

H₂气氛退火处理对Nb掺杂TiO₂薄膜光电性能的影响*

张彬 王伟丽 牛巧利 邹贤劭 董军 章勇†

(华南师范大学, 光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2013年11月4日收到; 2013年11月23日收到修改稿)

采用电子束沉积方法, 以钛酸锶 (SrTiO₃) 为衬底制备铌 (Nb) 掺杂 TiO₂ 薄膜并研究后续 H₂ 气氛退火处理对其薄膜样品光电性能的影响. 结果发现 H₂ 气氛退火处理能有效改善 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的导电率, 最佳电阻率达到 $5.46 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光范围内的透光率为 60%—80%. 导电性能的改善与 H₂ 气氛退火处理后多晶薄膜的晶粒尺寸变大和大量的氧空位形成及 H 原子掺杂有关.

关键词: Nb 掺杂 TiO₂, 电子束沉积, 退火, 薄膜**PACS:** 81.15.DJ, 81.40.-z, 68.55.-a**DOI:** 10.7498/aps.63.068102

1 引言

透明导电氧化物 (TCO) 薄膜在平板显示、太阳能电池、发光二极管 (LED) 等光电器件领域具有重要应用^[1], 目前, 铟锡氧化物 (ITO) 由于具有低的电阻率和在可见光范围高的透光率而广泛应用于透明导电层^[2]. 但是, 金属铟在地球上的含量非常少, 急需开发出一种新的替代 ITO 的透明导电氧化物材料. 近期研究发现, TiO₂ 通过 Nb, Ta, W 等金属元素掺杂具有透明导电特性, 并与 ITO 的透明导电特性相当^[3-5]. 与传统透明导电材料 ITO 相比, TiO₂ 具有高的折射率 ($n \sim 2.4$)、高的近红外波长透光性以及还原性气体环境有高的化学稳定性. 此外, Ti 资源丰富, 在地壳的存储量约是 In 的 10⁵ 倍^[6], 非常有望成为下一代廉价的透明导电材料, 取代 ITO 从而在光电器件领域获得重要应用.

目前, 制备高性能的金属掺杂的 TiO₂ 透明导电薄膜的方法主要为脉冲激光沉积法和磁控

溅射沉积法. Furubayashi 等^[3,4] 用脉冲激光沉积方法在 SrTiO₃ 单晶衬底上制备出了 Nb 和 Ta 掺杂的 TiO₂ 薄膜, Nb 掺杂 TiO₂ 的薄膜电阻率小于 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光范围内的透光率大于 90%, 相关载流子浓度达到了 10^{21} cm^{-3} , 同时, 他们所制备出的 Ta 掺杂的 TiO₂ 薄膜的光电性能也达到类似的水平. Hoang 等^[7] 发现在高氧气氛下预先沉积几纳米厚的 TiO₂ 种子层, 随后在低氧气氛下用磁控溅射方法和真空退火处理制备出透明导电的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜, 其电阻率为 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光范围内的透光率为 60%—80%, 相关吸收率小于 10%. Sato 等^[8] 采用直流溅射的方法结合真空退火也得到了光电性能较佳的透明导电膜. Kasai 等^[9] 采用磁控溅射方法在 GaN 上沉积 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜, 得到电阻率、透光率和吸收率分别为 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 70% 和 5%, 这对于 TiO₂ 基透明导电薄膜在 GaN 基 LED 方面应用具有重要意义. 罗晓东和狄国庆^[10] 采用磁控溅射技术制备了 Ge, Nb 共掺杂的 TiO₂ 薄膜, 发现共掺杂可以同时调节

* 广东省科技攻关项目 (批准号: 2012B010200032)、国家自然科学基金 (批准号: U1174001)、广东省自然科学基金 (批准号: S2011010003400)、广东省省部产学研项目 (批准号: 2011A091000033) 和广州市珠江科技新星项目 (批准号: 2012J2200023) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zycq@scnu.edu.cn

TiO₂ 薄膜的带隙和导电率. 章瑞烁等^[11]利用第一性原理分析了Nb掺杂TiO₂不同晶相结果对其光电性能的影响. 薛将等^[12]还对Ta掺杂的TiO₂薄膜的导电机理进行了研究. 此外, 高攀等^[13]和王青等^[14]利用第一性原理分别对Pr-N和La-N等元素共掺杂TiO₂的电子结构和光学特性进行了研究.

尽管目前有很多关于金属掺杂TiO₂薄膜的实验与理论方面的研究, 但是这些研究大部分围绕脉冲激光沉积和磁控溅射等方法制备出薄膜开展, 关于电子束沉积方法制备金属掺杂的TiO₂薄膜报道很少, 而目前在LED芯片制备透明电极工艺一般是采用电子束沉积技术, 所以, 研究电子束沉积方法制备金属掺杂TiO₂透明导电薄膜在LED应用中具有重要意义. 本研究采用电子束沉积方法在钛酸锶(SrTiO₃)衬底上制备Nb掺杂的TiO₂薄膜, 研究后续H₂气氛退火处理对其薄膜样品光电性能的影响.

2 实验过程

实验所用的Nb掺杂TiO₂靶材是由高纯度的Nb₂O₅ (99.99%)和TiO₂ (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 $\Phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的薄片后用箱式炉在800 °C下烧结8 h. 薄膜采用电子束沉积方法制备, 首先将SrTiO₃衬底依次浸入洗液、去离子水、丙酮和异丙醇, 并分别超声清洗10 min, 之后用干燥的氮气将衬底吹干, 然后将衬底和靶材放入电子束蒸发真空中开始抽真空. 当腔体真空度达到 $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后, 开始对衬底进行加热, 之后进行蒸镀. 实验中, 靶材预蒸镀时间为2 min, 衬底温度为500 °C, 蒸镀速率约为1 Å/s. 最后将制备好的薄膜样品放入退火炉中, 在H₂和Ar按流量比1 : 1混合的气体氛围下, 分别在500, 600和700 °C的温度下退火处理30 min.

采用X射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 ADVANCE)对薄膜样品进行结晶状态分析; 薄膜的表面形貌用原子力显微镜(AFM, NT-MDT)及场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Ultra 55)进行表征; 采用X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250)进行薄膜表面元素分析, 四探针电阻率/方阻测试仪(KDY-1)测试薄膜的电阻率; 采用波长范围

在200—1100 nm的紫外-可见分光光度计(Agilent 8453)来测量薄膜的透射光谱; 薄膜厚度由台阶仪(XP-2)剖面扫描得到.

3 结果与讨论

3.1 结构与表面分析

图1为Nb掺杂TiO₂薄膜在不同退火温度下的XRD图谱. 从样品的XRD图谱中得出, 不同退火温度下的薄膜均出现了(105)和(211)晶面的特征峰^[15,16], 其中, (105)晶面的衍射峰强度较大, 并伴随强度较弱的(211)晶面的衍射峰, 该晶相结构为锐钛矿结构. 而在图谱中, 并未发现Nb₂O₅的衍射峰主要是由于Nb原子的少量掺杂以及在掺杂过程中溶入TiO₂晶格中而形成均相的固溶体. 因此, 电子束沉积所制备的样品为TiO₂锐钛矿晶体结构. 此外, 未经退火处理以及在较低温度退火处理薄膜的衍射峰较弱, 随着退火温度的上升, 薄膜因晶化程度愈好而显示出较清晰的衍射峰, 此时沉积在衬底上的粒子能够获得更多的能量, 从而有机会到达晶面择优取向一致性较高的位置, 呈现出较好的微晶结构.

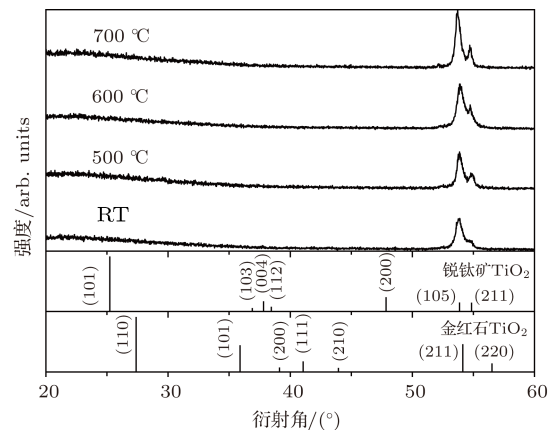


图1 Nb掺杂TiO₂薄膜在不同退火温度下的XRD图谱

根据Scherrer公式

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

其中, K 为Scherrer常数, 取0.89; λ 为X射线波长, 取1.54059 Å; B 为衍射峰半高宽度; θ 为衍射角. 可以计算出不同退火温度下的薄膜平均晶粒尺寸, 计算结果如表1所示. 从表1可以看出, 随着退火温度的升高, 薄膜的晶粒尺寸逐渐变大, 说明薄膜结晶度越好.

表 1 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在不同退火温度下的晶粒尺寸、表面粗糙度

退火温度/°C	平均晶粒尺寸/Å	表面粗糙度/nm
RT	138	1.25
500	142	1.53
600	184	2.62
700	213	3.72

图 2 表示 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在不同退火温度下的 AFM 三维形貌图。从图中可以看出, Nb 原子的掺杂仍使 TiO₂ 薄膜表面结构保持良好的形态, 表面晶粒分布均匀。未进行退火的薄膜表面颗粒较小; 随着退火温度的升高, 薄膜的表面颗粒尺寸有所增大, 且排列更为紧密。表 1 也列出了 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在不同退火温度下的表面粗糙度, 可以看出, 随着退火温度的上升, 薄膜的表面粗糙度逐渐增大, 当退火温度为 700 °C 时的表面粗糙度最大, 这也与其薄膜 XRD 图谱计算得到的晶粒尺寸逐渐增大的结果相一致。

图 3 为 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜未退火以及 700 °C

退火温度下的 SEM 图。从图中可以看出, 高温退火使得晶体表面的结晶情况有所改善, 表面颗粒更为清晰, 说明结晶度更高, 这也进一步表明 H₂ 气氛高温退火能有效改善 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜质量。

图 4 表示相应未退火及 700 °C 退火 Nb 掺杂 TiO₂ 后的 O 1s 的 XPS 图谱。采用峰值为 ~ 530 eV (O_I), ~ 531 eV (O_{II}), ~ 532 eV (O_{III}) (分别对应于完全氧化环境中的氧离子、氧空位区域内的氧离子以及 OH 类物质或来自水的表面氧^[17]) 的结合能曲线对 O 1s 峰图谱进行拟合。其中, O_I 主要来自于 Ti—O 及 Nb—O 键中的氧离子, O_{II} 来自退火过程中形成的氧空位, O_{III} 来自 H 离子进入薄膜形成 O—H 键中的氧离子。比较图 4(a) 和 (b) 中 O_{II}/(O_I+O_{II}) 的峰面积比值可以知道氧缺陷的含量从未退火的 29.8% 增大到 H₂ 退火后的 36.1%。此外, H₂ 退火使得 O_I/O_{II}/O_{III} 峰位发生了偏移, 结合能分别从未退火的 529.91/530.50/531.68 eV 增大到退火后的 530.21/530.80/532.09 eV, 这是由于氧空位浓度增大所导致的^[18]。

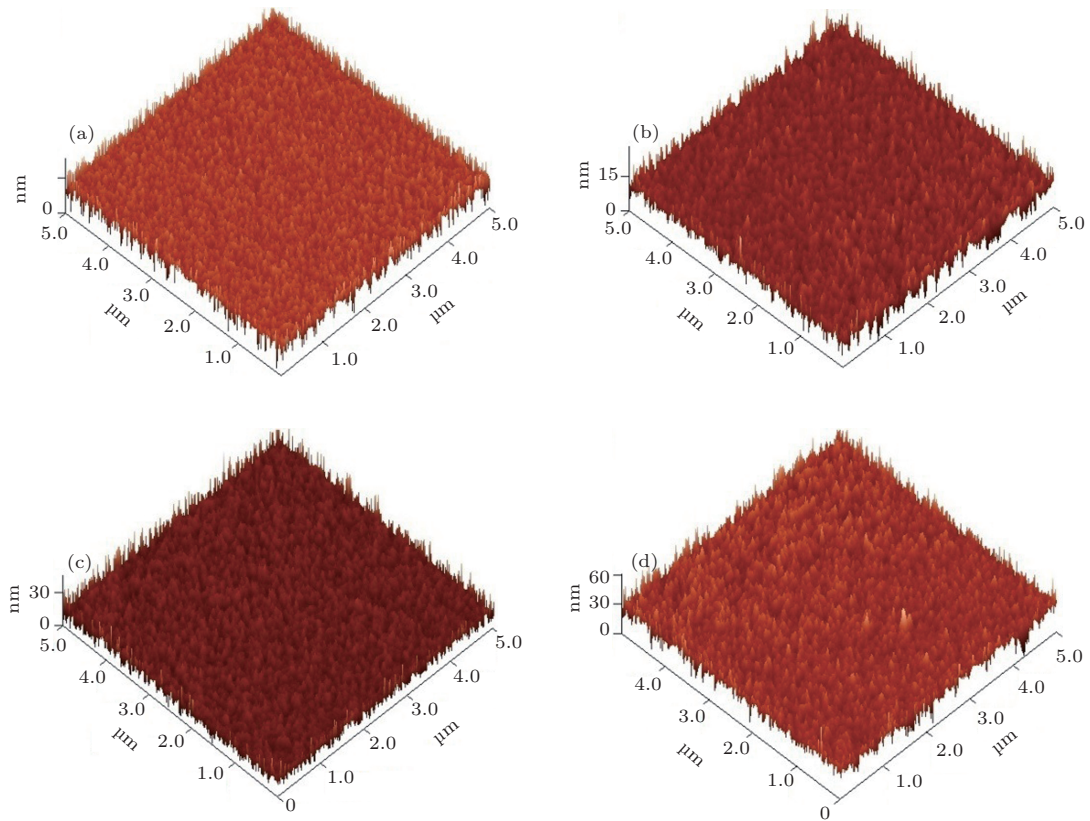


图 2 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在不同退火温度下的 AFM 三维形貌图 (a) 未退火; (b) 500 °C 退火; (c) 600 °C 退火; (d) 700 °C 退火

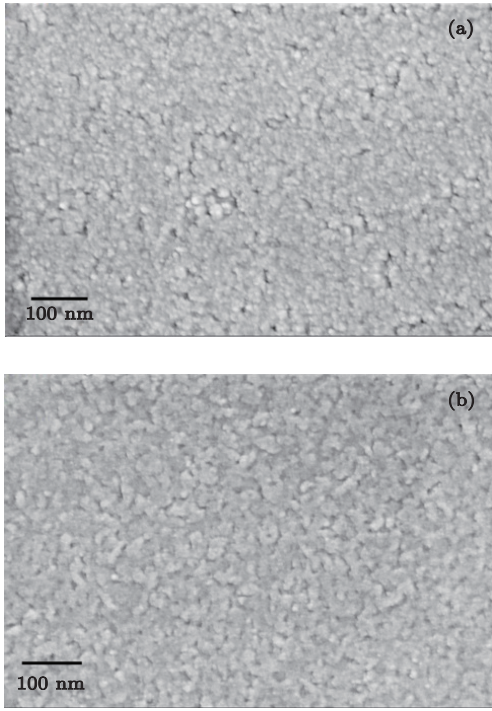


图3 Nb掺杂TiO₂薄膜的SEM图 (a) 未退火; (b) 700 °C退火

3.2 光学性质分析

图5是Nb掺杂TiO₂薄膜在不同退火温度下的透射光谱. 从图中可以看出, 在可见光范围内薄膜的透射率大于65%, 在380—780 nm的波长范围内薄膜的平均透射率在65%—79%之间. 吸收系数 α 可以由以下方程得到:

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

T 是透射率, d 是薄膜厚度. 利用带隙跃迁方程可以求出Nb掺杂TiO₂薄膜的光学禁带宽度. 在高吸收范围内, 其吸收系数与光子能量有如下关系^[19]:

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

取 $n = 2$. 由于Nb掺杂TiO₂薄膜是间接带隙跃迁模型, 因此, 通过做 $\alpha^{1/2}$ 关于 $h\nu$ 的函数曲线, 对吸收限附近的曲线进行拟合, 其反向延长线和 $h\nu$ 轴的交点即为禁带宽度. 从图6中可以看出, Nb掺杂TiO₂薄膜的光学禁带宽度在3.54 eV到3.58 eV的范围内, 相比于锐钛矿TiO₂ (3.2 eV)^[4]的带隙有所增加. 这是由于Burstein-Moss效应^[20], 当半导体的费米能级进入导带, 本征光吸收边就会向短波方向移动.

3.3 电学性质分析

从表2可以看出, 薄膜在700 °C退火后的电阻率最小, 这是因为退火温度的上升使得Nb原子不断从间隙和晶界处进入TiO₂晶格中, 结晶程度改善, 载流子的散射作用变弱, 迁移率增大从而提高了导电性能. 图1的XRD图谱也说明了Nb掺杂TiO₂薄膜随退火温度升高其薄膜的结晶质量变得更好, 除了偏(105)晶面方向生长外, 还有向(211)晶面生长的趋势. 另一方面, 随着在H₂气氛中退

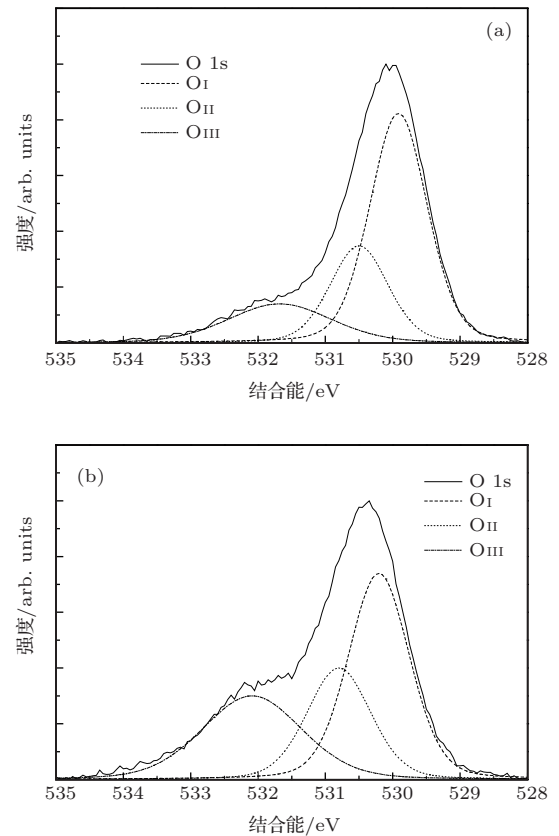


图4 Nb掺杂TiO₂薄膜的O 1s的XPS图谱 (a) 未退火; (b) 700 °C退火

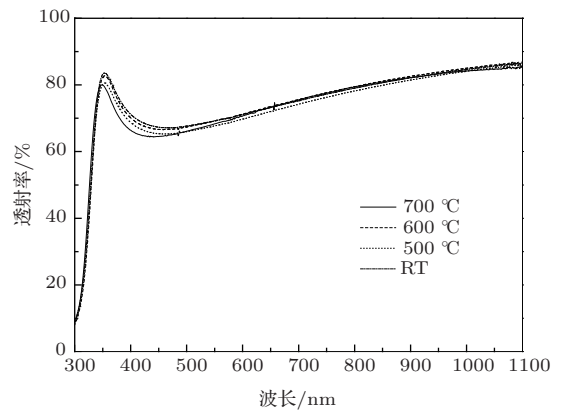


图5 Nb掺杂TiO₂薄膜在不同退火温度下的透射光谱

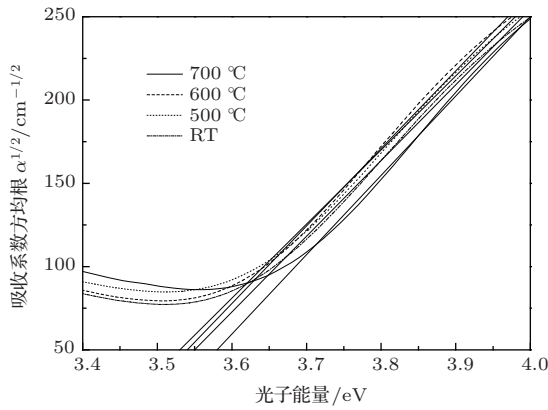


图6 Nb掺杂TiO₂薄膜吸收系数与光子能量在不同退火温度下的关系

火的进行, H₂能与TiO₂表面的O原子反应,使氧原子从TiO₂薄膜中逃离出来,导致薄膜氧空位增多降低薄膜的电阻率.图4(a)和(b)Nb掺杂TiO₂薄膜的XPS图谱数据也说明,在H₂气氛退火后薄膜中氧空位的比例明显增大,所以在H₂气氛退火能显著改善Nb掺杂TiO₂的结晶质量和氧空位的数量,导致Nb掺杂TiO₂薄膜的电阻率减小.此外,在H₂气氛退火后除了增大氧空位形成几率,也可能导致H元素掺杂,即H原子解体成H⁺与邻近的氧阴离子(O²⁻)结合形成Ti-OH并提供一个额外电子,从而实现TiO₂锐钛矿H原子的n型掺杂[21,22].图4(a)和(b)中O_{III}/(O_I+O_{III})的峰面积比值从未退火的23.2%到经过H₂气氛700 °C退火后增大到40.3%,说明H₂气氛高温退火形成Ti-OH样品,从而实现了H原子的n型掺杂,进一步提高了Nb掺杂TiO₂的导电率.我们还分别进行了O₂, N₂等气氛下的高温退火,结果发现在O₂氛围下高温退火使Nb掺杂TiO₂薄膜的电阻率增大;N₂氛围下退火Nb掺杂TiO₂薄膜的电阻率会减小,但是,氮气氛围退火后薄膜的透射率明显下降,可能是形成了过多的氧空位,这对于其作为透明导电薄膜是很不利的.因此,Nb掺杂TiO₂薄膜在H₂气氛高温退火后改善的导电性能与H₂气氛退火处理使其多晶薄膜的晶粒尺寸变大和大量的氧空位形成及H元素掺杂有关.目前,文献报道的激光脉冲方法或磁控溅射方法所制备出Nb掺杂TiO₂薄膜电阻率一般在10⁻⁴ Ω·cm[3-5,7-9],本文采用电子束沉积方法制备出的Nb掺杂TiO₂薄膜导电率还有一定的差距,但是,鉴于电子束沉积方法制备与目前LED芯片工艺兼容,通过进一步优化实验条件,相信能进一步改善Nb掺杂TiO₂薄膜的导电性能.

表2 Nb掺杂TiO₂薄膜在不同退火温度下的电阻率

退火温度/°C	电阻率/Ω·cm
RT	6.00 × 10 ⁰
500	6.31 × 10 ⁻²
600	9.12 × 10 ⁻³
700	5.46 × 10 ⁻³

4 结 论

采用电子束沉积方法制备Nb掺杂TiO₂薄膜,研究了H₂气氛退火处理对其薄膜样品光电性能的影响.H₂气氛退火处理使得薄膜表面形貌明显改善,提高薄膜结晶度,在可见光范围内的透光率为60%—80%,最佳电阻率达到5.46 × 10⁻³ Ω·cm.薄膜导电性能的改善主要与H₂气氛退火处理后多晶薄膜的晶粒尺寸变大和大量的氧空位形成及H原子掺杂有关.

参考文献

- [1] Ginley D S, Bright C 2000 *Mater. Res. Bull.* **25** 15
- [2] Hamberg I, Granqvist C G 1986 *J. Appl. Phys.* **60** R123
- [3] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inaba K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [4] 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
- [5] Chen D M, Xu G, Miao L, Chen L H, Nakao S, Jin P 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063707
- [6] Taylor S R, McLennan S H 1986 *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* (Oxford: Blackwell) p312
- [7] Hoang N L H, Yamada N, Hitosugi T, Kasai J, Nakao S, Shimada T, Hasegawa T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 115001
- [8] Sato Y, Akizuki H, Kamiyama T, Shigesato Y 2008 *Thin Solid Films* **516** 5758
- [9] Kasai J, Hitosugi T, Moriyama M, Goshono K, Hoang N L H, Nakao S, Yamada N, Hasegawa T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053110
- [10] Luo X D, Di G Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 206803 (in Chinese)[罗晓东, 狄国庆 2012 物理学报 **61** 206803]
- [11] Zhang R S, Liu Y, Teng F, Song C L, Han G R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017101 (in Chinese)[章瑞钰, 刘涌, 滕繁, 宋晨路, 韩高荣 2012 物理学报 **61** 017101]
- [12] Xue J, Pan F M, Pei Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158103 (in Chinese)[薛将, 潘凤明, 裴煜 2013 物理学报 **62** 158103]
- [13] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087103

- [14] Wang Q, Liang J F, Zhang R H, Li Q, Dai J F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057801
- [15] Park J H, Kang S J, Na S, Lee H H, Kim S W, Hosono H, Kim H K 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2178
- [16] Gillispie M A, van Hest M F A M, Dabney M S, Perkins J D, Ginley D S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033125
- [17] Seo S J, Jeon J H, Hwang Y H, Bae B S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 152102
- [18] Cao L, Zhu L P, Ye Z Z 2013 *J. Phys. Chem. Solids* **74** 668
- [19] Park J H, Choi Y Y, Kim H K, Lee H H, Na S I 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 083509
- [20] Park S M, Ikegami T, Ebihara K, Shin P K 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 1522
- [21] Panayotov D A, Yates Jr J T 2007 *Chem. Phys. Lett.* **436** 204
- [22] Valentin C D, Pacchioni G 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 20543

Effects of annealing in H₂ atomsphere on optoelectrical properties of Nb-doped TiO₂ thin films*

Zhang Bin Wang Wei-Li Niu Qiao-Li Zou Xian-Shao Dong Jun Zhang Yong[†]

(Institute of Optoelectronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

(Received 4 November 2013; revised manuscript received 23 November 2013)

Abstract

Niobium-doped TiO₂ thin films are deposited on strontium titanate substrates by E-beam evaporation deposition. Effects of post-annealing in hydrogen atmosphere on their optoelectrical properties are studied. The results show that the annealing in hydrogen atmosphere can enhance their conductivity values efficiently. The corresponding optimum resistivity reaches $5.46 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, and the transmittance values of the thin films are 60%–80%. The improvement in the conductive performance is attributed to the increase of the grain size of polycrystalline thin film, the formation of a lot of oxygen vacancies and H-doping caused by annealing in hydrogen atmosphere.

Keywords: Nb-doped TiO₂, e-beam evaporation deposition, annealing, thin film

PACS: 81.15.DJ, 81.40.-z, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.63.068102

* Project supported by the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2012CB010200032), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1174001), the Nature Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. S2011010003400), the Production and Research Project of Guangdong Province and Ministry of Education, China (Grant No. 2011A091000033), and the New Star of Science and Technology Project of Zhujiang, Guangzhou Province, China (Grant No. 2012J2200023).

[†] Corresponding author. E-mail: zycq@scnu.edu.cn