

# 溅射制备 Ge, Nb 共掺杂窄光学带隙和低电阻率的 TiO<sub>2</sub> 薄膜\*

罗晓东 狄国庆†

(苏州大学物理科学与技术学院, 薄膜材料江苏省重点实验室, 苏州 215006)

(2012年3月2日收到; 2012年5月8日收到修改稿)

采用射频磁控溅射技术制备了 Ge, Nb 共掺杂的锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 详细探讨了薄膜的结构、电阻率及光学带隙等性质随 Ge, Nb 掺杂量、溅射功率和热处理温度等参数的变化, 发现 Ge, Nb 共掺杂可以同时调节 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙和电阻率. 体积分数约为 6% Nb 和 20% Ge 的共掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜电阻率由 10<sup>4</sup> Ω/cm 减小至 10<sup>-1</sup> Ω/cm, 光学带隙由 3.2 eV 减小至 1.9 eV. 退火后掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜不仅显示更低的电阻率, 还表现出更强的可见-红外光吸收. 结果表明, 改变 Ge, Nb 的掺杂量和退火条件能够制备出电阻率和带隙都可调的 TiO<sub>2</sub> 薄膜.

**关键词:** Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 电阻率, 光学带隙, 磁控溅射

**PACS:** 68.55.Ln, 72.20.-i, 78.66.-w, 81.15.-z

## 1 引言

近年来, TiO<sub>2</sub> 薄膜因其优异的光学和电学性质而被广泛应用于光催化、太阳能电池、半导体器件等领域<sup>[1-4]</sup>. 然而, TiO<sub>2</sub> 是一种宽禁带半导体, 其光学带隙约为 3.2 eV, 只能吸收太阳光中的紫外光部分, 而紫外光只占太阳光总能量的 5% 左右, 这大大限制了 TiO<sub>2</sub> 对太阳光的利用率. 此外, 纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜在室温下的电阻率大于 10<sup>12</sup> Ω/cm<sup>[5]</sup>, 属于绝缘体的范围, 载流子寿命短, 被光激发产生的电子-空穴对的复合速率快, 这也限制了对 TiO<sub>2</sub> 的利用. 因此, 对 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行改性, 调节 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙和电阻率是一个有意义的研究课题.

对 TiO<sub>2</sub> 薄膜进行改性的方法有很多, 如表面修饰<sup>[6]</sup>、染料敏化<sup>[7]</sup>、掺杂等, 其中掺杂是研究最广泛的方法之一. 适当掺杂可以有效改善 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学和电学性能, 如掺杂 N<sup>[8]</sup>, S<sup>[9]</sup>, C<sup>[10]</sup>, B<sup>[11]</sup>, Fe<sup>[12]</sup> 等均可以不同程度地减小 TiO<sub>2</sub> 薄膜

的光学带隙, 拓宽 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光谱响应范围. 但是, 单独掺杂往往会使光生载流子局域化并限制光电转换器件的光生电流, 如 Chatterjee 等<sup>[13,14]</sup> 采用磁控溅射法制备了 Ge 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜, 发现 Ge 掺杂可以显著减小 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙 (3.2—0.7 eV), 提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜的量子效率, 但是 Ge 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率性质影响很小 (10<sup>5</sup>—10<sup>3</sup> Ω/cm), 这限制了由 Ge 掺杂 TiO<sub>2</sub> 复合薄膜构成的光电器件的短路电流, 影响了光电转换效率. 近期有研究表明, 有选择的共掺杂可以更好地“人工裁剪”TiO<sub>2</sub> 薄膜的能带结构并改善其光电特性, 如 Mo 和 C 共掺杂<sup>[15]</sup>, Fe 和 N 共掺杂<sup>[16]</sup>, Br 和 Cl 共掺杂<sup>[17]</sup> 等. 因此, 我们采用共掺杂的方法改善上述 Ge 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电学性质, 期望在窄化 TiO<sub>2</sub> 薄膜光学带隙的同时, 使薄膜电阻率也具有可控性. 由于 Hitosugi 等<sup>[18,19]</sup> 发现了掺杂少量 Nb 可使 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率显著降低 (10<sup>4</sup>—10<sup>-4</sup> Ω/cm), 所以我们尝试选择 Ge, Nb 共掺杂体系. 本文采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上分别沉

\* 江苏省高校自然科学重大基础研究项目 (批准号: 05KJA43006) 资助的课题.

† E-mail: gqdi@suda.edu.cn

积了 Ge 掺杂  $\text{TiO}_2$  (Ge- $\text{TiO}_2$ )、Nb 掺杂  $\text{TiO}_2$  (Nb- $\text{TiO}_2$ ) 以及 Ge, Nb 共掺杂  $\text{TiO}_2$  (Ge-Nb- $\text{TiO}_2$ ) 薄膜, 详细探讨了溅射功率和掺杂成分对薄膜结构、电阻率和光学带隙的影响, 以及退火处理对掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜可见-红外光区域吸收性质的影响.

## 2 实验方法

薄膜制备是采用苏州大学设计、中国科学院沈阳科学仪器中心制作的超高真空多功能溅射设备. 镀膜前系统本底真空抽至约  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa. 靶材是将 Ge 小片 ( $2.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ , 纯度为 99.99%) 和 Nb 小片 ( $1.25 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ , 纯度 99.99%) 放置在  $\text{TiO}_2$  (直径 7.5 cm, 纯度 99.99%) 靶材表面组成的复合靶, 通过改变锆片和铌片的面积来改变锆和铌的掺杂量. 射频功率选在 90—150 W 范围内, 工作气体为 99.99% 的氩气, 溅射气压为 0.5 Pa, 衬底采用 1 mm 厚的玻璃, 沉积过程中没有加热. 样品制备完成后, 对样品进行真空条件下后退火处理, 退火温度选在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ — $550 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 退火过程中真空度小于  $5 \times 10^{-4}$  Pa. 薄膜厚度用膜厚测试仪 (日本 Kosaka, ET-350 型) 测定. 结晶结构用 X

射线衍射仪 (XRD) (日本理学, D/max2500VB 型, Cu- $K\alpha$  射线) 检测. 透射光谱由 UV-VIS-NIR 分光光度计 (日本分光, 570 型) 测量, 波长范围为 190—2500 nm. 薄膜的电阻通过两点法测量薄膜的  $I$ - $V$  特性得到 (Keithley 2400 提供电流, Keithley 2182 测量探针两端的电压).

## 3 实验系统及测量结果

### 3.1 溅射功率对沉积速率与掺杂成分的影响

通过薄膜厚度和沉积时间可以计算得到薄膜的沉积速率. 图 1(a) 是薄膜的沉积速率对应溅射功率的曲线, 可以看到在选定的功率范围内, 薄膜的沉积速率与溅射功率近似呈正比关系. Nb 的沉积速率约为  $\text{TiO}_2$  薄膜的 2—4 倍, 且速率差距随着溅射功率的增大而增大, 这使得复合薄膜中的成分比例受到功率影响. 图 1(b) 为薄膜中 Nb 的体积分数 ( $\varphi$  (Nb)) 与溅射功率的关系, 可见贴片面积较大且溅射功率较低时, 影响较明显. 此外, 薄膜中的  $\varphi$  (Nb) 还随 Nb 贴片面积的增加而线性增大.

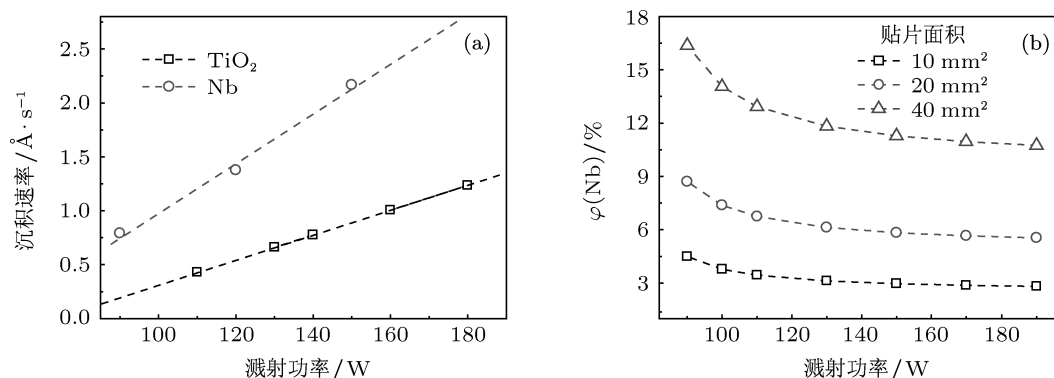


图 1 溅射功率对沉积速率与掺杂成分的影响 (a) 沉积速率; (b)  $\varphi$  (Nb)

### 3.2 溅射功率对薄膜结构的影响

已有研究表明, 溅射功率会影响  $\text{TiO}_2$  薄膜的结构与特性<sup>[20]</sup>, 本实验发现不同掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜的相结构同样受溅射功率的影响. 图 2(a) 和 (b) 分别是不同溅射功率制备的掺 Ge 和掺 Nb 的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 XRD 图谱, 样品经  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  真空中后退火处理. 从图 2(a) 中可以看出溅射功率对 Ge- $\text{TiO}_2$  薄膜的

结构影响明显: 110 W 制备的样品没有显示任何衍射峰, 样品呈无定形态; 130 W 制备的样品已呈现多个锐钛矿相的特征峰, 并呈 (101) 面择优生长, 无金红石相的衍射峰, 也无 Ge 或  $\text{GeO}_x$  的特征峰, 说明 Ge 可能是以替位掺杂的方式掺进  $\text{TiO}_2$  晶格中; 150 W 时样品仍呈现锐钛矿相结构, 但衍射峰开始变弱, 只看到择优生长的 (101) 面对应的衍射峰. 以上表明 130 W 左右的溅射功率最适宜生长锐钛矿

结构的 Ge-TiO<sub>2</sub> 薄膜,这是由于溅射功率较低时,溅射出来的粒子能量较低,不易在衬底上进行重排和结晶,所以低于 90 W 的样品呈现无定形态;而功率过高时,到达衬底的粒子虽然具有足够的迁移能,但掺杂元素的颗粒尺寸和分布密度也随之增大,使得结晶过程中 TiO<sub>2</sub> 晶格畸变的程度加重,阻碍结晶的进行. 图 2(b) 显示 Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构受功率影响也很显著: 90 W 制备的样品呈现 (101) 面择优生长的锐钛矿相结构; 110 W 出现锐钛矿结构的其他特征峰; 130 W 时 (101) 面对应的衍射峰变弱、变宽, 并且出现了金红石相 (110) 面对应的衍射峰, 此时薄膜呈现锐钛矿相和金红石相的混合相; 150 W 时锐钛矿的特性峰消失, 只剩下金红石

相 (110) 面对应的衍射峰, 说明薄膜完全转变为金红石相结构. 此前的研究表明 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 A→R (锐钛矿相 → 金红石相) 转变温度在 600 °C 以上 [21], 本实验发现通过掺杂的方法, 选择适当的功率, 可实现低温 (450 °C) 的 A→R 转变. 虽然锐钛矿相属于亚稳相, 但是锐钛矿相却有着优于金红石相的光电性质, 具有更广泛的应用 [22,23], 因此, 本实验中更倾向于制备锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 图 2(c) 是 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱, 发现在选定溅射功率范围内 (90—150 W), Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的相结构不随溅射功率变化, 都呈锐钛矿相结构, 说明 Ge, Nb 共掺杂有利于形成锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 薄膜.

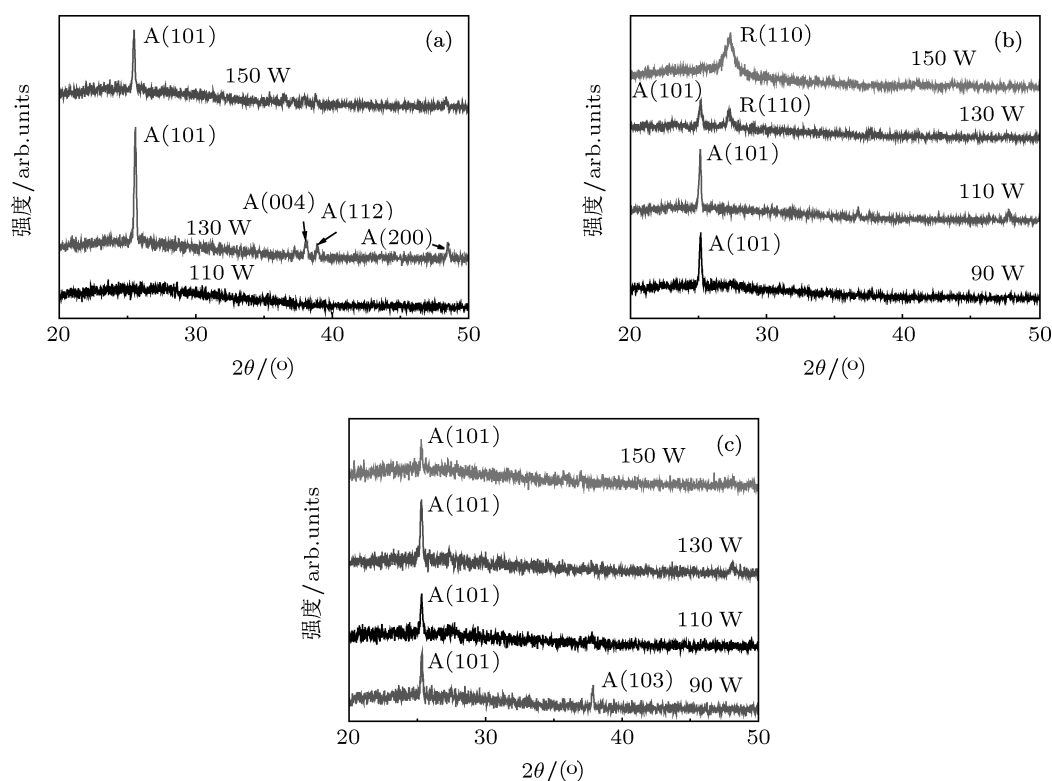


图 2 不同功率制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱 (a) Ge-TiO<sub>2</sub> 薄膜; (b) Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜; (c) Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜

### 3.3 薄膜的电阻率性质

图 3(a) 为保持  $\varphi$  (Nb) 为 6% 不变, 改变  $\varphi$  (Ge) 对应的 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率, 可以发现只掺 Nb 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率可以减小至  $10^{-1}$ — $10^{-3}$   $\Omega/\text{cm}$ , 但要大于文献 [18, 19] 中的电阻率  $10^{-4}$   $\Omega/\text{cm}$ . 这个差异的原因, 一是文献中电阻率为  $10^{-4}$   $\Omega/\text{cm}$  的 TiO<sub>2</sub> 薄膜是采用脉冲激光沉

积法 (PLD) 在钛酸锶 (SrTiO<sub>3</sub>) 衬底上外延法生长的 Nb 掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 薄膜是很好的单晶结构, 而本文中采用的是磁控溅射方法在普通玻璃上制备的 Ge, Nb 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 虽经退火处理, 薄膜仍为锐钛矿多晶结构; 二是这些文献报道, 薄膜的结晶颗粒的大小和退火处理气氛 (氧气、真空、氢气) 都会明显影响电阻率, 比如氧气和真空中的退火, 会使电阻率相对较高, 而氢气中的退

火会使电阻率减小. 本文中制备的样品是在真空中退火处理的, 而且 XRD 图谱显示薄膜中的结晶颗粒较小, 这些都会使  $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率比文献中的要大. 另外, 本文中只掺 Nb 的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 电阻率也能达  $2 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ , 但再掺入 Ge 以后, 发现 Nb 的这种对电阻率的调节作用被削弱了, Ge 掺杂量越大, Ge, Nb 共掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率越大. 这是因为 Nb 掺杂以  $\text{Nb}^{5+}$  的形式进入  $\text{TiO}_2$  晶格, 不仅引入了大量的载流子 [24], 而且 Nb 4d 轨道电子与 Ti 3d 轨道电子杂化形成了 d 电子层自然导带 [25]. 而 Ge 原子与 Ti 原子具有相似的外层电子结构, Ge 的掺杂不但没有增加  $\text{TiO}_2$  薄膜的载流子浓度, 反而有可能形成杂质能级, 阻碍电子从价带

向导带跃迁, 且随着 Ge 掺杂量的增加, 薄膜的结晶性变差, 也影响了  $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率的降低. 但考虑到增加 Ge 掺杂量, 可以窄化  $\text{TiO}_2$  薄膜的光学带隙, 我们分析了 Ge 掺杂量较大时, Nb 对 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜电阻率的调节作用. 图 3(b) 是保持  $\varphi(\text{Ge})$  为 30% 不变, 改变  $\varphi(\text{Nb})$  对应的 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率, 可以看到当 Ge 的掺杂量较大时, 掺杂适量 Nb 仍可以调节 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率至  $10^2$ — $10^1 \Omega/\text{cm}$  范围 (只掺 Ge 的  $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率大于  $10^4 \Omega/\text{cm}$ ). 综合图 3(a) 和 (b) 可以得到: 当  $\varphi(\text{Nb})$  在 6% 左右,  $\varphi(\text{Ge})$  在 20% 左右时, Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜的电阻率最小, 约为  $10^{-1} \Omega/\text{cm}$ .

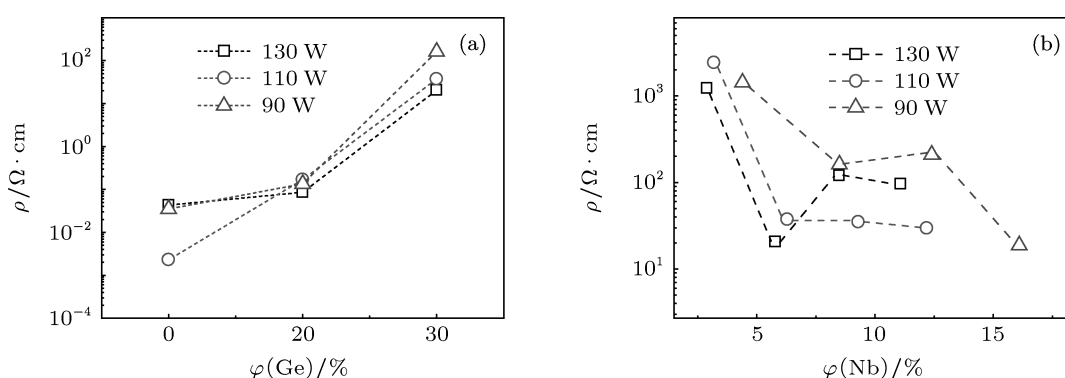


图 3 不同功率条件下掺杂量对 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜电阻率  $\rho$  的影响 (a) 保持  $\varphi(\text{Nb})$  为 6% 不变, 改变  $\varphi(\text{Ge})$ ; (b) 保持  $\varphi(\text{Ge})$  为 30% 不变, 改变  $\varphi(\text{Nb})$

### 3.4 薄膜的光谱

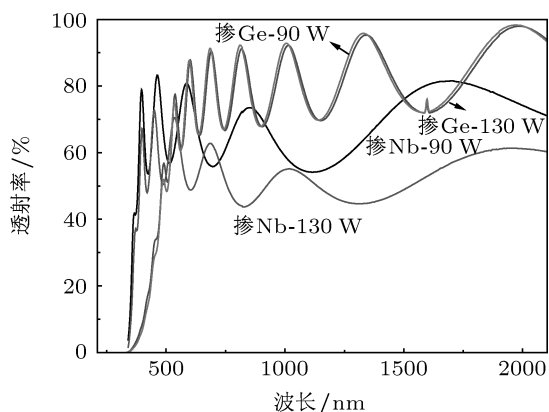
图 4 比较了不同溅射功率制备的掺 Ge 和掺 Nb 的  $\text{TiO}_2$  薄膜的透射光谱. 薄膜厚度均为 500 nm 左右, 波动是由于光的干涉引起的. 发现溅射功率对 Ge- $\text{TiO}_2$  薄膜透射率的影响较小, 而对 Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜影响较大; 功率越大, Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜在可见-红外光区域的透射率越低. 这说明溅射功率的增大导致了薄膜中 Nb 含量的增大. 而相对于金属 Nb, Ge 与  $\text{TiO}_2$  的溅射速率相差较小, 因此溅射功率对其透射光谱的影响不明显.

图 5(a) 是不同掺杂量的 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜的透射光谱 (保持  $\varphi(\text{Nb})$  为 6% 不变, 改变  $\varphi(\text{Ge})$ ), 可以看到 Ge 掺杂对 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜的吸收边仍具有调节作用, 随着 Ge 掺杂量的增加, 共掺杂薄膜的吸收边向长波方向移动. 而 Nb 掺杂对  $\text{TiO}_2$  薄膜吸收边的影响很小, 它对  $\text{TiO}_2$  薄膜透射性能的

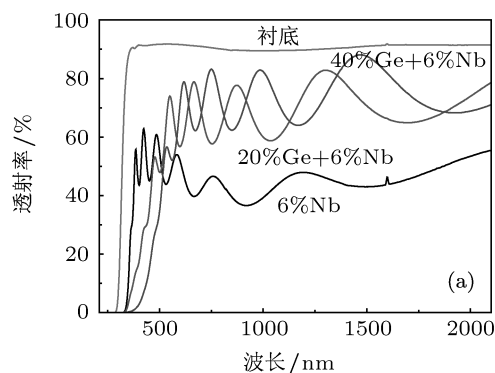
影响主要在于降低了薄膜在可见-红外光区域的透射率, 这是由于 Nb 掺杂引入的载流子对光的吸收作用引起的, 可以用 Drude 理论解释这一现象 [26]: Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜对可见-红外光的吸收由材料的等离子体波长 ( $\lambda_p$ ) 决定:

$$\lambda_p = 2\pi c \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中,  $c$  为光速,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $\varepsilon_\infty$  为高频磁导率,  $n_e$  为载流子浓度,  $m^*$  为电子有效质量,  $e$  为电子电量. 薄膜在  $\lambda_p$  处出现最大吸收 [27], 未经退火处理的样品的等离子体波长约为 850 nm. 此外, 我们还发现 Ge-Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜在可见-红外光区域的透射率大于 Nb- $\text{TiO}_2$  薄膜, 这可能是由于 Ge, Nb 互相钝化, 使得薄膜中载流子局域化, 从而影响了薄膜对可见-红外光的吸收.


 图4 不同功率制备的掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的透射光谱

根据 (2) 和 (3) 式可计算 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙<sup>[6]</sup>, 如图 5(b) 是 Ge-TiO<sub>2</sub>, Nb-TiO<sub>2</sub> 以及 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的能带图, 可以看到纯 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙约为 3.2 eV, 单独掺 Ge 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学

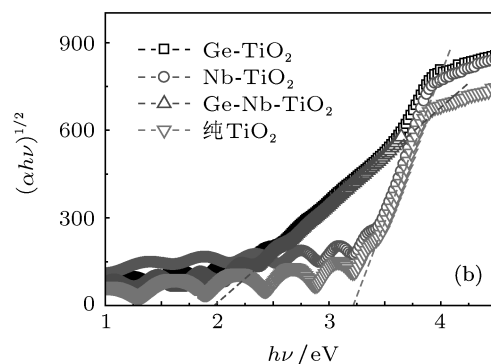


带隙减小至 1.9 eV, 这种窄化被认为是由 Ge 纳米颗粒的量子限域效应引起的<sup>[28]</sup>, 而单独掺 Nb 对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙的影响很小. 对于 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 其光学带隙接近于 Ge-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 说明对 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的带隙起调节作用的主要是 Ge 掺杂, Nb 掺杂不影响 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙. 前面的结果表明 Nb 掺杂可以显著降低薄膜的电阻率, 这使得同时调节 TiO<sub>2</sub> 薄膜的带隙和电阻率成为可能.

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln(1/T), \quad (2)$$

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g), \quad (3)$$

其中,  $\alpha$  是吸收系数,  $r$  取 1/2 (TiO<sub>2</sub> 薄膜属于间接带隙),  $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为入射光的频率,  $h\nu$  是光子的能量,  $A$  为间接跃迁吸收常数,  $E_g$  为薄膜的光学能隙,  $d$  为薄膜厚度,  $T$  为透射率.


 图5 不同掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的透射光谱与光学带隙比较 (a) 透射光谱; (b) 光学带隙

为了进一步研究薄膜的结构对光学性能的影响, 我们对薄膜进行了后退火处理, 得到不同结构的样品, 如图 6 所示. 图 6(a) 是退火后呈金红石结构的 Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 图 6(b) 是退火后呈锐钛矿结构的 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 可以发现金红石结构和锐钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在可见-红外光区域的透射率都显著降低, 说明薄膜结晶后载流子浓度增大, 对光的吸收作用增强. 另外, 退火后薄膜的等离子体波长  $\lambda_p$  都向长波方向移动, 且 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的偏移较为明显, 这表明结晶后的 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜具有更大的  $m^*/m_0$  (电子有效质量与载流子浓度比), 根据 Tang 等<sup>[29]</sup> 报道的结果, 锐钛矿结构的  $m^*$  约为  $1m_0$ , 小于金红石结构 ( $m^*$  约为  $20m_0$ ), 可以推出: Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的载流子浓度约为 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄

膜的 5 倍, 这与上文分析的“Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率大于 Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜”的结果一致. 此外, 我们还注意到对于 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 退火处理弥补了 Ge, Nb 之间的钝化作用, 使得 Nb 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 薄膜透射率的影响显现出来, 可见-红外光区域的透射率从 70% 左右降到 20% 左右, 这意味着 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜对可见-红外光的吸收作用增强, 可以更好地吸收太阳能.

结合电阻率分析的结果, 可以得到: 改变 Ge 的掺杂量 (0—30%) 和 Nb 的掺杂量 (5%—10%), 可以调节 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的电阻率 ( $10^4$ — $10^{-1}$   $\Omega/\text{cm}$ ) 和光学带隙 (3.2—1.9 eV). 退火后呈锐钛矿结构的 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜具有更低的电阻率和更强的可见-红外光吸收.

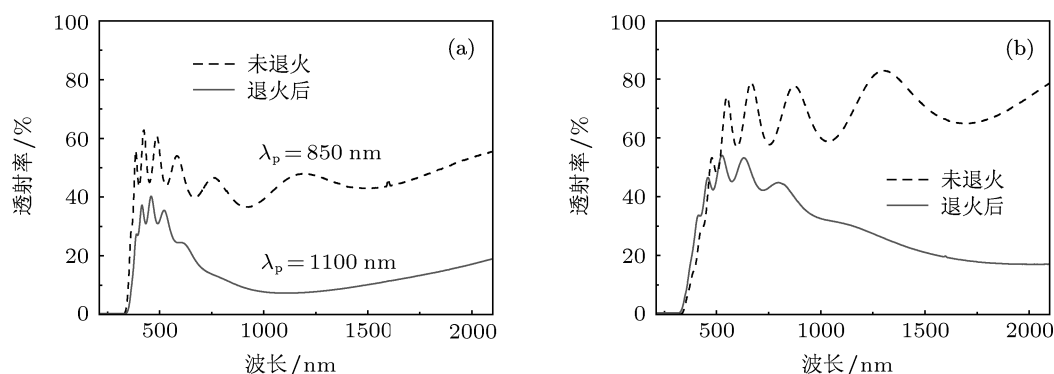


图6 不同结构对掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜透射光谱的影响 (a) Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 退火后呈金红石相结构; (b) Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 退火后呈锐钛矿结构

## 4 结论

为调节 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙和电阻率, 本实验采用磁控溅射法制备了 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜, 详细分析探讨了不同掺杂成分、溅射功率和热处理温度对薄膜的结构、电阻率及光学带隙等性质的影响, 发现掺入体积分数约为 6% Nb 和 20% Ge 可以大幅调节 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学带隙和电阻率 (带隙可由 3.2 eV 减小至 1.9 eV, 电阻率可

由 10<sup>4</sup> Ω/cm 减小至 10<sup>-1</sup> Ω/cm), 且 Ge, Nb 共掺杂有利于形成锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 锐钛矿结构的 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜具有更低的电阻率和更强的可见-红外光吸收. 适当选择掺杂量和退火条件, 就可以制备出带隙和电阻都可调节、且对可见-红外光吸收较强的 Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> 薄膜.

感谢本实验室陈家洛同学和杨晓鸾同学的讨论.

- [1] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [2] O'Hayre R, Nanu M, Schoonman J, Goossens A, Wang Q, Grätzel M 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1566
- [3] Lin H, Huang C P, Li W, Ni C, Ismat Shah S, Tseng Y H 2006 *Appl. Catal. B: Environ.* **68** 1
- [4] Albertin K F, Pereyra I 2009 *Thin Solid Films* **517** 4548
- [5] Kurtz S R, Gordon R G 1997 *Thin Solid Films* **147** 167
- [6] Cui Y F, Yuan Z H *Acta Phys. Sin.* **55** 5127 (in Chinese) [崔永锋, 袁志好 2006 物理学报 **55** 5127]
- [7] Bu J L, Jiang Z Y, Jiao S H 2012 *Adv. Mater. Res.* **415-417** 2036
- [8] Mwabora J M, Lindgren T, Avendano E, Jaramillo T F, Lu J, Lindquist S E, Granqvist C 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 20193
- [9] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
- [10] Sakhivel S, Kisch H 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 4908
- [11] Wu X W, Wu D J, Liu X J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4788 (in Chinese) [吴雪炜, 吴大建, 刘晓峻 2010 物理学报 **59** 4788]
- [12] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张勇, 唐超群, 戴君 2005 物理学报 **54** 323]
- [13] Chatterjee S, Goyal A, Ismat Shah S 2006 *Mater. Lett.* **60** 3541
- [14] Chatterjee S 2008 *Solar Energy* **82** 95
- [15] Gai Y Q, Li J B, Li S S, Xia J B, Wei S H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 36402
- [16] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [17] Luo H, Takata T, Lee Y, Zhao J F, Domen K, Yan Y S 2004 *Chem. Mater.* **16** 846
- [18] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inana K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [19] Hitosugi T, Yamada N, Nakao S, Hirose Y, Hasegawa T 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1529
- [20] Liu G A, Yang G J, Zheng F S 2007 *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.* **27** 254 (in Chinese) [刘贵昂, 杨贵进, 郑妃盛 2007 真空科学与技术学报 **27** 254]
- [21] Ghosh T B, Dhabal S, Datta A K 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4577
- [22] Guo M L, Zhang X D, Liang C T 2011 *Physica B: Condensed Matter* **406** 3354
- [23] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1994
- [24] Sato Y, Akizuki H, Kamiyama T, Shigesato Y 2008 *Thin Solid Films* **516** 5758
- [25] Hitosugi T, Kamisaka H, Yamashita K, Nogawa H, Furubayashi Y, Nakao S, Yamada N, Chikamatsu A, Kumigashira H, Oshima M, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 111203
- [26] Hamberg I, Granqvist C G 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 123
- [27] Hitosugi T, Yamada N, Nakao S, Hirose Y, Hasegawa T 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1529
- [28] Khan A F, Mehmood M, Aslam M, Ismat Shah S 2010 *J. Colloid Interf. Sci.* **343** 271
- [29] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042

# Ge and Nb co-doped TiO<sub>2</sub> films with narrow band gap and low resistivity prepared by sputtering\*

Luo Xiao-Dong Di Guo-Qing<sup>†</sup>

(*Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Department of Physics, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 2 March 2012; revised manuscript received 8 May 2012)

## Abstract

Ge and Nb co-doped anatase TiO<sub>2</sub> films are prepared by using radio frequency magnetron sputtering. The structures, resistivities and band gap properties of the films, which depend on Ge and Nb doping amounts, sputtering power and annealing temperature, are discussed. It is found that the band gap and resistivity of TiO<sub>2</sub> film can be simultaneously tailored by co-doping with Ge and Nb. With doping volume fractions of 6% Nb and 20% Ge, the resistivity of the film can be reduced from 10<sup>4</sup> Ω/cm to 10<sup>-1</sup> Ω/cm, and the band gap from 3.2 eV to 1.9 eV. After annealing, the Ge and Nb co-doped TiO<sub>2</sub> film shows not only a lower resistivity but also a stronger absorption for visible and infrared light. As a result, Ge and Nb co-doped TiO<sub>2</sub> film with adjustable band gap and resistivity can be prepared with magnetron sputtering by choosing proper Ge and Nb doping amounts and annealing conditions.

**Keywords:** Ge-Nb-TiO<sub>2</sub> film, resistivity, band gap, radio frequency magnetron sputtering

**PACS:** 68.55.Ln, 72.20.-i, 78.66.-w, 81.15.-z

---

\* Project supported by the Basic Research Program of Jiangsu Province, China (Grant No. 05KJA43006).

<sup>†</sup> E-mail: gqdi@suda.edu.cn