

# 钽掺杂二氧化钛薄膜的光电性能研究\*

薛将 潘风明<sup>†</sup> 裴煜

(南京航空航天大学应用物理系, 南京 211100)

(2013年3月14日收到; 2013年4月14日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积法 (PLD), 以石英玻璃为衬底制备了钽掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜并研究了薄膜样品的光电性质. 沉积氧气分气压从 0.3 Pa 变化到 0.7 Pa 时薄膜样品的带隙变化范围是 3.26 eV 到 3.49 eV. 通过测量电阻率随温度的变化关系确定了薄膜内部的主要导电机理. 在 150 K 到 210 K 温度范围内, 热激发导电机理是主要的导电机理; 而在 10 K 到 150 K 范围内; 电导率随温度的变化复合 Mott 的多级变程跳跃模型 (VRH); 在 210 K 到 300 K 范围内, 电阻率和  $\exp(b/T)^{1/2}$  呈正比关系.

**关键词:** Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$ , 脉冲激光沉积法, 薄膜, 导电机理

**PACS:** 81.15.Fg, 81.40.-z, 68.55.-a

**DOI:** 10.7498/aps.62.158103

## 1 引言

$\text{TiO}_2$  是一种比较重要的氧化物材料, 广泛应用于光催化<sup>[1,2]</sup>、染料敏化太阳能电池<sup>[3,4]</sup>、光导纤维<sup>[5,6]</sup>、气体传感器<sup>[7]</sup>等的工艺制备当中. 锐钛矿结构的  $\text{TiO}_2$  带隙宽度  $E_g = 3.2$  eV, 有效质量  $m^* = 1m_e$ <sup>[8]</sup>, 因其具有良好的电学性质而引起人们的注意<sup>[9]</sup>. 通过用金属杂质 V, Nb, Ta 等取代 Ti 元素,  $\text{TiO}_2$  可能会转变成具有透明导电性质的材料<sup>[10]</sup>. 近年来, 有人用脉冲激光沉积法 (PLD) 在单晶衬底  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{LaAlO}_3$  上制备了具有良好光电性质的 Nb 掺杂  $\text{TiO}_2$ (TNO) 薄膜<sup>[11,12]</sup>. 章瑞铄等<sup>[13]</sup>利用第一性原理计算了锐钛矿相和金红石相  $\text{TiO}_2$ :Nb 的晶体结构、电子结构和光学性质, 解释了前者比后者具有更优异光电性能的实验现象. 罗晓东等<sup>[14]</sup>采用射频磁控溅射技术制备了 Ge, Nb 共掺杂的锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$  薄膜, 发现 Ge, Nb 共掺杂可以同时调节  $\text{TiO}_2$  薄膜的光学带隙和电阻率. 除了 TNO 薄膜用脉冲激光沉积法在  $\text{SrTiO}_3$  上制备的 Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  外延薄膜同样具有良好的透明性和导电性<sup>[15]</sup>.

尽管现在有很多关于 Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜实验以及理论方面的研究, 但是很少有人研究薄膜内部的导电机理. 本工作采用 PLD 法在石英玻璃衬底上制备了 Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜, 研究了薄膜的光电性质以及薄膜在 10—300 K 温度范围内的导电机理.

## 2 实验过程

实验所用的钽掺杂  $\text{TiO}_2$  靶材是由高纯度的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99.99%) 和  $\text{TiO}_2$  (99.99%) 以原子摩尔比 0.06:0.94 混合后采用传统固相反应法制备而成. 研磨好的混合粉末用压片机在 30 MPa 下压成片后用箱式炉在 850 °C 下烧结 4 h. 薄膜采用脉冲激光沉积法 (PLD) 制备, 激光源为 KrF 准分子激光器 ( $\lambda = 248$  nm, Compex Pro205). 选用石英玻璃为衬底, 激光频率为 5 Hz, 每束脉冲能量为 180 mJ, 激光束以 45° 角入射到靶材表面. 沉积氧气分气压分别为 0.3 Pa, 0.4 Pa, 0.5 Pa, 0.6 Pa 和 0.7 Pa. 沉积室由机械泵、分子泵抽真空至  $7.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下, 随后加热衬底至 300 °C, 并充入氧气至所需要的气压, 开始薄膜沉积. 通过控制薄膜的沉积时间使得薄膜厚度均在 100 nm 左右, 沉积后的薄膜在 550 °C 下原位退火 1 h.

\* 国家自然科学基金 (批准号:51032002) 和国家高技术研究发展计划项目 (批准号:2011AA050526) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: fmpn@nuaa.edu.cn

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance) 表征薄膜的结晶状态; 薄膜的表面形貌采用原子力显微镜 (AFM) 进行表征 (Veeco) Multimode Nanoscope 3D; 采用波长范围在 200—1100 nm 的 UV-6300 型分光光度计测量薄膜的透射率; 薄膜厚度由 AFM 厚度剖面扫描得到 [16]; 10 K 到 300 K 温度范围的电学性质由霍尔效应测试仪 (HEMS-10000) 测得.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 结构和表面分析

图 1 为在不同氧气分气压下沉积所得薄膜的 XRD 图谱, 在  $25.25^\circ$  左右都出现了一个明显的衍射峰, 与锐钛矿结构的  $\text{TiO}_2$  一致 [17–19]. 没有观测到关于金红石相  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  以及  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  的峰. 晶粒大小由 Scherrer 公式  $D = 0.89\lambda / \beta \cos \phi$  估算得到,  $\lambda$  是 X 射线的波长 (0.154178 nm),  $\beta$  是 (101) 晶相衍射峰处的半高宽,  $\phi$  是 XRD 光谱的衍射角 [20]. 在沉积氧气压为 0.3 Pa 到 0.7 Pa 下的薄膜平均晶粒大小在 42 nm 到 48 nm 范围内.

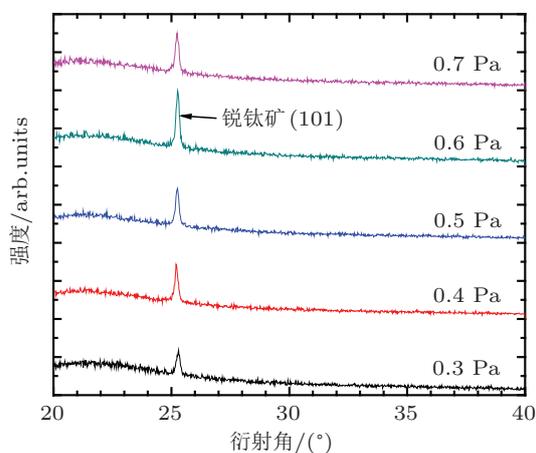


图 1 不同氧气分气压下制备的  $\text{Ti}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{O}_2$  薄膜的 XRD 图

图 2 是 0.7 Pa 下制得薄膜的 AFM 三维形貌图, 是在 AFM 接触模式下得到的. 这些在不同氧气压下制备的薄膜表面粗糙度 (rms) 方均根值变化范围在 0.9 nm 到 2.2 nm 之间. 在 0.5 Pa 下制得的薄膜表面粗糙度 (rms) 最大, 是 2.2 nm, 比目前市场上可以买到的氧化铟锡薄膜优越 (4 nm) [21]. 对于很多种光电子的器件来说, 薄膜表面峰谷之间的粗糙度是

一个重要的参数 [22]. 器件的漏电流随着峰谷粗糙度的增加而增加. 对于基于氧化铟锡薄膜的器件的峰谷粗糙度, 有关报道是 16.4 nm [22], 对于本实验所制得的薄膜来说, 峰谷之间的粗糙度都在 10 nm 左右.

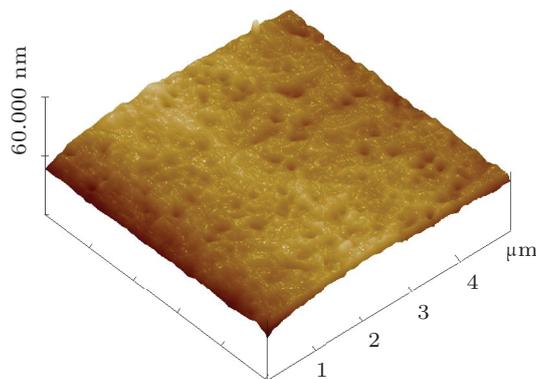


图 2 0.7 Pa 下  $\text{Ti}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{O}_2$  样品 AFM 三维表面形貌图

#### 3.2 光学性质分析

图 3(a) 为  $\text{Ti}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{O}_2$  薄膜的透射率. 可以看出, 在可见光范围内薄膜透射率都比较高, 在 400—800 nm 波长范围内薄膜的平均透射率在 69%—81% 之间. 吸收系数  $\alpha$  可以由以下方程得到 [23]:

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

$T$  是透射率,  $d$  是膜厚. 利用带隙跃迁方程求出  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜的光学禁带宽度. 对于  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜, 一般认为是间接带隙跃迁模型, 在波长大于吸收限所对应的波长范围, 其吸收系数和  $(E - E_g)^2$  成正比关系 [24], 因此通过  $\alpha^{1/2}$  对  $h\nu$  作图, 在吸收限附近可以用一条直线进行拟合, 取直线的反向延长线和  $h\nu$  轴的交点确定禁带宽度  $E_g$ . 从图 3(b) 可以得到  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜的光学禁带宽度变化范围为 3.26 eV 到 3.49 eV 之间, 相比于锐钛矿结构的  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV), Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的带隙宽度增加了. 这是由于 Burstein-Moss 效应 [25] 的原因, 即当半导体的费密能级进入导带, 本征光吸收边就会向短波方向移动. 除此之外还可以看出, 随着沉积氧气分气压从 0.3 Pa 变化到 0.7 Pa, 透射峰先后出现了红移和蓝移. 可能是由于沉积氧气压不同, 导致薄膜内部结构、缺陷不同而造成的. 因此在制备薄膜时, 可以通过改变沉积时氧气分气压生长出符合条件的薄膜.

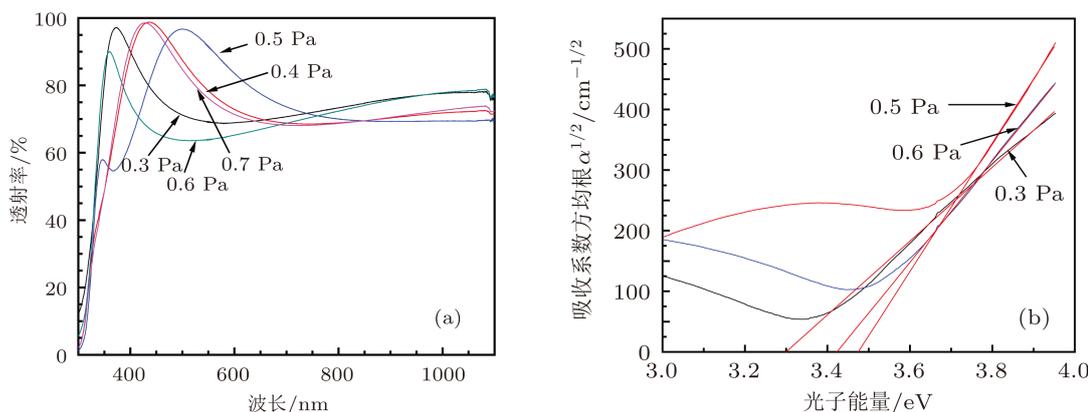


图3 (a) 样品透射率图; (b) 吸收系数与光子能量关系图

### 3.3 电学性质分析

表 1 所示是  $\text{Ta}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  薄膜在室温下的电阻率、载流子浓度以及霍尔迁移率. 载流子浓度 ( $n$ ) 由关系  $n = 1/eR_H$  得出, 其中  $R_H$  是霍尔系数,  $e$  是电子电荷量值. 霍尔迁移率 ( $m$ ) 由  $m = 1/nep$  得出,  $\rho$  是电阻率 [26]. 从表中可以看出, Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜电阻率、载流子浓度以及霍尔迁移率对氧气分气压较为敏感. Zhang 等 [27] 采用 PLD 法制备了 NTO 薄膜并研究了氧气分气压对薄膜性质的影响, 发现载流子浓度随着  $P_{\text{O}_2}$  的增加而减小. 本试验中所制得的薄膜迁移率较低, 这是由于粒子和氧在接近衬底表面时撞击而产生的能量损失的原因 [28].

表 1 300 K 下薄膜电阻率、载流子浓度以及霍尔迁移率

氧气分气压/Pa	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	0.107	0.09	0.293	0.106	0.214
载流子浓度 $n_e/10^{20}\text{cm}^{-3}$	0.956	5.08	10.1	2.19	5.79
霍尔迁移率/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0.61	0.136	0.02	0.269	0.05

图 4 是 10 K 到 300 K 温度范围内 0.5 Pa, 0.6 Pa, 0.7 Pa 下样品电阻率随温度的变化关系. 从图中可以看出, 样品电阻率随着温度的升高而降低, 表现出半导体的特征. 一般来说, 有很多种机理可以解释这种负的电阻温度系数. 分析发现, 在不同的温度范围内, 样品的主要导电机理是不同的.

在无序半导体中, 对于在颗粒膜系中的跳跃或者是有库仑能隙的无序系统的的多级跳跃来说, 电

阻率随温度的变化关系可以表示为 [29,30]

$$\rho(T) = a \exp \left[ \left( \frac{b}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

$a, b$  是常数. 在跳跃导电机理中, 由于载流子浓度正比于  $\exp(-E_c/k_B T)$  ( $E_c$  是系统的电荷能). 电阻率随温度的变化关系还可以表示为  $\rho(T) \propto \exp \left[ \left( \frac{b}{T} \right)^{1/2} \right]$  ( $b$  是反映颗粒的结构和成分的常数). 图 5 所示是在 210 K 到 300 K 温度范围内  $\ln \rho$  与  $T^{1/2}$  的关系图, 可以看出二者满足较好的线性关系. 因此, 在 210 K 到 300 K 温度范围内跳跃导电机理应该占据主导地位.

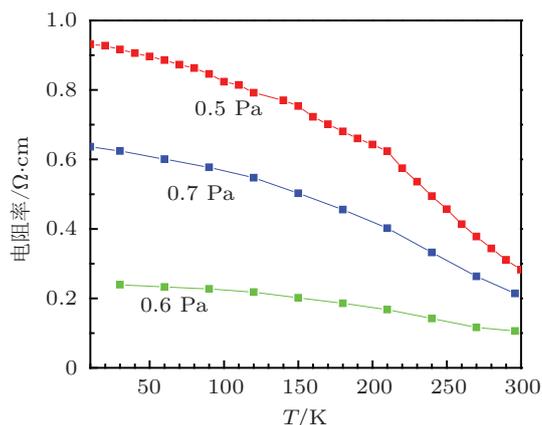


图 4 10—300 K 下  $\text{Ti}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{O}_2$  薄膜样品电阻率随温度的变化关系

在 10 K 到 150 K 温度范围内, 实验测量所得的数据可以用 Mott 等 [31] 的多级变程跳跃 (VRH) 导电机理理论来分析. VRH 模型通常用局域能量状态来证明电荷传输机理, 而这些定域态产生的原因可能有好多, 比如键角的歪曲、缺陷中心以及杂质

等. 一般而言, 这些定域态和能级比较接近, 所以, 跳跃过程只有在低温区而且活化能较小的条件下发生. Mott 给出的对于半导体来说电导率温度关系式为

$$\sigma\sqrt{T} = \sigma_{\text{oh}} \exp \left[ \left( -\frac{T_0}{T} \right) \right]^{1/4}, \quad (3)$$

$\sigma_{\text{oh}}$  和  $T_0$  由以下方程给出:

$$\sigma_{\text{oh}} = 3e^2 v_{\text{ph}} \left( \frac{N(E_F)}{\sigma} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{kN(E_F)}, \quad (5)$$

$v_{\text{ph}}$  是在德拜温度下的声子频率,  $\alpha$  是处于定域态时波函数局域长度的倒数,  $N(E_F)$  是电子处于费米能级时定域态态密度,  $\lambda = 16$ . 为了检验 VRH 模型对于  $\text{Ta}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  薄膜在 10 K 到 60 K 以及 60 K

到 150 K 温度范围下的适用性, 图 6(a) 和 (b) 分别给出了在这两个温度区间内  $\ln(\sigma T^{1/2})$  与  $T^{-1/4}$  的关系图.

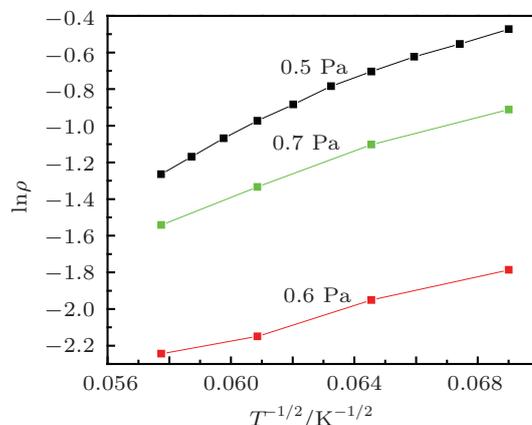


图 5 0.5 Pa, 0.6 Pa 与 0.7 Pa 下样品在 210—300 K 温度范围内  $\ln \rho$  与  $T^{-1/2}$  的关系图

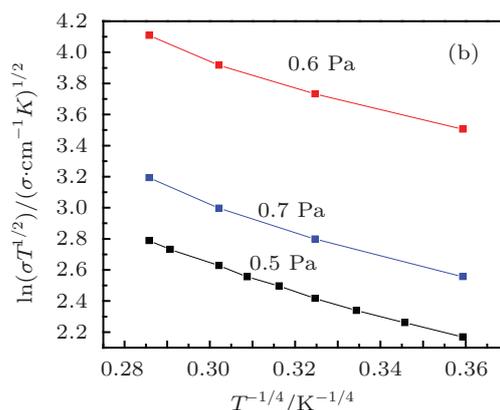
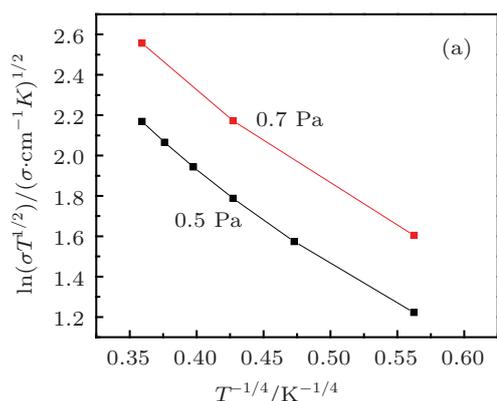


图 6 (a) 0.5 Pa 与 0.7 Pa 下样品在 10—60 K 范围内  $\ln(\sigma T^{1/2})$  与  $T^{-1/4}$  的关系图; (b) 0.5 Pa, 0.6 Pa 与 0.7 Pa 下样品在 60—150 K 范围内  $\ln(\sigma T^{1/2})$  与  $T^{-1/4}$  的关系图

从图中可以看出二者成线性关系 (线性系数约为 0.99). 说明在 10 K 到 150 K 温度范围内, Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的主要导电机理应该是变程跳跃导电机理. 也有其他一些课题组报道了关于铌掺杂二氧化钛薄膜在低温下的这种导电机理 [32]. 对于 VRH 理论模型来说, 其中的一些参数应该满足  $\alpha R > 1$  和  $W > kT$  这些条件,  $R$  代表跳跃间距,  $W$  代表平均跳跃能, 具体形式是 [33]

$$R = \left[ \frac{9}{8\pi N(E_F) \alpha k T} \right]^{1/4}, \quad (6)$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}. \quad (7)$$

特征温度  $T_0$  可由图形中得出, 计算了  $N(E_F)$ ,  $R$  和  $W$ , 均满足  $\alpha R > 1$  和  $W > kT$  这两个条件, 说

明在这个温度区间内, 对于 Ta 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜来说 Mott 的 VRH 模型理论是有效的.

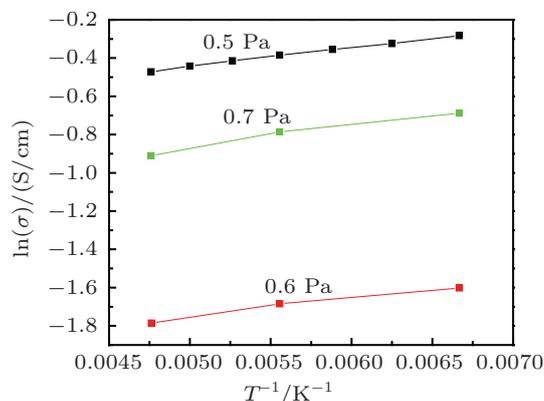


图 7 0.5 Pa, 0.6 Pa 与 0.7 Pa 下样品在 150—210 K 范围内  $\ln \sigma$  与  $1/T$  的关系图

图 7 给出了在 150 K 到 210 K 温度区间内  $\ln\sigma$  与  $1/T$  的关系, 可以看出, 二者满足较好的线性关系, 说明在这个温度区间内主要的导电机理是热激发. 在这种情况下, 电导率和温度的关系可以写成

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (8)$$

$E_A$  是活化能,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $\sigma_0$  是比列常数, 通过图形算出活化能在 0.2 eV 左右.

## 4 结 论

采用 PLD 法制备了  $\text{Ta}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$  薄膜, 研究了薄膜在室温下的光电性质以及在 10 K 到 300 K 温度范围内的导电机理. 沉积氧气分气压从 0.3 Pa 变化到 0.7 Pa 时薄膜样品的带隙变化范围是 3.26 eV 到 3.49 eV. 在 150 K 到 210 K 温度范围内, 热激发导电机理是主要的导电机制; 而在 10 K 到 150 K 范围内, 电导率随温度的变化符合 Mott 的多级变程跳跃模型 (VRH); 在 210 K 到 300 K 范围内, 电阻率和  $\exp(b/T)^{1/2}$  呈正比关系.

- [1] Maness P, Smolinski S, Blake D, Huang Z, Wolfrum E, Jacoby W 1999 *Appl. Environ. Microb.* **65** 4094
- [2] Wu J, Lv X, Zhang L, Xia Y, Huang F, Xu F 2009 *J. Alloys Compd.* **496** 1
- [3] Regan B O, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [4] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys Sin* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华, 戴松元, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [5] Danion A, Disdier J, Guillard C, Abdelmalek F, Jaffrezic Renault N 2004 *Appl. Catal. B: Environ.* **52** 213
- [6] Esquivel K, Arriaga L, Rodriguez F, Martinez L, Godinez L 2009 *Water Res.* **43** 3593
- [7] Moon J, Park J, Lee S, Zyung T, Kim I 2010 *Sens. Actuators B: Chem.* **149** 301
- [8] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [9] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [10] Liu X D, Jiang E Y, Li Z Q, Song Q G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 252104
- [11] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inaba K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [12] Zhang S X, Kundaliya D C, Yu W, Dhar S, Young S Y, Riba L G S, Ogale S B, Vispute R D, Venkatesan T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013701
- [13] Zhang R S, Liu Y, Teng F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 392 (in Chinese) [章瑞铄, 刘涌, 滕繁 2012 物理学报 **61** 392]
- [14] Luo X D, Di G Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 391 (in Chinese) [罗晓东, 狄国庆 2012 物理学报 **61** 391]
- [15] Hitosugi T, Furubayashi Y, Ueda A, Itabashi K, Inaba K, Hirose Y, Kinoda G, Yamamoto Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L1063
- [16] Gupta R K, Ghosh K, Mishra S R, Kahol P K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 4018
- [17] Yamada N, Hitosugi T, Hoang N L H, Furubayashi Y, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 5275
- [18] Yamada N, Hitosugi T, Hoang N L H, Furubayashi Y, Hirose Y, Konuma S, Shimada T, Hasegawa T 2008 *Thin Solid Films* **516** 5754
- [19] 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. Exp.* **1** 111203
- [20] Patra A, Friend C S, Kapoor R, Prasad P N 2003 *Chem. Mater.* **15** 3650
- [21] Lee W E, Fang Y K, Ho J J, Chen C Y, Chiou L H, Wang S J, Dai F, Heieh T, Tsai R Y, Huang D, Ho F C 2002 *Solid State Electron* **46** 477
- [22] Tak Y H, Kim K B, Park H G, Lee K H, Lee J R 2002 *Thin Solid Films* **411** 12
- [23] Miao W, Li X, Zhang Q, Huang L, Zhang Z, Zhang L, Yan X 2006 *Thin Solid Films* **500** 70
- [24] Daude N, Gout C, Jouanin C 1977 *Phys. Rev. B* **15** 3229
- [25] Park S M, Ikegami T, Ebihara K, Shin P K 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 1522
- [26] Yasuhiro I, Hirokazu K 2001 *Appl. Surf. Sci.* **169** 508
- [27] Zhang S X, Dhar S, Yu W, Xu H, Ogale S B, Venkatesan T 2007 *Appl. Phys. L* **91** 112
- [28] Yong T K, Tou T Y, Teo B S 2005 *Appl. Surf. Sci.* **248** 388
- [29] Sheng P, Abeles B, Arie Y 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 44
- [30] Efros A L, Shklovskii B I 1975 *J. Phys. C* **8** L49
- [31] Mott N F, Davis E A 1979 *Calendon Press Oxford*
- [32] Yildiz A, Lisesivdin S B, Kasap M, Mardare D 2009 *Physica B* **404** 1423
- [33] Mott N F 1968 *J. Non-Cryst. Solids* **1** 1

# Optoelectrical properties of tantalum-doped TiO<sub>2</sub> thin films\*

Xue Jiang<sup>†</sup> Pan Feng-Ming Pei Yu

(Department of Applied Physics, College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

(Received 14 March 2013; revised manuscript received 14 April 2013)

## Abstract

Tantalum-doped TiO<sub>2</sub> thin films were deposited on glass substrates by pulsed laser deposition (PLD). Their optoelectrical properties were studied. The optical band gap was found varying between 3.26 and 3.49 eV when the oxygen partial pressure increases from 0.3 to 0.7 Pa. The dependence of electrical property of the films on temperature was measured to identify the dominant conduction mechanism. It was found that thermally activated band conduction was the dominant conduction mechanism in the temperatures range of 150 to 210 K. Whereas, in the temperature region of 10 to 150 K, the dependence of the conductivity on temperature followed Mott's variable range hopping (VRH) model. Moreover, the temperature dependence of resistivity for the films can be described by  $\sim \exp(b/T)^{1/2}$  at temperatures from 210 to 300 K.

**Keywords:** Ta-doped TiO<sub>2</sub>, pulsed laser deposition, thin film, conduction mechanism

**PACS:** 81.15.Fg, 81.40.-z, 68.55.-a

**DOI:** 10.7498/aps.62.158103

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51032002), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA050526).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fmpan@nuaa.edu.cn