触电极和一个环形欧姆接触电极的 ZnO 发光二极管图片。

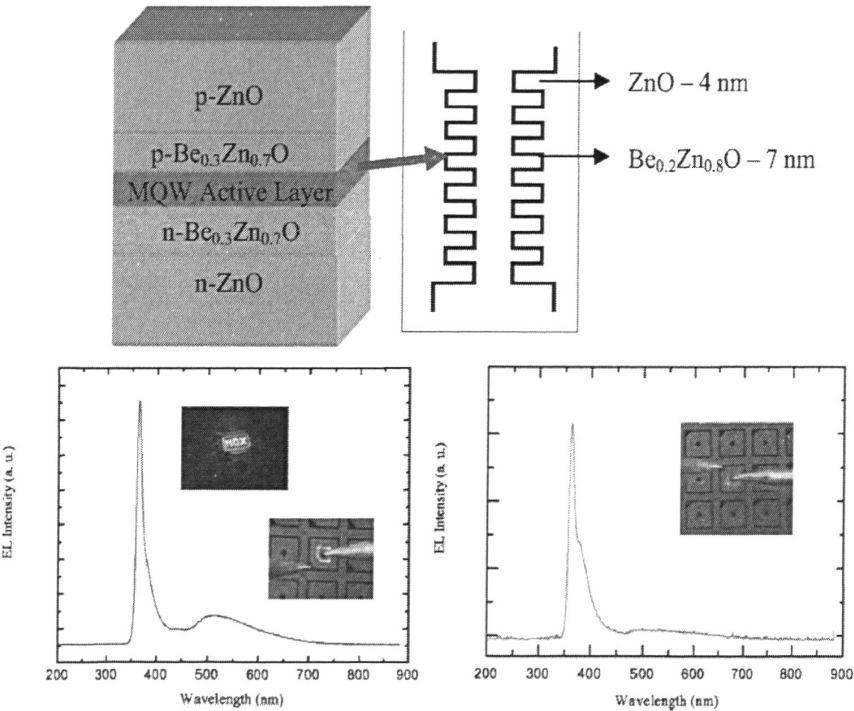


图 1-5 ZnO 多量子阱紫外光 LED 器件结构与电致发光谱^[88]

Ryu 等人^[88]采用混合束沉积法 (hybrid beam deposition, HBD) 生长出 As 掺杂 p 型 ZnO 薄膜, 并且制备出 ZnO/ZnBeO 多量子阱 LED。图 1-5 为该器件结构示意图及室温电致发光图谱, 中间的量子阱层由七组 7 nm 未掺杂的 $\text{Be}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 和 4 nm ZnO 交替组成。顶端 p 型导电的 ZnO 与 $\text{Be}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ 通过掺入受主离子 As 获得, 而底端 n 型导电的 ZnO 与 $\text{Be}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ 则通过掺入施主离子 Ga 来获得。该器件显示出良好的带边电致发光特性, 360 nm 到 390 nm 之间由于量子阱激发态观察到了发光主峰。由于施主受主对结合在 550 nm 处也观察到了一个发光峰。更进一步, 该课题组^[89]采用同样的 As 掺杂技术制备了 ZnO 基紫外激光器。虽然该器件紫外激光信号较微弱, 但这是国际上首个 ZnO 基紫外激光器的报导, 极大推动了该领域的研究发展。

1.2.7 p 型氧化物沟道层 TFT

薄膜晶体管 (Thin-film transistor, TFT) 是一种电压受控的三端器件, 属于绝缘栅型场效应晶体管, 以半导体薄膜作为有源沟道层, 通过栅极电压来调控沟道层电阻大小, 从而控制源漏电极之间的电流。TFT 是一类重要的半导体器件, 主要应用于平板显示技术。目前, 在有源矩阵液晶显示中使用的 TFT 主要有两种, 一种是非晶硅 (a-Si) TFT, 一种是多晶硅 (p-Si) TFT。非晶硅 TFT 由于易于在低温下大面积制备, 技术成熟, 是目前使用最为广泛的技术。然而, 由于其迁移率的不足 (小于 $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), 电流供给能力较弱, 无法以 120 Hz 及 240 Hz 驱动新一代 $2\text{k} \times 4\text{k}$ 大尺寸显示器, 不能适应快速、大面积和更高清晰度显示的需求; 低温多晶硅 (LTPS) TFT 凭借其较高的载流子迁移率 (比非晶硅高两个数量级), 具有反应速度快、高亮度、高清晰度等优点, 迅速成为一种继非晶硅 TFT 后的主流技术。然而由于其制作工艺复杂、设备昂贵且大面积低温工艺难以实现^[90], 不能适应柔性显示的需求, 同样阻碍了其在显示领域的应用。

近年来, 透明氧化物半导体 TFT 因其迁移率较高、透明、均一性好、工艺温度低、制作工艺简单^[91]而备受全球显示器技术人员关注。目前, 氧化物半导体 TFT 是驱动超精细液晶面板、有机 EL 面板以及电子纸等新一代显示器的 TFT 材料的最佳候选之一。若用全透明氧化物 TFT 代替非晶硅 TFT 作为像素开关, 将使得显示屏更清晰、明亮, 从而带来显示技术的革新。世界各地的研究者开始对透明氧化物半导体 TFT 进行了大量的研究。

目前已经实用化的氧化物半导体 TFT 均为 n 型导电。然而, 由于缺乏具有高迁移率、性能稳定、易于制备的 p 型氧化物半导体, 使得 p 型氧化物薄膜在 TFT 的应用中受到了一定的限制。发展 p 型氧化物 TFT 与 n 型同等重要: p 型氧化物沟道层由于具有空穴注入的特点更适合驱动 OLED 高开口率像素单元; 此

外, n 型氧化物 TFT 只有与 p 型氧化物结合才能组成全氧化物双极型薄膜场效应晶体管以及互补型反相器逻辑电路, 这是实现电路全透明化的基础。由于目前 p 型氧化物半导体材料的发展远远落后于 n 型, 因此研究开发具有与 n 型器件质量相匹配的 p 型氧化物材料成为透明氧化物半导体 TFT 发展的当务之急。

虽然符合 CMVB 理论的 Cu 系铜铁矿基材料、 SrCu_2O_2 以及 LaCuOCh ($\text{Ch}=\text{S}$ and Se) 都是 p 型氧化物半导体, 但是由于迁移率较低或载流子浓度太高而无法使 TFT 器件工作^[92]。相较之下, Cu_2O 则是一种迁移率高达 $\sim 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 且空穴载流子浓度可以控制在 10^{15} cm^{-3} 量级的 p 型导电氧化物^[93,94]。基于此, Kosuke Matsuzakid 等人^[92]于 2008 年率先报道了的 p 型 Cu_2O 沟道层 TFT。他们首先采用 PLD 方法在单晶 MgO 的基片上制备了 Cu_2O 薄膜, 并研究了铜氧化物的相图。650 nm 厚的单晶 Cu_2O 薄膜最高迁移率达到 $90 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。在此基础上, 他们制备了宽长比 300:50 μm 的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ 顶栅结构的 TFT。经测试器件的迁移率大约是 $0.26 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 电流开关比大约是 6 倍。

由于 PLD 制备单晶薄膜的工艺复杂, 且温度较高 (高于 575°C), 无法满足应用的需求。Fortunato E 等人^[95]紧随其后又报道了由磁控溅射工艺制备的 p 型 Cu_2O 沟道层 TFT。首先在室温下溅射纯度为 99.997% 的 Cu 靶, 然后将薄膜至于大气中在 200°C 的低温下退火 10 小时。结果表明退火温度对 Cu_2O 结构的变化影响不大, 但是载流子浓度从 $3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $3.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。在此基础上, 制备了由 $\text{ITO}/\text{ATO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{IZO}$ 底栅结构的全透明 TFT, I-V 测试结果如图 1-6 中 (b) 图所示, 器件的迁移率达到 $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 电流开关比 2×10^2 倍, 在可见光区的透射率高达 80%。

Sung 等人^[96]则报道了基于 p 型 CuO 沟道层的 TFT。他们首先利用磁控溅射法在室温下制备了薄膜。经 XRD 检测, 室温制备的薄膜呈现 Cu_2O 单相结构, 但是在大气中退火后, 薄膜迅速转变为 CuO 单相结构。在此基础上, 制备了 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{CuO}/\text{NiAu}$ 底栅结构 TFT, 栅绝缘层 SiO_2 由 p 型 Si 热氧化而成, NiAu 顶电极由电子束蒸发制备。如图 1-6 中 (c) 图所示, 经过 300°C 退火后的沟道层薄膜器件开关比达到 $\sim 10^4$, 场效应迁移率为 $0.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

Fortunato E 等人^[97]认为, 除了 Cu_2O 外, SnO 的能带结构也符合 p 型氧化物沟道层工作的要求。 SnO 是一种本征 p 型导电的氧化物半导体材料, 价带顶主要由 Sn 5s 和 O 2p 轨道杂化构成, 导带底则主要由 Sn 5p 轨道构成^[98]。由于金属阳离子的 s 轨道空间扩展非常之大, 且呈球形对称各向同性, 在重金属氧化物相邻阳离子之间的 s 轨道重叠成为可能, 因而价带顶的空穴传输不受薄膜晶格结构的影响, 迁移率很大; 此外, 如图 1-7 所示, 由杂化轨道构成的价带顶还会减弱 O 2p 轨道电负性对空穴的局域化作用, 从而进一步增大空穴的迁移率。

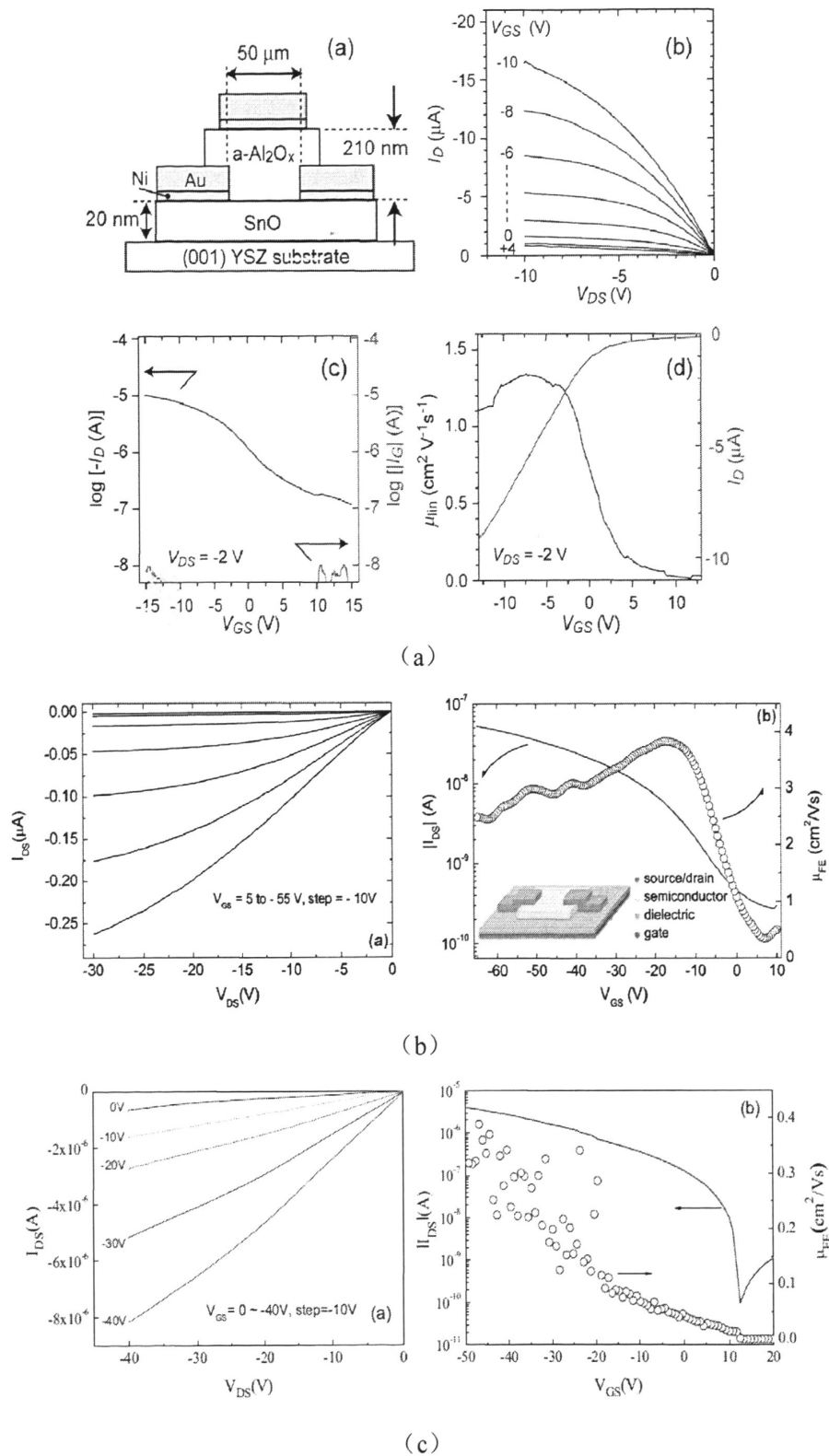


图 1-6 典型 p 型氧化物沟道层 TFT 输出转移特性曲线

(a) SnO^[99] (b) Cu₂O^[95] (c) CuO^[96]

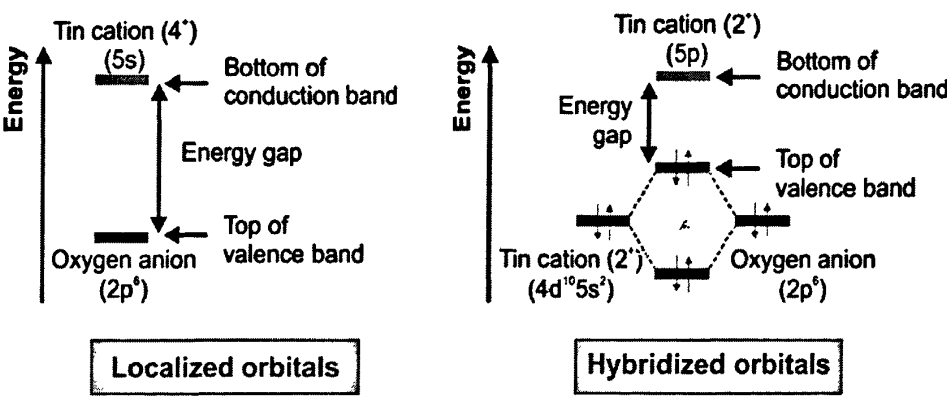


图 1-7 Sn₂O 与 SnO 的能带结构示意图^[97]

Ogo Y 等人^[99]最先报道了 p 型 SnO 沟道层 TFT。他们利用 PLD 方法首先在 YSZ (001) 面的衬底上制备了单晶 SnO 薄膜，然后利用 PLD 方法沉积 Al₂O_x，电子束蒸发沉积 NiAu 电极，制备了 SnO/Au/Al₂O_x/Au 顶栅结构的 TFT，结构如图 1-7 中 (b) 图所示。TFT 在真空中快速退火后，得到的迁移率为 1.3 cm²V⁻¹s⁻¹，开关比达到~10² 量级。

中科院宁波材料技术与工程研究所的梁凌燕^[100,101]则采用两步法制备了 p 型 SnO 薄膜，利用电子束蒸发设备和氧化锡蒸发料，室温条件下在栅介质层上沉积 100 nm 的 SnO 非晶薄膜，其后在氩气气氛下进行热退火处理，退火温度为 300 ~ 450℃。将其运用于 Si/SiO₂/SnO/NiAu 底栅结构 TFT，所得阈值电压、开关比和饱和区场效应迁移率分别为-3.5 V，200 和 0.46 cm²V⁻¹s⁻¹。

1.2.8 小结与展望

尽管 p 型 TCO 薄膜出现的时间不长，性能水平还较低下，制备方法也有待不断探索，但是已经成为透明电子学研究领域值得重视和发展的方向之一。目前所报道的任何一种 p 型 TCO 材料的性能都还没有提升至实用化的水平，相关研究都还处于实验室阶段，在材料导电机理、制备工艺、器件合成等方面都有待进一步研究。表 1-1 列举了近年来常见 p 型 TCO 薄膜材料的性能。

表 1-1 p 型 TCO 常见材料性能一览表

材料	电导率 (S cm ⁻¹)	透光率 (%)	赛贝克系数 (μVK ⁻¹)	禁带宽度 (eV)	制备方法
CuAlO ₂ ^[2]	0.95	80	+183	3.5	PLD
CuGaO ₂ ^[5]	0.063	80	+560	3.6	PLD
CuGaO:Fe ^[15]	1.0	60	+500	3.4	磁控溅射
CuInO:Ca ^[102]	0.028	70	+480	~3.9	PLD
CuCrO ₂ ^[12]	1.0	40	--	~3.1	磁控溅射
CuCrO ₂ :Mg ^[12]	220	50	+150	3.1	磁控溅射
CuYO ₂ ^[13]	0.025	60	--	~3.5	热蒸镀
CuYO ₂ :Ca ^[13]	1.05	50	+275	3.5	热蒸镀
CuScO ₂ ^[103]	30	40	--	~3.3	磁控溅射
CuScO ₂ :Mg ^[15,20]	0.07-20	15-80	--	3.3-3.6	磁控溅射
CuNi _{0.67} Sb _{0.3} O ₂ :Sn ^[15]	0.05	60	+250	3.4	磁控溅射
AgCoO ₂ ^[15]	0.2	50	+220	4.15	磁控溅射
SrCu ₂ O ₂ : ^[18]	0.004	75	+260	~3.3	PLD
SrCu ₂ O ₂ :K ^[18]	0.05	75	+260	~3.25	PLD
LaCuOS ^[104]	6.4 × 10 ⁻⁵	70	+713	~3.1	磁控溅射
LaCuOS:Sr ^[104]	20	60	+44	~3.1	磁控溅射
LaCuOSe ^[26]	24	--	--	--	R-SPE
LaCuOSe:Mg ^[26]	140	--	--	--	R-SPE
ZnO:N ^[105]	0.5	90	--	--	PLD
ZnO:P ^[35]	1.69	--	--	--	磁控溅射
ZnO:Sb ^[39]	5	--	--	--	MBE
ZnO:Al-N ^[50]	0.017	90	--	3.12	磁控溅射
ZnO:Ga-N ^[33]	2	90	+0.19	--	磁控溅射
ZnO:In-N ^[43]	59	--	+1477.1	--	喷雾热解
SnO ₂ :Li ^[56]	6.37	~ 60	--	3.613	喷雾热解
SnO ₂ :Al ^[57]	6.76	~ 80	--	4.105	喷雾热解
SnO ₂ :In ^[106]	0.049	--	--	--	sol-gel
SnO ₂ :Ga ^[61]	0.02	85	--	3.8	磁控溅射
NiO ^[70]	7.14	40	--	--	磁控溅射
NiO:Li ^[76]	1.4	--	--	--	PLD

1.3 本课题的主要研究思路与内容

铜铁矿系 AMO_2 化合物、 SrCu_2O_2 和层状氧硫族化合物虽然具有在室温下稳定的 p 型导电性与光学透明性，但由于其成分结构复杂且沉积温度较高（多为 400°C 以上），限制了其在多层膜结构器件中的应用。 ZnO 与 SnO_2 薄膜虽然具有很多独特的优点，且已初步实现了薄膜的 p 型掺杂，但由于稳定性不太理想，室温下会发生空穴导电向电子导电的转变，其 p 型掺杂技术与工艺措施都还需要进一步完善。相比这几种材料，NiO 则是一种在室温下就能形成稳定 p 型导电的宽禁带氧化物半导体。由于一般半导体材料都还可以通过掺杂的方式来改善性能，因此本课题选择掺杂 NiO 基 p 型透明导电薄膜作为研究的重点。

薄膜的制备工艺主要采用新型脉冲等离子体沉积技术。PPD 是一种基于脉冲电子束相对新颖、又极其有效的薄膜制备方法。PPD 成膜原理与 PLD 类似，但是操作简单且设备成本低廉。为了进一步拓展 p 型 TCO 薄膜制备的新工艺，需要研究该设备的沉积参数与薄膜性能之间的变化关系。

具体研究内容如下：

1. 利用固相反应烧结法合成适用于 PPD 成膜技术的 p 型 Cu、K 掺杂的 NiO 半导体陶瓷靶，研究靶材的烧结工艺。通过 XRD 检查靶材的晶格结构，Seebeck 系数测量方法确定导电类型。
2. 采用 PPD 方法制备基于上述合成靶材的 p 型 TCO 薄膜，结合 XRD、AFM、XPS、Hall 效应、分光光度计等多种测试表征手段，研究沉积具有良好光电特性薄膜的工艺条件，优化制备参数，系统分析各种条件对薄膜结构、成分及性能的影响，揭示它们之间的内在联系，阐明掺杂离子种类、浓度、基板温度、工作气体压强等参数实现控制材料光电特性的机理。
3. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法模拟计算 Cu、K 掺杂的氧化镍的晶格结构，对掺杂体系的晶格常数，晶胞体积，能带结构以及原子态密度分布等进行详细研究，从理论上理解掺杂离子对薄膜电学性能影响作用的机制。
4. 综合利用已具备的磁控溅射、脉冲等离子体沉积、热蒸发等多台镀膜设备以及掩模技术，结合本课题组率先开发的高性能 n 型透明导电掺钨氧化铟 IWO 薄膜，制备全透明氧化物薄膜二极管。通过逐层摸索的方法获取最优制备工艺，研究薄膜二极管的光电性能。

参考文献

- [1] Badeker K. Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds[J]. Ann Phys-berlin, 1907, 22(4):749-766.
- [2] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 [J]. Nature, 1997, 389(6654):939-942.
- [3] Kawazoe H, Yanagi H, Ueda K, Hosono H. Transparent p-type conducting oxides: Design and fabrication of p-n heterojunctions[J]. Mrs Bull, 2000, 25(8):28-36.
- [4] Yanagi H, Inoue S, Ueda K, Kawazoe H, Hosono H, Hamada N. Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO_2 [J]. J Appl Phys, 2000, 88(7):4159-4163.
- [5] Ueda K, Hase T, Yanagi H, Kawazoe H, Hosono H, Ohta H, Orita M, Hirano M. Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition[J]. J Appl Phys, 2001, 89(3):1790-1793.
- [6] Kakehi Y, Nakao S, Satoh K, Yotsuya T. Properties of copper-scandium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2):294-298.
- [7] Stauber R E, Perkins J D, Parilla P A, Ginley D S. Thin film growth of transparent p-type CuAlO_2 [J]. Electrochem Solid St, 1999, 2(12):654-656.
- [8] Banerjee A N, Kundoo S, Chattopadhyay K K. Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film by DC sputtering[J]. Thin Solid Films, 2003, 440(1-2):5-10.
- [9] Banerjee A N, Maity R, Chattopadhyay K K. Preparation of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin films by reactive DC sputtering[J]. Mater Lett, 2004, 58(1-2):10-13.
- [10] Ong C H, Gong H. Effects of aluminum on the properties of p-type Cu-Al-O transparent oxide semiconductor prepared by reactive co-sputtering[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2):299-303.
- [11] Wang Y, Gong H. High-conductivity p-type transparent copper aluminum oxide

- film prepared by plasma-enhanced MOCVD[J]. Chem Vapor Depos, 2000, 6(6):285-+.
- [12] Nagarajan R, Draeseke A D, Sleight A W, Tate J. p-type conductivity in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders[J]. J Appl Phys, 2001, 89(12):8022-8025.
- [13] Jayaraj M K, Draeseke A D, Tate J, Sleight A W. p-type transparent thin films of $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ [J]. Thin Solid Films, 2001, 397(1-2):244-248.
- [14] Kykyneshi R, Nielsen B C, Tate J, Li J, Sleight A W. Structural and transport properties of $\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2+y}$ delafossites[J]. J Appl Phys, 2004, 96(11):6188-6194.
- [15] Tate J, Jayaraj M K, Draeseke A D, Ulbrich T, Sleight A W, Vanaja K A, Nagarajan R, Wager J F, Hoffman R L. p-Type oxides for use in transparent diodes[J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1):119-124.
- [16] Otabe T, Ueda K, Kudoh A, Hosono H, Kawazoe H. n-type electrical conduction in transparent thin films of delafossite-type AgInO_2 [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(9):1036-1038.
- [17] Nagarajan R, Duan N, Jayaraj M K, Li J, Vanaja K A, Yokochi A, Draeseke A, Tate J, Sleight A W. p-Type conductivity in the delafossite structure[J]. Int J Inorg Mater, 2001, 3(3):265-270.
- [18] Kudo A, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H. SrCu_2O_2 : A p-type conductive oxide with wide band gap[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(2):220-222.
- [19] Ohta H, Orita M, Hirano M, Yagi I, Ueda K, Hosono H. Electronic structure and optical properties of SrCu_2O_2 [J]. J Appl Phys, 2002, 91(5):3074-3078.
- [20] Bobeico E, Varsano E, Minarini C, Roca F. P-type strontium-copper mixed oxide deposited by e-beam evaporation[J]. Thin Solid Films, 2003, 444(1-2):70-74.
- [21] Sheng S, Fang G J, Li C, Chen Z Q, Ma S, Fang L G, Zhao X Z. Oriented growth of p-type transparent conducting Ca-doped SrCu_2O_2 thin films by pulsed laser deposition[J]. Semicond Sci Tech, 2006, 21(5):586-590.
- [22] Roy B, Perkins J D, Kaydanova T, Young D L, Taylor M, Miedaner A, Curtis C, Kleebe H J, Readey D W, Ginley D S. Preparation and characterization of sol-gel derived copper-strontium-oxide thin films[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12):4093-4101.

- [23] Ueda K, Hosono H, Hamada N. Valence-band structures of layered oxychalcogenides, LaCuOCh (Ch=S, Se, and Te), studied by ultraviolet photoemission spectroscopy and energy-band calculations[J]. J Appl Phys, 2005, 98(4).
- [24] Ueda K, Hiramatsu H, Hirano M, Kamiya T, Hosono H. Wide-gap layered oxychalcogenide semiconductors: Materials, 'electronic structures and optoelectronic properties[J]. Thin Solid Films, 2006, 496(1):8-15.
- [25] Ueda K, Inoue S, Hirose S, Kawazoe H, Hosono H. Transparent p-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(17):2701-2703.
- [26] Hiramatsu H, Ueda K, Ohta H, Hirano M, Kamiya T, Hosono H. Degenerate p-type conductivity in wide-gap LaCuOS_{1-x}Se_x (x=0-1) epitaxial films[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(7):1048-1050.
- [27] Huang F Q, Brazis P, Kannewurf C R, Ibers J A. Synthesis, structure, electrical conductivity, and band structure of the rare-earth copper oxychalcogenide La₅Cu₆O₄S₇[J]. J Solid State Chem, 2000, 155(2):366-371.
- [28] Park S, Keszler D A, Valencia M M, Hoffman R L, Bender J P, Wager J F. Transparent p-type conducting BaCu₂S₂ films[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(23):4393-4394.
- [29] Service R E. Materials science - Will UV lasers beat the blues?[J]. Science, 1997, 276(5314):895-895.
- [30] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, Jones R L, Eason D B, Cantwell G. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(10):1830-1832.
- [31] Guo X L, Tabata H, Kawai T. Epitaxial growth and optoelectronic properties of nitrogen-doped ZnO films on Al₂O₃ substrate[J]. J Cryst Growth, 2002, 237:544-547.
- [32] Li X, Yan Y, Gessert T A, DeHart C, Perkins C L, Young D, Coutts T J. p-type ZnO thin films formed by CVD reaction of diethylzinc and NO gas[J]. Electrochem Solid St, 2003, 6(4):C56-C58.
- [33] Joseph M, Tabata H, Saeki H, Ueda K, Kawai T. Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method[J]. Physica B, 2001, 302:140-148.

- [34] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(22):3257-3258.
- [35] Kim K K, Kim H S, Hwang D K, Lim J H, Park S J. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(1):63-65.
- [36] Ryu Y R, Zhu S, Look D C, Wrobel J M, Jeong H M, White H W. Synthesis of p-type ZnO films[J]. J Cryst Growth, 2000, 216(1-4):330-334.
- [37] Ryu Y R, Zhu S, Budai J D, Chandrasekhar H R, Miceli P F, White H W. Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition[J]. J Appl Phys, 2000, 88(1):201-204.
- [38] Ryu Y R, Kim W J, White H W. Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions[J]. J Cryst Growth, 2000, 219(4):419-422.
- [39] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, Zhao D T, Liu J L, Beyermann W P. High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(15).
- [40] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method[J]. Physica B, 2001, 302:155-162.
- [41] Joseph M, Tabata H, Kawai T. p-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 1999, 38(11A):L1205-L1207.
- [42] Singh A V, Mehra R M, Wakahara A, Yoshida A. p-type conduction in codoped ZnO thin films[J]. J Appl Phys, 2003, 93(1):396-399.
- [43] Bian J M, Li X M, Gao X D, Yu W D, Chen L D. Deposition and electrical properties of N-In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(4):541-543.
- [44] Wang L G, Zunger A. Cluster-doping approach for wide-gap semiconductors: The case of p-type ZnO[J]. Phys Rev Lett, 2003, 90(25).
- [45] Ye Z Z, Fei Z G, Lu J G, Zhang Z H, Zhu L P, Zhao B H, Huang J Y. Preparation of p-type ZnO films by Al plus N-codoping method[J]. J Cryst Growth, 2004, 265(1-2):127-132.

- [46] Yuan G D, Ye Z Z, Zhu L P, Zeng Y J, Huang J Y, Qian Q, Lu J G. P-Type conduction in Al-N co-doped ZnO films[J]. Mater Lett, 2004, 58(29):3741-3744.
- [47] Lu J G, Zhu L P, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhuge F, Zhao B H, Ma D W. Improved N-Al codoped p-type ZnO thin films by introduction of a homo-buffer layer[J]. J Cryst Growth, 2005, 274(3-4):425-429.
- [48] Lu J G, Zhu L P, Ye Z Z, Zhuge F, Zeng Y J, Zhao B H, Ma D W. Dependence of properties of N-Al codoped p-type ZnO thin films on growth temperature[J]. Appl Surf Sci, 2005, 245(1-4):109-113.
- [49] Lu J G, Zhu L P, Ye Z Z, Zhuge F, Zhao B H, Huang J Y, Wang L, Yuan J. p-type ZnO films by codoping of nitrogen and aluminum and ZnO-based p-n homojunctions[J]. J Cryst Growth, 2005, 283(3-4):413-417.
- [50] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, Zeng Y J, Zhao B H, Zhu L P. p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(15):3134-3135.
- [51] Yuan G D, Ye Z Z, Zhu L P, Qian Q, Zhao B H, Fan R X, Perkins C L, Zhang S B. Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(20):202106.
- [52] Zhuge F, Zhu L P, Ye Z Z, Ma D W, Lu J G, Huang J Y, Wang F Z, Ji Z G, Zhang S B. ZnO p-n homojunctions and ohmic contacts to Al-N-co-doped p-type ZnO[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(9):092103.
- [53] Lu J G, Ye Z Z, Yuan G D, Zeng Y J, Zhuge F, Zhu L P, Zhao B H, Zhang S B. Electrical characterization of ZnO-based homojunctions[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(5):053501.
- [54] Ye Z Z, Lu J G, Zhang Y Z, Zeng Y J, Chen L L, Zhuge F, Yuan G D, He H P, Zhu L P, Huang J Y, Zhao B H. ZnO light-emitting diodes fabricated on Si substrates with homobuffer layers[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(11):113503.
- [55] He H P, Fei Z G, Ye Z Z, Zhu L P, Zhao B H, Huang J Y. Defect-related vibrational and photoluminescence spectroscopy of a codoped ZnO : Al : N film[J]. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39(11):2339-2342.
- [56] Bagheri-Mohagheghi M M, Shokooh-Saremi M. Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study[J]. Semicond Sci Tech, 2004, 19(6):764-769.

- [57] Bagheri-Mohagheghi M M, Shokooh-Saremi M. The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO_2 transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique[J]. J Phys D: Appl Phys, 2004, 37(8):1248-1253.
- [58] Ahmed S F, Khan S, Ghosh P K, Mitra M K, Chattopadhyay K K. Effect of Al doping on the conductivity type inversion and electro-optical properties of SnO_2 thin films synthesized by sol-gel technique[J]. J Sol-gel Sci Techn, 2006, 39(3):241-247.
- [59] Chen C, Ji Z G, Wang C, Zhao L, Zhou Q. P-type tin-indium oxide films prepared by thermal oxidation of metallic InSn alloy films[J]. Mater Lett, 2006, 60(25-26):3096-3099.
- [60] Ji Z, Zhao L, He Z P, Zhou Q, Chen C. Transparent p-type conducting indium-doped SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis[J]. Mater Lett, 2006, 60(11):1387-1389.
- [61] Huang Y X, Ji Z G, Chen C. Preparation and characterization of p-type transparent conducting tin-gallium oxide films[J]. Appl Surf Sci, 2007, 253(11):4819-4822.
- [62] Ni J, Zhao X, Zheng X, Zhao J, Liu B. Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO_2 thin films[J]. Acta Mater, 2009, 57(1):278-285.
- [63] Gouda W, Shiiki K. Giant magnetoresistance effect of spin valve Co/Pd/Co/NiO[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 205(2-3):136-142.
- [64] Anthony T C, Brug J A. MAGNETORESISTANCE OF SYMMETRICAL SPIN-VALVE STRUCTURES[J]. IEEE T Magn, 1994, 30(6):3819-3821.
- [65] Zhang X P, Zhang H K, Li Q, Luo H L. An all-solid-state inorganic electrochromic display of WO_3 and NiO films with LiNbO_3 ion conductor[J]. IEEE Electr Device L, 2000, 21(5):215-217.
- [66] Hotovy I, Huran J, Spiess L, Hascik S, Rehacek V. Preparation of nickel oxide thin films for gas sensors applications[J]. Sensor Actuat B-chem, 1999, 57(1-3):147-152.
- [67] Ohta H, Kamiya M, Kamaiya T, Hirano M, Hosono H. UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2):317-321.

- [68] Norman M R. Orbital polarization and the insulating gap in the transition-metal oxides[J]. Phys Rev Lett, 1990, 64(10):1162.
- [69] Sasi B, Gopchandran K G, Manoj P K, Koshy P, Rao P P, Vaidyan V K. Preparation of transparent and semiconducting NiO films[J]. Vacuum, 2002, 68(2):149-154.
- [70] Sato H, Minami T, Takata S, Yamada T. TRANSPARENT CONDUCTING P-TYPE NIO THIN-FILMS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING[J]. Thin Solid Films, 1993, 236(1-2):27-31.
- [71] Lu Y M, Hwang W S, Yang J S. Effects of substrate temperature on the resistivity of non-stoichiometric sputtered NiO_x films[J]. Surf Coat Technol, 2002, 155(2-3):231-235.
- [72] Chen H L, Lu Y M, Hwang W S. Characterization of sputtered NiO thin films[J]. Surf Coat Technol, 2005, 198(1-3):138-142.
- [73] Chen H L, Lu Y M, Hwang W S. Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered nickel oxide films[J]. Thin Solid Films, 2006, 498(1-2):266-270.
- [74] Ai L, Fang G, Yuan L, Liu N, Wang M, Li C, Zhang Q, Li J, Zhao X. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(8):2401-2405.
- [75] Hotovy I, Huran J, Janik J, Kobzev A P. Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 1998, 51(2):157-160.
- [76] Joshi U S, Matsumoto Y, Itaka K, Sumiya M, Koinuma H. Combinatorial synthesis of Li-doped NiO thin films and their transparent conducting properties[J]. Appl Surf Sci, 2006, 252(7):2524-2528.
- [77] Thomas G. Materials science - Invisible circuits[J]. Nature, 1997, 389(6654):907-908.
- [78] Kudo A, Yanagi H, Ueda K, Hosono H, Kawazoe H, Yano Y. Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(18):2851-2853.
- [79] Yanagi H, Ueda K, Ohta H, Orita M, Hirano M, Hosono H. Fabrication of all

- oxide transparent p-n homojunction using bipolar CuInO_2 semiconducting oxide with delafossite structure[J]. *Solid State Commun*, 2002, 121(1):15-17.
- [80] Jang S, Chen J J, Kang B S, Ren F, Norton D P, Pearton S J, Lopata J, Hobson W S. Formation of p-n homojunctions in n-ZnO bulk single crystals by diffusion from a Zn_3P_2 source[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(22).
- [81] Hwang D K, Bang K H, Jeong M C, Myoung J M. Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p-n homojunction[J]. *J Cryst Growth*, 2003, 254(3-4):449-455.
- [82] Zhuge F, Zhu L P, Ye Z Z, Ma D W, Lu J G, Huang J Y, Wang F Z, Ji Z G, Zhang S B. ZnO p-n homojunctions and ohmic contacts to Al-N-co-doped p-type ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(9).
- [83] Tonooka K, Bando H, Aiura Y. Photovoltaic effect observed in transparent p-n heterojunctions based on oxide semiconductors[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 445(2):327-331.
- [84] Ohta H, Kawamura K, Orita M, Hirano M, Sarukura N, Hosono H. Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(4):475-477.
- [85] Jiao S J, Zhang Z Z, Lu Y M, Shen D Z, Yao B, Zhang J Y, Li B H, Zhao D X, Fan X W, Tang Z K. ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(3).
- [86] Tsukazaki A, Kubota M, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani K, Ohno H, Chichibu S F, Kawasaki M. Blue light-emitting diode based on ZnO[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44(20-23):L643-L645.
- [87] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(1):42-46.
- [88] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, White H W, Kim B J, Park Y S, Youn C J. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(24).
- [89] Ryu Y R, Lubguban J A, Lee T S, White H W, Jeong T S, Youn C J, Kim B J. Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(13):131115.

- [90] Carcia P F, McLean R S, Reilly M H, Malajovich I, Sharp K G, Agrawal S, Nunes G, *ZnO thin film transistors for flexible electronics*, in *Flexible Electronics-Materials and Device Technology*, N.C.B.R.G.B.E.J.J. Fruehauf, Editor. 2003. p. 233-238.
- [91] Nomura K, Ohta H, Takagi A, Kamiya T, Hirano M, Hosono H. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors[J]. *Nature*, 2004, 432(7016):488-492.
- [92] Matsuzaki K, Nomura K, Yanagi H, Kamiya T, Hirano M, Hosono H. Epitaxial growth of high mobility Cu_2O thin films and application to p-channel thin film transistor[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93:202107.
- [93] Ogo Y, Hiramatsu H, Nomura K, Yanagi H, Kamiya T, Kimura M, Hirano M, Hosono H. Tin monoxide as an s-orbital-based p-type oxide semiconductor: Electronic structures and TFT application[J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2009, 206(9):2187-2191.
- [94] Ishizuka S, Maruyama T, Akimoto K. Thin-film deposition of Cu_2O by reactive radio-frequency magnetron sputtering[J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 2000, 39(8A):L786-L788.
- [95] Fortunato E, Figueiredo V, Barquinha P, Elamurugu E, Barros R, Goncalves G, Park S H K, Hwang C S, Martins R. Thin-film transistors based on p-type Cu_2O thin films produced at room temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(19).
- [96] Sung S Y, Kim S Y, Jo K M, Lee J H, Kim J J, Kim S G, Chai K H, Pearton S J, Norton D P, Heo Y W. Fabrication of p-channel thin-film transistors using CuO active layers deposited at low temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(22).
- [97] Fortunato E, Barros R, Barquinha P, Figueiredo V, Park S H K, Hwang C S, Martins R. Transparent p-type SnO_x thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(5).
- [98] Togo A, Oba F, Tanaka I, Tatsumi K. First-principles calculations of native defects in tin monoxide[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(19).
- [99] Ogo Y, Hiramatsu H, Nomura K, Yanagi H, Kamiya T, Hirano M, Hosono H. p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(3).
- [100] Liang L Y, Liu Z M, Cao H T, Yu Z, Shi Y Y, Chen A H, Zhang H Z, Fang Y Q,

- Sun X L. Phase and Optical Characterizations of Annealed SnO Thin Films and Their p-Type TFT Application[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(6):H598-H602.
- [101] Liang L Y, Liu Z M, Cao H T, Pan X Q. Microstructural, Optical, and Electrical Properties of SnO Thin Films Prepared on Quartz via a Two-Step Method[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(4):1060-1065.
- [102] Yanagi H, Hase T, Ibuki S, Ueda K, Hosono H. Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO₂ with delafossite structure[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(11):1583-1585.
- [103] Duan N, Sleight A W, Jayaraj M K, Tate J. Transparent p-type conducting CuScO_{2+x} films[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(9):1325-1326.
- [104] Hiramatsu H, Ueda K, Ohta H, Orita M, Hirano M, Hosono H. Preparation of transparent p-type (La_{1-x}Sr_xO)CuS thin films by r.f. sputtering technique[J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1):125-128.
- [105] Guo X L, Tabata H, Kawai T. p-type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N₂O plasma[J]. Opt Mater, 2002, 19(1):229-233.
- [106] Ji Z G, He Z J, Song Y L, Liu K, Ye Z Z. Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films[J]. J Cryst Growth, 2003, 259(3):282-285.

第二章 薄膜制备及表征方法

2.1 制备方法

2.1.1 脉冲等离子体沉积

脉冲等离子体沉积 (Pulsed Plasma Deposition, PPD), 也称脉冲电子束沉积 (Pulsed Electron Deposition, PED), 是未来有可能取代脉冲激光沉积 (PLD) 的新一代系统。由中空阴极管中的长管 (通道) 产生等离子体的毫微秒脉冲, 轰击消融旋转的靶材, 在靶材表面产生高能量密度而不依赖于光学吸收, 使靶材原料蒸气沉积在加热衬底上 (最大 1000°C) 而形成薄膜。这套系统结构简单耐用, 比 PLD 设备安装简单, 运营成本低, 能量消耗特别低, 也可以制备传统技术不能制备的材料的薄膜。PPD 作为物理气相沉积 (PVD) 技术的一个选择, 可生长多种复合材料的高质量薄膜。

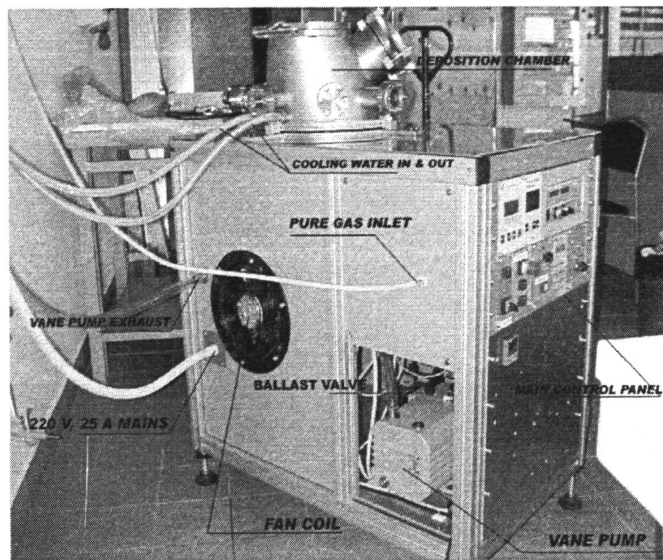


图 2-1 PPD 设备结构

本论文中所用到的 PPD 设备是由意大利 Organic Spintronics 公司制造生产。设备的外貌结构如图 2-1 所示, 主要技术参数如下,

真空系统: 采用 DN320 法兰圆锥形沉积腔, 抽速 70 l/s 的涡轮分子泵, 抽速 $16\text{ m}^3/\text{h}$ 的捕获机械泵, CF64 手动闸板阀, 放气阀, Pirani/Penning 真空规, Bronkhorst 公司的质量流量计控制工作气体流量 ($2\sim 100\text{ scc/min}$), 单通道显示和控制。

镀膜系统: 采用直径 1 英寸的旋转靶材, 内径为 2 mm 长度为 105 mm 的石

英玻管对电子束导向，温度均匀且最大加热温度 1000℃ 的衬底，Eliwell EWTQ 915 热电偶测量温度，HCL 140-20000 型高压直流功率源提供脉冲电子束的加速电压和工作电流，电压可调范围为 0 ~ 20 kV，电流最大功率密度可达到 500 MW/cm²，脉冲频率 0.01 ~ 6 Hz，消融深度 1 ~ 2 μm。整个设备采用 230 V、50 Hz、20 A 的单相交流电供电。

材料烧蚀或爆炸式升华的原理是短时间内把高能量聚集于靶材的很小区域，造成该区域内温度高于升华温度而使靶材气化，粒子出射，并沉积到基板。PPD 的主要设计思路就是利用 RC 电路实现脉冲气体放电产生等离子体，再用强电场给等离子体中的带电粒子提供能量，使其定向运动，这一过程中电子获得电场加速形成射向靶材表面的电子束；这样的高能脉冲电子束在靶材表面产生烧蚀的效果，短时间内将其所携带的高能量聚集于靶材的很小区域，造成区域内温度高于升华温度而使靶材气化；最后靶材成分就被烧蚀出来并利用剩余的动能运动到基板表面而沉积形成薄膜。

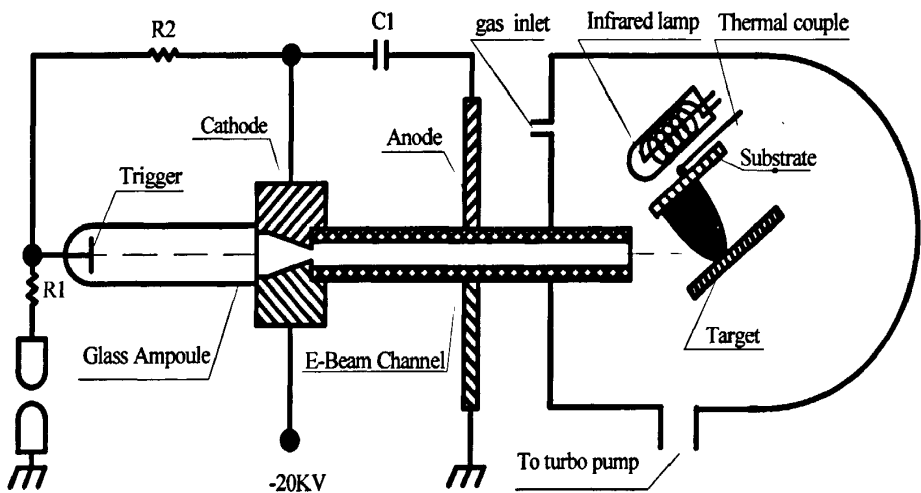


图 2-2 PPD 沉积薄膜过程原理简图

详细工作原理如图 2-2 所示。触发器（Trigger）、玻璃容器（Glass Ampoule）、金属阴极（Cathode）、金属阳极（Anode）、电子束发射管道（E-Beam Channel）以及部分电阻与电容是脉冲等离子体电子束产生的核心组件。工作原理可以描述为：在玻璃容器内通入一定的气体，然后给阴极加上负高压，当负高压上升到一定数值后，连接 R₁ 的两个金属圆头电极间的大气会被击穿从而连通。这样触发器与阴极间会产生电势差，从而对玻璃容器内的气体产生高压。气体加上高压后会放电电离，产生雪崩效应，带正电的气体离子会被阴极附近的负高压吸引从而加速移动，轰击阴极产生电子束通过绝缘管道到达靶材表面。电容 C₁ 和电阻 R₂、R₁ 则构成了一个脉冲电路，能使高能脉冲电子束在电压的加速下不断射向靶材，

短时间内将其所携带的高能量集中在靶材表面某个很小区域,造成该区域内温度高于升华温度从而气化产生烧蚀的效果,被烧蚀出来的靶材成分则利用剩余的动能运动到基板表面进而沉积形成薄膜。关于 PPD 更多的工作原理可以参考 Witke^[1,2]等人的研究报道。

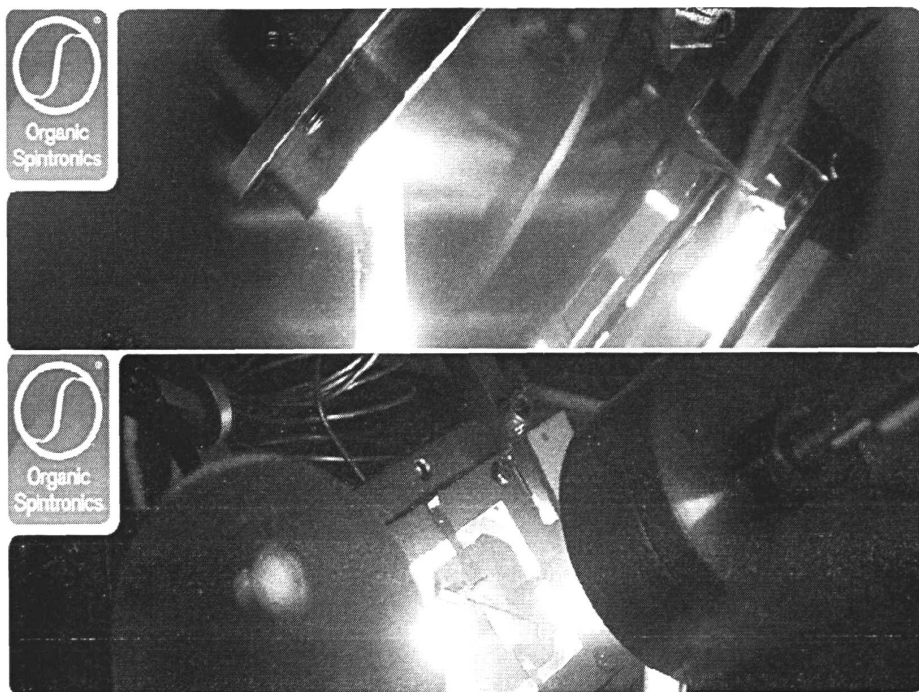


图 2-3 PPD 工作时真空腔内的情况

如今 PLD 方法已广泛地在科研中用来制备高质量的薄膜材料,但是由于其设备昂贵、薄膜沉积效率低、不能烧蚀透明靶及维护费用高等在工业界并未得到大规模的使用。PPD 技术原理与 PLD 相似,区别在于 PPD 采用电子束代替了 PLD 的激光束,且成本低廉,沉积速度快,可以说是一种相对新颖又极其有效的制备薄膜和纳米团簇的方法。一般而言,烧蚀法是用于制备“困难”材料,即熔点较高,成分不易控制的薄膜的最佳方法之一。在本论文中将主要用它来制备高质量的 p 型透明氧化物薄膜。沉积氧化物单相薄膜的一般要求是沉积过程中组分的严格控制,尤其是具有复杂晶格结构的多种阳离子氧化物。PPD 由于具有前述诸多优点已经制备出了多种性能良好的氧化物薄膜^[3-7]。

2.1.2 直流反应磁控溅射

在薄膜的制备技术中,磁控溅射是最常用的方法之一。它以溅射率高、基片温升低、膜-基结合力好、装置性能稳定、操作控制方便等优点,成为镀膜工业

应用领域（特别是建筑镀膜玻璃、透明导电膜玻璃、柔性基材卷绕镀等对大面积的均匀性有特别苛刻要求的连续镀膜场合）的首选方案。

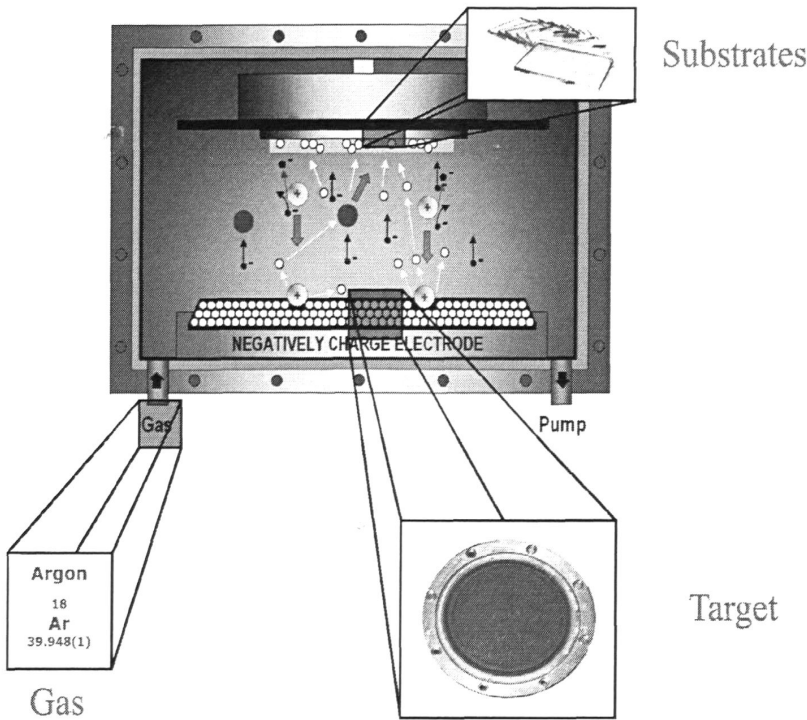


图 2-4 磁控溅射沉积薄膜过程示意图

溅射镀膜指的是在真空室中利用高能离子轰击靶表面，使被轰击出的粒子与气氛中的原子结合，从而在基片上沉积的技术。基本原理是电子在电场的作用下加速飞向基片的过程中与气体原子发生碰撞，电离出大量的离子和电子。电子飞向基片，气体离子在电场的作用下加速轰击靶材，溅射出大量的靶材原子，呈中性的靶原子（或分子）沉积在基片上成膜。二次电子在加速飞向基片的过程中受磁场洛伦兹力的影响，被束缚在靠近靶面的等离子体区域内，该区域内等离子体密度很高，二次电子在磁场的作用下围绕靶面做圆周运动，该电子的运动路径很长，在运动过程中不断撞击电离出大量的气体离子轰击靶材，经过多次的碰撞后电子的能量逐渐降低，拜托磁力线的束缚，远离靶材，最终沉积在基片上。

在溅射过程中，对真空室充以某种反应气体，辉光放电产生的正离子经电场加速，轰击阴极靶材，通过动量交换，将靶材以原子、离子和二次电子等形式剥离出来，与工作气体反应，沉积于衬底上，生成所需的薄膜，这就是反应磁控溅射。在对化合物靶溅射的工程中，反应气体的存在也可以补偿在溅射过程中化合物的分解，从而保持薄膜的化学组分。

磁控溅射按工作电源可分为直流和射频两种类型。在本文实验中采用北京东

方盖德公司生产的 ZJT-300 型直流磁控溅射镀膜机，工作气氛为氩气和氧气的混合体。

2.1.3 真空热蒸镀

真空热蒸发镀膜是将固体材料置于真空室内，在真空条件下，通过加热的方式使蒸发容器中的原材料从表面汽化逸出，形成蒸汽流，入射到基板表面生成薄膜的方法。其工作原理如图 2-5 所示，影响薄膜性质的主要因素有基板温度、蒸发速率、靶与基板间距以及工作气体及压强等。

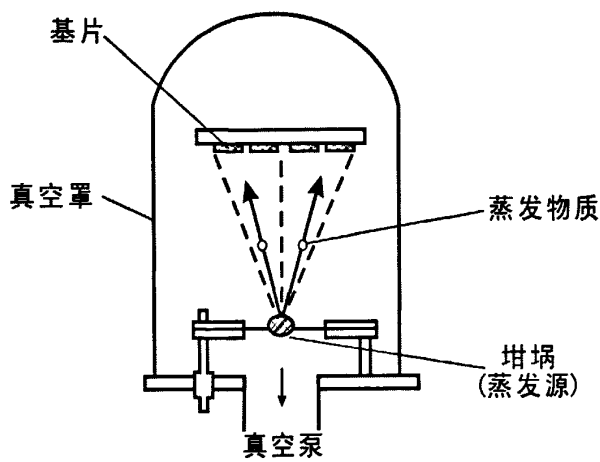


图 2-5 蒸发镀膜设备示意图

蒸发源是被蒸发材料的加热容器和支持物，在选择蒸发源时首先考虑在蒸发温度下蒸发源能否保持机械强度，其次，在这一温度下蒸发源不能与蒸发物质发生反应。实践证实，在蒸发源与样品基板架之间增加一合适形状的挡板可以改善薄膜厚度均匀性。在本文实验中采用北京仪器厂生产的 DM-450A 型真空镀膜机，使用螺旋式蒸发源，制备金属膜作为薄膜二极管的顶电极。

2.2 性能测试与表征

2.2.1 薄膜厚度测试

将细针接触样品表面进行扫描，触针前端采用半径为 2.5、5、10 和 12.5 等不同规格的金刚石球作上下运动，通过机械、光学、电学方法放大触针的上下运动以及扫描距离，由此对表面进行测定的方法，即为触针法，又称为表面轮廓仪法。其原理如图 2-5 所示。采用这种方法可以测量从基片到膜面的高度，即薄膜的厚度。当被测表面的峰谷使探针产生上下位移，使敏感元件的电感发生变化，

从而引起交流载波波形发生变化。此变化经由电器箱中放大、滤波、检波、积分运算等部分处理以后，传递到计算机上进行处理。该方法的优点是可以进行直接测量，操作简单、迅速。本文中采用 Kosaka ET3000 型表面轮廓仪测量薄膜的厚度。

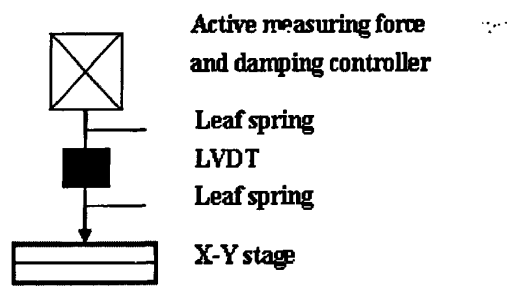


图 2-6 表面轮廓仪原理示意图

2.2.2 薄膜微结构分析测试及原理

(1) X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)

X 射线衍射 (XRD) 是晶体结构分析常用的基本方法，主要是对照标准谱图分析纳米物质的组成，分析粒径，结晶度等，从而鉴定化合物的结构、点阵常数等信息。XRD 的最基本原理是布喇格公式： $2d_{h_1h_2h_3}\sin\theta = n\lambda$ ，式中 $d_{h_1h_2h_3}$ 是晶面族 ($h_1h_2h_3$) 的面间距， n 是衍射级数， λ 为 X 射线的波长， θ 是入射 X 射线与晶面的夹角。根据此式，在波长 λ 确定的情况下，由衍射极大时测得的 θ ，就可得到晶面族的面间距 $d_{h_1h_2h_3}$ ，从而获知物质的晶胞大小和类型、点阵常数、晶体取向等一系列结构信息。

本论文中的 XRD 结果是由日本理学电机生产的 D/max-rB 12kW 旋转阳极靶 X 射线多晶衍射仪测试获得。

(2) 原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM)

原子力显微镜是一种可用来研究包括绝缘体在内的固体材料表面结构的分析仪器。它通过检测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构及性质。将一对微弱力极端敏感的微悬臂一端固定，另一端的微小针尖接近样品，针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的作用力，会使得微悬臂运动状态发生变化。扫描样品时，利用传感器检测这些变化，就可获得作用力分布信息，从而获得表面结构信息。检测原理如图 2-7 所示，激光器发出一束激光经悬臂反射后，打在一个分裂式四象限光电二极管上(检

测器), 当探针在样品表面扫描时, 由于样品表面原子结构起伏不平, 悬臂也随之起伏, 光电二极管接收反射束位置的变化, 放大即可获得样品表面凹凸信息的形貌图像。

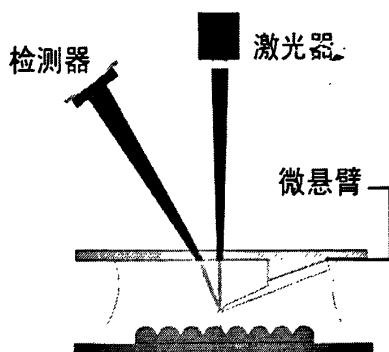


图 2-7 激光检测 AFM 工作示意图

AFM 的工作模式是以针尖与样品之间的作用力的形式来分类的。主要有 3 种操作模式: 接触模式, 非接触模式和敲击模式。接触模式分辨率高, 但易“拖刮”损伤样品表面, 且还会因探针与样品表面产生的粘滞力而造成图像失真。非接触模式虽可以避免上述问题, 但由于探针与样品表面距离较大, 作用力太小, 造成分辨率低, 而且会因表面张力干涉使图像变形。敲击模式介于接触模式和非接触模式之间, 悬臂在试样表面上方以其共振频率振荡, 针尖仅仅是周期性地短暂地接触/敲击样品表面。这就意味着针尖接触样品时所产生的侧向力被明显地减小了。因此当检测柔嫩的样品时, 敲击模式是最好的选择之一。

本论文采用 Veeco 公司的 Multimode V 扫描探针显微镜 (SPM) 的 AFM 模块来获得薄膜的表面形貌。

(3) X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X 射线光电子能谱用 X 射线做入射束, 当光子辐照到样品表面时, 光子可以被样品中某一元素的原子轨道上的电子所吸收, 使得该电子脱离原子核的束缚, 以一定的动能从原子内部发射出来, 变成自由的光电子, 然后测量光电子的动能来鉴定样品所含元素及其化学状态。

在光电离过程中, 结合能可以用方程 $E_k = h\nu - E_b - \phi_s$ 表示, $h\nu$ 为射线源光子的能量, ϕ_s 为功函数, E_k 为出射的光电子的动能, E_b 为结合能。

由于各种元素的原子结构不同, 原子内层能级上电子的结合能是元素特性的反应, 可以根据光电子的结合能定性分析物质的元素种类。此外, 元素获得额外电子时, 化学价态为负, 该元素的结合能降低。反之, 当该元素失去电子时, 化

学价为正, 结合能增加, 这种结合能上的微小差异就是元素的化学位移。利用这种化学位移可以分析元素在该物质中的化学价态和存在形式。元素的化学价态分析是 XPS 最重要的应用之一。从样品表面出射的光电子的强度是与样品中该原子的浓度有线性关系, 还可以利用它进行元素的半定量分析。

仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System(经过美国 RBD 公司升级)。采用条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV, 功率 250 W, 真空优于 1×10^{-8} Torr。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan 3.21 软件分别采集样品的 0~1200 (1000) eV 的全扫描谱(通能为 93.9 eV), 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 23.5 eV 或 46.95 eV), 并采用 AugerScan 3.21 软件进行数据分析。以 $C1s=284.6$ eV 为基准进行结合能校正。采用 AugerScan 3.21 或 XPS Peak 4.1 软件进行分峰拟合。

2.2.3 薄膜电学性能测试

半导体霍尔效应是研究半导体材料的一种基本方法, 通过实验可得到材料许多电学参数, 如载流子浓度、迁移率、电阻率、霍尔系数等。这些参数是了解半导体材料电学特性必须预先掌控的。

对于扩散层、离子注入, 表面反型等薄层样品, 且具有任意形状时, 可采用范德堡法测量电阻率、霍尔系数。采用样品必须是厚度均匀, 无孤立空洞的片子。四个电极分布在片子四边, 并有足够小的欧姆接触点, 如图 2-8 所示。

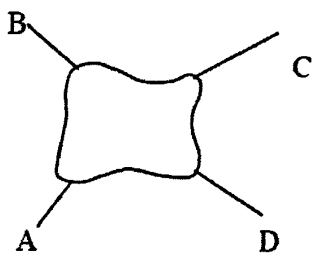


图 2-8 范德堡样品形状

样品周边上设有四个欧姆接触点 A、B、C、D, 如图 2-8 范德堡样品形状测量电阻率时, 电极采用相邻接点, 如 A、B 通电并测得电流 I_{ab} , 用电压表测

另一对接点 C、D 的电位差 V_{CD} , $R_{AB,CD} = \frac{|V_{CD}|}{I_{ab}} = R_1$; 然后, 在 B、C 通电流,

测 D、A 间电位差 V_{DA} , 也同样得到 $R_{BC,DA} = \frac{|V_{DA}|}{I_{BC}} = R_2$, 根据范德堡法公式的推

导，样品电阻率 ρ 与 R_1 、 R_2 构成如下关系： $\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_1\right) + \left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_2\right) = 1$ ，式

中 d 为样品厚度，由此得到电阻率公式： $\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} \cdot f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ ，其中 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$

称作范德函数，为一已知修正函数。其值在 0~1 之间并由 R_1/R_2 之比，由曲线直

接查出。由此可见，实验中测得 R_1 、 R_2 并由 R_1/R_2 之比值由曲线上查得出 $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$

的值代入上面公式就可算出样品电阻率。测定霍尔系数时，电流由 A 点至 C，测 B，D 间电位差 V_{BD} ，通过变换磁场与电流方向的方法求出霍尔电压 V_H 值，代

入公式 $R_H = \frac{V_H}{I_{AC}B} \cdot 10^8$ 求出霍尔系数，进而求得载流子浓度与载流子迁移率。

在求得 R_H 后，如果不考虑载流子速度的统计分布，对于 p 型和 n 型类样品的载流子浓度 p_0 ， n_0 分别有如下关系式： $R_H = \frac{I}{p_0 \cdot q} > 0$ ， $R_H = \frac{I}{n_0 \cdot q} < 0$ 。由

此可以根据霍尔系数的正负来确定样品的导电类型

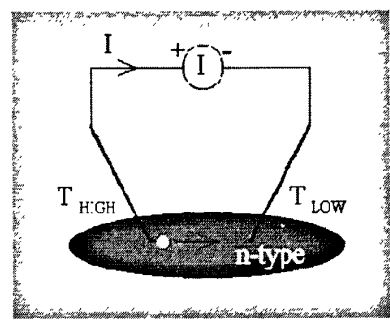


图 2-9 热探针法判断导电类型的示意图

本论文采用韩国 Ecopia 公司生产的 HMS-5000 型变温霍尔效应测试仪测试薄膜的电学性能。HMS 系列霍尔效应测量系统主要由恒电流源、范德堡法则终端转换器、低温（77 K）测量系统及磁场强度输入系统组成，拥有研究半导体材料霍尔效应所有的部件和配置，是一套非常成熟的仪器系统。同时 HMS 系列仪器获得多项霍尔效应测量系统、测量方法的专利，代表了霍尔效应测量的全球品质及合理的产品价格，并为全球客户所认可。该产品 2004 年 7 月通过 CE 认证。

此外，在载流子导电类型的确定上，除了霍尔效应，还结合了热探针法，原

理如图 2-9 所示,当温度增加时,载流子浓度和速度都增加,它们由热端扩散到冷端,如果载流子是电子,则热端缺少电子,冷端有过剩电子,热端电势较高,形成由热端指向冷端的电场,反之亦然。所以由半导体温差电动势的正负,可以判断半导体的导电类型。

2.2.4 薄膜光学性能测试

薄膜的光学透射率是表征透明导电材料的重要参数之一。当光波照射到媒质界面时,必然会产生散射和折射,一部分光从界面散射,另一部分则透射入媒质。透射率是指透射波强度与入射波强度的百分比:当入射光的光子能量大至能够使电子从价带跃迁到导带后,会引起半导体对电磁波的强吸收,我们称之为基本吸收。在这一吸收带的高能量端,吸收系数有一个平缓的下降,而在它的低能量端,吸收系数却下降得非常迅速。基本吸收区低能量端这一边界是吸收光谱中最突出的一个特征,称之为吸收边缘。

透射光谱一般由分光光度计测量,一台分光光度计由光源、单色器、样品室、检测器、放大和控制系统和结果显示系统等六部分组成。光源发射连续光谱通过单色器分出任一波长的单色光,单色光照射到样品室中的样品,得到透射光,然后通过检测器检测透射光的强度和入射光进行比较得到薄膜在这一个波长的下的透射率,按照一定规律改变单色器就可以获得连续波长的单色光,这样对每一个波长的透射率记录下来,然后对波长进行作图,得到薄膜的透射率光谱图。

本论文中,薄膜对紫外-可见光区(300 ~ 900 nm)的透射率是使用 Shimadzu UV2450 型分光光度计测量的;对紫外-可见光-近红外区(300 ~ 2700 nm)的透射率是采用 Shimadzu UV3101PC 型分光光度计进行测量的。

2.2.5 二极管电学性能测试

使用数字电压电流源表 Keithley 2400 数字源表分别连接在薄膜二极管的测试电极上。Keithley 2400 数字源表是一个电压源和一个电流表的结合体,它可以同时输出设定电压并测量回路中的电流,继而便可以得出样品的电阻值。我们编写了控制程序软件可以用计算机控制仪器实现输出恒压、斜坡电压和折返电压的同时测电流。

参考文献

- [1] Witke T, Lenk A, Schultrich B, Schultheiss C. Investigation of plasma produced by Laser and electron pulse ablation[J]. Surf Coat Technol, 1995, 74-5(1-3):580-585.
- [2] Witke T, Lenk A, Schultrich B. Investigation of plasma produced by electron pulse ablation[J]. IEEE T Plasma Sci, 1996, 24(1):61-62.
- [3] Hobel M, Geerk J, Linker G, Schultheiss C. Dsposition of superconducting YBaCuO thin-films by pseudospark ablation[J]. Appl Phys Lett, 1990, 56(10):973-975.
- [4] Jiang Q D, Maticotta F C, Masciarelli G, Fuso F, Arimondo E, Konijnenberg M C, Muller G, Schultheiss C, Sandrin G. Characterization and in situ fluorescence diagnostic of the deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by pseudo-spark electron beam ablation[J]. Supercond Sci Tech, 1993, 6(8):567-572.
- [5] Huang L, Li X F, Zhang Q, Miao W N, Zhang L, Yan X J, Zhang Z J, Hua Z Y. Properties of transparent conductive $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Mo}$ thin films deposited by Channel Spark Ablation[J]. J Vac Sci Technol A, 2005, 23(5):1350-1353.
- [6] Huang Y W, Zhang Q, Li G F, Yang M. Tungsten-doped tin oxide thin films prepared by pulsed plasma deposition[J]. Mater Charact, 2009, 60(5):415-419.
- [7] Li G F, Zhou J, Huang Y W, Yang M, Feng J H, Zhang Q. Indium zinc oxide semiconductor thin films deposited by dc magnetron sputtering at room temperature[J]. Vacuum, 2010, 85(1):22-25.

第三章 掺铜氧化镍薄膜的研究

3.1 引言

如前所述, NiO 是一种在室温下就能形成稳定 p 型导电的宽禁带氧化物半导体。一般半导体材料都可以通过掺杂的方式来改善性能。因此, 为了进一步提升 NiO 的 p 型电导率, 需要研究不同掺杂元素对薄膜光电性能的影响。在本章中, 我们将采用 PPD 方法来制备研究 Cu 掺杂 NiO 薄膜的性能。掺杂元素选择 Cu 主要是考虑 Cu 原子最外层电子结构 $3d^{10}$ 的能级与 $O\ 2p^6$ 相近、易形成杂化能级降低 O 2p 轨道电负性对空穴载流子强局域化作用, 进而提高薄膜 p 型电导率。图 3-1 给出了 Cu 3d 与 O 2p 轨道能级杂化的示意图。

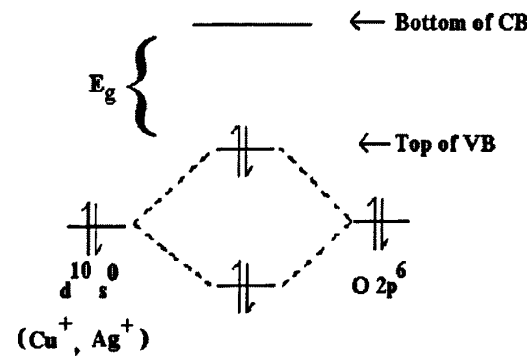


图 3-1 Cu 3d 与 O 2p 轨道能级杂化示意图^[1]

3.2 沉积靶材的制备

首先需要合成适用于 PPD 镀膜的氧化物陶瓷靶材, 采用传统的固相反应烧结法制备获得。靶材制备过程大致分为粉末研磨、压制成型和靶材烧结三个步骤。使用的实验仪器和设备包括人造玛瑙研钵、粉末压片机和管式电阻炉。人造玛瑙研钵的摩氏硬度 7 度左右, 可以很好的用作粉末研磨工具。粉末压片机由天津市科器高新技术公司生产制造(769YP-24B), 采用液压技术, 最高压强可达 40 MPa。管式电阻炉由洛阳市西格马仪器制造有限公司制造提供 (SGM6812A), 最高加热温度可达 1200℃, 可以通入保护气体, 并且具有十段自动温控功能, 可以实现多种线性、非线性升温 and 保温过程的组合。实验中用到的 NiO 粉末 CuO 粉末由国药集团化学试剂有限公司 (SCRC) 提供, 纯度为分析纯 (AR)。靶材的具体制备过程大致如下:

按 $Ni_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0.05 \sim 0.9$) 比例进行称量配比, 计算一下不同靶材所各需

的 NiO 和 CuO 粉末的质量，然后利用高精度电子天平进行称量，再将称量好的粉末置入洁净的玛瑙研钵中，进行人工混合和研磨，研磨时间在 6 ~ 10 小时左右，待粉末颗粒减小细化，且基本混合均匀，无法再区分两种粉末的颜色时，停止研磨。将研磨好的 $Ni_{1-x}Cu_xO$ 粉末用粉末压片机干压成形，然后将成形后的靶材放入清洁的氧化铝舟，然后置于管式电阻炉中，在大气氛围下，炉温由室温缓慢上升至 1000°C 的高温，然后保持 10 个小时的烧结。高温烧结后待炉温自然冷却至室温，直接从炉中取出小舟，得到直径大约为 22 mm、厚度大约 2 mm 的圆形薄片。

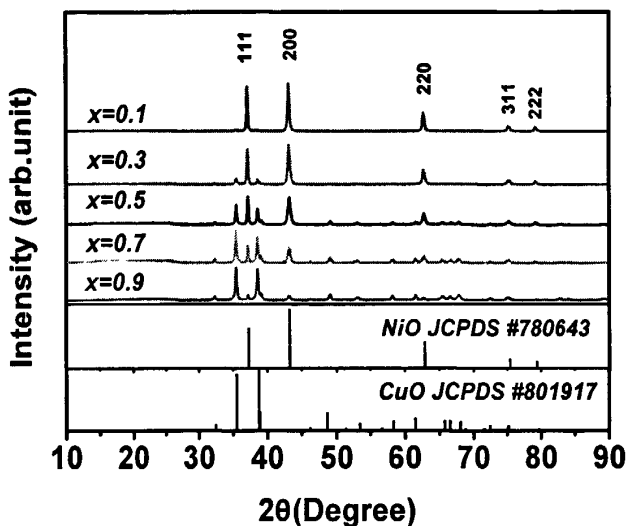


图 3-2 $Ni_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 靶材的 XRD 谱

采用 D/max-rB 12kW 旋转阳极靶 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 测量所制备靶材的晶体结构，图 3-2 显示了不同 Cu 掺杂浓度下烧结获得的 $Ni_{1-x}Cu_xO$ 靶材的 XRD 图谱。成分配比为 $Ni_{0.9}Cu_{0.1}O$ 的靶材显示出了 NiO 的主结构，最强的 5 个衍射峰分别为 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222)，对应于标准 NiO 图谱 JCPDS #780643。随着 Cu 掺杂含量的不断增加，发现在 $2\theta = 35 \sim 40^\circ$ 开始有 CuO 的特征峰出现，并且强度不断增大，说明此时 $Ni_{1-x}Cu_xO$ 为 NiO 和 CuO 的混合相，其结构主要为混合物，而不是以掺杂形式存在。从图中可以看出随着在 x 大于 0.7 以后，最强的两个衍射峰已经转化为 CuO 的双特征峰 (002) 和 (111)，对应于 CuO 的标准图谱 JCPDS #801917。在 XRD 的结果中没有发现有其他杂质峰的存在，说明在这种烧结工艺条件下没有发生生成新的化合物的反应，这与实验的设想一致。

采用热探针 Seebeck 效应确定靶材的导电类型。经温差电动势测试结果显示，所有靶材的在室温下的导电类型均为 p 型导电，这为下一步制备稳定的 p 型导电

薄膜奠定了良好的基础。

3.3 薄膜的制备与性能研究

使用 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 系列靶材, 采用意大利 Organic Spintronics 公司的脉冲等离子体沉积 (PPD) 镀膜设备进行制备 p 型透明导电氧化物薄膜的研究。在普通玻璃衬底上沉积薄膜。基片清洗的过程为: 首先将基片浸泡在丙酮溶液中超声波清洗 20 分钟以除去表面的有机杂质, 从丙酮中取出后把玻璃基片浸入无水酒精中超声波清洗 20 分钟以除去残余的丙酮及有机杂质, 最后把基片浸没在去离子水中超声波清洗 20 分钟以除去残余的有机溶剂, 然后用电风吹干。

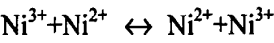
沉积薄膜前将真空本底抽至 3×10^{-3} Pa 量级, 烧蚀时间大约为 30 分钟, 薄膜厚度大约在 100 nm 左右。通过改变一系列的工艺参数来研究薄膜性能的变化, 分析每种参数对薄膜性能的影响与变化机理, 从而获得最优化的工艺条件。工作气体选为氧气, 气压变化范围在 2.0 ~ 4.0 Pa 之间, 基底温度控制在室温到 400°C 的范围内, 工作电压控制在 -15.0 ~ -19.0 kV, 工作电流在 1.8 ~ 4.2 mA, 脉冲重复频率约为 2.0 Hz。靶材中心距离石英导管出口约 4 mm, 距离基片约 25 mm。

镀膜实验中通过增加掩膜的方式获得台阶, 使用 Kosaka ET3000 型表面轮廓仪测量薄膜厚度; 使用热探针 Seebeck 效应确定室温下薄膜的导电类型; 使用韩国 Ecopia 公司生产的 HMS-5000 型变温霍尔效应测试仪测量薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率。使用岛津 UV2450 型紫外-可见分光光度计测量薄膜透射谱。采用 Cu K α 为光源的 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试薄膜的晶体结构。采用 Veeco 公司的 Multimode V 扫描探针显微镜 (SPM) 的 AFM 模块获得薄膜的表面形貌。

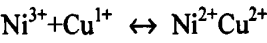
3.3.1 掺杂浓度对薄膜性能的影响

图 3-3 给出了基板温度为室温, 工作压力 4.0 Pa, 烧蚀电压为 -18 kV, 烧蚀电流 3.0 mA 制备条件下, 不同掺杂浓度 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 薄膜的电阻率, 载流子浓度以及载流子迁移率和掺杂含量的关系。可以看出随着掺 Cu 比例的不断升高, 薄膜的电阻率不断下降, 在 $x > 0.15$ 后电阻率的下降逐渐趋于饱和, 在掺杂浓度为 0.25 时达到最低值 $0.14 \Omega \text{ cm}$ 。表明掺入 Cu 后对薄膜的电导率有着显著的改善作用。薄膜导电性的改善主要是由于掺杂引起载流子浓度的增加, 如图所示, 掺入 Cu 后薄膜中的载流子浓度显著提高, 从 6.87×10^{19} 上升到 $9.19 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 数量级已经接近 20 次方, 几乎达到 n 型 TCO 薄膜的水平。我们分析在 NiO 薄膜中, 由于间隙氧或者 Ni 空位的增多, 导致部分 Ni^{2+} 离子被氧化成 Ni^{3+} 离子以维持 Ni^{2+} 空位附近的电中性^[2], 由于镍是过度金属元素, 其离子容易变价, 因

此， Ni^{3+} 离子的形成是不稳定的，在薄膜晶格结构中易发生如下电子转移：



以上过程相当于镍的二价、三价离子发生转移，等效于一个空穴传播，这是纯 NiO 薄膜中空穴载流子的主要导电途径。在掺铜氧化镍薄膜中，由于铜也是易变价的元素，此时空穴主要有以下导电途径：



从上面的表达式可以看出，在氧化镍薄膜中掺入铜离子会使得薄膜中空穴载流子的导电途径增加，增加了空穴的迁移机会，从而提高了空穴的数量。

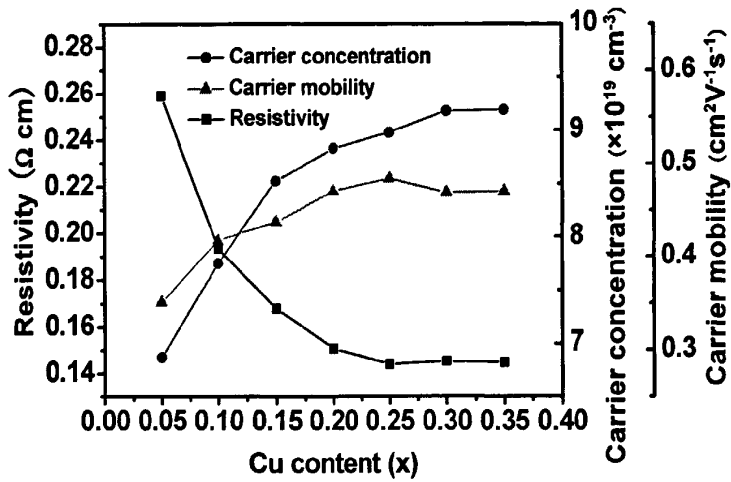


图 3-3 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0.05 \sim 0.35$) 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随 Cu 掺杂浓度变化的依赖关系

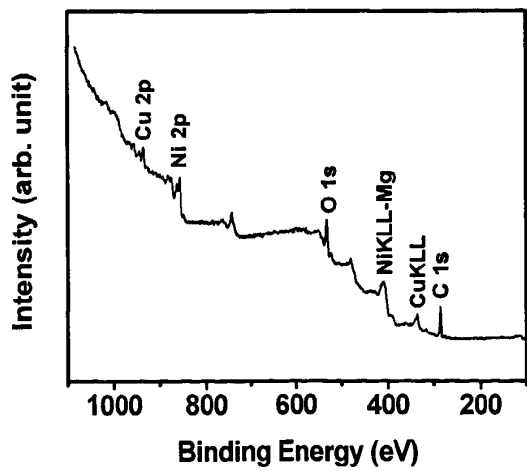


图 3-4 室温条件下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XPS 能谱图

这种价态的多样化在 XPS 能谱中得到了验证。图 3-4 是在上述工艺条件下制备的薄膜的 XPS 能谱图，从图中可以看出 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中存在 Ni、Cu 和 O 三种元素。图 3-5 则给出了 Ni、Cu 元素峰位细扫后的能谱，Ni $2p_{3/2}$ 的结合能为 855.7 eV，Cu $2p_{1/2}$ 和 Cu $2p_{3/2}$ 的结合能对应峰位分别是 953.4 和 933.4 eV，自旋-轨道耦合分裂能量间距为 20.0 eV。对原始数据进行分峰拟合后，发现薄膜中的 Ni 和 Cu 元素均是以多价态的形式存在的，位于 856.6 eV 和 854.8 eV 的谱峰分别源于 Ni_2O_3 和 NiO， Cu^{2+} 与 Cu^{1+} 对应的结合能分别是 934.3 eV 和 932.5 eV，与相关文献报道基本一致^[3-5]。

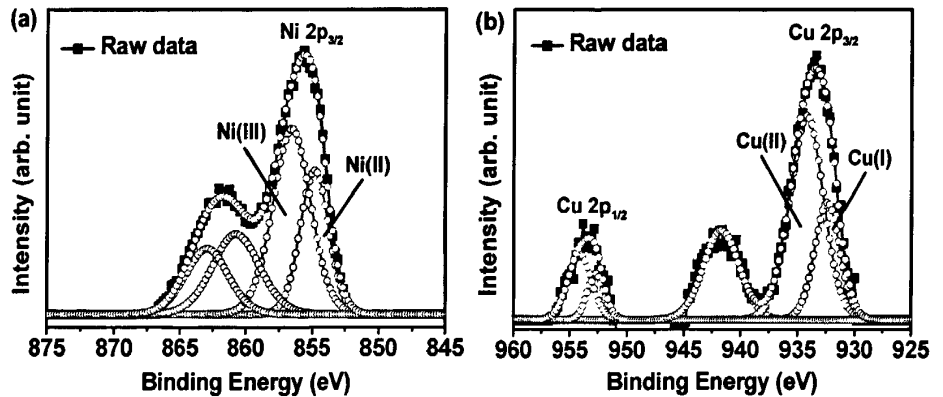


图 3-5 室温下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XPS 能谱图
(a) Ni $2p_{3/2}$, (b) Cu 2p

此外，还图 3-3 中还观察到随着掺 Cu 比例的提高，载流子的迁移率显示出了先上升的趋势，从 0.35 增加到 $0.48\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，在本章的引言中已经提到过，铜离子与其它过渡金属离子相比，其外层电子能级更加接近氧离子的 2p 能级，易形成杂化轨道减弱离子键强电负性对空穴的局域化作用，实验结果表明掺铜是有助于提高 NiO 薄膜的迁移率的。但随着掺杂含量的增加薄膜中载流子迁移率达到最大值后又下降，这说明掺杂离子在氧化物中的溶解度是有限的，不是所有的掺杂离子都对载流子有贡献，只有一部分掺杂离子具有电活性，浓度过高将导致部分掺杂离子在晶格中以间隙原子存在，则不仅不贡献载流子，而且可能会严重影响薄膜的载流子迁移率。

薄膜光学透明性随掺杂浓度的变化则如图 3-6 所示。铜掺杂含量分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.9 时对应的薄膜可见光区（400 nm ~ 700 nm）平均透射率依次为 60%、54%、51%、40%和 32%。可以看出薄膜随着掺杂含量的增加，透射率依次降低，这是因为 CuO 的禁带宽度比较小，只有 1.9 ~ 2.1 eV 左右，薄膜中 CuO 含量的增加必然会导致可见光区透射率的下降。此外薄膜中载流子浓度的增加（可从图 2-3 中的载流子浓度变化趋势曲线上看出）会增强对光子的吸收，

也会进而使薄膜的透射率降低。

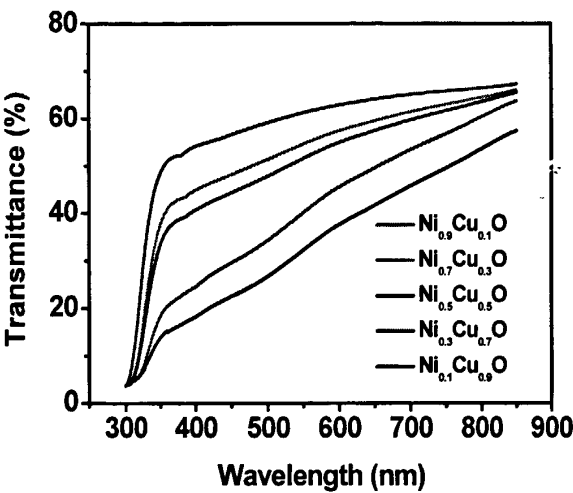


图 3-6 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 薄膜的透射光谱

显然，虽然随着 Cu 含量的增加薄膜的电导率会上升，但同时带来的是在可见光区域的透射率下降，这是因为由于掺杂离子在氧化物中的溶解度是有限的，浓度过高可能导致掺杂离子在晶格中直接和氧结合成化合物，以和母体材料形成混合相的方式存在，影响薄膜的光电性能。因此掺杂对于改善光电性能有一个合适的量，透明导电薄膜需要兼顾透明性与导电性，所以在接下来的研究中将选用透明性较好的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 的薄膜进行系列研究。

3.3.2 工作气压对薄膜性能的影响

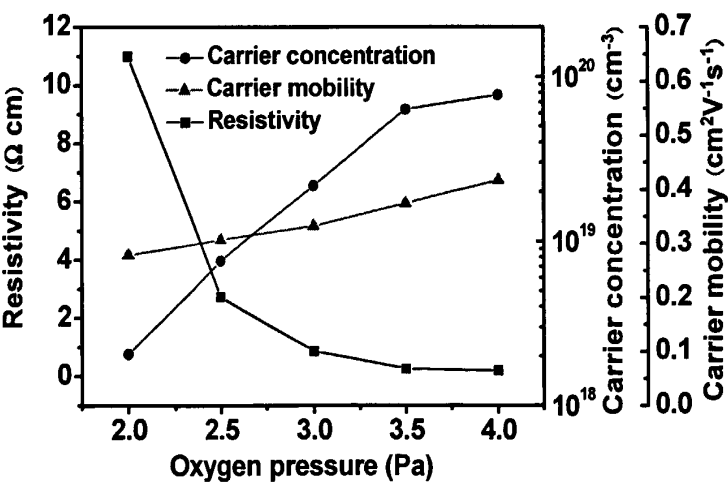


图 3-7 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧气压强变化的依赖关系

图 3-7 给出了基板温度为室温，烧蚀电压为-18 kV，烧蚀电流为 3.0 mA 工艺条件下 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧气压强的变化关系。从图中可以看出薄膜电阻率随着氧气压强的升高逐渐减小，在氧气压强为 4.0 Pa 时样品的电阻率最低，下降到 $0.193\ \Omega\ \text{cm}$ ($5.17\ \text{S}\ \text{cm}^{-1}$)。薄膜的载流子浓度则从 $2.05 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 上升到 $7.75 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ ，载流子迁移率则伴随着载流子浓度的提高，同时从 $0.278\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 上升到 $0.417\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。在 p 型导电氧化物薄膜中，富余氧 (excess oxygen) 对薄膜电导性的提高起着非常重要的作用。A.N. Banerjee^[6]等人解释了富余氧对提高 p 型氧化物薄膜中空穴浓度的机制。主要是从晶体缺陷的角度来解释。薄膜中的形成富余氧会引起 p 型透明氧化物半导体薄膜材料产生成分非化学配比 (non-stoichiometry)。这些过量的氧在薄膜中可能的存在形式有以下两种，一种是在晶格中替代金属原子的位置，另外一种是在间隙中。两种形式的氧缺陷都有利于提高薄膜中空穴载流子的数量，对提高薄膜导电性有利。

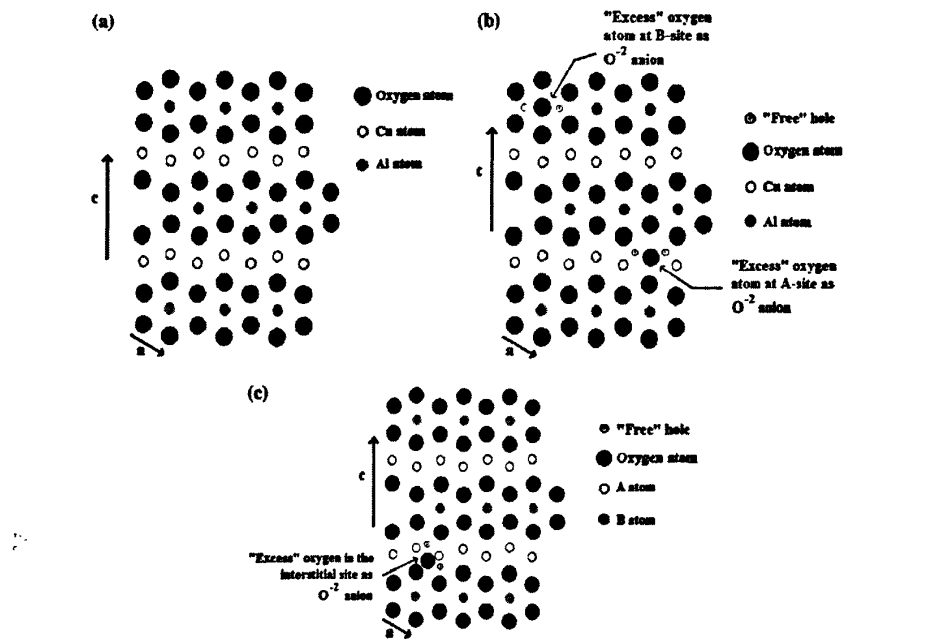


图 3-8^[7] (a) 符合化学计量配比的 ABO_2 点阵。(b) 富余氧取代 A 位或 B 位元素产生的非化学计量配比的 ABO_2 ，并由此产生了四个空穴。(c) 富余氧处于 ABO_2 结构中的间隙位，捕获两个电子后成为 O^{2-} ，同时产生两个空穴。

图 3-8 中的 (a)、(b)、(c) 分别给出了没有富余氧情况下、富余氧取代金属位成为氧离子情况下和富余氧在间隙位情况下的 ABO_2 材料的晶体点阵结构示意图。从图中可以直观地看出富余氧的形成提供了更多的空穴载流子。由氧插入引起的非化学配比在 ABO_2 材料中可能引发下列反应方程式表示的缺陷反应：

$$O_2(g) = 2O_o^x + V_{M'}^- + V_{M'''}^{-3} + 4h^+$$

式中“ O_o ”表示晶格中的氧，“ $V_{M'}$ ”和“ $V_{M'''}^{-3}$ ”分别表示一价和三价金属阳离子的空位，“ h ”表示空穴，上标 x 、 $-$ 、 $+$ 分别表示中性，负电，正电状态。同样的在晶格间隙中存在的氧可能俘获两个电子形成氧离子，从而在价带顶产生空态能级，起到空穴导电的作用。

在用 PPD 制备 $Ni_{0.9}Cu_{0.1}O$ 薄膜的过程中，越高的氧气压强氛围越容易在薄膜晶格中形成大量的富余氧和间隙氧，由于非化学计量配比会吸引临近晶格里的镍元素，从而产生镍空位和铜空位^[8]：

$$\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_o + V_{Ni} + 2h^+$$

$$\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_o + V_{Cu} + 2h^+$$

“ O_o ”表示晶格中的氧，“ V_{Ni} ”和“ V_{Cu} ”分别表示一价和三价金属阳离子的空位，“ h ”表示空穴。这些金属空位会释放出大量的空穴，提高空穴载流子的浓度和迁移率，进而提高薄膜的电导率。因此在要制备导电性能良好的 p 型氧化物薄膜，提供一个富氧的制备环境中非常重要，PPD 镀膜技术的主要原理是基于气体放电产生等离子体轰击阴极产生烧蚀脉冲电子束，这个过程需要大量的工作气体，例如氧气，这样很容易产生一个富氧的氛围，因此用 PPD 技术是非常适用于制备高质量的 p 型透明导电氧化物薄膜的。

此外，根据气体分子平均自由程的计算公式：

$$\bar{\lambda} = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

式中“ K ”波尔兹曼常数，“ T ”是分子所处环境的温度，“ p ”是分子所处空间的压强。可知，随着氧气压强的增加，电子束从靶材中烧蚀出的粒子在到达基板过程中的平均自由程减小，与氧气反应时间变长，薄膜中因此更容易形成过量氧与间隙氧，从而产生更多的金属空位，导致空穴数量增加进而提高薄膜的电导率。

图 3-9 给出了上述薄膜透射光谱随工作气体压强变化的依赖关系。从图中可以看出， $Ni_{0.9}Cu_{0.1}O$ 薄膜随氧分压的提高可见光区（400 ~ 700 nm）的平均透射率由 52% 上升到 60%。这是由于在较低的氧分压下制备的薄膜氧化不充分，则薄膜中可能会出现一些金属态原子和反应不充分的氧化物杂质，这些缺陷会对入射电磁波有较强的反射和吸收，因此会导致薄膜的可见光透射率下降。而当氧分压到达一定值后，薄膜的氧化将达到一定的饱和，获得高的透射率，因此当氧气压强达到一定数值后，透射率基本不再随氧气压的增加而发生较大的改变。

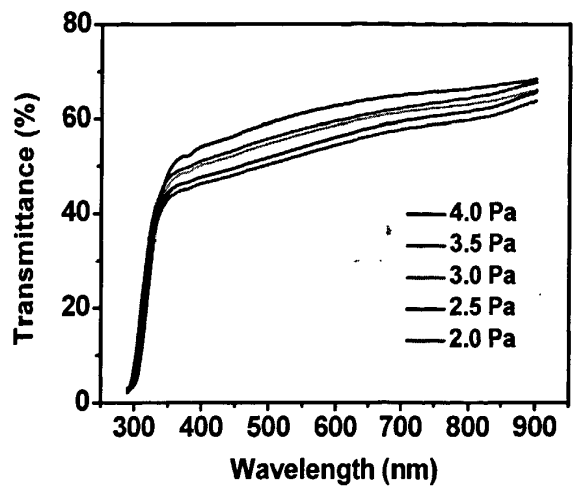


图 3-9 不同氧气压下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的透射光谱

3.3.3 制备温度对薄膜性能的影响

图 3-10 给出了工作压强为 4.0 Pa，烧蚀电压为 -18 kV，烧蚀电流为 3.0 mA，不同基板温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 XRD 谱。由图中可以看出，在室温下制备的薄膜没有观察到任何的衍射峰，属于非晶结构。这主要是因为基板温度较低，在当前的烧蚀源功率下，烧蚀出的靶材物质粒子不足以在基板表面获得足够的动能充分地徙动，形成大面积完善、规则的晶体排列。随着温度的不断升高薄膜由非晶态转化为多晶态，这是由于在较高基底温度下制备时，成膜粒子到达基底上运动能量大，薄膜易于结晶。观察到图中各个不同温度下的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜主要的衍射峰为 (111) 和 (200)，没有其他的杂质峰形成，特征谱线与 NiO 标准衍射谱线 JCPDS #780643 卡片相吻合。这表明在 NiO 中掺入较少含量的 Cu 后，并没有改变 NiO 的晶格结构。

Hao-Long Chen^[9]等人用射频磁控溅射制备了 NiO 薄膜，通过改变制备温度，发现当温度到达 250°C 时，NiO 薄膜生长的择优取向会由 (111) 面向 (200) 面转变的现象，他们同时利用 Scherrer 公式计算得到，薄膜的晶粒尺寸随着温度的变化从 11.42 nm 上升到 18.17 nm。Lei Ai^[10]等人则系统研究了基底温度对 NiO 薄膜性能的影响，他们采用射频磁控溅射 Ni 靶与氧气反应的方法在 Si (110) 面基片上制备了 NiO 薄膜，通过改变基底温度，发现薄膜在 200°C 下结晶且具有 (200) 面的择优取向生长，但是随着基底温度进一步上升到 400°C，又转变为 (111) 面取向，他们分析认为具有 NaCl 型的 NiO 薄膜的晶格结构会受到 O^{2-} 排列变化的影响，而在不同的温度下溅射粒子到达基板时的动能不一样，Ni 与 O^{2-} 的反应不同导致了不同的晶格取向。Sasia B^[11]等人通过对 Ni 膜在大气中热氧

化的过程中发现不同的随着退火温度的升高,薄膜会由 Ni_2O_3 的结构转变为 NiO 。Reguig B A^[12]等人通过喷雾裂解法制备的薄膜则具有 (111) 面的择优取向。通过与其他薄膜制备手段对比,不难看出 PPD 制备的 NiO 薄膜随基底温度的增加具有比较稳定的 (200) 晶面择优取向生长的特点。

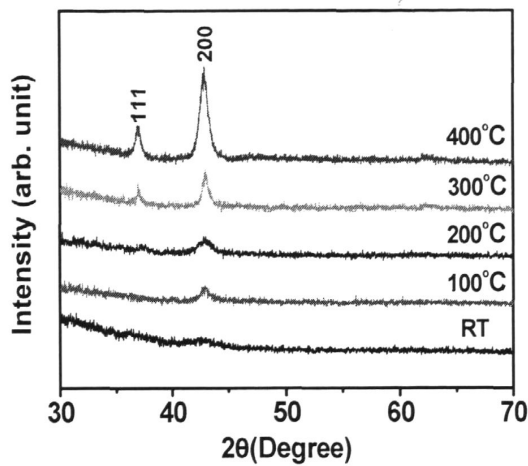


图 3-10 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱

为了便于比较,图 3-11 先给出了一组室温下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜表面形貌随氧分压变化的情况,图中扫描范围为 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 。从图中观察到,室温下制备的薄膜颗粒细小而分散,从表中可以看出随着氧分压的增加,薄膜的平均粗糙度从 2.5 nm 增加到 4.6 nm,均方根粗糙度从 4.8 nm 增加到 7.2 nm,表面粗糙程度有所上升,这可能是由于较高的氧分压,导致负氧离子对薄膜表面的轰击有关。

图 3-12 则给出了薄膜 AFM 表面形貌随基底温度的变化情况。结合图 3-11,可以观察到薄膜的表面形貌受制备温度的影响较为明显,在室温下制备的薄膜颗粒轮廓并不清晰,展现出一种非晶结构无序生长的状态,随着基板温度的增加颗粒轮廓变的清晰,薄膜的颗粒增大。这是由于较高基底温度下制备的,成膜粒子在基底上运动速度变大,容易生长出较大的晶粒,变化趋势与前面 XRD 分析的结果相一致。一般来说,从 AFM 图上观察到的颗粒要比从 XRD 图谱上计算得到的晶粒尺寸要大得多,这是因为结晶薄膜中的小颗粒是由许多小的晶粒组成的。表 3-2 给出了不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜表面粗糙度的具体数据,从表中可以看出,随着温度的上升,薄膜的平均粗糙度从 9.6 nm 增加到 12.1 nm,均方根粗糙度从 12.9 nm 增加到 18.3 nm,表面粗糙度变大。根据前面的分析可以得出,这主要是由于低温制备的薄膜具有较小的表面颗粒,显得更均匀,导致粗糙度略低,即平整性较好。

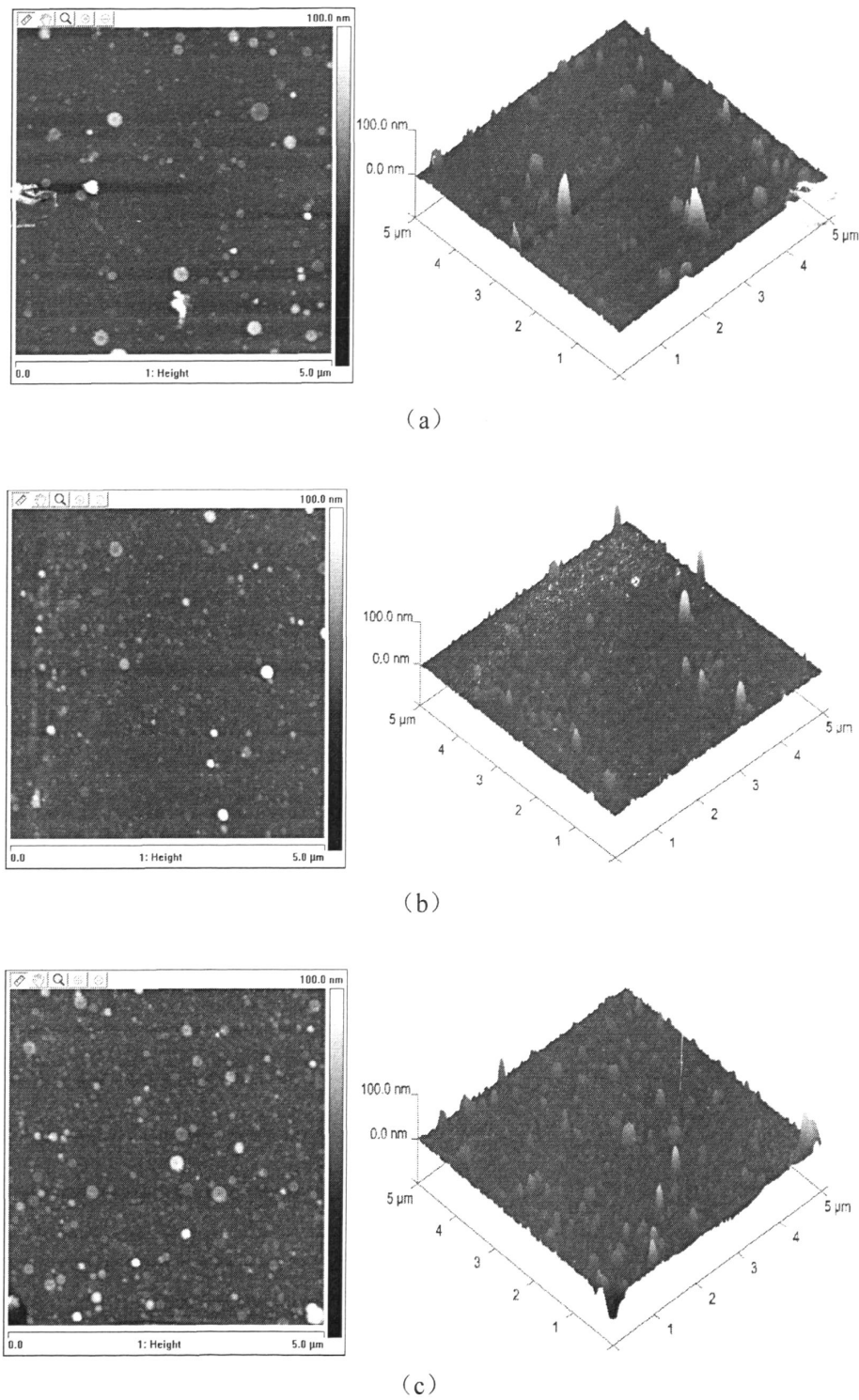


图 3-11 室温下不同氧气压下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 AFM 表面形貌

(a) 2.0 Pa, (b) 3.0 Pa, (c) 4.0 Pa

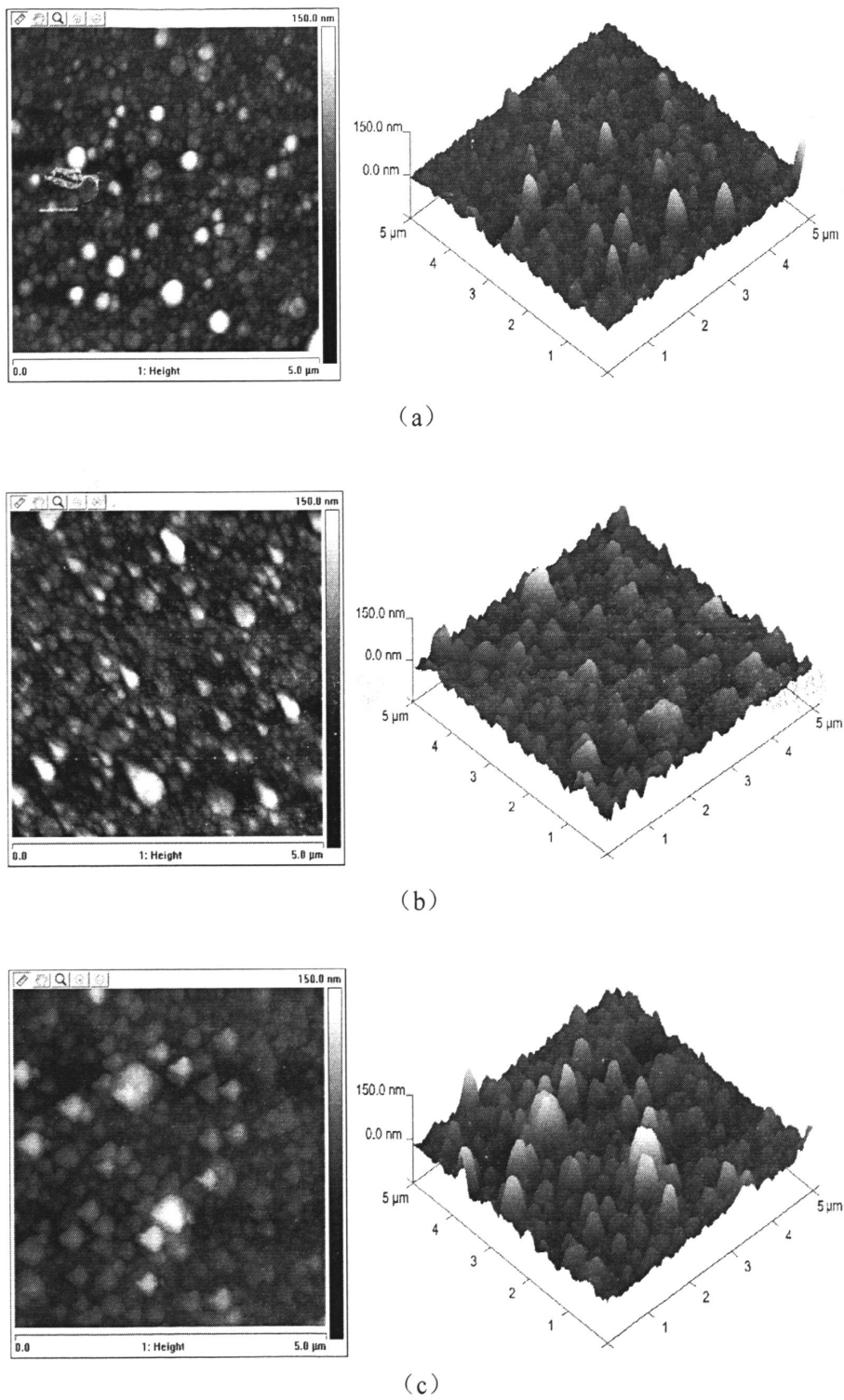


图 3-12 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的表面形貌
(a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C

表 3-1 室温下制备的 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜的表面粗糙度

气压	平均粗糙度	均方根粗糙度	峰谷值
(Pa)	(nm)	(nm)	(nm)
2.0 Pa	2.5	4.8	96.3
3.0 Pa	2.6	5.7	91.2
4.0 Pa	4.6	7.2	82.5

表 3-2 不同基底温度下制备的 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜的表面粗糙度

温度	平均粗糙度	均方根粗糙度	峰谷值
(°C)	(nm)	(nm)	(nm)
200	9.6	12.9	135.1
300	10.7	16.0	120.7
400	12.1	18.3	127

图 3-13 给出了 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜随基底温度变化的电学性能曲线。从图中可以看出，基底温度对薄膜的电学性能有着显著的影响，随着温度从室温上升到 400°C，薄膜的电阻率单调的从 0.193 Ω cm 上升到 43.478 Ω cm，这主要是由于载流子浓度大幅下降所引起，由 $7.75 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $2.59 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。结合前面的 XRD 结果得知，室温制备的薄膜为非晶结构，非晶结构的薄膜中镍离子与氧离子反应不充分，薄膜中富含大量的替位氧与间隙氧，强氧离子的电负性会吸附薄膜中的金属离子偏离其正常位置，导致了薄膜中金属元素空位的大量存在，

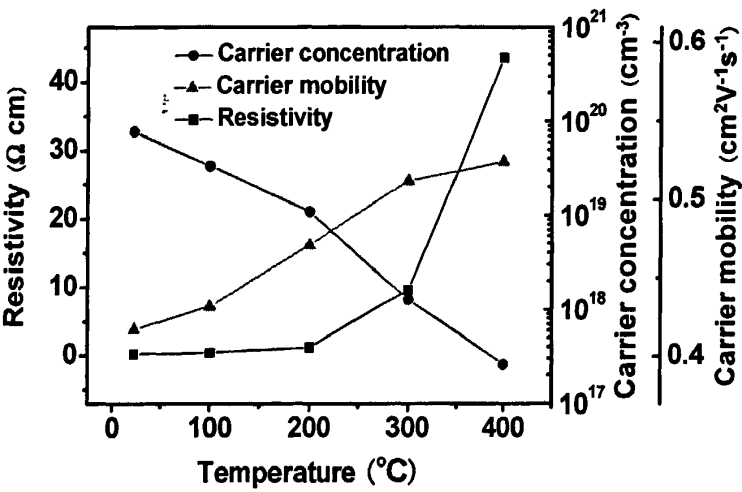


图 3-13 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随基底温度变化的关系

前面已经提到 Ni^{3+} 离子的形成被认为是由于间隙氧导致的镍空位的增多，部分 Ni^{2+} 离子会被氧化成 Ni^{3+} 离子以维持整个薄膜的电中性。而随着基底温度的不断升高，到达基板的粒子有足够的能量徙动到达热平衡位置，改善了结晶程度，薄膜的晶格结构越来越趋于完善，镍与氧充分结合，使得薄膜中的缺陷如间隙氧和金属空位的数量大大减少，进而导致能够提供空穴导电途径的 Ni^{3+} 和 Cu^{1+} 也相应减少，从而降低了薄膜的电导率。

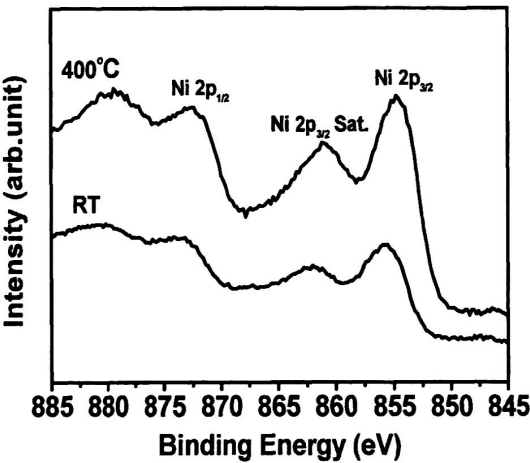


图 3-14 室温和 400℃ 下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 Ni 2p 的 XPS 能谱图

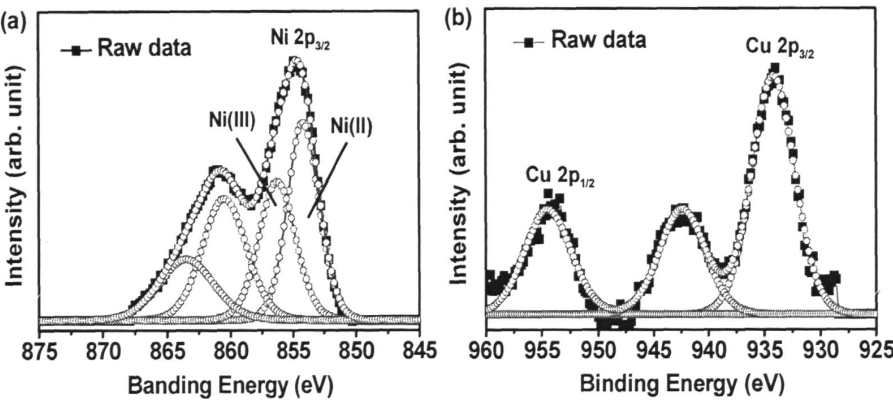


图 3-15 400℃ 下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XPS 能谱图

(a) $\text{Ni } 2p_{3/2}$, (b) $\text{Cu } 2p$

XPS 测试结果则进一步给出了薄膜中 Ni^{3+} 离子含量减少的依据。图 3-14 分别给出了室温和 400℃ 下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 Ni 2p 能级的 XPS 能谱，室温下 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 的峰位分别是 873.4 eV 和 855.7 eV，400℃ 下则分别对应 872.7 eV 和 854.8 eV， $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 的强度均大于 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ ，这是因为，当主量子数和角量字数相同时，自旋与轨道角动量 (j) 同方向的 $j=1+1/2$ 比反方向的 $j=1-1/2$

峰要强些，即产生了自旋轨道耦合分裂峰 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 。图 3-15 则进一步给出了 400°C 下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 Ni、Cu 元素峰位细扫后的能谱，对原始数据进行分峰拟合后，得到 (a) 图中位于 856.3 eV 和 854.1 eV 的谱峰分别对应于 Ni_2O_3 和 NiO 的结合能，(b) 图中 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 的结合能对应峰位分别是 954.4 eV 和 934.2 eV ，自旋-轨道耦合分裂能量间距为 20.2 eV ，但是只拟合出了 Cu^{2+} 的谱峰，对应的结合能是 934.2 eV 。对比图 3-5 的结果，不难发现峰面积比值 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 随着基底温度的升高而减小，这说明当温度升高时，Ni 元素的 Ni^{3+} 化学态的比例减少而 Ni^{2+} 化学态的比例增多，而 Cu 元素基本被氧化成 Cu^{2+} 的状态，薄膜中能够提供空穴导电的缺陷大量减少，这与图 3-15 载流子减少的变化规律相符。Jin-Long Yang 等人^[5]采用射频反应磁控溅射法制备了非化学剂量比的 p 型氧化镍薄膜，通过在不同温度下退火研究时发现，随着退火温度的增加薄膜中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ XPS 谱峰面积比亦呈减小的趋势，并且从霍尔效应测试的结果看薄膜的空穴载流子浓度也是降低的。因此，为了制备导电性能良好的 NiO 掺杂薄膜，制备温度一般不能太高。图 3-13 中载流子迁移率的变化则呈现出了上升趋势，从室温下的 $0.417\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 上升到 400°C 下 $0.524\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，小幅上升的结果可以归结于在高温沉积下的薄膜结晶性更好，载流子移动时受到的晶界散射减小。

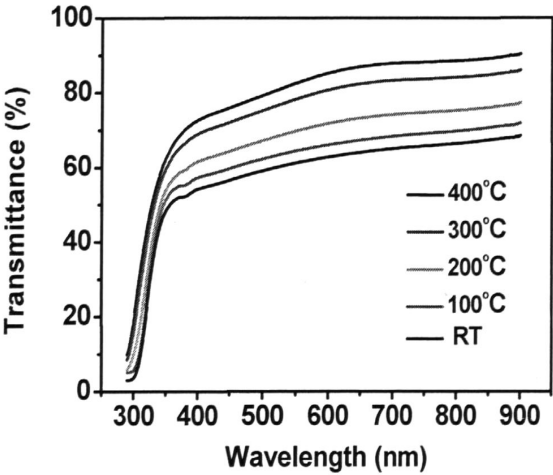


图 3-16 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的透射光谱

图 3-16 给出了上述薄膜的透射率曲线随基底温度变化的趋势。从图中可以看出，当衬底温度从室温增加到 400°C ，对应薄膜的透射率由 60% 增加到 82% ，这是由于在较低基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜氧化不完全，结构不完整，薄膜呈灰黑色，因此导致可见光透射率的降低。随着衬底温度的升高，薄膜氧化趋于充分，结构趋于完整，晶粒度变大，晶格缺陷减少，所以薄膜的透射率随着温

度的增加而增大。

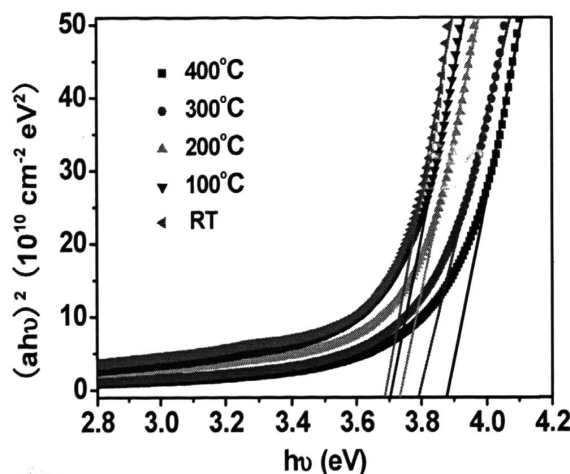


图 3-17 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ 同 $h\nu$ 的关系

固体中电子的能量是不可以连续取值的，而是一些不连续的能带，要导电就要有自由电子存在，自由电子存在的能带称为导带，被束缚的电子要成为自由电子，就必须获得足够能量从而跃迁到导带，当入射光的光子能量大至能够使电子从价带跃迁到导带后，会引起半导体对电磁波的强吸收，称之为基本吸收。在这一吸收带的高能量端，吸收系数下降较为平缓，在低能量端，吸收系数却下降得异常迅速。基本吸收区低能量端这一边界是吸收光谱中最突出的一个特征，称之为吸收边缘。吸收边缘的界限对应于电子跃迁时所越过的最小能量间隙，即价带顶与导带底之间的能带间隙，这个能量的最小值就是禁带宽度。

由于基本吸收的吸收系数很大，导致渗透深度很小，故光学禁带宽度成为确定薄膜的透射谱上限频率的主要因素。由于可见光的波长范围大致为 400 ~ 700 nm，因此，要让薄膜给人感觉“透明”，即让可见光的全部波长都通过薄膜，其光学禁带宽度必须要大于 3.0 eV。例如，常用的 TCO 薄膜材料如 ITO、FTO 和 ZnO 的光学禁带宽度都大于 3.3 eV^[13-15]，对可见光的透明性都很好。

透明导电氧化物薄膜的光学禁带宽度能够通过测量其透射率并根据 Tauc 关系式^[16]而计算获得：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \begin{cases} n=1/2 & \text{直接禁带跃迁} \\ n=2 & \text{间接禁带跃迁} \end{cases}$$

式中，“A”为吸收常数，“ E_g ”为禁带宽度，“ α ”是光学吸收系数，由

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

关系式获得，式中 I 是入射光强， I/I_0 即为薄膜的透射率，d 是薄膜厚度。因此，

直接光学禁带宽度能够从 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线的直线部分外推拟合而获得($(\alpha h\nu)^2=0$)。根据图 3-16 中薄膜的光学透射率数据分别计算 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$,并在图 3-17 中给出了关系曲线,通过外推拟合计算了禁带宽度,可以看出,随着温度的提高,薄膜的禁带宽度也由室温下的 3.69 eV 增大到 400℃ 时的 3.88 eV。

3.3.4 烧蚀功率对薄膜性能的影响

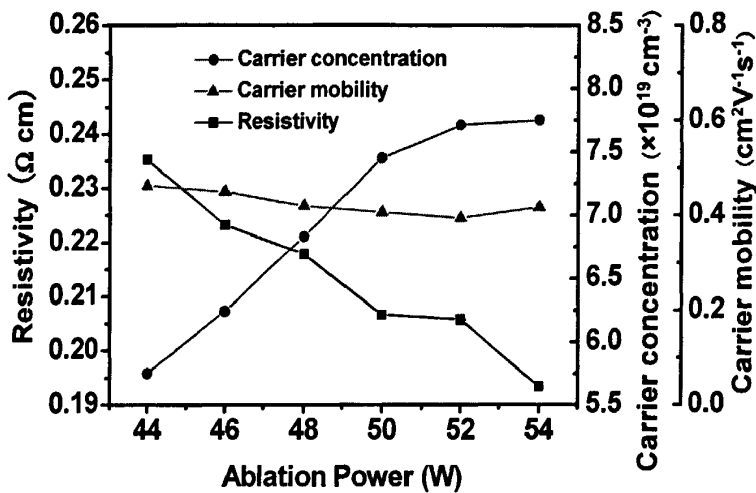


图 3-18 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随烧蚀功率的变化关系

PPD 利用高能脉冲电子束在较小的区域轰击靶材,能量密度高达 10^8 W cm^{-2} ,产生等离子体。沉积薄膜时,工作电压提供加速电场,决定脉冲电子动能,工作电流主要调节脉冲电子束的电子密度,两者一起决定了整个设备的烧蚀功率,从而决定轰击区域烧蚀出的粒子的动能和离化强度,影响烧蚀质量。图 3-18 给出了室温条件下,工作压力为 4.0 Pa,烧蚀功率的变化对 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜的电阻率、载流子浓度以及载流子迁移率的影响。从图中看到,当烧蚀功率从 44 W 增加到 54 W 时,对应的电阻率呈现小幅下降趋势,从 $0.24 \Omega \text{ cm}$ 降低到 $0.19 \Omega \text{ cm}$,载流子浓度从 $5.74 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 上升到 $7.75 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。脉冲电子束的能量增强,电子束从石英导管口到达靶材表面的过程中可能将部分氧气离化,使得轰击靶材表面的离子既有电子又有氧离子,从而提高了薄膜中的富余氧,另外更高能量的电子轰击靶材表面可以使烧蚀出来的粒子动能更大,在这些粒子从靶材表面到基板表面运动的过程中可能进一步与真空室中的氧气碰撞,一方面可能使部分氧气离

化，另一方面可能给部分氧气分子提供一个向基板移动的动量，从而进一步增加薄膜中的氧缺陷，提高空穴载流子浓度与电导率。

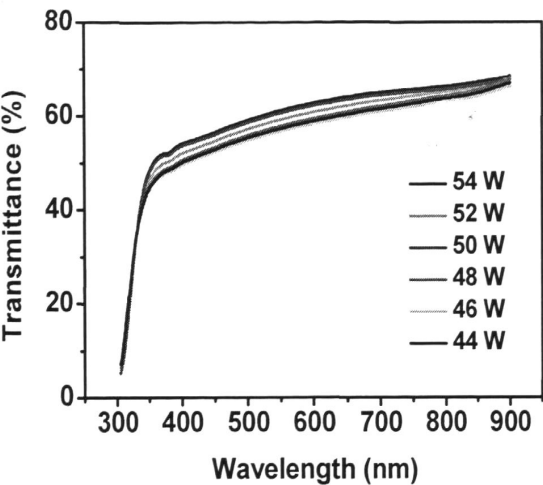


图 3-19 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜透射光谱随的烧蚀功率的变化关系

图 3-19 给出了烧蚀功率对上述薄膜透射率曲线变化的影响。随着烧蚀功率从 44 W 增加到 54 W，薄膜在可见光区（400 nm ~ 700 nm）的平均透射率依次为，56.7%，56.2%，57.3%，59.9%，58.6%和 60.5%，变化不大，略有小幅上升趋势，正如前面分析，高烧蚀功率轰击靶材表面时会增加被蒸发粒子的离化程度，氧化程度更充分，使得薄膜的透明性有所上升。

3.4 本章小结

采用固相反应烧结的方法制备了 Ni_{1-x}Cu_xO (x = 0 ~ 0.9) 氧化物陶瓷靶材。利用 PPD 方法制备了基于该靶材的 p 型透明导电氧化物薄膜：Seebeck 温差电动势和霍尔效应显示所有薄膜在室温下呈现出稳定的 p 型导电特性；Cu 掺杂含量的提高有利于改善薄膜的电学性能，但是同时会降低薄膜在可见光区的透明性；工作气压的提高会增加薄膜中富余氧的含量，增加空穴载流子的数量提高薄膜电导率；基底温度的变化对薄膜性能的影响较为明显，高制备温度会改善薄膜的晶格结构，提高光学透明性，但是会减少薄膜中替位氧和间隙氧的缺陷，降低薄膜的电导率；大烧蚀功率容易形成电学性能较好的薄膜，对透光性影响不大。

经过一系列的工艺条件的优化和研究后，得到了光电性能良好的 p 型 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜，室温下电导率达到 5.17 S cm⁻¹，载流子迁移率为 0.417 cm²V⁻¹s⁻¹，载流子浓度为 7.75 × 10¹⁹ cm⁻³，可见光区（400 ~ 700 nm）的平均透射率为 60%。

参考文献

- [1] Banerjee A N, Chattopadhyay K K. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films[J]. Prog Cryst Growth Ch, 2005, 50(1-3):52-105.
- [2] Sasi B, Gopchandran K G. Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films[J]. Nanotechnology, 2007, 18(11).
- [3] Ghijsen J, Tjeng L H, Vanelp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky G A, Czyzyk M T. Electronic structure of Cu_2O and CuO [J]. Phys Rev B, 1988, 38(16):11322-11330.
- [4] Espinos J P, Morales J, Barranco A, Caballero A, Holgado J P, Gonzalez-Eliphe A R. Interface effects for Cu, CuO , and Cu_2O deposited on SiO_2 and ZrO_2 . XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO_2 and Cu/ZrO_2 catalysts[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(27):6921-6929.
- [5] Yang J L, Lai Y S, Chen J S. Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering[J]. Thin Solid Films, 2005, 488(1-2):242-246.
- [6] Banerjee A N, Ghosh C K, Chattopadhyay K K. Effect of excess oxygen on the electrical properties of transparent p-type conducting CuAlO_{2+x} thin films[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2005, 89(1):75-83.
- [7] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 [J]. Nature, 1997, 389(6654):939-942.
- [8] Kroger F A, Vink H J. Relations between the concentrations of imoerfections in crystalline solids[J]. Solid State Phys, 1956, 3:307-435.
- [9] Chen H L, Lu Y M, Hwang W S. Characterization of sputtered NiO thin films[J]. Surf Coat Technol, 2005, 198(1-3):138-142.
- [10] Ai L, Fang G, Yuan L, Liu N, Wang M, Li C, Zhang Q, Li J, Zhao X. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(8):2401-2405.
- [11] Sasi B, Gopchandran K G, Manoj P K, Koshy P, Rao P P, Vaidyan V K.

- Preparation of transparent and semiconducting NiO films[J]. Vacuum, 2002, 68(2):149-154.
- [12] Reguig B A, Regragui M, Morsli M, Khelil A, Addou M, Bernede J C. Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2006, 90(10):1381-1392.
- [13] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows[J]. J Appl Phys, 1986, 60(11):R123-R159.
- [14] Sivaramasubramaniam R, Muhamad M R, Radhakrishna S. Optical-properties of annealed tin(II) oxide in different ambients[J]. Phys Status Solidi A, 1993, 136(1):215-222.
- [15] Natsume Y, Sakata H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1-2):30-36.
- [16] Tauc J, Grigorov.R, Vancu A. Optical properties and electronics structure of amorphous germanum[J]. Physica Status Solidi, 1966, 15(2):627-&.

第四章 掺钾氧化镍薄膜的研究

4.1 引言

理论上通过在 NiO 中掺入低价离子（如 Li^+ , Na^+ , K^+ 等）取代晶格中 Ni 原子的位置，可以形成受主缺陷从而提高空穴浓度。Kuda A 等人^[1]在研究 K 掺杂 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的过程中发现，掺杂后的薄膜电导率从未掺杂时的 $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 上升到 $4.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，其 p 型导电性能得到了显著提升。该实验结果说明 K 是一种非常有效的受主掺杂元素。因此，本章将着重开展对掺钾氧化镍薄膜光电性能的研究。

4.2 沉积靶材的制备

实验中用到的 NiO 粉末 K_2CO_3 粉末由国药集团化学试剂有限公司（SCRC）提供，纯度为分析纯（AR）。按 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0.05 \sim 0.4$) 比例进行称量配比，计算一下不同掺杂配比靶材所需粉末的质量，然后利用高精度电子天平进行称量，再将称量好的粉末置入洁净的玛瑙研钵中，进行人工混合和研磨，研磨时间在 6 ~ 10 小时左右，待粉末颗粒减小细化，且基本混合均匀，无法再区分两种粉末的颜色时，停止研磨。

靶材烧结过程：将研磨好的 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 粉末用粉末压片机干压成形，然后将成形后的靶材放入清洁的氧化铝舟，然后置于管式电阻炉中，在大气氛围下，炉温经室温缓慢上升至 1100°C 的高温，然后保持 72 个小时的烧结。高温烧结后待炉温自然冷却至室温，直接从炉中取出小舟，得到圆形陶瓷靶。

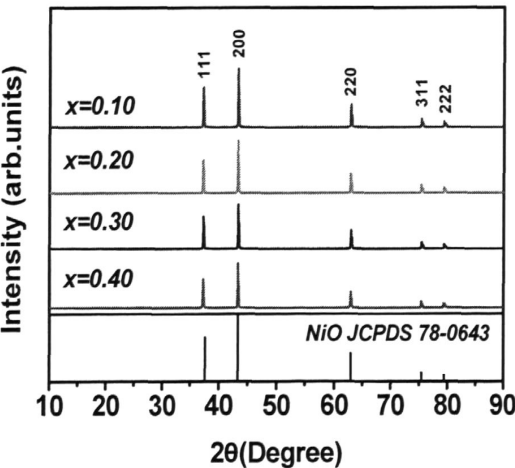


图 4-1 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 靶材的 XRD 图谱

图 4-1 是一系列 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 靶材的 XRD 测试结果, 对应的是氧化镍 NiO 的标准图谱 (JCPDS # 78-0643)。图中各个不同掺钾含量的特征谱线都与氧化镍 NiO 晶体的标准衍射谱线相吻合, 这表明在 NiO 中掺入较少含量的 K 后, 并没有产生新的化合物。图中 $2\theta = 43.5^\circ$ 处最强衍射峰对应于 NiO 的 (200) 晶面族, 表明结晶性良好。图中还有分别对应于 (220)、(311)、(222) 晶面族的衍射小峰。以 (200) 衍射峰的强度作为标准, 这三个峰的相对强度比标准的要小很多, 表明制备的 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 靶材具有 (200) 晶面择优取向生长性。

Seebeck 效应测试表明, 此种方法所制备的掺锂氧化镍靶材的均为 p 型导电, 且导电性非常好, 一般来说, 要采用物理方法制备性能稳定的 p 型薄膜, 靶材最好的导电类型最好也是 p 型导电。

4.3 薄膜的制备与表征

使用 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 靶材, 采用 PPD 沉积技术进行制备 p 型透明氧化物半导体薄膜的研究。使用普通载玻片作为基片, 先后经过丙酮、酒精和纯水各 20 分钟的超声清洗。沉积薄膜前将真空本底抽至 3×10^{-3} Pa 量级, 烧蚀时间大约为 30 分钟, 薄膜厚度大约在 100 nm 左右。工作气体选为氧气, 气压变化范围在 2.0 ~ 4.0 Pa 之间, 基底温度在室温到 400°C 的范围内变化, 工作电压控制在 -15.0 ~ -19.0 kV, 工作电流在 1.8 ~ 4.2 mA, 脉冲重复频率约为 2.0 Hz。靶材中心距离石英导管出口约 4 mm, 距离基片约 25 mm。薄膜测试与表征方法同上一章。

4.3.1 薄膜的结构与表面形貌

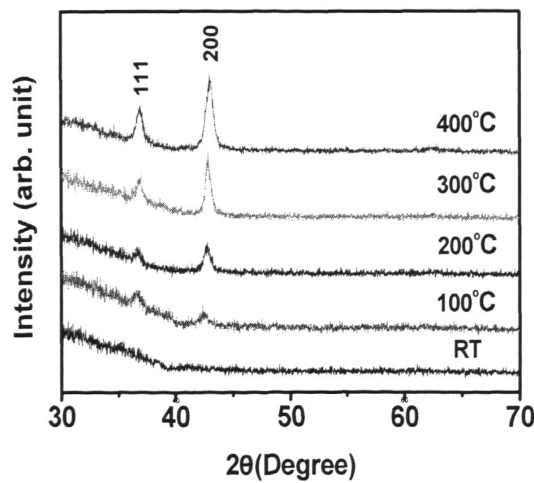


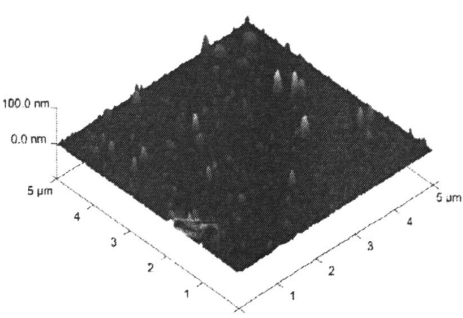
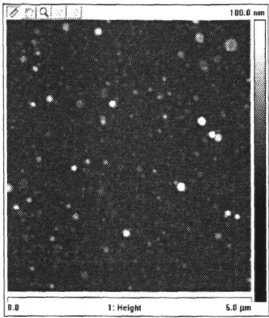
图 4-2 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱

图 4-2 给出了在氧气压为 4.0 Pa，工作电压-18 kV，工作电流 3.0 mA，不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱。根据图中曲线变化的趋势，通过与 JCPDS 标准图谱文件（No. 78-0643）对比发现，室温条件下制备的薄膜呈现非晶结构，没有衍射峰的出现，当基底温度达到 100℃ 时，薄膜在 2θ 为 36.7° 和 42.5° 处出现两个较弱的峰，分别对应于（111）面与（200）面，表明此时的薄膜处于微晶态，继续升高温度可以看到薄膜出现明显的衍射峰，呈多晶结构，且衍射峰强度随着基底温度的升高而增加，在 300℃ 时已具有明显的多晶结构，表明薄膜在较高的温度下具有较好的结晶性。从 XRD 图谱中各个谱线与 NiO 的粉末标准衍射谱线的相互吻合的结果来看，没有发现别的杂质峰，说明在 NiO 中掺入 K 后，没有形成新的化合物相。在图中还观察到，随着温度的升高（200）峰的位置有所偏移，这说明 NiO 的晶格有略微的膨胀，主要是由于沉积温度的升高，会促使晶粒更好的生长，晶格系数膨胀变大。

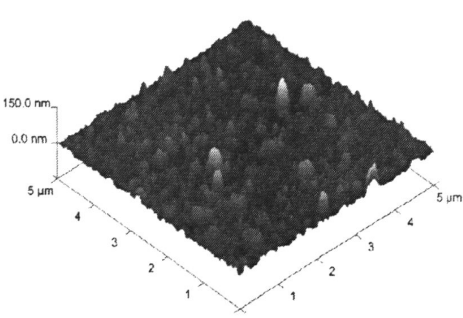
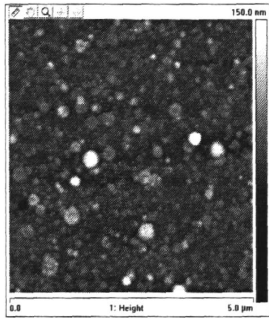
图 4-3 给出了上述薄膜的 AFM 表面形貌。可以看出在室温下制备的薄膜具有较为平整的表面，颗粒较小，随着温度的增加薄膜的颗粒变大，而且致密性也得到了提高，结合前面 XRD 测试结果可以知道，在高温下环境下生长的薄膜具有更大的动能，可以迁移到适当的位置并使晶粒长大。表 4-1 给出了不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的表面粗糙度的具体数据，从表中可以看出，随着温度的从室温上升到 400℃，薄膜的平均粗糙度从 3.1 nm 增加到 11.8 nm，均方根粗糙度从 5.7 nm 增加到 17.5 nm，表面粗糙度变大。主要是由于随着基板温度的增加，薄膜表面颗粒长大，结晶性能逐渐变好，薄膜的表面的颗粒度增大从而粗糙度也增大，使薄膜表面均方根粗糙度值，平均粗糙度都有明显的增大。

表 4-1 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的表面粗糙度

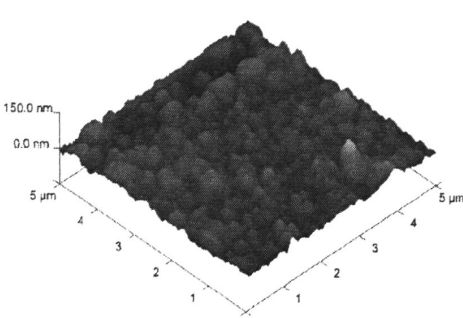
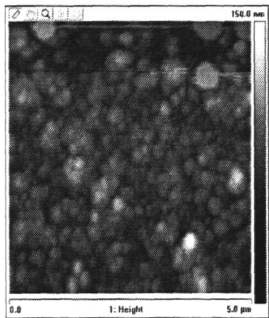
温度 (℃)	平均粗糙度 (nm)	均方根粗糙度 (nm)	峰谷值 (nm)
RT	3.1	5.7	82
200	9.7	13.6	138
300	10.2	14.1	123
400	11.8	17.5	128



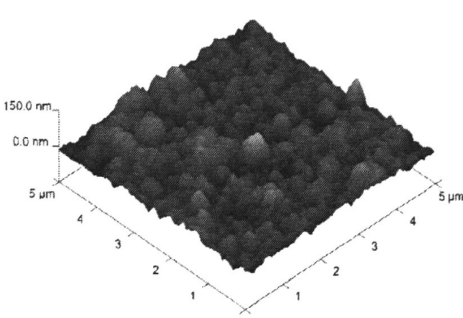
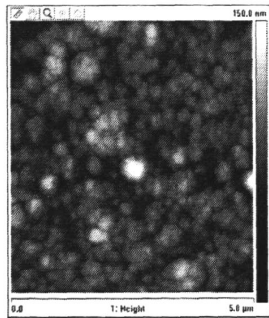
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-3 不同温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜 AFM 表面形貌
(a) 室温, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C

4.3.2 薄膜的电学性能

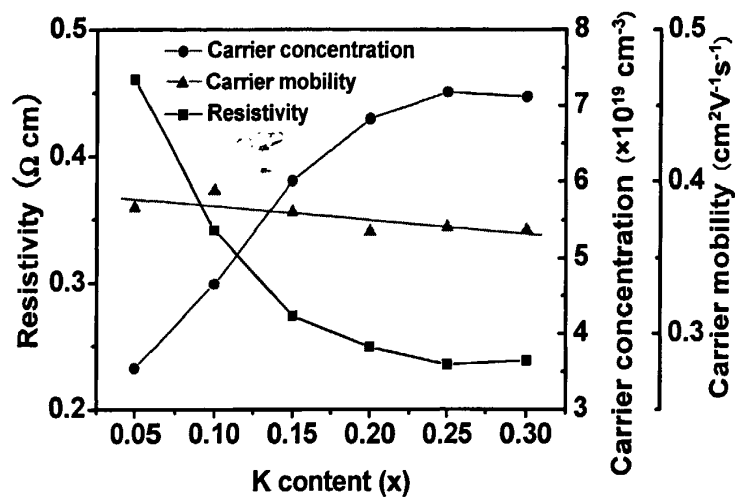


图 4-4 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0.05 \sim 0.30$) 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随 K 掺杂浓度变化的依赖关系

图 4-4 给出了基板温度为室温，工作压力 4.0 Pa，工作电压为-18 kV，工作电流 3.0 mA 的制备条件下，不同掺杂浓度 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 薄膜的电阻率，载流子浓度以及载流子迁移率和掺杂含量的关系。可以看出随着 K 掺杂含量的提高，制备的薄膜电阻率起先迅速下降，在掺杂浓度比例达到 0.20 后，开始趋于饱和。这表明在 NiO 薄膜中掺入 K 元素后，电阻率显著下降。电阻率的改善主要是由于掺杂引起载流子浓度的增加，如图中所示，随着 K 掺杂浓度的不断提高，薄膜中的载流子浓度迅速下降，掺杂浓度为 0.05 时为 $3.54 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，当掺杂浓度提高到 0.25 时，载流子浓度已经达到 $7.18 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。对于掺钾氧化镍薄膜的导电机理的解释如图 4-5 所示，在 NiO 中掺入 K 离子后，取代某个 Ni^{2+} ，被 K 取代

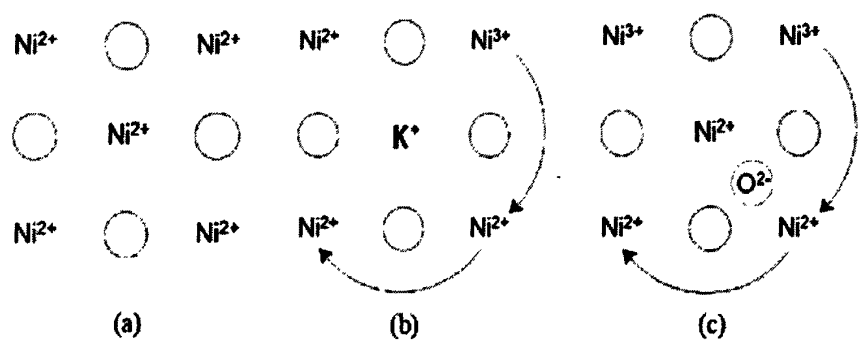


图 4-5 掺钾氧化镍薄膜的 p 型导电机理示意图
(a) 满足化学计量比的 (b) K^+ 替代 Ni^{2+} 形成空穴 (c) 间隙氧形成空穴

的位置处将会带负电，为了保持电中性，必须出现一个 Ni^{3+} ，由于 Ni^{3+} 的不稳定性，二、三价离子间会发生转移，相当于一个空穴传播。此外氧过多时形成的间隙氧也会产生金属离子空位，空位带正电，为保持电中性，附近的 Ni^{2+} 同样会被氧化成 Ni^{3+} ，进而由变价发生空穴的转移，两种空穴导电机制都大大加强了薄膜中空穴载流子的数量。

随着 K 掺杂含量的增加，还观察到薄膜中载流子迁移率呈现了一个下降趋势。半导体中载流子在运动过程中会遇到散射，主要散射机制有电离杂质散射，晶界散射，声子散射等，声子散射受温度的影响很大，而对 TCO 薄膜的研究表明，载流子迁移率几乎与温度无关，这说明声子散射等与温度强相关的散射机制都不是 TCO 薄膜中存在的对其载流子起主要作用的散射机制。在常见 TCO 薄膜中，对载流子迁移率起主要作用的散射机制电离杂质（比如掺杂离子）的散射。从图 4-4 中也可以看出载流子浓度随着掺杂浓度的提高会逐渐趋于饱和，这说明掺杂 K^+ 离子达到一定浓度后已经不再贡献空穴载流子，而是与氧结合成为了一种主要的散射中心，因此对于改善电学性能要控制一个合适的掺杂浓度。并不是所有的掺杂离子都对载流子有贡献，即只有一部分掺杂离子具有电活性^[2-4]。此外，由于掺杂离子在氧化物中的溶解度是有限的^[5,6]；掺杂浓度过高将导致掺杂离子在晶格中以间隙原子存在，则不仅不贡献载流子，而且会严重影响薄膜的载流子迁移率。从图中可以看出，在掺杂浓度比例为 0.25 时，最低电阻率达到 $0.235\ \Omega\ \text{cm}$ ($4.25\ \text{S}\ \text{cm}^{-1}$)，对应载流子迁移率为 $0.37\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，载流子浓度为 $7.18 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ 。

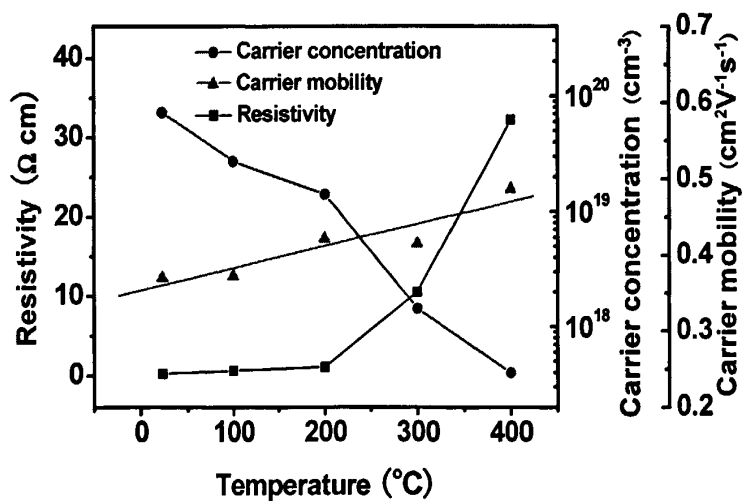


图 4-6 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随基底温度变化的依赖关系

图 4-6 给出了氧气压为 4.0 Pa，烧蚀电压为-18 kV，烧蚀电流为 3.0 mA，Ni_{0.75}K_{0.25}O 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随基底温度的变化关系。从图可以看出薄膜电阻率随着温度的升高逐渐增大，从室温时的 0.235 Ω cm，增加到 400°C 时的 32.3 Ω cm。载流子迁移率同时从 0.37 cm²V⁻¹s⁻¹ 上升到 0.49 cm²V⁻¹s⁻¹，主要是温度的升高使薄膜的结晶性得到提高，促使晶粒变大、晶粒间界减少，进而使得载流子受到的晶界散射作用减小。从图中可以看出，载流子浓度从 7.18 × 10¹⁹ cm⁻³ 下降到 3.78 × 10¹⁷ cm⁻³，发生了两个数量级的变化，因此，薄膜电导率的下降主要归结于空穴载流子浓度的减少，这和掺铜氧化镍薄膜随温度变化的趋势一致，前面已经提到过，这主要是由于薄膜晶格结构在高温下更完善，薄膜中能够产生 Ni³⁺ 离子的间隙氧数量大大减少。掺钾氧化镍薄膜中 Ni³⁺ 的减少同样可以在 XPS 的分析结果中得到验证。

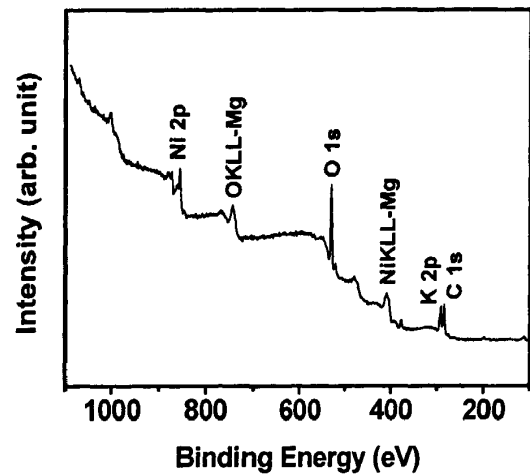


图 4-7 室温制备的 Ni_{0.75}K_{0.25}O 薄膜的 XPS 能谱图

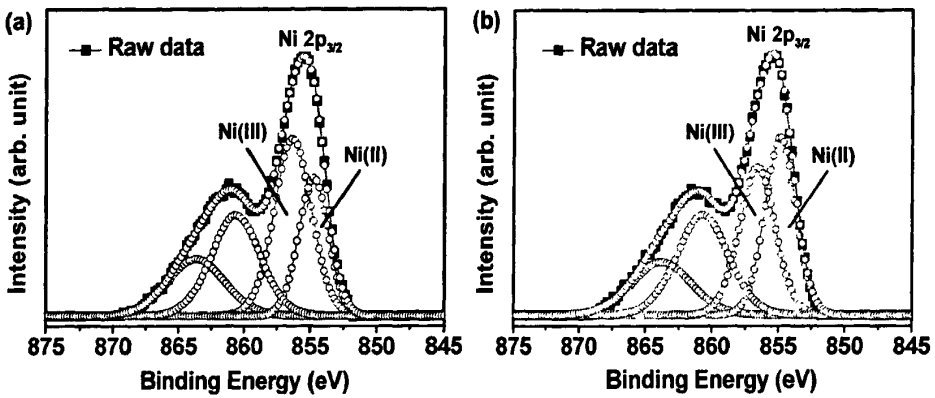


图 4-8 不同基底温度下制备的 Ni_{0.75}K_{0.25}O 薄膜 Ni 2p_{3/2} 的 XPS 能谱图

(a) 室温，(b) 400°C

图 4-7 是在基底温度为室温，氧气压为 4.0 Pa，烧蚀电压为-18 kV，烧蚀电流为 3.0 mA 工艺条件下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜 XPS 全谱图，Ni、K 和 O 三种元素的峰被检测到，说明 K 元素掺杂进入了薄膜中。若要分析 Ni 元素价态和成分的变化，还需要进一步对该元素的峰位细扫并进行分峰拟合处理。

图 4-8 分别给出了室温和 400°C 基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的 Ni 元素峰位细扫后的能谱图，对原始数据进行分峰拟合后，得到 (a) 图中位于 856.4 eV 和 854.7 eV 的谱峰分别对应于 Ni_2O_3 和 NiO 的结合能，相应 (b) 图中的对应峰位则分别是 856.6 eV 和 854.8 eV。对比两幅图的结果，不难发现峰面积比值 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 随着基底温度的升高而减小，这说明当温度升高时，Ni 元素的 Ni^{3+} 化学态的比例减少而 Ni^{2+} 化学态的比例增多，这样会导致薄膜中提供空穴导电的通道大量减少，进而降低载流子浓度，这与图 4-7 中霍尔效应测试载流子浓度减少的变化规律相符。

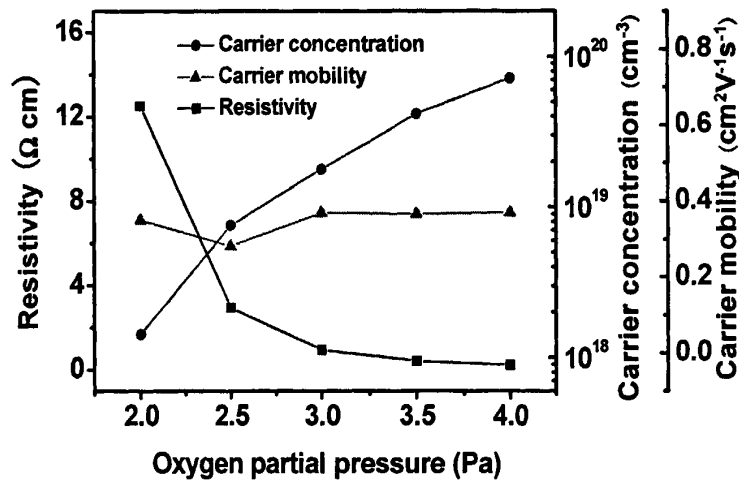


图 4-9 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧气压强的变化关系

图 4-9 给出了基板温度为室温，工作电压为-18 kV，工作电流 3.0 mA 的制备条件下， $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧气压强变化的关系曲线。可以看出薄膜的电阻率随着氧气压从 2.0 Pa 上升到 4.0 Pa 的过程中薄膜的电阻率从 $12.5\ \Omega\text{ cm}$ 下降到 $0.235\ \Omega\text{ cm}$ ，说明沉积氧气压的增加有利于薄膜导电性的增强，从薄膜载流子浓度变化的曲线上可以看出，薄膜的载流子浓度随着氧压的升高而增加了，从 $1.43 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 上升到 $7.18 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 。这主要是因为氧气压的增加使得薄膜中间隙氧增多，进而使 p 型导电的空穴浓度增加，降低了电阻率。另外发现图中载流子迁移率的变化则不太明显。

4.3.3 薄膜的光学性能

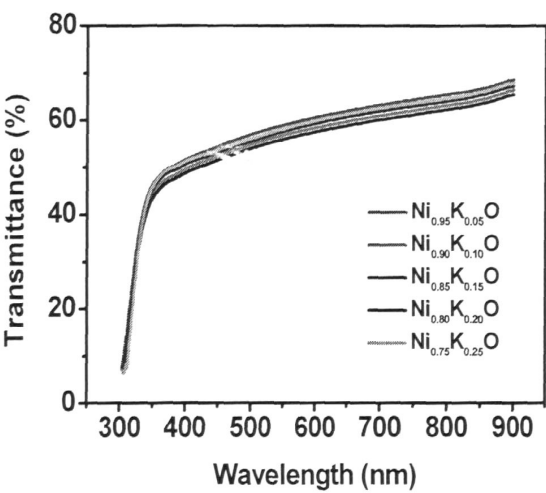


图 4-10 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 薄膜的透射光谱

图 4-10 是不同 K 掺杂含量的 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 薄膜在波长为 300 nm 到 900 nm 之间的透射率曲线,所有薄膜均在基底温度为室温,氧压为 4.0 Pa,工作电压为-18 kV,工作电流为 3.0 mA 的条件下制备,可以看出随着掺杂含量的增加,薄膜在可见光区(400 nm~700 nm)的平均透射率依次为 58.4%, 56.2%, 57.1%, 55.4%, 57.7%, K 掺杂含量对透射率影响不大。

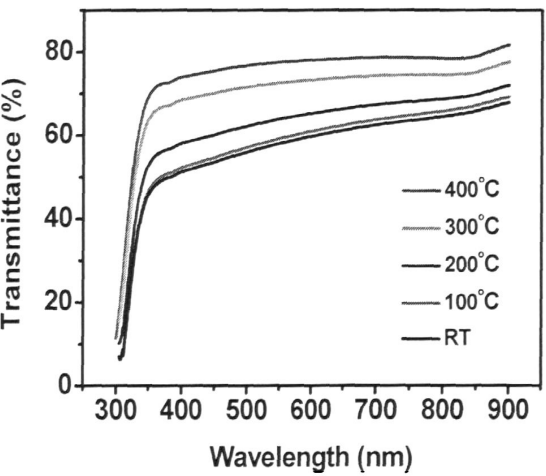


图 4-11 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的透射光谱

图 4-11 给出了氧气压为 4.0 Pa, 工作电压为-18 kV, 工作电流为 3.0 mA, $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的透射率曲线随基底温度的变化趋势。从图中可以看出,当基底温度从室温增加到 400°C 的过程中,对应薄膜在可见光区的平均透射率由分别为

57.7%，58.8%，63.5%，72.2%和 77.1%，呈现出一个上升的趋势。这是由于在低温下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜，成膜粒子动能较小，与氧气反应不充分，氧化不完全，结构不完整，因此透明性较差。随着基底温度的升高，成膜时的氧化反应更充分，结构趋于完整，晶格缺陷减少，所以薄膜的透明性随着沉积温度的增加而得到改善。

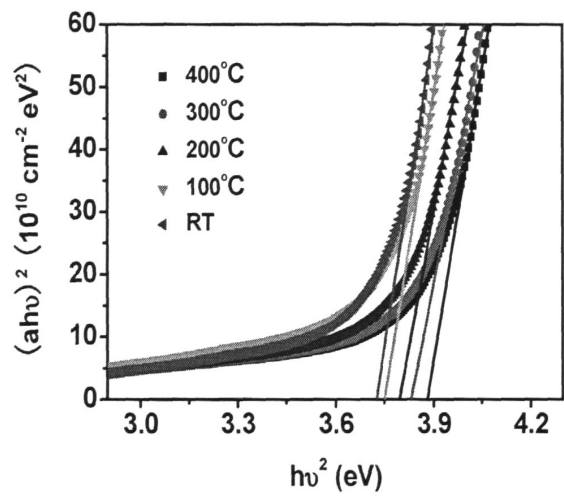


图 4-12 不同基底温度下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ 同 $h\nu$ 的关系

薄膜的光学禁带宽度能够从 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线的直线部分外推拟合而获得 ($(\alpha h\nu)^2 = 0$)。图 4-12 给出了上述薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ 同 $h\nu$ 的关系。通过拟合计算，由此确定在室温，100°C，200°C，300°C，400°C 的条件下对应的光学带隙宽度分别为 3.73 eV，3.75 eV，3.80 eV，3.83 eV 和 3.88 eV，薄膜的禁带宽度随着温度的提高变大。

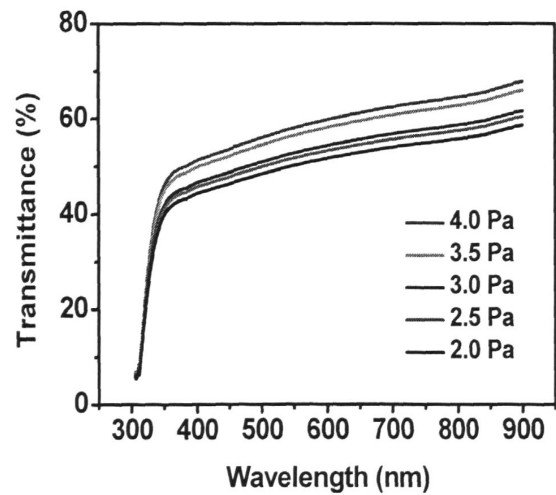


图 4-13 不同氧气压下制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜透射光谱

图 4-13 给出了在基底温度为室温, 工作电压为-18 kV, 工作电流为 3.0 mA, $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜的透射率曲线随氧气压强的变化趋势。氧气压分别为 2.0 Pa, 2.5 Pa, 3.0 Pa, 3.5 Pa 和 4.0 Pa 时薄膜在可见光区的平均透射率分别为 49.8%, 51.4%, 52.4%, 56.1%和 57.7%。可以看出薄膜的透明性随着沉积氧压而变好, 主要是因为较高的氧气氛围减少了薄膜中可能会出现金属态原子等会对入射电磁波有较强的吸收和反射的物质, 使杂质缺陷变少, 进而薄膜的透明性变好。

4.4 本章小结

采用固相反应烧结法以 NiO 和 K_2CO_3 粉末为原料, 合成了 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0 \sim 0.4$) 氧化物陶瓷靶材。XRD 测试结果表明, 特征谱线与 NiO 标准衍射谱线相吻合, 没有新的杂质相生成。Seebeck 温差电动势效应确定所有靶材的导电类型均为 p 型导电。

基于 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ ($x = 0 \sim 0.4$) 氧化物陶瓷靶, 采用 PPD 方法制备了 p 型透明导电 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 薄膜, 通过研究薄膜的结构成分, 表面形貌, 电学与光学性能来讨论导电机理。

Seebeck 温差电动势和霍尔效应显示所有薄膜在室温下呈现出稳定的 p 型导电特性; NiO 薄膜中掺入 K 后, XRD 结果显示没有杂质相的生成, K 置换 Ni 提供更多的空穴数量, 提高了薄膜的电导率; 基底温度提高会改善薄膜的晶格结构, 增加表面粗糙度与致密性, 提高薄膜在可见光区域的透明性, 但是同时会减少薄膜中 Ni^{3+} 的含量, 恶化薄膜的电学性能; 提高沉积薄膜时的氧气压可以同时改善薄膜的电学性能与光学性能。

经工艺条件优化后所制备的 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜, 室温下电导率达到 4.25 S cm^{-1} , 载流子迁移率为 $0.37 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 载流子浓度为 $7.18 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 可见光区 (400 ~ 700 nm) 的平均透射率接近 60%。

参考文献

- [1] Kudo A, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H. SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(2):220-222.
- [2] Ueda K, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H. Carrier compensation and generation in Ca_{1-x}Y_xTiO₃ and CaTi_{1-x}Nb_xO₃ single crystals[J]. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1998, 54(1-2):60-63.
- [3] Hakim M O. Carrier compensation and activation-energy studies in pyrolytic In₂O₃ thin-film[J]. J Mater Sci, 1990, 25(2B):1294-1298.
- [4] Kikuchi N, Kusano E, Nanto H, Kinbara A, Hosono H. Phonon scattering in electron transport phenomena of ITO films[J]. Vacuum, 2000, 59(2-3):492-499.
- [5] Ambrosini A, Duarte A, Poeppelmeier K R, Lane M, Kannewurf C R, Mason T O. Electrical, optical, and structural properties of tin-doped In₂O₃-M₂O₃ solid solutions (M = Y, Sc)[J]. J Solid State Chem, 2000, 153(1):41-47.
- [6] Lee B H, Kim I G, Cho S W, Lee S H. Effect of process parameters on the characteristics of indium tin oxide thin film for flat panel display application[J]. Thin Solid Films, 1997, 302(1-2):25-30.

第五章 NiO 基 p 型透明导电薄膜的第一性原理研究

5.1 引言

随着科学技术的不断发展,人们对新材料的研究与开发方式不断提出更高的要求。传统“炒菜”式反复试验的设计研究手段具有一定的盲目性和随机性,已经越来越不适用于层出不穷的新型材料,人们都渴望能在理论的指导下有针对性的进行设计与研发,即材料设计可以通过理论与计算的方法来预测新材料的组分、结构与性能,从而开发出某种具有特定功能的新型材料。近年来随着计算机技术的高速发展,科学研究对计算机的使用进入了一个全新的阶段,计算机技术的应用对科学研究领域起到了巨大的推动作用。在材料科学领域,计算机仿真技术的引入极大促进了材料科学计算理论的发展:用计算机对材料的各种性能进行模拟计算,可替代耗时费力的复杂实验过程,在最小消耗的情况下给出最佳实验方案,提高研究效率,使材料的研究和开发更具方向性、前瞻性;此外,无论是对材料物理性质的了解,还是对材料性能的表征,都要求深入到分子原子甚至电子的层面,使材料研究不是简单停留在实验结果的定性讨论上,而是使特定材料体系的结果上升到一般的、定量的理论。目前现有的实验室设备还很难观察和测量与单个原子相关的量,所以只能通过计算机模拟才能对材料性能从原子水平进行更完整的了解,阐明其本质,因此,未来新材料发展的研究方向必将是理论研究、计算机模拟与实验的三者结合。材料领域的计算机模拟已日益受到各国政府及材料科学工作者的重视^[1,2],成为一种基本的研究方法。

近些年,人们在 TCO 薄膜材料的掺杂研究方面已经做了很多工作,并且取得了一定的进展。由于物质所表现出的宏观物理特性(如导电性、透光性等)都和体系的电子结构是密切相关的,TCO 中掺杂元素的行为将直接影响材料的电子结构,进而影响其光学与电学性能。因此将计算模拟方法用于研究 TCO 薄膜的掺杂行为,可以从电子层面上了解不同杂质在 TCO 材料中的作用,这为今后在具体实验中该如何选用最佳掺杂元素及实验条件,都能提供理论上的指导。

本章将采用基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)的第一性原理方法模拟计算 Cu, K 掺杂的 NiO 的晶体结构,并对掺杂体系的晶格常数,晶胞体积,能带结构以及原子态密度分布等进行详细研究。所有运算过程由 Materials Studio 软件包的 CASTEP 功能模块来完成。

5.2 第一性原理计算与 CASTEP 软件

第一性原理(The first principle)计算的主要出发点是求解多粒子系统的薛

定谔方程得到材料的电子结构。由于固体的许多基本物理性质都是由其微观电子结构所决定，因此，要确定它们的电子结构，需采用第一性原理计算方法。第一性原理计算方法包括两大类：基于 Hartree-Fock 自洽场近似为基础的从头算法（ab-initial）和密度泛函理论（DFT）计算。

由英国剑桥大学凝聚态理论小组开发的 CASTEP 软件包采用的就是基于密度泛函理论的第一性原理计算方法。Hohenberg 和 Kohn 于 1964 年基于非均匀电子气理论基础建立起密度泛函理论的基本框架，主要可以归结为两个基本定理：第一定理描述为不计自旋全同费密子系统的基态能量是粒子数密度函数的唯一泛函；第二定理表述为能量泛函在粒子数不变的条件下对正确的粒子数密度函数取极小值，并等于基态能量。这两个定理统称为 Hohenberg-Kohn 定理^[3]。

基于密度泛函理论，Kohn 和 Sham^[4]于 1965 年又提出了 Kohn-Sham 方程，即用无相互作用电子系统的动能替代有相互作用粒子系统的动能，将有相互电子系统的全部复杂性归入交换关联相互作用泛函中，从而导出如下单电子方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

式中， $\vec{r}$ 和 $\vec{R}_I$ 分别代表电子半径和原子核半径， Z_I 表示第 I 个原子核的电荷数， N 代表原子核的总数。左边第一项代表电子动能，第二项代表核对电子库仑势，第三项代表电子间库仑势；第四项 $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 代表交换关联势

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

在构造能量泛函时，还不能确定交换关联能量泛函 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 的确切形成，只有得到准确便于表达的 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 才能求解 Kohn-Sham 方程。为此 Kohn 和 Sham 提出又提出了局域密度近似（local density approximation, LDA）。该近似假定当电子密度的空间变化足够缓慢时， $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 和局域的电荷密度有关，而与密度的变化无关，具体形式是：

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}$$

式中， $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 是具有相同密度均匀电子气的相互关联能量。LDA 在第一性原理计算中得到了广泛应用，并且在大多数情况下给出了较好结果，然而，在某些方面还存在局限性。严格地说局域密度近似只适用于密度变化的足够缓慢或者高密度情况，对于一般密度变化并不缓慢体系的描述，理论上却不清楚。为了改进

LDA 的不足,又引入了广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)。在 GGA^[5,6]交换下,交换关联能是电荷密度及其梯度的泛函,它的非局域性更适合处理非均匀性,这样大大改进了原子的交换能和相关能计算结果。

CASTEP 的理论基础其实就是电荷密度泛函理论在局域电荷密度近似或是广义梯度近似的版本。在 CASTEP 里预设的就是 GGA, LDA 有时会低估分子的键长(或键能)以及晶体的晶格参数,而 GGA 通常会补救这点。梯度修正的方法在研究表面的过程、小分子的性质、氢键晶体以及有内部空间的晶体是比较精确的。

5.3 理论模型构建与计算设置

NiO 属于 NaCl 型晶体,晶格常数 $a=b=c=0.4176\text{ nm}$,属 P_{Fm3m} 空间群。由于在 CASTEP 模块中采用构建超晶胞的方法对掺杂材料的各种性能进行计算,所以在计算过程中我们使用了由 64 个原子组成的 NiO 晶体的超晶胞,即在 NiO 晶胞的 a 、 b 、 c 基矢量方向上分别扩展两个单位得到 $(2\times2\times2)$ 的 NiO 超晶胞。然后假定一个掺杂原子 M (Cu、K) 替代 NiO 晶胞中的一个 Ni 原子,这样在整个超晶胞体系中掺杂原子 M 与 Ni 的比例为 1:32,掺杂浓度约为 3.1 at.%。

计算过程中,我们选用基于 GGA 交换关联近似的超软赝势和 PBE 交换相关泛函。设定平面波截断能 E_{cut} 为 340 eV, Monkhorst-Pack 网格的特殊 k 点^[7]的设置采用 $2\times2\times2$ 模式,在几何优化的过程中,总能收敛于 0.01 meV,原子间的作用收敛于 0.01 eV/Å。

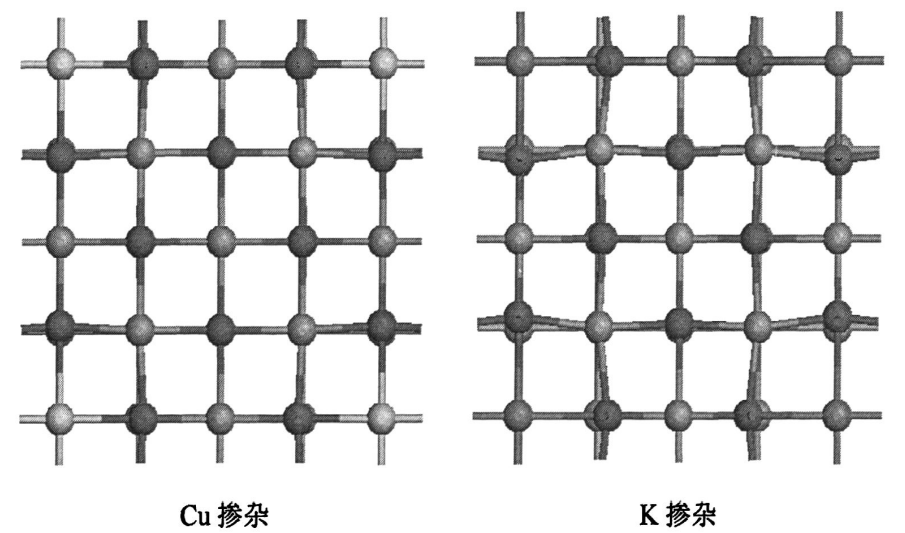


图 5-1 对掺杂 NiO 进行几何优化后获得的超晶胞结构示意图

对于掺杂体系,由于掺杂元素与其替代元素的离子半径大小不一致,会使晶格结构发生变化,为了确定掺杂离子对于晶格结构常数的影响,在计算能带结构前之前,必须对晶体结构进行几何优化,几何优化可以不断调整原子坐标和晶格参数,从而使结构的总能量达到最小,即让结构满足能量最小化原则。

对掺入 Cu、K 两种元素的 NiO 超晶胞分别进行结构优化,并进行比较,优化后的结构如图 5-1 所示,可以看出, K 原子由于原子半径和 Ni 原子相比较大,所以掺入后导致超晶胞晶格膨胀较为明显。几何优化后的 Cu 掺杂的 NiO 超晶胞的晶格常数为 $a = 0.8318 \text{ nm}$, 体积 $V = 0.5755 \text{ nm}^3$, K 掺杂的 NiO 超晶胞的晶格常数为 $a = 0.8362 \text{ nm}$, 体积 $V = 0.5847 \text{ nm}^3$ 。

5.4 能带结构与态密度的计算结果与讨论

图 5-2 给出了 Cu 掺杂 NiO 的能带分布示意图。图中 Cu 掺杂 NiO 的价带顶和导带底的位置同在 G 点,是典型的直接带隙半导体结构。计算得到的 Cu 掺杂 NiO 的带隙值约为 0.5 eV , 远远小于实验值 (NiO 的 $E_g = 3.7 \sim 4.0 \text{ eV}$), 这是由于用第一性原理计算的禁带宽度普遍偏低的原因所致, GGA 近似考虑了太多电子间的相互作用,虽然这样可以更清楚的观察到掺杂效应所引起的能带变化,但同时也导致了导带与价带的膨胀,从而减小了禁带宽度。

然后我们又研究了不同元素在 Cu 掺杂 NiO 中的态密度分布情况。能量态密度 (Energy Density of States) 的定义是对确定体积的晶体,单位能量间隔的电子状态数。一般把整个材料内的电子态所收集的态密度叫做总态密度 (Total Density of States), 简称 TDOS。通过计算获得材料的 TDOS 后,我们不但可以观察到带隙,还可以知道量子态在能量轴上的分布,从而可以判断材料是金属、半导体还是绝缘体,这对材料的分析有着重要作用。能量态密度除了总态密度外,还有局域态密度 (Partial Density of States), 简称 PDOS, 代表某个原子或某个特定区域对总量子态密度的贡献。不同的原子及它们的轨道都会有各自的 PDOS 分布,即便是同一种元素的原子,在不同的环境下也有可能表现出不同的能级。图 5-3 同时给出了 Cu 掺杂 NiO 总态密度与局域态密度的分布情况。从图中可以明显看出,价带顶主要由 $-8.0 \sim -3.0 \text{ eV}$ 的下价带和 $-3.0 \sim 0 \text{ eV}$ 的上价带构成。上价带区主要由 Ni 3d 和 Cu 3d 态形成,下价带区主要由 O 2p 态贡献。对于导带部分,主要来源于 Ni 4s 态。Cu 掺杂使 NiO 的费米能级明显向低能态方向移动而进入其价带顶,呈现典型 p 型半导体的能带特征,且 Cu 掺杂没有在 NiO 的禁带中引入深能级态,这些都说明由掺杂 Cu 离子引入的 3d 能级与 NiO 价带顶附近的能级发生了很好的杂化作用,预示着在 NiO 中掺 Cu 能实现更好的 p 型掺杂效果,有利于提高 p 型 NiO 的电导率。

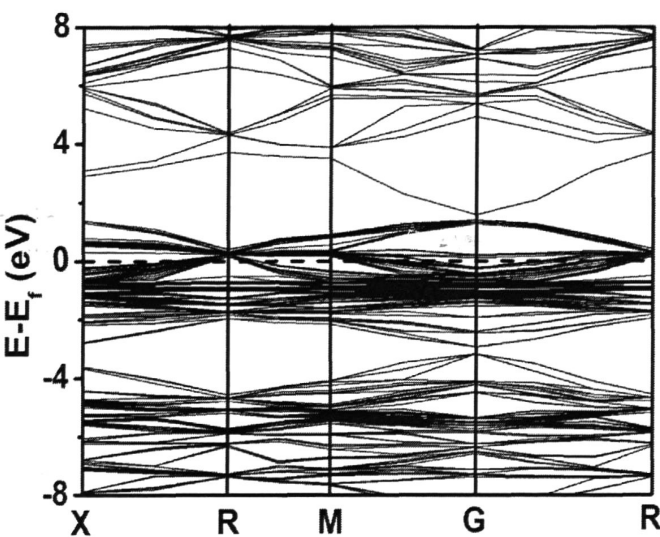


图 5-2 Cu 掺杂 NiO 的能带分布示意图

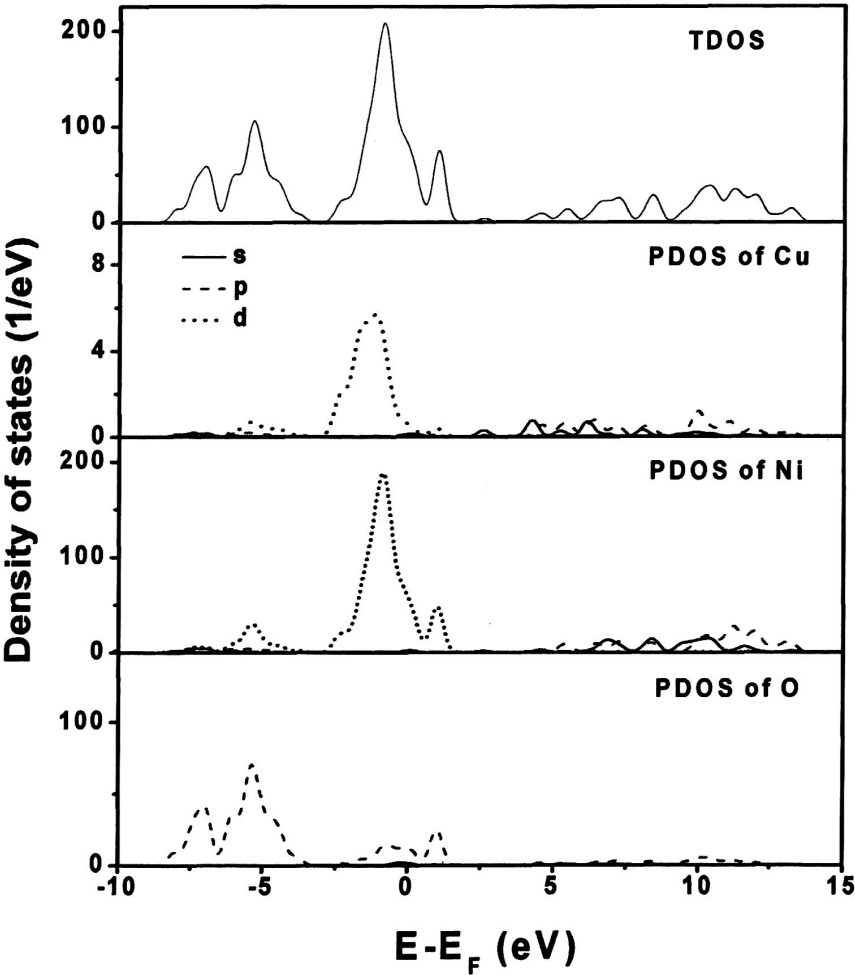


图 5-3 Cu 掺杂 NiO 的态密度分布示意图

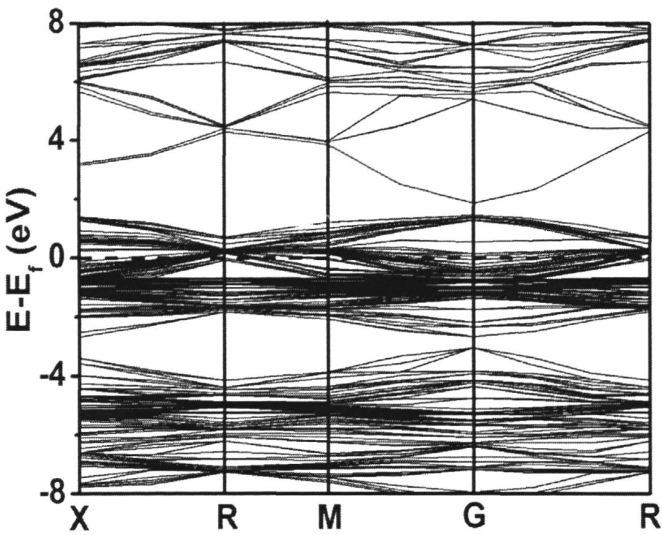


图 5-4 K 掺杂 NiO 的能带分布示意图

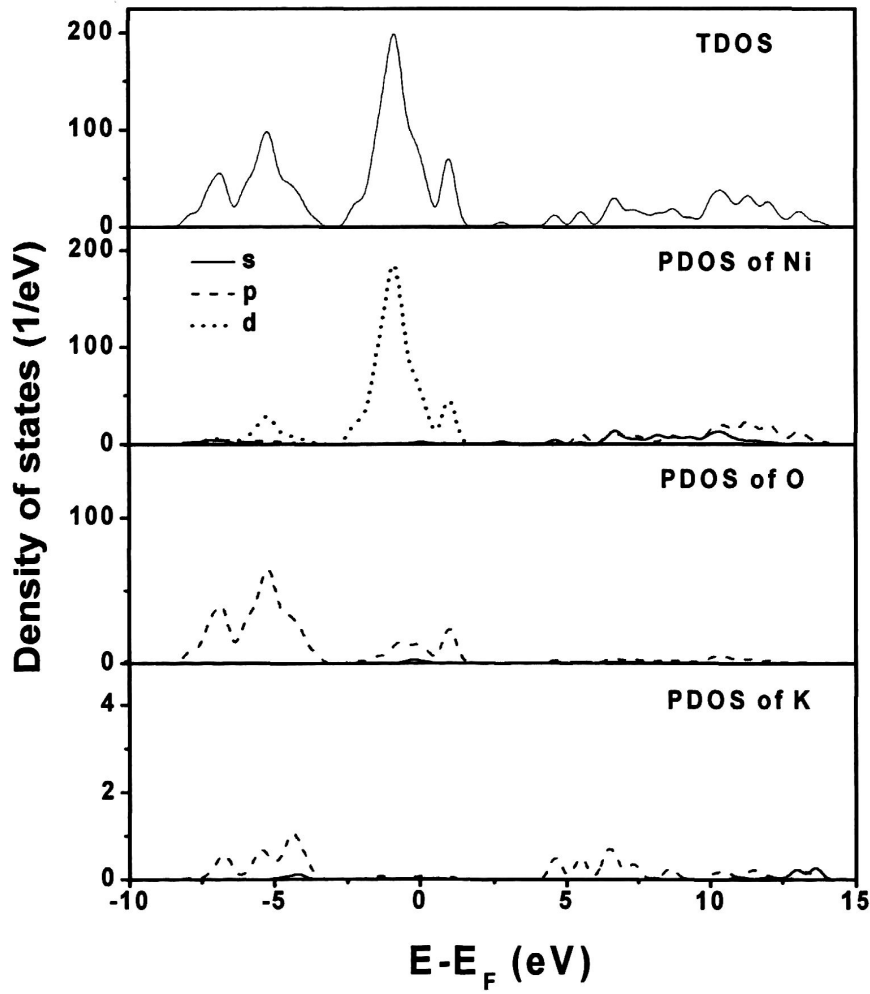


图 5-5 K 掺杂 NiO 的态密度分布示意图

为进一步研究 K 掺杂对 NiO 的 p 型导电的贡献,我们也计算了其能带结构与态密度分布,结果如图 5-4 和图 5-5 所示。计算得到的能带结构与态密度分布图和 Cu 掺杂情况类似。在能带分布图中,可以观察到费米能级仍然进入价带顶呈现 p 型半导体特征。对于态密度分布情况,导带部分主要来源于 Ni 4s 态。价带顶仍然由 -8.0 ~ 3.0 eV 的下价带和 -3.0 ~ 0 eV 的上价带构成,下价带区主要由 O 2p 和 K 2p 态贡献,上价带区主要由 Ni 3d 态形成。相比 Cu 掺杂, K 掺杂引入的杂质能级对费米能级附近态密度的贡献不大。

5.5 本章小结

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法模拟并计算了 Cu、K 掺杂 NiO 的晶体结构和电子结构,并对掺杂体系晶格常数,晶胞体积,能带结构及态密度分布等进行了深入的研究。研究结果显示,掺 Cu 和掺 K 都使 NiO 能带的费米能级进入价带顶,呈现 p 型半导体特征,并且没有在禁带中引入深能级态。对原子态密度分析的结果表明, Cu 掺杂 NiO 的价带顶主要由 Ni 3d、Cu 3d 和 O 2p 态贡献,导带底则主要来源于 Ni 4s 态。K 掺杂 NiO 的价带顶主要由 Ni 3d、K 2p 和 O 2p 态贡献, K 掺杂引入的杂质能级对费米能级附近态密度的贡献没有 Cu 掺杂大。掺杂 Cu 离子引入的 3d 能级与 NiO 价带顶附近的能级发生了很好的杂化作用,形成的杂化轨道能够减弱 O 2p 能级对空穴载流子的局域性作用,这预示着在 NiO 中掺 Cu 能实现更好的 p 型掺杂效果,有利于提高 p 型 NiO 的电导率。

参考文献

- [1] Inden G. Introduction to the following papers presented at the Symposium "Computational Thermodynamics and Materials Design"[J]. Acta Mater, 2002, 50(9):2185-2186.
- [2] Gunton J D. Opportunities for computational science in materials science[J]. Comput Phys Commun, 2002, 146(1):131-131.
- [3] Hohenberg P, Kohn W. INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS[J]. Phys Rev B, 1964, 136(3B):B864-&.
- [4] Kohn W, Sham L J. SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS[J]. Physical Review, 1965, 140(4A):1133-&.
- [5] Blochl P E. PROJECTOR AUGMENTED-WAVE METHOD[J]. Phys Rev B, 1994, 50(24):17953-17979.
- [6] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59(3):1758-1775.
- [7] Monkhorst H J, Pack J D. SPECIAL POINTS FOR BRILLOUIN-ZONE INTEGRATIONS[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12):5188-5192.

第六章 透明氧化物 p-NiCuO/n-IWO 异质结的研究

6.1 引言

p 型 TCO 薄膜的器件应用可以分为两个方面：一方面，与 n 型 TCO 一样可以在发光二极管、太阳能电池里作为电极应用，p 型 TCO 电极由于具有空穴注入的特点可以与 p 型半导体薄膜形成更好的欧姆接触，提高器件工作效率^[1]。在作为透明电极应用的情况下，需要薄膜有良好的导电性。在前面几章中，我们重点研究了如何通过掺杂及工艺条件的优化来提高 NiO 薄膜的 p 型电导率；另一方面，则是通过改变工艺条件合理调控薄膜的载流子浓度，使其电导率控制在半导体的范围内，与 n 型材料相匹配，进而结合成高性能的透明 pn 结。半导体 pn 结是光电子领域中最为基础的元器件，这样的氧化物透明结可以被广泛应用于制作激光器、发光二极管、光电探测器、太阳能电池等一系列光电子器件，从而能够真正为电子电路开辟出实现全透明的道路^[2]。因此，在接下来的研究工作中，我们将重点围绕透明氧化物半导体异质结的制备与性能研究而开展。

由两种不同种类的半导体材料在同一块衬底上形成的结称为半导体异质结。半导体异质结两种材料的电子亲和能和带隙宽度常常不匹配，往往会使异质结具有一些特殊的性质。宽禁带氧化物异质结的一个重要特性是透明。组成异质结的半导体层都是宽带隙材料，对于 $h\nu < E_g$ 的入射光子可以穿透整个异质结，相当于一个窗口的作用，这个效应对于透明电子学领域具有重要的应用价值。在本章中，我们将制备研究由 p 型掺铜氧化镍与 n 型掺钨氧化铟 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$, IWO) 构成的透明氧化物半导体异质结。IWO 是由本课题组率先开发的一种高价态差掺杂的新型 TCO 材料^[3]，具有低电阻率，高透明性以及高载流子迁移率等优点。透明导电氧化物材料的一大特点在于，具有工艺可调控的电阻率，即能通过优化沉积过程中的工艺条件来实现薄膜电导率从导体到半导体之间的转换，从而适用于各种不同需求的应用领域。在我们先前的研究工作中发现，通过调整溅射过程中的气压强度，可以使 IWO 薄膜的电阻率控制在半导体范围，并和 p 型导电的宽禁带硫化铜铝 (CuAlS_2) 形成具有整流特性的薄膜二极管^[4]。

为了便于测试 pn 结的电学性能，一般需要制备具有四层结构的薄膜二极管（底电极/pn 结/顶电极），这里我们采用的是基于 IWO/n-IWO/p-NiCuO/Al 四层结构的薄膜二极管，使用透明导电 IWO 薄膜作为底部引出电极而非金属膜是为了与 n 型半导体层获得更好的接触特性，在整个二极管的制备过程中我们将通过逐层摸索的方法来获取最优沉积工艺并研究其性能。

6.2 近红外高透射率多晶 IWO 透明薄膜底电极的制备与研究

使用 ZJT-300 型反应直流磁控溅射镀膜机溅射 In/W 金属镶嵌靶（In、W 纯度分别为 99.99%和 99.9%，W 掺杂浓度为 3.5 wt.%）来制备 IWO 薄膜。靶直径为 51 mm，靶与基板距离 100 mm。使用普通载玻片作为基片，先后经过丙酮、酒精和纯水各 20 分钟的超声清洗。薄膜沉积前先将反应室抽真空到压强 2×10^{-3} Pa。溅射过程中，基板温度固定在 320℃，溅射电流固定在 100 mA，然后通过针阀将 Ar 和 O₂ 气体通入反应室，Ar 为溅射气体，O₂ 为反应气体，固定 Ar 和 O₂ 气体的总压强为 0.3 Pa，O₂ 压强变化范围为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-2}$ Pa，膜厚控制在大约 100 ~ 150 nm。

为了便于与 ITO 薄膜的性能进行比较，同时溅射铟锡金属合金靶（Sn 掺杂浓度为 10 wt.%）来制备 ITO 薄膜，制备条件与上述基本相同。

镀膜实验中通过增加掩膜的方式获得台阶，使用 Kosaka ET3000 型表面轮廓仪测量薄膜厚度；使用韩国 Ecopia 公司生产的 HMS-5000 型变温霍尔效应测试仪测量薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率；使用紫外-可见-红外分光光度计（Shimadzu UV3101PC）测量薄膜的透射率；采用 Cu K α 为光源的 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪（XRD）测试薄膜的晶体结构。采用 Veeco 公司的 Multimode V 扫描探针显微镜（SPM）的 AFM 模块获得薄膜的表面形貌。

6.2.1 薄膜电极的结构与表面形貌

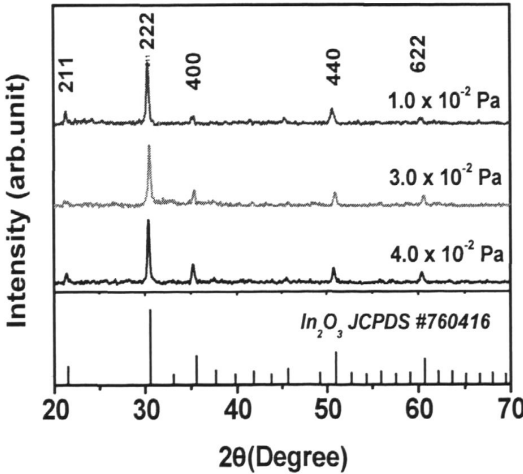


图 6-1 不同氧分压下制备的 IWO 薄膜的 XRD 图谱

图 6-1 给出了分别在氧分压为 1.0×10^{-2} , 3.0×10^{-2} Pa 和 4.0×10^{-2} Pa 条件下制备的 IWO 薄膜的 XRD 图谱。结果图中各个衍射峰都与多晶 In₂O₃ 方铁锰矿结

构的 XRD 标准谱线 (JCPDS file No. 76-0416) 相符合, 掺入的钨原子取代了氧化铟晶格中的铟, 没有新的化合物生成。实现替位掺杂通常要求掺杂离子和被替代离子的大小相接近。 W^{4+} 和 W^{6+} 的离子半径分别为 0.068 nm 和 0.065 nm, 都略小于 In^{3+} 的半径 0.081 nm。分析可知, 制备的 IWO 薄膜呈多晶态, 具有 (222) 结晶择优取向。

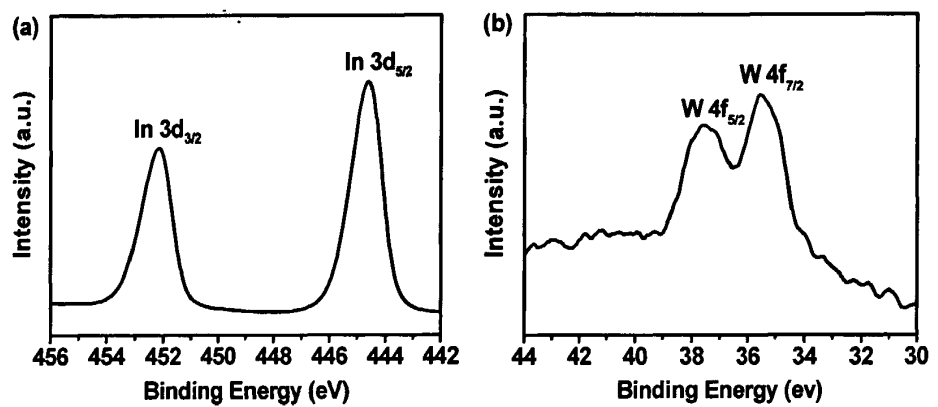


图 6-2 IWO 薄膜的 XPS 能谱: (a) In 3d, (b) W4f

图 6-2 给出了在氧分压为 2.0×10^{-2} Pa 条件下制备得到的 IWO 薄膜的 XPS 能谱图。(a) 图中, $In\ 3d_{5/2}$ 和 $In\ 3d_{3/2}$ 的结合能分别为 444.6 eV 和 452.2 eV, 差值为 7.6 eV, 并且峰型较对称, 从 XPS 结果说明 IWO 薄膜中 In 均为以 In^{3+} 存在的^[5-7]。(b) 图中, $W\ 4f_{7/2}$ 和 $W\ 4f_{5/2}$ 的结合能分别是 35.6 和 37.6 eV。这与 WO_3 中 W^{6+} 的 $W\ 4f_{7/2}$ 和 $W\ 4f_{5/2}$ 结合能分别是 35.8 eV 和 37.9 eV 基本一致^[8]。说明在 IWO 薄膜中的 W 是以 W^{6+} 形式存在的。

图 6-3 给出了 IWO 薄膜随氧含量变化的 AFM 表面形貌。从图中可以看出, 薄膜的表面颗粒比较均匀。表 6-1 给出了不同氧分压下制备的 IWO 薄膜的表面粗糙度数据, 可以看出均方根粗糙度均小于 10 nm, 薄膜的表面比较平整。均方根粗糙度大小随着氧分压的增加先下降后又上升, 说明适当的氧分压能够降低薄膜的粗糙度, 然而当氧分压增加超过一定范围, 薄膜的表面粗糙度又会上升, 这可能是由于较高的氧分压, 导致氧离子对薄膜表面的轰击有关。

表 6-1 不同氧分压下制备下的 IWO 薄膜的表面粗糙度

氧分压 (10^{-2} Pa)	平均粗糙度 (nm)	均方根粗糙度 (nm)	峰谷值 (nm)
1.0	3.32	4.95	29.4
3.0	2.97	4.36	27.5
4.0	3.56	5.13	28.2

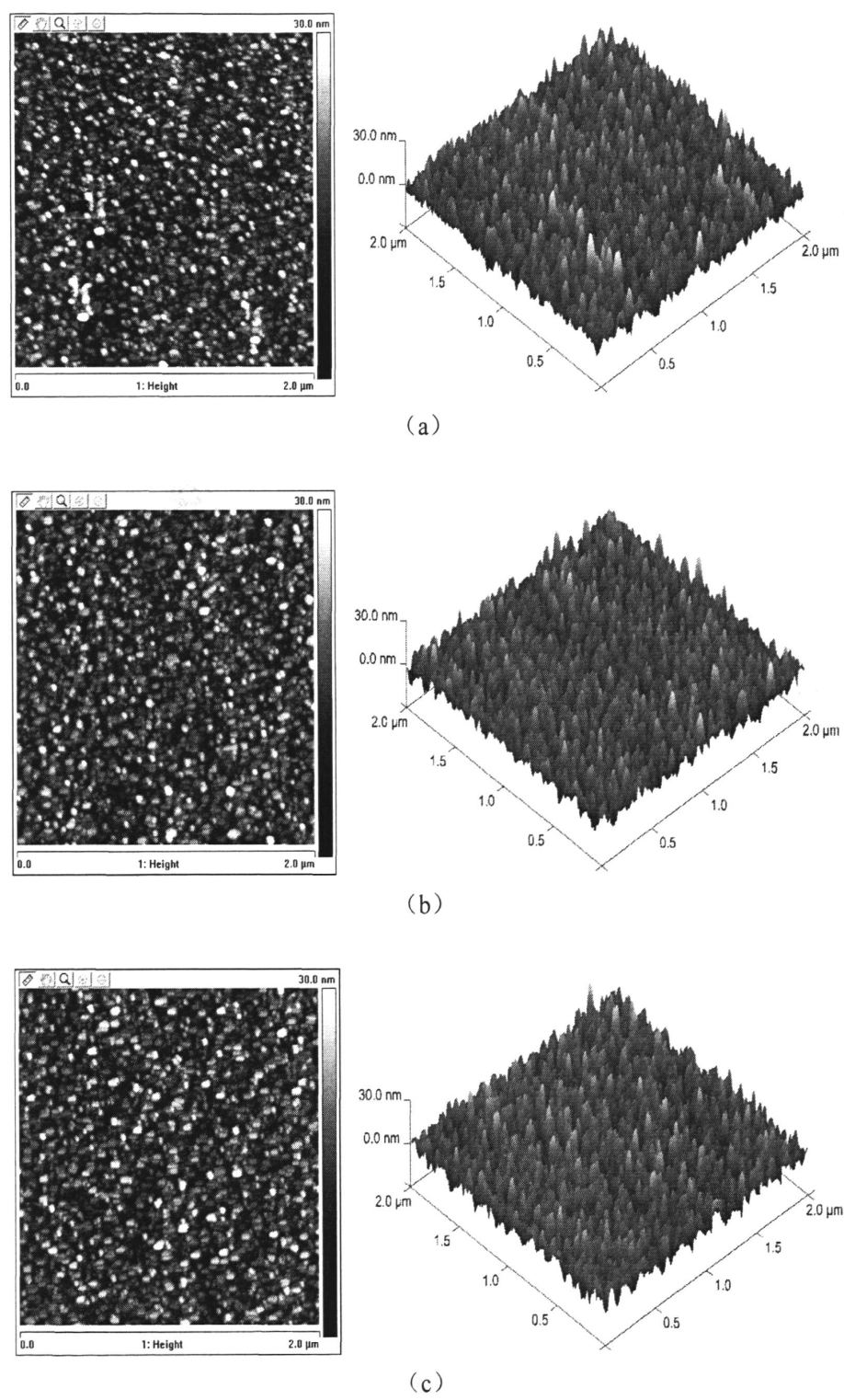


图 6-3 不同氧分压下制备的 IWO 薄膜的 AFM 表面形貌
(a) 1.0×10^{-2} Pa, (b) 3.0×10^{-2} Pa, (c) 4.0×10^{-2} Pa

6.2.2 薄膜电极的电学性能

图 6-4 给出了 IWO 薄膜电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧分压变化的依赖关系。当氧分压从 1.0×10^{-2} Pa 增加到 4.0×10^{-2} Pa，载流子浓度从 $3.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，呈现下降趋势。这主要是由于在较高的工作气压下薄膜中氧空位的数量会大大减少。随工作气压变化的过程中，迁移率则先从 $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 上升到 $67 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 然后又下降到 $43 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。载流子迁移率的变化规律主要取决于薄膜中散射机制的变化。在较低的工作气压下散射机制主要是由大量氧空位所形成散射中心^[9]。当工作气压变高时，氧空位会减少，载流子迁移率会有一定的上升。而在高工作气压下，氧空位大量减少，此时薄膜在生长过程中会形成大量的富余氧，主要散射机制转变为由富余氧所形成电子散射中心。有研究报道揭示，ITO 薄膜中的富余氧通常会形成两种电子散射中心，中性电荷散射中心和负电荷散射中心^[10]。类似的，在 IWO 薄膜中，靠近掺杂 W 离子的富余氧会和 W 离子复合形成中性化合物，导致晶格扭曲增加晶界散射，即形成了中性化合物散射中心。离 W 原子较远的富余氧则会嵌在晶界里，成为势垒陷阱俘获运动电子，即形成了负电荷散射中心。这两种散射中心都会降低电子的迁移率。当氧分压为 2.0×10^{-2} Pa 时，薄膜的最低电阻率为 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。

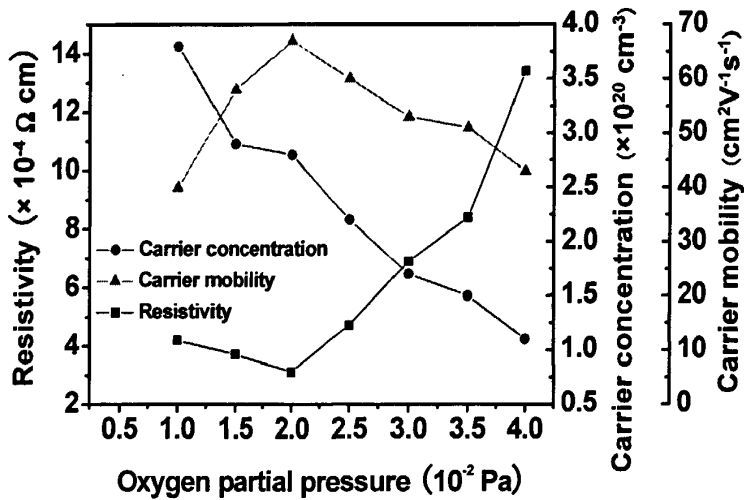


图 6-4 IWO 薄膜电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧分压的变化曲线

由图 6-2 中 XPS 结果分析得知 W 在 IWO 中以 W^{6+} 形式存在， W^{6+} 与 In^{3+} 之间价态差为 3，而 Sn^{4+} 与 In^{3+} 之间的价态差仅为 1，表明一个掺杂钨原子能比锡原子提供更多的自由载流子。TCO 薄膜的电导性主要取决于载流子迁移率和载流子浓度，因此在载流子浓度相同的情况下，IWO 薄膜中掺杂钨的含量远小于 ITO 中掺杂锡的含量。较少的掺杂量有利于减少 TCO 薄膜中的电离散射中心，故 IWO 薄膜具有高载流子迁移率。由上图可知，IWO 薄膜最低电阻率为 3.1×10^{-4}

$\Omega\text{ cm}$ ，对应的载流子迁移率和载流子浓度分别为 $67\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $2.8 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 。相同条件下制备的 ITO 薄膜的最低电阻率为 $3.2 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ，但霍尔迁移率低 ($21\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、载流子浓度高 ($9.4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)。

6.2.3 薄膜电极的光学性能

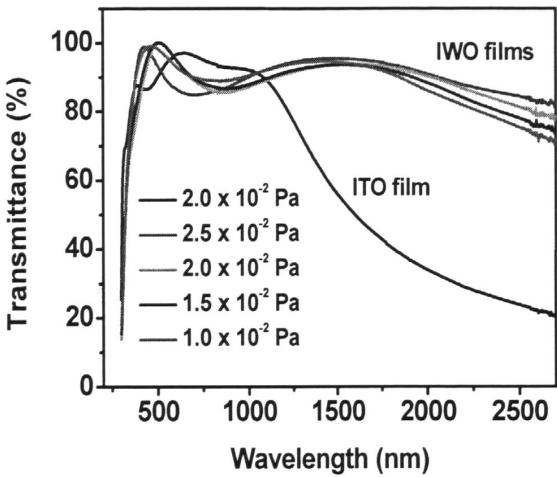


图 6-5 不同氧分压下制备的 IWO 薄膜的透射光谱

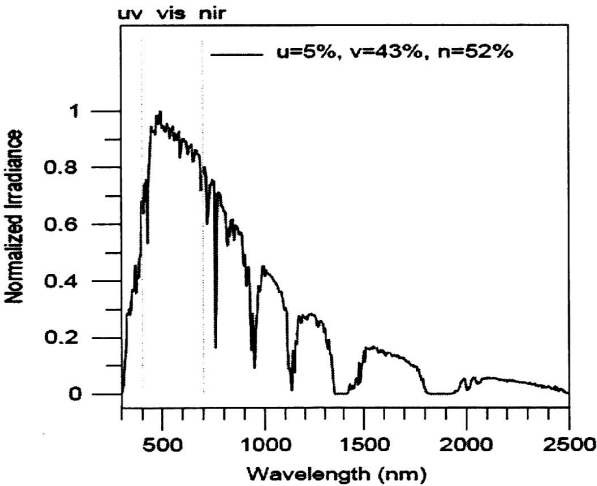


图 6-6^[11] 太阳光辐射能谱图（紫外 5%，可见光 43%，近红外 52%）

图 6-5 给出了上述条件下制备的 IWO 薄膜在波长为 300 ~ 2700 nm 区域的透射率曲线。显然，IWO 薄膜在近红外区（700 ~ 2500 nm）的平均透射率（不含衬底）很高，大约是 90%，在可见光区（400 ~ 700 nm）是 90% ~ 95%。对照的 ITO 薄膜的可见光区平均透射率为 92 %，而在近红外区平均透射率仅为 48 %。IWO 薄膜透射区的波长上限（约 2 μm ）远大于 ITO 薄膜（1.2 μm ），ITO 薄膜的

透射谱线在 1.2 ~ 2.5 μm 的区域急剧下降。

根据 Drude 理论模型^[12], TCO 薄膜透射区的波长上限取决于等离子共振吸收波长 λ_p , 公式如下:

$$\lambda_p = 2\pi \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_c^*}{ne^2} \right)^{1/2}$$

n 是载流子浓度, ϵ_0 、 ϵ_∞ 分别是真空介电常数和高频介电常数, m_c^* 为载流子有效质量。由此推导, 随着载流子浓度的减少, 等离子共振吸收波长将向长波长方向移动。电阻率相近时, 制备的 IWO 薄膜载流子浓度 ($2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 约为 ITO 载流子浓度 ($9.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 的三分之一, 等离子共振吸收波长大于 ITO。所以 IWO 薄膜在近红外区透射率更高, 能够透过的太阳能光谱范围更广。很明显, 降低载流子浓度的同时提高载流子迁移率可以有效改善薄膜的光学透明性而不必牺牲其导电性。

我们知道, 太阳光在可见光范围 (400 ~ 700 nm) 的能量只占其发光全波长范围 (300 ~ 2500 nm) 的 43%, 在紫外区域 (300 ~ 400 nm) 的能量仅占 5%, 在近红外区域 (700 ~ 2500 nm) 的能量却要占总能量的 52%^[11], 如图 6-6 所示, 如何充分利用太阳光尤其是近红外区域的能量, 是人们需要探索的课题, 也被认为是有效提高太阳能电池的光电转换效率的方法之一。但是, 传统的 TCO 薄膜以近红外反射为特点, 制约了薄膜太阳能电池近红外区域能量的有效利用。本实验中制备得到的多晶 IWO 透明电极材料, 相比 ITO, 具有迁移率高, 透射光谱范围更宽广的优点^[13], 在太阳能电池、建筑玻璃等领域具有更广泛的应用。

6.3 n 型透明氧化物半导体层 IWO 薄膜的制备与研究

为了获得与 p 型 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 匹配的光电性能良好的 n 型半导体层薄膜, 需要在溅射过程中调节氧分压的含量降低 IWO 薄膜的载流子浓度和电导率, 让 IWO 薄膜的电阻率控制在半导体的范围。

溅射过程基本同薄膜电极, 溅射电流固定在 100 mA, 固定 Ar 和 O_2 气体的总压强为 0.3 Pa, O_2 压强变化范围为 $4.3 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ Pa, 膜厚控制在大约 200 nm。

表 6-2 给出了不同氧分压下 n-IWO 薄膜的电阻率、载流子浓度随氧分压变化的数据。从表中可以看出, 相比上一节中 IWO 电极的电学性能, 这里的电导率基本上处于半导体范围。n-IWO 薄膜的电导率和载流子浓度都随着氧分压的增大而减小。在氧分压达到 5.0×10^{-2} Pa 时, 此时薄膜电阻已经非常大, 接近 10^6 量级, HMS-5000 型变温霍尔效应测试仪已经测量不出这个电阻率范围下的霍尔效

应，所以图中无法给出在此气压条件下制备的薄膜的载流子浓度。

表 6-2 不同氧分压下 n-IWO 薄膜的电学性能

氧分压 (10^{-2} Pa)	电导率 (S cm^{-1})	载流子浓度 (cm^{-3})
4.3	1.07×10^2	6.48×10^{19}
4.6	9.41	1.07×10^{18}
5.0	1.24×10^{-6}	--

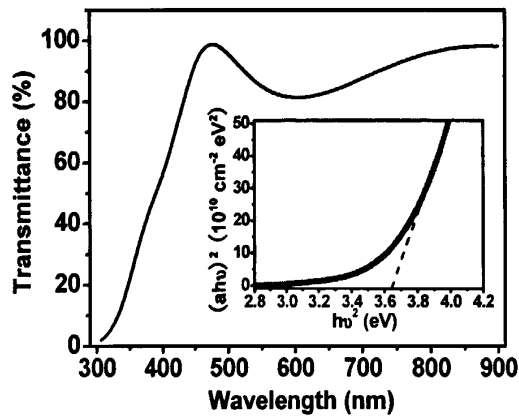


图 6-7 n-IWO 薄膜的透射光谱与禁带宽度拟合曲线

图 6-7 所示为在氧分压为 4.6×10^{-2} Pa 下制备的 n-IWO 薄膜的透射率曲线，附图为薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ 同 $h\nu$ 的关系。经计算，薄膜在可见光区（400 ~ 700 nm）的平均透射率为 85%，禁带宽度为 3.65 eV，属于非常典型的宽禁带氧化物半导体薄膜材料。

6.4 p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/n-IWO 异质结的性能研究

6.4.1 薄膜二极管的制备

欲制备的薄膜二极管结构示意图如图 6-8 所示，大致流程为：使用普通载玻片作为基片，先后经过丙酮、酒精和纯水各 20 分钟的超声清洗，吹干备用；首先利用直流磁控溅射法生长一层 IWO 薄膜作为底电极，厚度控制在大约 150 nm；然后通过调节溅射氧分压，沉积 n 型半导体层 IWO 薄膜，厚度大约为 200 nm；再采用 PPD 的方法沉积 p 型半导体层 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜，厚度大约 150 nm；最后用小孔状的掩模板将沉积好的三层膜盖住后放入真空室内，利用热蒸发法蒸镀一层铝膜作为顶电极。

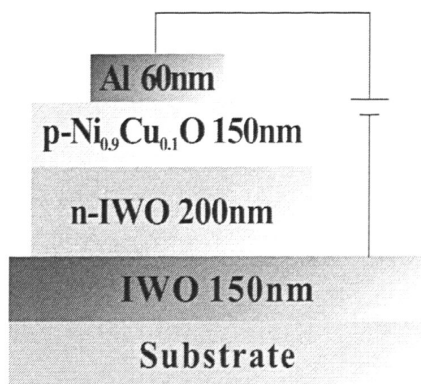


图 6-8 IWO/n-IWO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/Al 异质结薄膜二极管结构示意图

在制备薄膜二极管的过程中,采用 Kosaka ET3000 型表面轮廓仪测量每层薄膜的厚度。在制备完一个完整的二极管后,使用 Keithley 2400 电学性能测试仪测试薄膜二极管的 I-V 特性曲线,同时采用岛津 UV2450 型紫外/可见分光光度计测量二极管的透射光谱。各层薄膜具体的工艺参数如下:

(1) IWO 透明底电极

方法大致同 6.2 小节。使用 ZJT-300 型反应直流磁控溅射镀膜机,选用 W 掺杂浓度为 3.5 wt.% 钨钼金属镶嵌靶作为溅射靶材。溅射过程中,基板温度固定在 320°C,溅射电流固定在 100 mA,固定 Ar 和 O₂ 气体的总压强为 0.3 Pa, O₂ 的压强大小为 2.0×10^{-2} Pa。

(2) n 型半导体层 IWO 薄膜

方法大致同底电极的制备,氧分压固定在 4.6×10^{-2} Pa。

(3) p 型半导体层 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O

方法大致同第三章。采用 PPD 方法烧蚀 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 靶材,靶材中心距离石英导管出口约 4 mm,距离基片约 25 mm,工作气体选为氧气,气压固定在 4.0 Pa,工作电压固定在 -18.0 kV,工作电流固定在 3.0 mA,脉冲重复频率约为 2.0 Hz。

(4) 顶电极铝膜

蒸铝使用的是 DM-450A 型真空镀膜机,先将真空度抽至 2×10^{-3} Pa 以下,然后开启蒸发电源,瞬间加热钨丝蒸发铝丝。所制备的铝膜方块电阻约为 5 Ω,厚度大约 60 nm,具有很好的导电性。

6.4.2 异质结薄膜二极管的性质

图 6-9 给出了薄膜二极管的 I-V 特性曲线。可以看出 p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/n-IWO 的接触具有典型的整流特性,在 ±3 V 处的整流比大小约为 88。图 6-10 给出了电

极与半导体层接触的 I-V 测试曲线。可以看出无论是 IWO 与 n-IWO 还是 $\text{p-Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 与 Al 的接触都是欧姆接触，没有产生肖特基势垒。

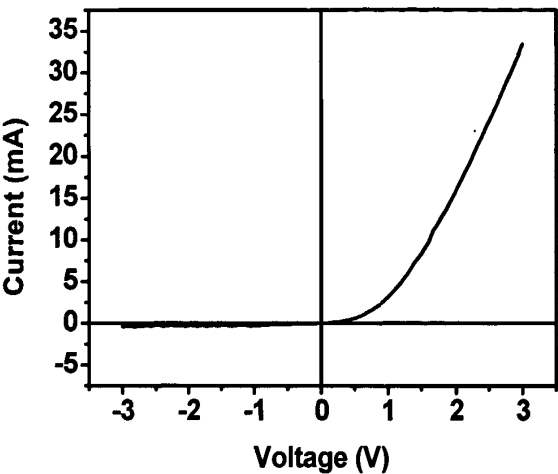


图 6-9 IWO/n-IWO/ $\text{p-Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ /Al 二极管的 I-V 特性曲线

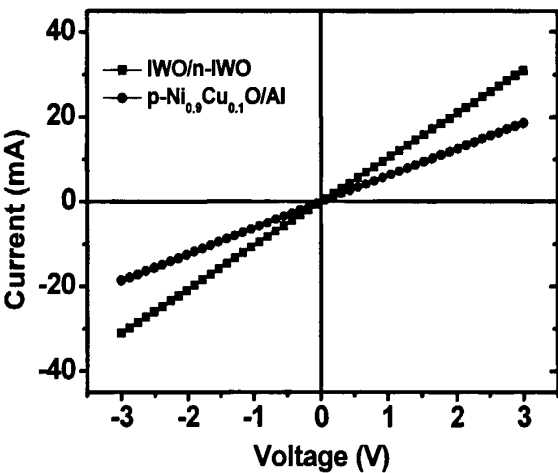


图 6-10 IWO/n-IWO、 $\text{p-Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ /Al 的 I-V 特性曲线

研究异质结的特性时，异质结的能带结构图起着非常重要的作用。在不考虑两种半导体交界面处的界面态的情况下，任何异质结的能带图都取决于形成异质结的两种半导体的电子亲和能、禁带宽度以及功函数，且随杂质浓度的不同而不断发生变化的。

图 6-11 给出了 $\text{p-Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ /n-IWO 异质结的能带结构图，最上面的横线代表的是真空能级，它表示电子跑出半导体外进入真空所必须具有的最低能量，真空能级对所有的材料是相同的。根据前面的光谱拟合计算结果， $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 和 IWO 薄膜的禁带宽度分别是 3.7 eV 和 3.65 eV。 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜是空穴导电，其

费米能级 E_{fn} 接近价带顶部; IWO 薄膜是电子导电, 费米能级 E_{fp} 接近导带底部。当两者结合形成 p-n 结时, 按照费米能级的意义, 电子将从费米能级高的 n 区流向费米能级低的 p 区, 空穴则从 p 区流向 n 区, 因而 E_{fn} 不断下降, 且 E_{fp} 不断上移, 直至 $E_{\text{fn}} = E_{\text{fp}}$ 时为止, 这时 pn 结中有统一的费米能级 E_{f} , pn 结处于平衡态, 此时的情况如图 6-11 所示。

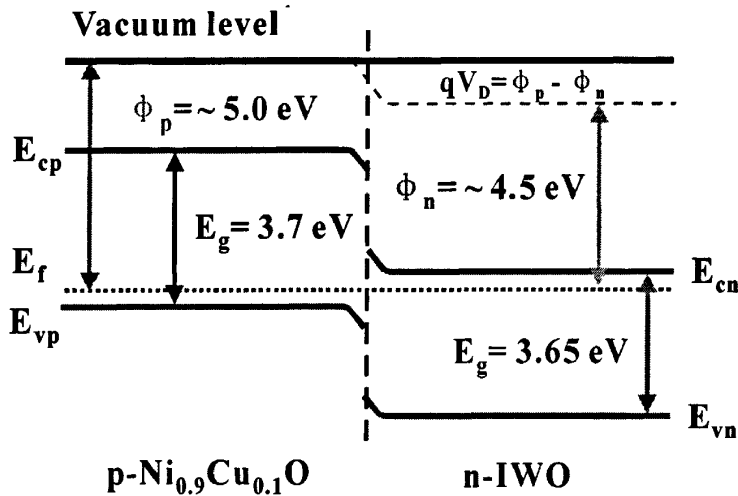


图 6-11 p-NiCuO/n-IWO 异质结的能带结构图

事实上, E_{fn} 是随着 n 区能带一起下移, E_{fp} 则随着 p 区能带一起上移的。能带相对移动的原因是 pn 结空间电荷区中存在内建电场的结果。平衡 pn 结的空间电荷区两端间的电势差 V_D 成为 pn 结的接触电势差或内建电势差。相应的电子电势能之差即能带的弯曲量 qV_D 称为 pn 结的势垒高度。pn 二极管的阈值电压一般取决于内建电场, 由两种材料的功函数差值决定^[14]。φ_p 和 φ_n 分别代表了 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 和 IWO 薄膜的功函数, 据文献报道, NiO 的功函数一般为 5.0 eV^[15] 左右, In₂O₃ 基的 TCO 功函数则一般为 4.5 ~ 4.7 eV^[16] 左右, 因此, 内建电势差的大小约为 0.5 V, 这和图 6-9 中的实验结果基本相符。

6.5 本章小结

本章主要研究了 p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/n-IWO 透明氧化物异质结的制备工艺与光电性能, 采用的是 IWO/n-IWO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/Al 四层结构的薄膜二极管, 通过逐层摸索的方法来获取最优沉积工艺。首先利用直流反应磁控溅射法制备了近红外高透射率多晶透明导电 IWO 薄膜底电极, 研究了氧分压对薄膜光电性能的影响。较高的氧分压会降低薄膜的载流子浓度与迁移率, 进而降低电导率。XPS 结果显示 W 在 IWO 中以 W⁶⁺ 存在, 掺杂的钨原子与被替代的铟原子之间高价态差。

与在相同条件制备下的 ITO 薄膜相比, IWO 具有较高迁移率, 以及同时在可见-近红外区 (700 ~ 2500 nm) 较高的透射率, 这一特性在太阳能电池透明电极、近红外光传感器等领域具有很大的应用价值。

此外, 通过调整溅射过程中的氧分压, 又制备了与 p 型 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜电学性能接近的 n-IWO 半导体薄膜, 电阻率与载流子浓度的大小均控制在半导体变化范围内, 可见光区 (400 ~ 700 nm) 的平均透射率达到 85%, 光学禁带宽度大致为 3.65 eV。

在获取各层薄膜的最佳工艺参数的基础上, 利用热蒸发法并结合掩膜技术, 制备了 Al 电极薄膜作为二极管的顶部测试电极。二极管在 I-V 测试中体现了良好的整流特性, 整流比接近 90。所制备的薄膜电极与半导体层薄膜间的接触均为欧姆接触, 没有产生肖特基势垒。根据理论与实验数据, 给出了 pn 异质结的大致能带图, 通过计算得到的内建电势差与二极管的阈值电压大小基本符合。

本章对透明氧化物薄膜二极管的研究做了初步探索, 这为下一步室温生长全透明非晶氧化物薄膜二极管奠定了实验基础。

参考文献

- [1] Ho J K, Jong C S, Chiu C C, Huang C N, Chen C Y, Shih K K. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(9):1275-1277.
- [2] Thomas G. Materials science - Invisible circuits[J]. Nature, 1997, 389(6654):907-908.
- [3] Li X F, Zhang Q, Miao W N, Huang L, Zhang Z J. Transparent conductive oxide thin films of tungsten-doped indium oxide[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4):2471-2474.
- [4] Yang M, Wang Y H, Li G F, Shi Z, Zhang Q. Zn-doped CuAlS₂ transparent p-type conductive thin films deposited by pulsed plasma deposition[J]. J Vac Sci Technol A, 2009, 27(6):1316-1319.
- [5] Sun S Y, Huang J L, Lii D F. Effects of H₂ in indium-molybdenum oxide films during high density plasma evaporation at room temperature[J]. Thin Solid Films, 2004, 469:6-10.
- [6] Wu W F, Chiou B S, Hsieh S T. Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films[J]. Semicond Sci Tech, 1994, 9(6):1242-1249.
- [7] Kim H J, Bae J W, Kim J S, Kim K S, Jang Y C, Yeom G Y, Lee N E. Properties of amorphous tin-doped indium oxide thin films deposited by O₂/Ar mixture ion beam-assisted system at room temperature[J]. Surf Coat Technol, 2000, 131(1-3):201-205.
- [8] Wong H Y, Ong C W, Kwok R W M, Wong K W, Wong S P, Cheung W Y. Effects of ion beam bombardment on electrochromic tungsten oxide films studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford back-scattering[J]. Thin Solid Films, 2000, 376(1-2):131-139.
- [9] Ku D Y, Kim I H, Lee I, Lee K S, Lee T S, Jeon J H, Cheong B, Baik Y J, Kim W M. Structural and electrical properties of sputtered indium-zinc oxide thin films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4):1364-1369.
- [10] Lee H C, Park O O. Behaviors of carrier concentrations and mobilities in indium-tin oxide thin films by DC magnetron sputtering at various oxygen flow rates[J]. Vacuum, 2004, 77(1):69-77.

- [11] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments - Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2005, 89(4):319-349.
- [12] Coutts T J, Young D L, Li X N. Characterization of transparent conducting oxides[J]. Mrs Bull, 2000, 25(8):58-65.
- [13] Yang M, Feng J H, Li G F, Zhang Q. Tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films with high transmittance in near-infrared region[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(15):3474-3477.
- [14] Kobayashi K, Yamaguchi M, Tomita Y, Maeda Y. Fabrication and characterization of In-Ga-Zn-O/NiO structures[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(17):5903-5906.
- [15] Woo S, Kim J, Cho G, Kim K, Lyu H, Kim Y. Influence of nickel oxide nanolayer and doping in organic light-emitting devices[J]. J Ind Eng Chem, 2009, 15(5):716-718.
- [16] Olivier J, Servet B, Vergnolle M, Mosca M, Garry G. Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum - Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy[J]. Synthetic Met, 2001, 122(1):87-89.

第七章 室温生长全透明非晶氧化物薄膜二极管

7.1 引言

近年来,在便携式和手持式设备应用日趋广泛的驱动下,许多厂家正在尝试开发类似纸张的显示技术,并由此诞生了一门将有机/无机材料电子器件制作在柔性/可延性塑料或薄金属基板上的新兴电子技术——“柔性电子学”(Flexible Electronics)。该技术以其独特的柔性/延展性以及高效、低成本制造工艺,在信息、能源、医疗、国防等领域具有广泛应用前景其应用领域。这一前沿领域以在有机塑料(柔性)基板替代无机玻璃(硬质)基板上制造电路为特点,因为玻璃基板既重又脆,明显不方便。对于柔性电子学,非晶半导体比多晶半导体更优越。但是最低温度制备非晶硅需要 220°C 的温度,因此只能在 70°C 以下使用的 PET 等廉价的塑料薄膜上制备非晶硅器件非常困难。许多研究人员正在集中精力研究有机半导体,但它们的性能、热学和化学不稳定性对于实际应用还有距离。

非晶透明导电氧化物如 In_2O_3 和 ZnO 因迁移率较高,工艺温度低,且具有很好的光学透明性,较高载流子迁移率,较小的压应力,以及大面积均匀性等优点,而具备广阔的应用前景。如图 6-1 所示^[1],在由具有 $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n \geq 4$) 电子结构的重金属阳离子和氧离子构成的非晶透明导电氧化物中,导带主要由金属阳离子球形对称的 ns 轨道构成,金属阳离子的 s 轨道半径很大,导致相邻轨道产生较大的重叠,这样就不受非晶结构的影响,所以为电子的传输形成了通道,使得材料具有较大的载流子迁移率,而且相比较于各向异性的 p 或 d 轨道,球形对称的 s 轨道会使非局域化的电子传输对局部延伸的有序结构减少过多的依赖。

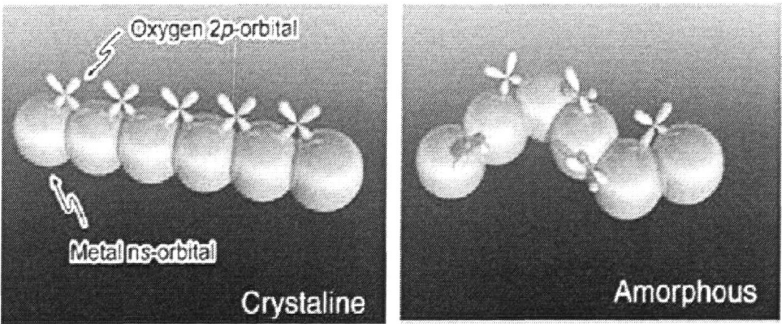


图 7-1^[1] 结晶态和非晶态重金属氧化物导电机理示意图

世界各地的研究者普遍开始对透明氧化物半导体电子器件进行了大量的研究。高性能的非晶透明导电氧化物薄膜不但可以保持硬质基板上高温沉积的多晶透明导电薄膜的光电特性,而且具有可卷曲、质量轻、不易破碎、易于大面积生

产、便于运输等许多独特的优点。这种薄膜可广泛应用于新型的有机光电器件领域,如柔性液晶显示器、柔性 OLEDs,柔性衬底太阳能电池、可穿戴计算机等,也可以应用于柔性透明电磁屏蔽等。由于有机柔性衬底不耐高温,因此需要低温沉积薄膜。因此,开展低温生长高性能的新型非晶透明氧化物薄膜电子器件的研究工作具有十分重要的意义。

在本章中,我们将综合利用直流磁控溅射法和脉冲等离子体沉积(PPD)技术,在室温下生长基于 α -IWO/n-IZO/p-NiCuO/ α -IWO 四层结构的全透明非晶氧化物二极管并研究其光电性能。在采用直流磁控溅射法和 PPD 镀膜技术在玻璃衬底上制备薄膜二极管时,会受到诸多因素的影响,例如溅射靶材的配比、溅射功率、以及氧氩比等。因此,在本章中,将先探索制备质量和结构良好的各层非晶薄膜的最佳工艺参数,然后在此基础上制备出光学与电学性能良好的全透明非晶氧化物薄膜二极管并研究其光电性能。

7.2 非晶透明导电氧化物 α -IWO 薄膜电极的制备与研究

之前研究的是在 320°C 基板温度时制备的导电性好和透射率高的多晶 IWO 薄膜。但是,对于柔性光电器件来说,所使用的柔性衬底多数不耐高温,且高温会劣化器件性能。柔性 TCO 薄膜具有低成本、可卷曲、质量轻、不易破碎、便于运输等优点。因此有必要开展研究低温沉积高性能的 IWO 薄膜的工作,探究其在非晶太阳能电池和有机光电器件领域等柔性器件方面的应用价值。

直流磁控溅射法具有可控性好,沉积速率高的特点,是最为实用的薄膜制备方法之一。而金属镶嵌靶具有成本低,成膜速率高而且能够获得大面积均匀薄膜的特点。因此本研究首先采用直流磁控溅射法溅射 In/W 金属镶嵌靶在室温条件下制备高性能的非晶透明导电 IWO 薄膜。

使用 ZJT-300 型反应直流磁控溅射镀膜机溅射 In/W 金属镶嵌靶(In、W 纯度分别为 99.99%和 99.9%,W 掺杂浓度为 1~6 wt.%)来制备 IWO 薄膜。靶直径为 51 mm,靶与基板距离 100 mm。使用普通载玻片作为基片,先后经过丙酮、酒精和纯水各 20 分钟的超声清洗。薄膜沉积前先将反应室抽真空到压强 2×10^{-3} Pa。溅射过程中,基板温度固定在室温,溅射电流在 80~200 mA 的范围内变化,固定 Ar 和 O₂ 气体的总压强为 0.3 Pa, O₂ 压强变化范围为 $3.0 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-2}$ Pa,膜厚控制在大约 90~150 nm。

为了便于与 ITO 薄膜的性能进行比较,同时溅射锡锡金属合金靶(Sn 的重量比为 10 wt.%)来制备 ITO 薄膜,制备条件与上述基本相同。

7.2.1 α-IWO 薄膜的电学性能

首先，在溅射电流 100 mA、溅射时间为 10 分钟、室温下制备掺 W 含量不同的 α-IWO 薄膜，调节氧分压 $3.0 \times 10^{-2} \sim 4.8 \times 10^{-2}$ Pa，取每组导电性最优的透明薄膜样品，比较它们的电阻率，如图 7-2 所示，随着掺杂含量的增加，IWO 薄膜的电阻率呈上升趋势。掺钨含量为 1 wt% 时，IWO 薄膜的电阻率最低 ($6.92 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)。室温下制备的未掺杂 In_2O_3 薄膜，主要依赖氧空位导电，直到氧分压降至 2.5×10^{-2} Pa 以下，电阻率才从绝缘降低到 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 。很显然，对 In_2O_3 薄膜掺入 W，薄膜的导电性明显改善，W 原子确实起到了提供多余自由载流子的作用，掺 W 含量为 1 wt.% 时其电学性能最优。

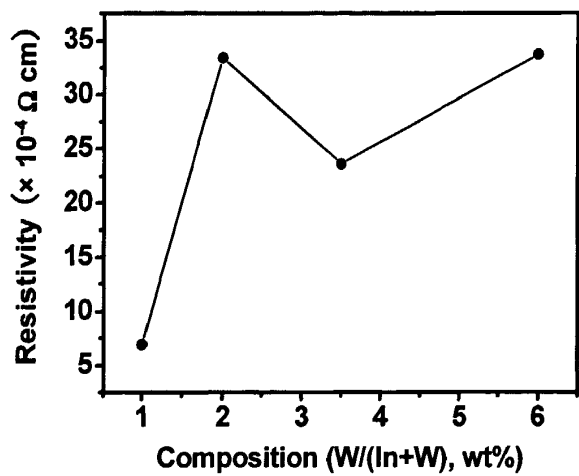


图 7-2 α-IWO 薄膜的电阻率随 W 掺杂含量变化的关系

由此，下文以掺杂含量 1 wt.% 的 α-IWO 薄膜为主，介绍其电学、光学性能与氧分压、溅射电流等实验参数的关系，探究薄膜的导电和透光机理。

图 7-3 是在 100 mA 电流下溅射的 α-IWO 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率与氧分压变化关系曲线。随着氧分压的增加，电阻率先减小后增大。在 $3.2 \times 10^{-2} \sim 3.8 \times 10^{-2}$ Pa 氧分压范围内制备的薄膜电阻率都在 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 量级， 3.6×10^{-2} Pa 时制备的 IWO 电阻率最小，为 $6.82 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。而室温制备的对照组 α-ITO 薄膜在这一范围的最小电阻率为 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ，α-IWO 薄膜的导电性明显优于 α-ITO。

TCO 薄膜的自由载流子主要由氧空位和掺杂元素提供。每个氧空位可提供两个 2 个自由电子，掺入的 W（氧化充分时为 W^{6+} ）替代 In_2O_3 中的 In^{3+} 提供 3 个自由电子。如图 7-3 所示，随着氧分压从 4.0×10^{-2} Pa 降至 3.4×10^{-2} Pa，氧空位增多，载流子浓度从 8.19×10^{19} 增至 $1.12 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。氧分压 3.4×10^{-2} Pa 和 3.2×10^{-2} Pa 处的载流子浓度相近，表明当氧分压过低时，掺入的钨的氧化程度

降低，替代 In^{3+} 后能提供的自由电子减少，从而氧分压再降低时载流子浓度没有增加。随着氧分压的降低，氧空位浓度增加，对自由载流子的散射作用加大^[2]，载流子迁移率降低。

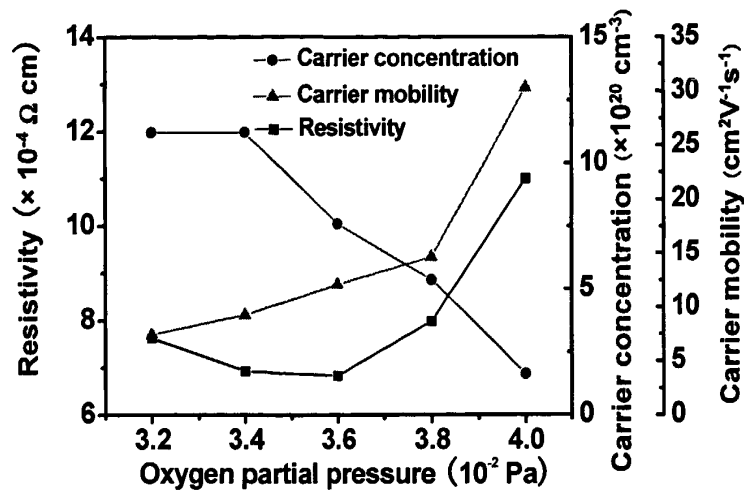


图 7-3 α -IWO 薄膜电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧分压的变化曲线

对于非晶 In_2O_3 基 TCO 薄膜来说，导带底主要由重金属阳离子 (In^{3+}) 的 ns 轨道组成，相邻 In 离子的 ns 轨道高度重叠，ns 轨道空间的半径大，受非晶薄膜中结构缺陷的影响甚微^[3]，所以非晶 IWO 薄膜能具有较高的载流子迁移率。氧分压 4.0×10^{-2} Pa 时制备的非晶 IWO 薄膜的载流子迁移率最高，为 $30.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

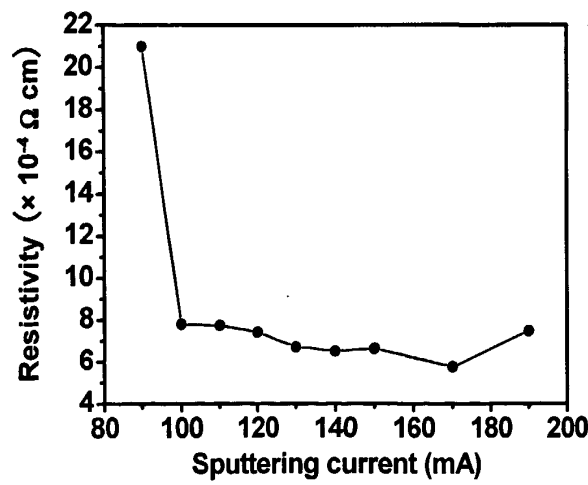


图 7-4 α -IWO 薄膜的电阻率与溅射电流变化的关系曲线

通常情况下，溅射电流越大，单位时间被溅射出的靶材原子越多，薄膜沉积速率越大。溅射电流和氧分压对薄膜性能都有明显作用，两者数值的选取须匹配。图 7-4 所示的是在氧分压 3.6×10^{-2} Pa、不同溅射电流 (90 ~ 190 mA) 条件下制

备的 IWO 薄膜的电阻率变化曲线。溅射电流 170 mA 时,电阻率最小,为 $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 接近多晶 IWO 的电阻率。

随着溅射电流的增大,非晶 IWO 薄膜的电阻率呈现先下降后上升的趋势。分析认为,氧分压不变时,溅射电流增加,薄膜中氧空位浓度增大,自由载流子浓度增加,电阻率下降。当溅射电流大于 170 mA 时电阻率开始升高,可能是因为:氧空位增多,导致载流子迁移率下降的幅度超过载流子浓度增加的幅度;单位时间碰撞基板的靶原子数过多,薄膜表面粗糙度增加,成膜质量下降;单位时间内沉积在薄膜表面的粒子在表面徙动、扩散不够充分,部分粒子不能到达所需位置,出现较多的结构缺陷。

7.2.2 α-IWO 薄膜的光学性能

溅射电流 100 mA、氧分压 $3.2 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 条件下制备的 α-IWO 薄膜和氧分压 $4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时制备的 α-ITO 薄膜在 300 ~ 2500 nm 区域的透射率曲线(不含衬底)如图 7-5 所示。α-IWO 薄膜是从调节溅射电流(90 ~ 150 mA)和氧分压($3.0 \times 10^{-2} \sim 4.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)的多组实验选取的透明且电阻率相对低的样品。从图 7-5 可以看出,制备条件相同时,α-IWO 薄膜的可见光-近红外区光学透射率明显优于 α-ITO。对于室温制备导电性相近的 α-IWO 与 α-ITO 薄膜,由于 IWO 薄膜中的 W^{6+} 与 In^{3+} 有高价态差,IWO 中 W 的掺杂含量远小于 ITO 中 Sn 的含量,从而载流子浓度更低、可见光-近红外区的光学透射率更高。

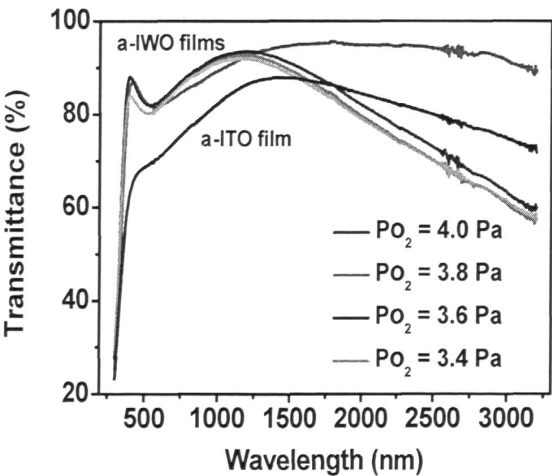


图 7-5 不同氧分压下沉积的 α-IWO 薄膜和 α-ITO 薄膜的透射光谱

图 7-6 给出了氧分压为 $3.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 改变溅射电流 90 ~ 190 mA 条件下制备得到的 α-IWO 薄膜在波长范围为 300 ~ 1000 nm 内的透射光谱。从图中可以看出, 400 ~ 1000 nm 的平均透射率(不含衬底)均大于 86 %。随着溅射电流从 90 mA

上升至 170 mA，平均透射率逐渐增加，达最高值 90.7 %（此时电阻率达到最低值 $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ）；之后再增大溅射电流，平均透射率下降。溅射电流增加之初，单位时间沉积在薄膜表面的粒子数增加、粒子间相互碰撞增多，促进粒子徙动、扩散，晶格缺陷减少，光学透射率增加。而当溅射电流过大，单位时间内碰撞基板的靶原子数过多，成膜质量有所下降，从而降低光学透射率。

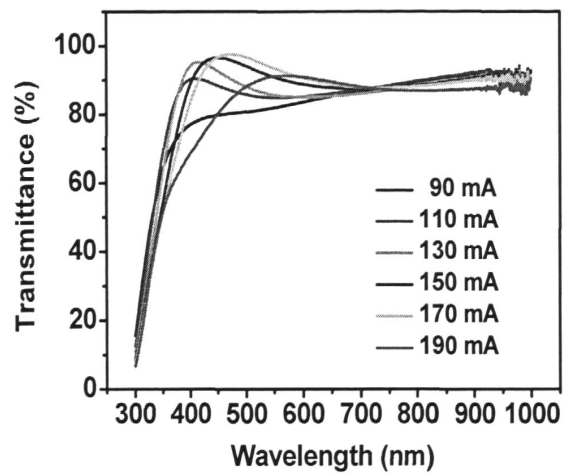


图 7-6 不同溅射电流下制备的 α -IWO 薄膜的透射光谱

7.2.3 α -IWO 薄膜的表面形貌

图 7-7 给出了不同氧分压下制备的 α -IWO 薄膜的表面形貌，扫描范围为 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 。结果显示薄膜颗粒均匀细小致密，同时也进一步证明了薄膜为非晶结构。表 7-1 则进一步给出了表面粗糙的具体数据，均方根粗糙度在 1~2 nm 左右，薄膜表面非常平整。

表 7-1 不同氧分压下制备的 α -IWO 薄膜的表面粗糙度

氧分压 (10^{-2} Pa)	平均粗糙度 (nm)	均方根粗糙度 (nm)	峰谷值 (nm)
3.2	1.27	1.55	12.2
3.6	1.42	1.87	13.5
4.0	1.63	2.01	14.3

至此，得到了光电性能良好且表面平整的非晶透明导电 IWO 薄膜，室温下最低电阻率达到 $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ，可见光与近红外透射率均大于 80%^[4]。在本章中，将该薄膜用于制备二极管的上下电极。

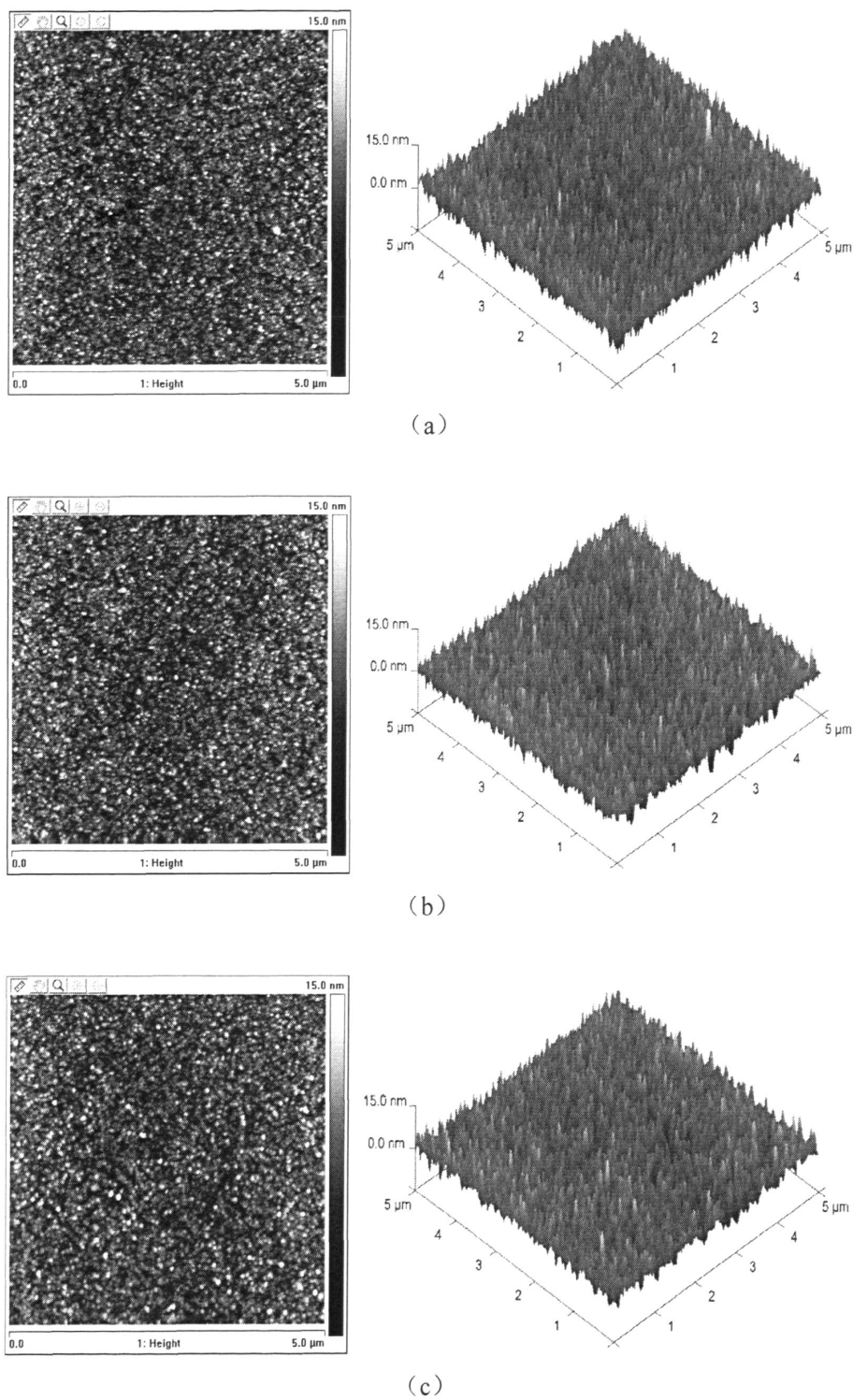


图 7-7 不同氧分压下制备的 a-IWO 薄膜的 AFM 表面形貌
(a) $3.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, (b) $3.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, (c) $4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$

7.3 n 型非晶透明氧化物半导体层 α -IZO 薄膜的制备与研究

IZO (Indium Zinc Oxide) 为 In_2O_3 加入一定比例的 ZnO 所组成的材料。由于 Zn 金属较 In 产量丰富而价格低廉, 同时较无毒性且比 ITO 容易刻蚀, IZO 成为近年来备受瞩目的透明导电材料。IZO 的优点在于可以低温成膜, 在室温制备下得到的薄膜为非晶质, 可用弱酸刻蚀, 从而降低对铝等导线材质的损伤。即使在温度达到 150°C 以上的热处理下, IZO 也不会出现结晶化^[5], 基板上也不会发生极小断裂, 更不会出现基板弯曲。为了提高 IZO 的稳定性, 还可在其中掺杂微量元素如 Ga、Al 等。

IZO 是一种宽禁带 n 型半导体, 在 2003 年之前, IZO 主要是作为透明导电薄膜被广泛研究^[6-9], 作为透明电极应用太阳能电池和平板显示上。在透明氧化物薄膜晶体管的研究出现以后, 由于 IZO 具有可以通过工艺调控的电阻率, 较高的载流子迁移率以及较好的光学透明性等优点, 所以也开始作为半导体沟道层材料被广泛研究^[10-15]。多年来的研究报道表明, IZO 薄膜因其表面平滑且低的制备工艺温度和良好的器件性能, 适合大面积面板的生产, 很适用于当前流行的 TFT-LCD 与 AM-OLED 显示器。目前, 日本出光興産株式会社拥有 IZO 溅射靶材制造的多项专利。

在本节中, 使用 ZJT-300 型反应直流磁控溅射镀膜机溅射铟锌合金靶制备 IZO 薄膜用于二极管的 n 型半导体层, In 和 Zn 的纯度均为 99.9%, Zn 的重量比为 10 wt.%, 靶的直径为 51 mm, 厚度 3 mm, 由北京泛德辰科技有限公司加工。

使用普通载玻片作为基片, 先后经过丙酮、酒精和纯水各 20 分钟的超声清洗。薄膜沉积前先将反应室抽真空到压强 2×10^{-3} Pa。溅射过程中, 基板温度固定在室温, 靶与基板距离 100 mm, 溅射电流固定在 100 mA, 固定 Ar 和 O_2 气体的总压强为 0.3 Pa, O_2 压强变化范围为 $3.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ Pa, 膜厚控制在大约 200 nm。

7.3.1 α -IZO 薄膜的电学性能

图 7-8 给出了 IZO 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧分压的变化关系曲线。从图中可以看出, 当氧分压从 3.0×10^{-2} Pa 增大到 5.0×10^{-2} Pa 时, IZO 薄膜电阻率首先呈现上升趋势, 从 $1.28 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 增大到 $6.51 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$; 在氧气压强达到 4.0×10^{-2} Pa 时, 此时薄膜的载流子浓度已经从 3.0×10^{-2} Pa 的 $5.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 薄膜的导电性其实已经进入到导体与半导体的交界点, 对应的电阻率为 $5.96 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$; 在氧气压强达到 5.0×10^{-2} Pa 时, 此时薄膜电阻率已经非常大, 接近 10^6 量级, HMS-5000 型变温霍尔效应测试仪已经测量不出这个电阻率范围下的霍尔效应。所以图中无法给出在此气压条件下

制备的 IZO 薄膜的载流子浓度和载流子迁移率。

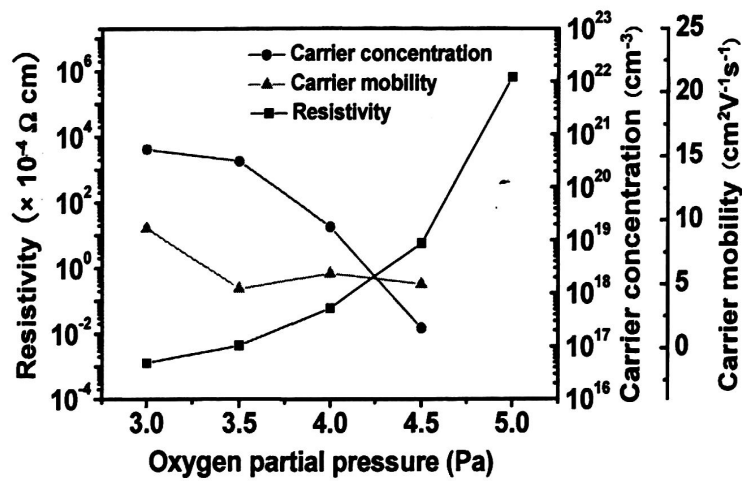


图 7-8 IZO 薄膜的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率随氧分压的变化曲线

从图中可已看出，载流子浓度随着氧分压增大而减小，下降了好几个数量级；而载流子迁移率随着氧分压增大基本维持不变，稳定在约 $5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。可见在电阻率的变化中，载流子浓度起到了决定性的作用，随着氧气压强增加，薄膜中氧空位减少，能够提供的载流子数量也减少，而载流子迁移率基本不变，电阻率又与载流子浓度和载流子迁移率的乘积成反比，所以薄膜电阻率随载流子浓度减小而增大。

7.3.2 α-IZO 薄膜的光学性能

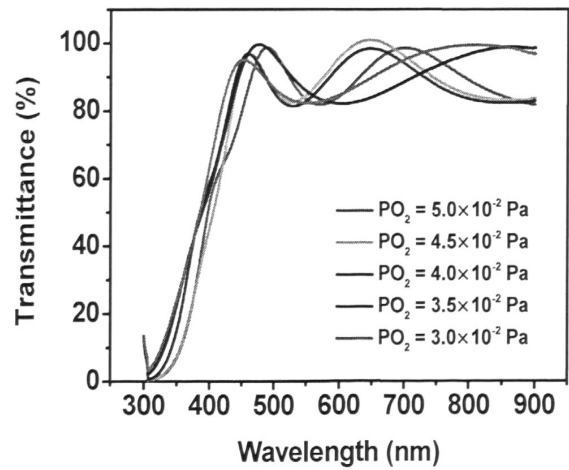


图 7-9 不同氧分压下制备的 IZO 薄膜的透射光谱

图 7-9 给出了不同氧分压条件下制备的 IZO 薄膜在 300 ~ 900 nm 波长范围的透射率曲线。氧分压从 3.0×10^{-2} Pa 增大到 5.0×10^{-2} Pa 的过程中, 对应薄膜在可见光区(400 ~ 700 nm)的平均透射率为 86.9%, 85.9%, 88.8%, 89.0% 和 86.2%。可见, 透射率基本不随氧分压增加而发生较大的改变。

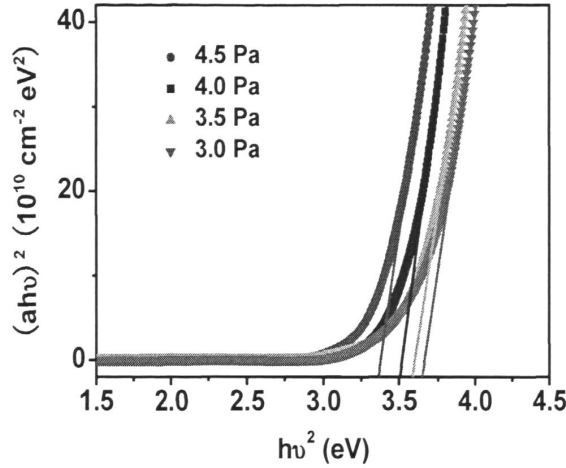


图 7-10 不同氧分压下制备的 IZO 薄膜 $(\alpha hv)^2$ 同 $h\nu$ 的关系

图 7-10 给出了上述制备薄膜 $(\alpha hv)^2$ 同 $h\nu$ 的关系, 通过外推拟合 $(\alpha hv)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线的直线部分, 由此确定在氧分压从 3.0×10^{-2} Pa 增大到 5.0×10^{-2} Pa 的过程中, 对应的光学带隙宽度分别为 3.66 eV, 3.60 eV, 3.52 eV 和 3.38 eV, 薄膜的禁带宽度随着氧分压的增加而提高变大。

对于 n 型导电的 TCO 薄膜, 光学禁带宽度随氧气压强增加而减小的现象可以用 Burstein-Moss 移动解释^[16,17]。根据 Burstein-Moss 移动公式:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) (3\pi^2 N_c)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{vc}^*} \right) (3\pi^2 N_c)^{2/3}$$

式中 m_c^* 和 m_v^* 分别为导带和价带中电子的有效质量, m_{vc}^* 为电子载流子的约化有效质量。成膜过程中, 氧气压强增加会导致薄膜中氧空位减少, 也即使薄膜中载流子浓度减小, 而载流子浓度减小会使薄膜光学禁带宽度减小, 所以光学禁带宽度随氧气压强增加而减小。

7.3.3 α -IZO 薄膜的表面形貌

图 7-11 给出了不同氧分压下制备的 IZO 薄膜的 AFM 形貌, 扫描范围 $5 \times 5 \mu m^2$ 。可以看出, IZO 薄膜的表面都较为平整, 致密度很好, 没有明显的颗粒, 呈现出非晶态薄膜的特点。经计算, 方均根粗糙度均小于 1 nm。

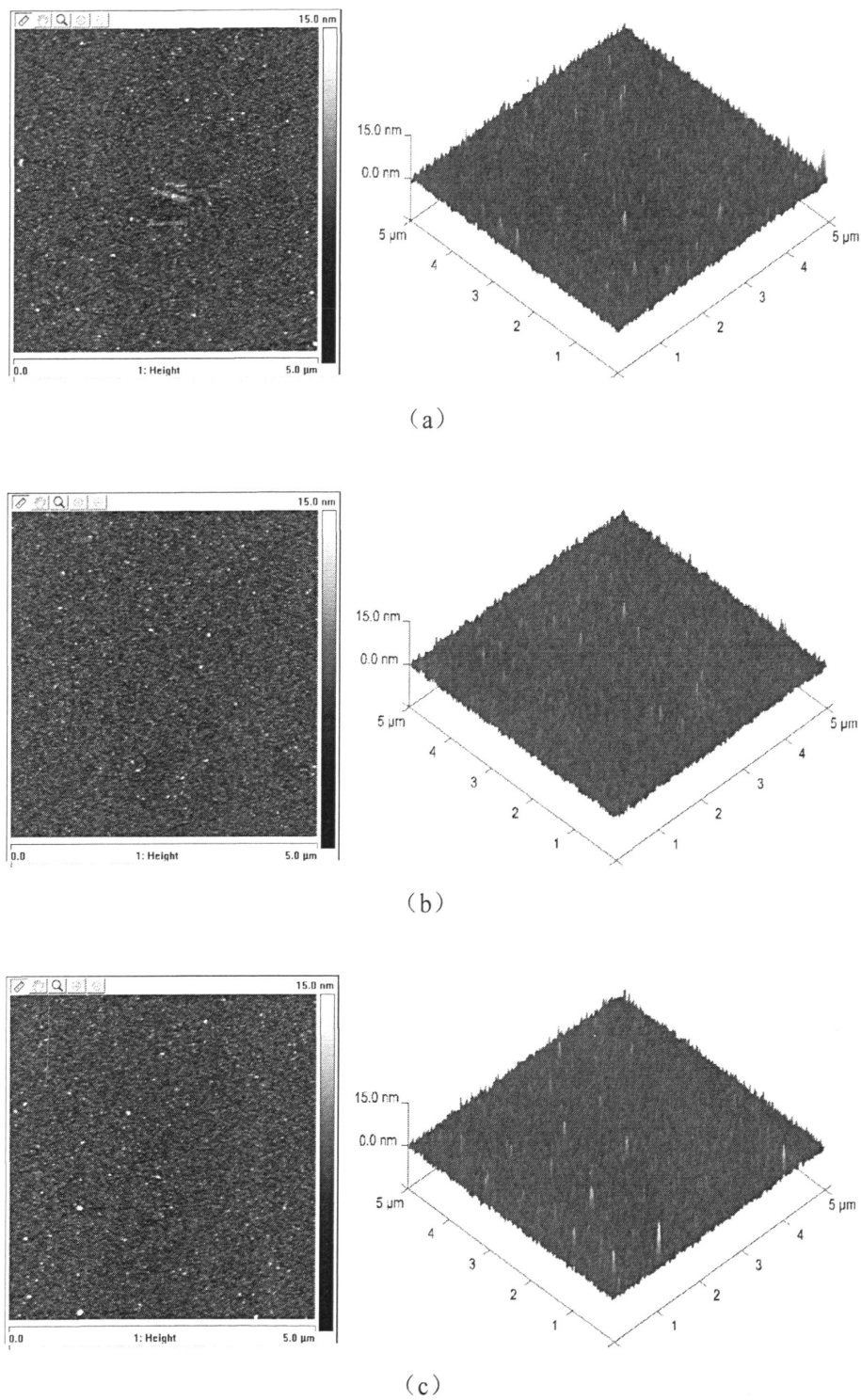


图 7-11 不同氧分压下制备的 IZO 薄膜的 AFM 表面形貌
(a) $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, (b) $4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, (c) $5.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$

7.4 薄膜二极管的制备与性能研究

前面的章节已经分别探讨了在室温下利用脉冲等离子体沉积法制备 p 型透明导电氧化物以及利用直流反应磁控溅射法制备 α-IWO 透明电极和 n 型 IZO 半导体层薄膜的可行性, 实验结果证明以上两种方法所制备的薄膜都具有较好的光电性能; 在光电子器件领域中具有良好的应用前景。

本节将在此基础上结合掩模在室温下生长全透明非晶氧化物薄膜二极管, 并研究了不同制备条件下的薄膜二极管光电性能的变化。

7.4.1 薄膜二极管的制备

欲制备的透明薄膜二极管的结构示意图如图 7-12 所示, 大致流程为: 使用普通载玻片作为基片, 先后经过丙酮、酒精和纯水各 20 分钟的超声清洗, 吹干备用; 首先利用直流磁控溅射法制备一层 α-IWO 薄膜作为底电极, 厚度控制在大约 100 nm; 然后同样利用溅射法沉积 n 型半导体层 IZO 薄膜, 厚度大约为 200 nm; 再采用 PPD 方法沉积 p 型半导体层 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 薄膜, 厚度大约 150 nm; 最后用小孔状的掩模板将沉积好的三层膜盖住后放入真空室内, 再次利用磁控溅射法制备一层 α-IWO 薄膜作为顶电极。整个制备过程都在基板温度为室温的条件下进行。

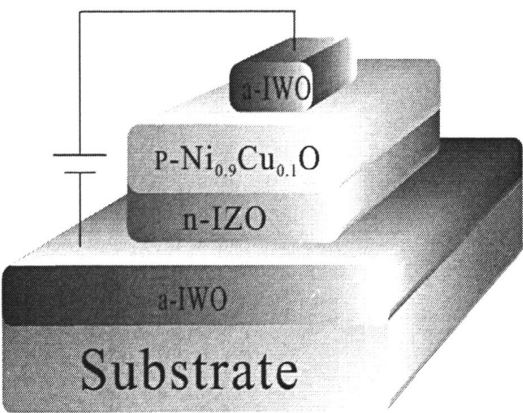


图 7-12 α-IWO/n-IZO/p-NiCuO/α-IWO 薄膜二极管结构示意图

在制备薄膜二极管的过程中, 采用 Kosaka ET3000 型表面轮廓仪测量每层薄膜的厚度。在制备完一个完整的二极管后, 使用 Keithley 2400 电学性能测试仪测试薄膜二极管的 I-V 特性曲线, 同时采用岛津 UV2450 型紫外/可见分光光度计测量二极管的透射光谱。各层薄膜具体的工艺参数如下:

- (1) 上下透明电极:
方法大致同 7.2 小节。使用 ZJT- 300 型反应直流磁控溅射镀膜机, 溅射靶材

选用 W 掺杂浓度为 1 wt.% 钨钨金属镶嵌靶。溅射过程中, 溅射电流固定在 170 mA, 固定 Ar 和 O₂ 气体的总压强为 0.3 Pa, O₂ 的压强大小为 3.6×10^{-2} Pa。

(2) n 型半导体层 IZO 薄膜:

方法大致同 7.3 小节。溅射过程中, 溅射电流固定在 100 mA, 固定 Ar 和 O₂ 气体的总压强为 0.3 Pa, O₂ 压强变化范围为 $3.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ Pa, 以制备三组不同的器件进行性能比较。

(3) p 型半导体层 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O:

方法大致同第三章。采用 PPD 方法烧蚀 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 靶材, 靶材中心距离石英导管出口约 4 mm, 距离基片约 25 mm, 工作气体选为氧气, 气压固定在 4.0 Pa, 工作电压固定在 -18.0 kV, 工作电流固定在 3.0 mA, 脉冲重复频率约为 2.0 Hz。

7.4.2 薄膜二极管的性能研究

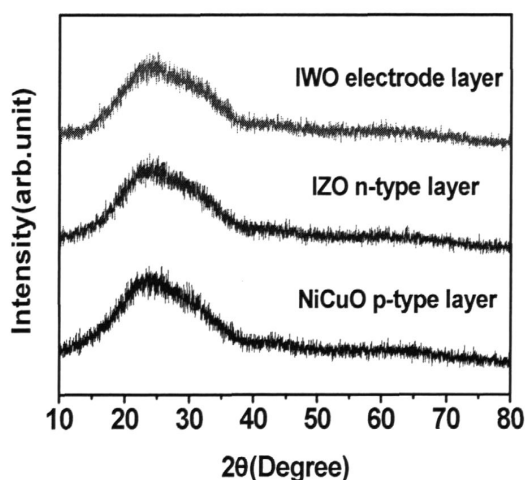


图 7-13 非晶氧化物薄膜二极管各层薄膜的 XRD 图谱

图 7-13 所示为薄膜二极管各层薄膜的 XRD 谱图。从图中可以看出, 所有样品的衍射谱图均只有一个漫射衍射峰, 没有观察到尖锐的晶态峰。表明在室温条件制备下的薄膜均为非晶结构。

由于磁控溅射法具有工艺成熟、稳定的特点, 故在沉积 IZO 薄膜时改变其溅射参数来研究其对整个二极管的性能变化影响, 图 7-14 则给出了改变这种溅射参数后对应二极管的 I-V 测试结果, 偏压范围设定在 -3 ~ +3 V。(a) (b) (c) 图分别对应沉积 IZO 薄膜时, 氧分压为 4.0×10^{-2} Pa、 4.5×10^{-2} Pa 和 5.0×10^{-2} Pa 的情况。

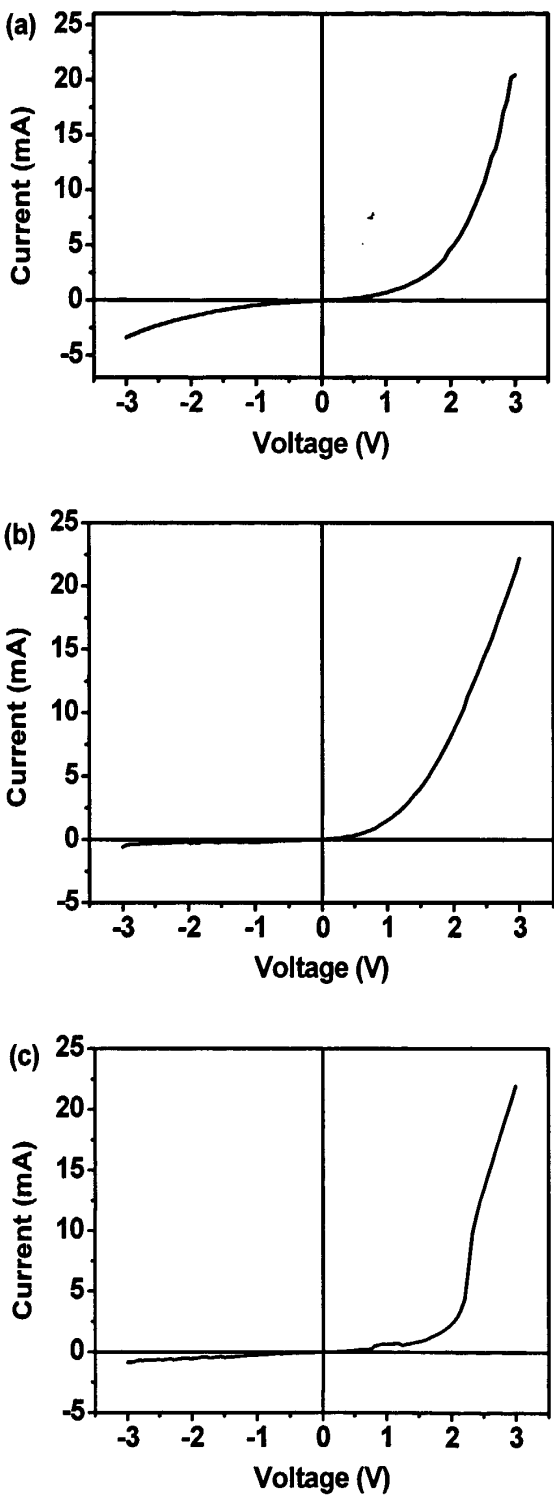


图 7-14 不同氧分压下沉积的 IZO 对应二极管的 I-V 测试结果

(a) 4.0×10^{-2} Pa (b) 4.5×10^{-2} Pa (c) 5.0×10^{-2} Pa

实验发现，所制作的薄膜二极管的电学性质受薄膜制备条件影响较大，因沉积薄膜时氧分压的变化对薄膜的电学性能影响较大，故对二极管的伏安特性影响也较大。从图中可以得到透明薄膜二极管的正向开启电压约为 0.5~0.8 V，(a)、(b) 和 (c) 图在±3 V 处的整流比分别为 6、40 和 26。对比图 7-9 中 IZO 薄膜的电学性能曲线，(a) 图中的 IZO 薄膜导电性最好，载流子浓度较高，但是二极管的整流特性却不明显，因此并不是导电性好的薄膜制作出来的二极管能显示较好的整流性，而是二者应具有较为匹配的电学性质时，所制作的二极管才显示出稳定的整流特性。

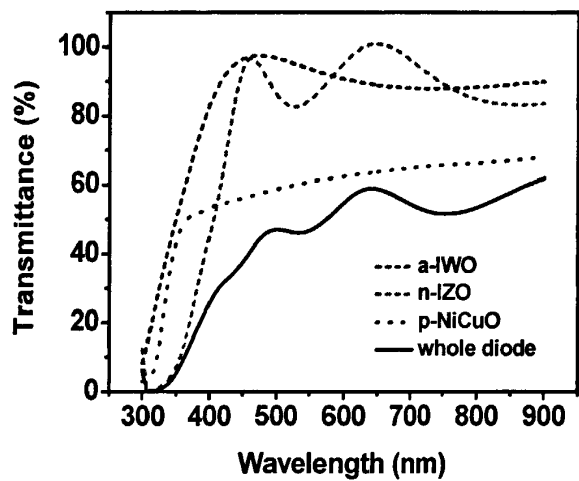


图 7-15 薄膜二极管的透射光谱

图 7-15 是前述制备的薄膜二极管在 300 – 900 nm 波长范围的透射率曲线，其中 IZO 薄膜对应的氧分压为 4.5×10^{-2} Pa。经计算，二极管在 400~700 nm 的可见光范围内平均透射率为 48%，属于半透明状态，基本符合透明电子器件对透明性的要求。

7.5 本章小结

本章主要制备研究了基于室温条件下生长的 α -IWO/n-IZO/p-NiCuO/ α -IWO 四层结构的新型全透明非晶氧化物二极管，主要应用领域是柔性光电器件。首先采用直流磁控溅射法制备研究非晶透明导电 IWO 薄膜电极，薄膜表面十分平整，其电学和光学性质主要与掺杂含量、氧分压和溅射电流有关。掺杂含量为 1 wt.% 时，非晶 IWO 的导电性和可见光-近红外区平均透射率最佳，且都优于对照组非晶 ITO 薄膜，在经过一系列工艺条件的优化后，非晶 IWO 薄膜的最低电阻率达到 $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ，可见光与近红外透射率均大于 80%，其光电性能已接近多晶 IWO 薄膜。

采用直流反应磁控溅射铟锌合金靶制备研究了 IZO 薄膜。薄膜结构均为非晶结构、表面平整、粗糙度很低。IZO 薄膜具有在制备过程中通过氧气压强调节其电阻率的特点,可以在介于导体与半导体的范围内变化;所制备的薄膜在可见光范围内(400 ~ 700 nm)的平均透射率最高可达 89%;通过拟合外推计算得到 IZO 薄膜的光学禁带宽度大致为 3.38 ~ 3.66 eV,介于 In_2O_3 和 ZnO 之间。磁控溅射制备的 IZO 薄膜在平整度及光电性能方面均能满足透明光电子器件的要求,为后面制备全透明薄膜二极管奠定了基础。

在获取了各层薄膜的制备工艺条件后,最后在室温条件下生长制备了基于 $\alpha\text{-IWO}/\text{n-IZO}/\text{p-Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}/\alpha\text{-IWO}$ 四层结构的全透明非晶氧化物薄膜二极管。研究了工艺参数的变化对二极管光电性能的影响,在 I-V 测试中发现,电学性能最相接近匹配的 p 型与 n 型薄膜组合获得了较好的整流曲线。所制备的二极管最高整流比达到 40,在可见光范围内的透明性接近 50%,属于半透明状态,基本满足透明电子器件的应用要求。

参考文献

- [1] Hosono H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15):6000-6014.
- [2] Bellingham J R, Phillips W A, Adkins C J. Electrical and optical properties of amorphous indium oxide[J]. *J Phys-condens Mat*, 1990, 2(28):6207-6221.
- [3] Hosono H, Kikuchi N, Ueda N, Kawazoe H. Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples[J]. *J Non-cryst Solids*, 1996, 200:165-169.
- [4] Feng J H, Yang M, Li G F, Zhang Q. Amorphous tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films deposited at room temperature from metallic target[J]. *J Non-cryst Solids*, 2009, 355(14-15):821-825.
- [5] Jung Y S, Seo H Y, Lee D W, Jeon D Y. Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 445(1):63-71.
- [6] Minami T, Kumagai H, Kakumu T, Takata S, Ishii M. Highly transparent and conductive $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 1997, 15(3):1069-1073.
- [7] Minami T, Kakumu T, Takeda Y, Takata S. Preparation of transparent conducting $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ films by d.c. magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 317(1-2):326-329.
- [8] Naghavi N, Marcel C, Dupont L, Rougier A, Leriche J B, Guery C. Structural and physical characterisation of transparent conducting pulsed laser deposited $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ thin films[J]. *J Mater Chem*, 2000, 10(10):2315-2319.
- [9] Naghavi N, Rougier A, Marcel C, Guery C, Leriche J B, Tarascon J M. Characterization of indium zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition using a $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ target[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 360(1-2):233-240.
- [10] Dehuff N L, Kettenring E S, Hong D, Chiang H Q, Wager J F, Hoffman R L, Park C H, Keszler D A. Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(6).

- [11] Song J I, Park J S, Kim H, Heo Y W, Lee J H, Kim J J, Kim G M, Choi B D. Transparent amorphous indium zinc oxide thin-film transistors fabricated at room temperature[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(2).
- [12] Barquinha P, Pimentel A, Marques A, Pereira L, Martins R, Fortunato E. Influence of the semiconductor thickness on the electrical properties of transparent TFTs based on indium zinc oxide[J]. J Non-cryst Solids, 2006, 352(9-20):1749-1752.
- [13] Lim W, Wang Y L, Ren F, Norton D P, Kravchenko, II, Zavada J M, Pearton S J. Indium zinc oxide thin films deposited by sputtering at room temperature[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(9):2878-2881.
- [14] Martins R, Barquinha P, Ferreira I, Pereira L, Goncalves G, Fortunato E. Role of order and disorder on the electronic performances of oxide semiconductor thin film transistors[J]. J Appl Phys, 2007, 101(4).
- [15] Yaglioglu B, Yeom H Y, Beresford R, Paine D C. High-mobility amorphous In₂O₃-10 wt %ZnO thin film transistors[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(6).
- [16] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb[J]. Physical Review, 1954, 93(3):632-633.
- [17] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows[J]. J Appl Phys, 1986, 60(11):R123-R159.

第八章 全文总结

本论文针对 p 型透明导电氧化物薄膜这一半导体材料领域的研究热点,围绕如何获取高性能新型 p 型 TCO 薄膜材料这一难题,开展了利用脉冲等离子体沉积法制备 Cu、K 掺杂氧化镍 p 型透明导电薄膜的研究工作,探索性研究了制备薄膜过程中所遇到的基本问题,全文主要结论总结如下:

1. 采用 PPD 方法制备了 p 型 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 薄膜, Cu 掺杂含量的提高有利于改善薄膜的电学性能,但是会恶化光学性能;经工艺优化后制备的 p 型 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$ 薄膜,室温下电导率达到 5.17 S cm^{-1} ,可见光区(400 ~ 700 nm)的平均透射率为 60%,达到 p 型薄膜材料的国际同类水平。
2. 利用 PPD 方法制备了 p 型 $\text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$ 薄膜, K 置换 Ni 提供更多的空穴数量,提高了薄膜的电导率。经工艺优化后制备的 p 型 $\text{Ni}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{O}$ 薄膜,室温下电导率达到 4.25 S cm^{-1} ,可见光区的平均透射率接近 60%。
3. 薄膜性能随沉积条件变化的主要规律为:基底温度提高会改善薄膜的结晶性,增加表面粗糙度与致密性,提高薄膜在可见光区域的透明性,但是同时会减少薄膜中 Ni^{3+} 的含量,不利于薄膜电学性能的改善;提高沉积薄膜时的氧气压可以同时改善薄膜的电学性能与光学性能。薄膜中 Ni^{3+} 的数量是决定电导率高低的关键, Ni^{3+} 形成的原因主要归结于晶格中的替位式掺杂离子与间隙氧。
4. 基于密度泛函理论的第一性原理方法模拟计算了 Cu、K 掺杂的 NiO 超晶胞结构,结果表明:两种元素的掺杂都使 NiO 能带的费米能级进入价带顶,呈现 p 型半导体特征,并且没有在禁带中引入深能级态。Cu 掺杂 NiO 的价带顶主要由 Ni 3d、Cu 3d 和 O 2p 态贡献,导带底则主要来源于 Ni 4s 态;K 掺杂 NiO 的价带顶主要由 Ni 3d、K 2p 和 O 2p 态贡献。K 掺杂引入的杂质能级对费米能级附近态密度的贡献没有 Cu 掺杂大。掺杂 Cu 离子引入的 3d 能级与 NiO 价带顶附近的能级发生了杂化,形成的杂化轨道减弱了 O 2p 能级对空穴载流子的局域性,预示着在 NiO 中掺 Cu 能实现更好的 p 型掺杂效果,有利于提高 p 型 NiO 的电导率。
5. 利用反应直流磁控溅射法制备的多晶掺钨氧化铟(IWO)薄膜,是一种具有低电阻率、高迁移率和同时具备可见-近红外光区(700 ~ 2500 nm)高透射率的新型 n 型 TCO 薄膜材料,在太阳能电池透明电极、近红外光传感器等领域具有应用价值。通过调整溅射过程中的氧分压,可以控制 IWO 薄膜的

电阻率在半导体的范围内,从而与 p 型半导体层薄膜电学性相匹配。透明氧化物半导体 IWO 薄膜在可见光区平均透射率达到 85%,光学禁带宽度 3.65 eV。

6. 利用磁控溅射、PPD 和热蒸发方法制备的 IWO/n-IWO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/Al 四层结构的薄膜二极管,在电流-电压(I-V)测试中体现了良好的整流特性,整流比接近 90。电极与半导体层薄膜间的接触均为欧姆接触,没有产生肖特基势垒。通过分析 p-n 异质结的能带结构,理论计算得到的内建电势差与二极管的阈值电压大小基本符合。
7. 为了研制全透明氧化物薄膜二极管,先直流磁控溅射法制备了非晶 α -IWO 薄膜电极,其最低电阻率达到 $5.75 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,可见光与近红外透射率均大于 80%,光电性能已接近多晶 IWO 薄膜的水平。然后采用直流磁控溅射法制备 n 型 IZO 半导体薄膜,薄膜在可见光范围内(400 ~ 700 nm)的平均透射率最高可达 89%。通过拟合外推计算得到 IZO 薄膜的光学禁带宽度大致为 3.38 ~ 3.66 eV。
8. 利用反应直流磁控溅射法和 PPD 技术,并结合掩膜,在室温条件下生长了基于 α -IWO/n-IZO/p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/ α -IWO 四层结构的全透明非晶氧化物薄膜二极管。整个薄膜二极管的各层薄膜均为非晶结构,且表面均匀平整。I-V 测试结果显示,载流子浓度与电导率相接近的 p 型 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 和 n 型 IZO 薄膜的组合获得了较好的整流曲线,整流比达到 40。整个二极管在可见光范围内的平均透射率接近 50%,属于半透明状态,在柔性透明电子器件领域具有良好的应用前景。

与 n 型 TCO 薄膜相比, p 型材料的研究一直处于基础研究阶段。本论文的研究工作虽然取得了一些重要的实验结果,获得了 PPD 方法制备 p 型氧化物薄膜的工艺条件,对薄膜的结构特性、光电性能、化学组分等基本特征有了一定的了解,但是研究仍然还只是停留在实验室阶段,距离材料的真正实用化还有一定距离,今后仍有许多工作需要后人去继续研究和完善。

附录 攻读博士学位期间科研成果一览

期刊论文:

1. Ming Yang, Zhan Shi, Jiahao Feng, Haifeng Pu, Guifeng Li, Jun Zhou, Qun Zhang*. Copper doped nickel oxide transparent p-type conductive thin films deposited by pulsed plasma deposition. *Thin Solid Films*, 2011, 519(10):3021-3025.
2. Ming Yang, Jiahao Feng, Guifeng Li, Qun Zhang*. Tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films with high transmittance in near-infrared region. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(15):3474-3477.
3. Ming Yang, Yinghua Wang, Guifeng Li, Zhan Shi, Qun Zhang*. Zn-doped CuAlS_2 transparent p-type conductive thin films deposited by pulsed plasma deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2009, 27 (6):1316-1319.
4. 杨铭, 李喜峰, 李桂峰, 张群*. 直流磁控溅射工艺参数对掺钨氧化铟透明导电薄膜性能影响的研究. *真空*, 2010, 47(5):1-4.
5. 施展, 杨铭, 李桂峰, 王颖华, 张群*. 室温制备 p 型透明导电 CuO:Ni 薄膜的研究. *真空*, 2009, 46(1):13-16.
6. Jiahao Feng, Ming Yang, Guifeng Li, Qun Zhang*. Amorphous tungsten-doped In_2O_3 transparent conductive films deposited at room temperature from metallic target. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, 355(14-15):821-825.
7. 冯佳涵, 杨铭, 李桂峰, 张群*. 近红外区高透射率 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$ 透明导电氧化物薄膜的研究. *真空*, 2008; 45(1): 27-30.
8. Yanwei Huang, Qun Zhang*, Guifeng Li, Ming Yang. Tungsten-doped tin oxide thin films prepared by pulsed plasma deposition. *Mater. Charact.*, 2009, 60(5):415-419.
9. Guifeng Li, Jun Zhou, Yanwei Huang, Ming Yang, Jiahao Feng, Qun Zhang*. Indium zinc oxide semiconductor thin films deposited by dc magnetron sputtering at room temperature. *Vacuum*, 2010, 85(1):22-25.

会议论文:

1. Ming Yang, Jiahao Feng, Haifeng Pu, Baoying Liu, Xiumei Dao, Qun Zhang*. All-oxide transparent film diode p-Ni_{0.9}Cu_{0.1}O/n-IWO fabricated at room temperature. 18th International Vacuum Congress (IVC-18), 2010.
2. 杨铭, 施展, 张群*. p 型导电 Ni_{0.9}Cu_{0.1}O 导电透明氧化物半导体薄膜的研究. TFC'09 全国薄膜技术学术研讨会, 2009.
3. Zhan Shi, Ming Yang, Guifeng Li, Qun Zhang*. Preparation of Amorphous Nickel-doped CuO p-type Transparent Oxide Semiconductor Thin Films by Pulsed Plasma Deposition, 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-6), 2009, Tokyo, Japan.
4. Jiahao Feng, Guifeng Li, Ming Yang, Qun Zhang*. Novel Transparent Conductive Oxide Thin Films with High Transmittance in Near-Infrared Region. 3rd Shanghai International Nanotechnology Cooperation Symposium (SINCS 07), 2007, 1:548-553.
5. Guifeng Li, Xifeng Li, Qun Zhang*, Yinghua Wang, Zhan Shi, Ming Yang. Modification of work function by platinum and tungsten codoped indium oxide thin layer. Proceedings of Asia Display 2007 (AD'07), 2007, 2:1799-1802.

专利:

1. 张群*, 李桂峰, 杨铭. 近红外高透射率多晶透明导电氧化物薄膜及其制备方法, 发明专利号: 200710041159.8.
2. 张群*, 施展, 杨铭, 王颖华. 一种 p 型导电透明掺镍氧化铜薄膜及其制备方法, 发明专利号: 200810036559.4.
3. 张群*, 施展, 杨铭, 王颖华. 一种 p 型半导体掺镍氧化铜靶材及其制备方法, 发明专利受理号: 200810036561.1.

致谢

依然记得那个炎热的夏天，拿到录取通知书那一刻激动的心情，从此开始了复旦研究生的生活。不知不觉，五年多的时间就这样一晃而过。论文的完成，意味着我博士生活即将结束，也意味着我将开始新的生活。五年光阴，在我还没有来得及好好珍惜之前已转瞬即逝。回首想来，百感交集，复旦的一草一木，一情一景都将成为我永远的记忆：教学楼，图书馆，校医院，亲切的老师，可爱的同学，太多太多，往事历历在目。五年前那个稚气未脱的大学生，如今也收获了沉甸甸的知识与思想，逐步摆脱了彷徨迷茫，将要离开校园了。这一刻，要感谢的人实在太多太多。

首先，我要感谢我的指导老师张群教授。五年前，是张老师给了我这个求学深造的机会。在之后的学习生活中，不管我遇到什么困难，总能得到张老师的关怀和细致指点，从文献查找到数据录入，从遣词造句到文章构思，点点滴滴仍历历在目。多年来，张老师总是努力为学生们营造出一个自由宽松但不失严谨务实的相互交流学习的氛围，使我在探讨自己和别人的实验设计、结果和结论中不仅见闻增广、思路开阔，也逐渐磨练出自己的科研素质，为我将来独立开展工作奠定了基础。张老师每天总是早早的来到实验室，即使是深夜和节假日也经常能在办公室看到他忙碌的身影。他对于科研的热爱和奉献的精神，让我近距离地体会到科学工作者的可敬可爱，给了我学习的榜样。从他身上我学到了太多做人、做事的道理，都将终身难忘，他渊博的学识、开阔的视野、踏实严谨的治学作风和忘我的工作态度令我深深折服，同时也潜移默化地影响着我，使我终身受益。

感谢同为薄膜课题组的崔晓莉、沈杰老师，他们给予我所有的热心帮助和指导；感谢高尚鹏老师在第一性原理计算方面的指导；感谢材料系的其他老师：武利民、李越生、李劲等知名教授，在学术方面具有极深的造诣，能聆听你们的课程，得到你们的指导，人生可遇而不可求；张兆强和马晓华老师作为研究生辅导员在日常的生活又中给了我无微不至的关心。

感谢实验室的所有同学。姚琦君师姐是清华毕业的博士，有着扎实的理论功底和丰富的动手经验，每次在结果分析、思路探讨中总能为我出谋划策，提供思路；感谢实验室的师弟师妹们：周俊、浦海峰、刘宝营、庞抒见、李洪磊、冯佳涵、岳兰、稻秀美，和你们经常在一起学习，讨论，聚餐，感觉就像一家人生活在一起，这是一段永远令人难忘的回忆。

感谢已经毕业的王颖华、李桂峰、李喜峰、王三坡几位师兄。初来实验室时，由于专业背景跨度太大，他们在实验方面给了我太多的指导和帮助，是他们教会我如何查找文献、阅读文献，教会我基本的科研思维和方法，手把手地带我做实

验，让我明白科研并不简单，牢固的基础知识是做好科研的重要保证。

感谢施展老师。他和我本科都毕业于上海理工，同时进入实验室，又成为了室友。几年来我们互相学习、互相帮助，他扎实的理论使我受益匪浅。我们一直是相互信任的好朋友，其间共同探讨实验，谈论人生，即使在毕业后他仍然给了我很多建议与帮助。我会永远在心中珍藏这份宝贵的友谊。

感谢吴晓京教授课题组的卢茜，王一鹏，周乾飞同学，是他们在测试方面给予了我极大的帮助，他们总是不厌其烦的一次次陪我去张江帮忙测试。卢茜同学还在许多材料表征的数据处理中给了我很多细节上的指导。

感谢我的舍友林文晨、景荣宽和刘江华三位博士，几年来我们一直生活在一起，相互包容，相互理解，互相关心，经常在一起探讨人生、规划未来，相互间早已成为了知心好友。俗话说：相聚也是一种缘分。让我们彼此珍惜这种缘分，开心过好每一天。

我要特别感谢我的家人：父亲、母亲和妹妹，他们是最爱我的人，也是我亏欠最多的人。父亲是一个普通工人，母亲是一个普通职员，在很多人眼里，他们都是普通得不能在普通的人，但是在我的心中，他们永远都是最伟大的人。他们把我抚育成人，为我创造各种学习的机会和条件。亲人的养育之恩和无私奉献，他们的理解与支持，是我长期求学以来最坚强的后盾，也一直是坚持追求的勇气和力量的源泉。

感谢百年复旦，百年复旦享有极高的国际声誉和社会影响力，一直以来，学校都把加强和发展研究生教育视为建设世界一流大学的关键，始终以“提高研究生培养质量”为核心，激励研究生的创新能力，为我们营造完善的成才机制和浓重的学术氛围。愿复旦的明天更加美好！

感谢所有参与本论文评审和答辩的各位专家，感谢你们百忙之中抽出时间来评审我的论文。由于本人水平有限，文中谬误之处必然不少，期望得到您的宝贵意见和不吝指正。

要感谢的人还有很多很多，这段青葱岁月，因为有你们的关心和帮助，我很幸福，值得我去好好的珍惜，今后我会更加的勤奋学习、努力工作、茁壮成长。“长风破浪会有时，直挂云帆济沧海！”，谨以此文献给所有关心和帮助过我的朋友们，愿你们永远健康、快乐！

杨 铭

2011 年 10 月于复旦大学