

文章编号:1671-6833(2018)02-0086-06

退火温度对 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜结构与性能的影响

苏雷生¹, 林 钰², 董 林¹, 辛荣生¹

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南教育学院 化学系, 河南 郑州 450014)

摘 要:采用磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 Nb 掺杂 TiO₂ 透明导电薄膜,通过 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外可见光谱(UV-Vis)及双电测四探针仪对薄膜的结构和性能进行了表征.结果表明:退火温度 250 ℃ 以上时,得到锐钛矿相 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜,且薄膜结构和光电性能随温度升高而改善;300 ℃ 时薄膜可见光透过率最高可达 80%,电阻率降至 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;当温度升至 350 ℃ 时,薄膜晶体开始出现金红石相,光电性能也随之下降.另外,Nb 掺杂有利于降低 TiO₂ 薄膜晶体的晶相转变温度;掺杂后 TiO₂ 薄膜的吸收限发生蓝移现象,并且随着退火温度改变,薄膜吸收限产生蓝移的程度有所不同.

关键词: 温度; Nb 掺杂; TiO₂ 薄膜; 结构; 光电性能

中图分类号: TN304.055 **文献标志码:** A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2018.02.011

0 引言

透明导电薄膜由于具有性能稳定、价格低廉,具有宽禁带、可见光透过率高、电阻率低等优点,所以被广泛用于平面显示、太阳能电池、电致变色镜、热镜、智能窗和薄膜电池等领域^[1-3].

Nb 掺杂 TiO₂ (即 NTO)薄膜是一种新型的透明导电材料.研究人员发现锐钛矿相 Nb 掺杂的 TiO₂ 薄膜具有和 ITO 薄膜类似的光电性能^[4].与传统透明导电材料 ITO (铟锡氧化物)相比,NTO 薄膜具有高折射率和高化学稳定性;而且 Ti 资源丰富,在地壳的储量约是 In 的 10 万倍,有望替代需大量消耗稀有金属 In 的 ITO 薄膜材料,广泛应用于光电器件领域^[5].近年来,在 NTO 薄膜材料研究方面已取得了一些进展,文献[6]首次报告了 NTO 薄膜具有高的光电特性;文献[7]研究了用射频磁控溅射法制备 NTO 膜,在 400 ~ 700 nm 波长范围内透过率达 80% 以上;文献[3]使用直流磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 NTO 薄膜,电阻率降到 $9.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透过率达到 75% 以上.国内在 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜研究方面的文献报导不多,有关薄膜结构与性能的一些问题仍有待深入研究.

实验室制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的方法很多,常见的有磁控溅射法^[8]、脉冲激光沉积法^[5]、溶胶凝胶法^[10]以及化学气相沉积法^[5]等.在这些制备方法中,磁控溅射法具有溅射速率高、衬底温度低、可控性好和易于获得大面积均匀薄膜等优点,因此采用磁控溅射技术制备锐钛矿相的 TiO₂ 纳米薄膜已成为近些年该研究领域的主要方法.

笔者采用磁控溅射法在玻璃衬底上镀制了 NTO 透明导电薄膜,探讨了退火温度对 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜结构及性能的影响,为进一步提高 NTO 薄膜性能提供研究依据.

1 试验部分

1.1 薄膜材料制备

溅射装置:CS-300 磁控溅射镀膜机(如图 1);靶材:纯度均为 99.99% 的 TiO₂ 陶瓷靶、Nb₂O₅ 陶瓷靶和 Ti 金属靶;衬底:普通载玻片.

衬底玻璃首先用有机溶剂清洗,然后用去离子水超声清洗两遍.将衬底装入真空室后,抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,通入纯度为 99.999% 的氩气.调节真空室气体压强到预定值,先将靶材预溅射 10 min 消除所有黏附物,再通入少量纯度为



图1 CS-300 磁控溅射镀膜机

Fig.1 CS-300 magnetron sputtering film plating machine

99.999% 的氧气,然后按一定的比例同时溅射 TiO₂、Nb₂O₅ 和 Ti 靶,溅射总功率为 200 W 左右.

溅射结束后,将样品(见图2)放入 ZKL-1F 型自动控温石英管式炉中,分别在 100、250、300 和 350 ℃ 的空气中对 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜进行退火.

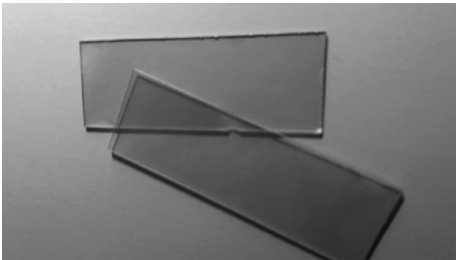


图2 Nb 掺杂 TiO₂ 透明导电薄膜

Fig.2 Nb-doped TiO₂ transparent conductive thin films

1.2 薄膜表征测试

SDY-5 型双电测四探针仪测薄膜电阻,1800 系列紫外-可见分光光度计测透射光谱,X'Pert PRO 衍射仪测 XRD 图谱,SPM-9500J3 原子力显微镜表征薄膜形貌,JSM-6700F 型扫描电镜测薄膜厚度.

薄膜附着力测试:2 cm 宽专用透明胶带粘在膜层表面,迅速垂直拉起后,没有脱膜现象.

老化性能表征:分别做了低温和湿热试验,薄膜透光率损失 <1%.

2 结果与讨论

2.1 结构特性

图3为不同退火温度下制备的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱.图3表明,退火温度在 100 ℃ 时,TiO₂ 薄膜为非晶态.随着温度升高到 250 ℃,位于 2θ = 25.26 ° 的 (101) 衍射峰和 2θ = 55.08 ° 的 (211) 衍射峰都变得尖锐,在此温度下的薄膜已形成锐钛矿结构的晶态.温度继续升高至 300 ℃ 时,(101) 峰增强,(211) 峰减弱,晶体按 (101)

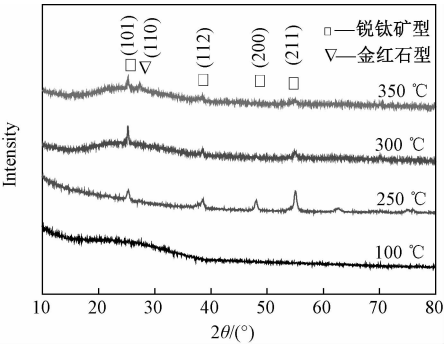


图3 不同退火温度下 NTO 膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrum of NTO film in different temperature

向择优生长加强.当退火温度升至 350 ℃ 时,(101) 峰减弱,同时在 2θ = 27.30 ° 处出现了金红石结构的 (110) 衍射峰,晶体结构开始从锐钛矿向金红石转变,形成混合相.

对于纯 TiO₂ 薄膜,退火温度在 400 ℃ 左右出现锐钛矿相,600 ℃ 左右出现金红石相^[11],由上述结果可见,Nb 掺杂降低了 TiO₂ 的晶型转变温度,有利于促进 TiO₂ 薄膜锐钛矿型或金红石型结构的形成^[12].另外,杂质 Nb 的掺入导致了 TiO₂ 锐钛矿相 (101) 峰位和金红石相 (110) 峰位分别比理论上的 25.5 ° 和 27.5 ° 要小^[11],这是由于 Nb 的原子半径大于 Ti 原子,掺杂后原子间距变大所致,也间接说明 Nb 原子已被有效地掺入到 TiO₂ 之中^[13].根据 Scherrer 公式^[8],可估算出 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的平均晶粒尺寸,结果见表 1.

表1 不同退火温度下 NTO 膜的晶粒尺寸和表面粗糙度
Tab.1 Grain size and surface roughness of NTO film in different annealing temperature

温度/℃	晶粒尺寸/nm	粗糙度/nm
100	—	1.601
250	A20.70	3.619
300	A35.50	3.720
350	A42.61/R13.44	3.775

注:A 为锐钛矿相;R 为金红石相.

从表1可以看出,随着退火温度的升高,TiO₂ 薄膜锐钛矿相晶粒尺寸逐渐变大,说明薄膜结晶度提高^[14].到 350 ℃ 时出现了锐钛矿和金红石的混合相,此时金红石相晶粒尺寸较小,只有 13.44 nm,但锐钛矿相晶粒尺寸进一步长大.表1中晶粒尺寸增大的情况,与 TiO₂ 薄膜随退火温度升高其平均晶粒直径呈指数规律变化的报导吻合^[11].

2.2 表面形貌

图4显示了 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在不同退火温

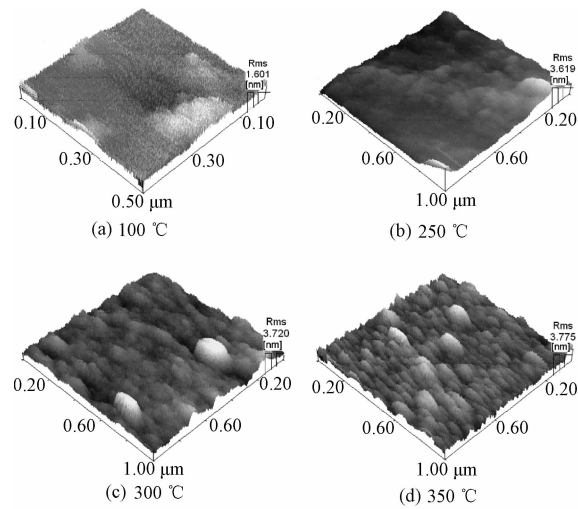


图 4 不同温度下 NTO 膜的 AFM 图

Fig.4 AFM images of NTO film in different temperature

度下原子力显微镜 (AFM) 的三维形貌图.

由图 4 可见,温度 100 ℃ 时,薄膜表面颗粒尺寸非常小;随着温度升高,薄膜表面形貌有所改善、大面积连续凸起或凹陷的情况明显减少,颗粒逐渐变为球状结构、且更加清晰、尺寸变大,颗粒边界间隙减小、排列更为紧密,由此说明薄膜的结晶度明显提高.薄膜呈连续状均匀分布,表明该 Nb 掺杂 TiO₂ 透明导电薄膜的成膜状态较好.

根据 AFM 图给出的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在不同退火温度下的均方根粗糙度 Rms 也列在表 1 中.可以看出,温度 100 ℃ 时 Rms 很小;250 ℃ 以后,随着温度的升高,薄膜表面粗糙度逐渐增大;结合 XRD 分析结果可知,此时薄膜已是锐钛矿型晶体,到 350 ℃ 时开始出现金红石型晶体,根据 XRD 图谱中衍射峰强度和混合相 TiO₂ 薄膜中锐钛矿相质量分数公式^[12]可以算出,此时锐钛矿相 TiO₂ 含量为 62.27%,所以 350 ℃ 时薄膜的表面粗糙度并不因出现金红石相而比 300 ℃ 时的纯锐钛矿相低.上述情况均说明,随着温度的升高, TiO₂ 薄膜晶体粒径尺寸增大,结晶度提高,这与 XRD 图谱分析的结果完全一致.

2.3 紫外可见透射光谱

图 5 为不同退火温度下 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在紫外-可见光区的透射光谱.

图 5 中出现的 TiO₂ 薄膜透射率波动是由于干涉造成的,其中的波峰与波谷分别对应于干涉增强和减弱,而不同退火温度下波峰与波谷位置的偏移与 TiO₂ 薄膜的折射率变化有关^[14].

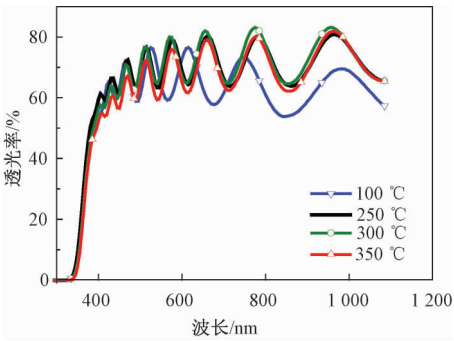


图 5 不同温度下 NTO 膜的透射光谱

Fig.5 Transmittance of NTO film in different temperature

从图 5 透射光谱可见,在低于 400 nm 附近的波段内,透射率急剧下降,这是 TiO₂ 在紫外波段间跃迁引起的本征吸收所致^[14].波长大于 400 nm 的可见-近红外光范围内,薄膜的透光率较高,最高可达 80% 以上.在 550 ~ 580 nm 波长的狭窄可见光区域内,不同退火温度下 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的透光率见表 2.

表 2 不同温度下 NTO 膜的可见光透过率和光学带宽

Tab.2 Visible light transmittance and optical band gap of NTO film in different temperature

温度/℃	透光率/%	光学带宽/eV
100	59.2 ~ 63.9	—
250	64.7 ~ 78.9	3.392
300	68.4 ~ 80.0	3.412
350	61.4 ~ 76.0	3.385

由表 2 可以看出,退火温度从 100 ℃ 升到 300 ℃ 过程中,薄膜可见光透过率逐渐提高,直到 350 ℃ 时开始下降.这说明一方面随着温度升高, TiO₂ 薄膜结晶度提高,其对光的散射和吸收作用减弱^[15],从而提高了薄膜的可见光透过率,薄膜紫外-可见光谱随退火温度的变化与上述结构形貌的变化情况相吻合;另一方面,由于 350 ℃ 时出现了金红石相,所以又使薄膜的透光率有所下降^[8].

2.4 禁带宽度

根据透射率 T 、反射率 R 、薄膜厚度 d 与吸收系数 α 之间的关系

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

可直接测试得到薄膜的吸收光谱.

对于 TiO₂ 薄膜按间接跃迁模型,薄膜的光学带宽由如下的 Tauc 公式决定^[14]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2},$$

式中: $h\nu$ 是光子能量; E_g 为光学带宽.

通过作 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,在其吸收限附近再作切线反向延长至 $h\nu$ 轴,其交点即为薄膜的禁带宽度 E_g ,见图 6.

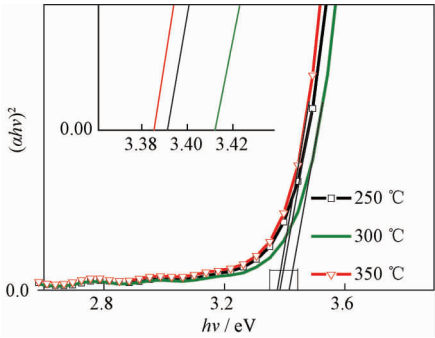


图 6 不同温度下 NTO 膜的光学带宽

Fig. 6 Optical band gap of NTO film in different temperature

由图 6 得到的不同退火温度下 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的光学带宽,也一并列在表 2 中. 与纯 TiO₂ 锐钛矿相和金红石相 3.2、3.0 的带宽相比较,Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的禁带宽度有明显的蓝移^[15]. 300 °C 温度退火后禁带宽度最大,达到 3.412 eV,这是由 Burstein-Moss 迁移效应引起的^[16]. 随着退火温度升高,晶体结晶性改善,薄膜晶体中载流子浓度增加,增加的载流子填充到导带中较低的能级,使价带电子跃迁到导带中的较高能级,从而使禁带宽度变大^[16],蓝移说明该 NTO 薄膜为 n 型掺杂.

同时也可以看到,在 250 °C 下得到的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度要小于 300 °C 下得到的带宽,因这时晶体结晶较差,使薄膜载流子浓度降低,导致该薄膜半导体费米能级下移,从而使价带顶的电子能以更少的能量进入导带,使光学带宽变小,这仍然符合 Burstein-Moss 效应^[17].

另外,薄膜在 350 °C 退火时的禁带宽度却进一步减小,说明虽然这时薄膜晶体结晶性较好,但具有金红石型的 TiO₂ 薄膜与纯锐钛矿型的薄膜相比,仍然有更小的禁带宽度^[18].

2.5 薄膜电学性能

薄膜电阻(R_s)与其电阻率(ρ)和膜厚(d)的关系为: $\rho = R_s \cdot d$.

薄膜厚度见图 7 的 SEM 断面图. 图 7 显示薄膜厚度为 700 nm 左右. 分别测试不同退火温度下的薄膜电阻,并按上式计算电阻率. 图 8 为不同退火温度下 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的电阻率关系曲线.

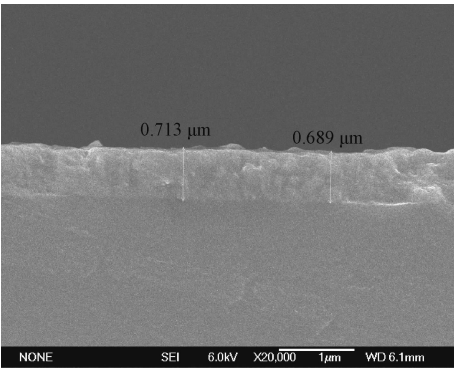


图 7 NTO 薄膜的 SEM 断面图

Fig. 7 SEM section images of NTO thin film

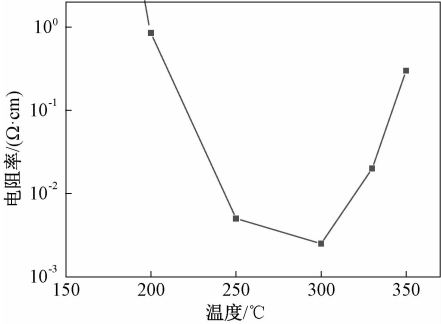


图 8 不同温度下 NTO 膜的电阻率

Fig. 8 Resistivity of NTO film in different temperature

由图 8 可见,退火温度在 200 °C 以下时,电阻率非常高,因这时 TiO₂ 薄膜为非晶态. 随温度升高到 200 ~ 250 °C 时,电阻率急剧下降,在此温度范围内薄膜已由非晶态逐渐转为晶态,薄膜中载流子浓度有所增加,所以提高了 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的导电性.

温度继续升高至 250 ~ 300 °C 时,电阻率缓慢下降,到 300 °C 时降到 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的最低值,分析认为,这时薄膜因结晶度提高,在载流子浓度增加的同时,载流子迁移率也会有所增大^[19],综合来看,此时锐钛矿相 TiO₂ 晶体的结构以及所含的活性杂质和氧空位为 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜提供了最佳的导电性能.

当退火温度升至 300 ~ 350 °C 时,电阻率又快速上升,这是因为退火温度过高,虽然薄膜结晶度趋于完美会使载流子迁移率继续增大而提高导电性^[19],但由于活性 Nb 杂质浓度和氧空位浓度因氧化而有所减小,以及部分锐钛矿型晶体结构开始向金红石型转变,总体上会使 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的电阻率迅速上升.

3 结论

采用磁控溅射法制备了 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜,

并测量分析了在不同退火温度下的薄膜结构及其光电特性. 退火温度 250 ℃ 以上时, 得到锐钛矿相 NTO 薄膜, 且薄膜结构性能随温度升高而变好; 到 300 ℃ 时, 薄膜晶体结晶度和晶粒尺寸均较佳, 此时可见光透过率高达 80%, 电阻率可降至 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 当温度升至 350 ℃ 时, 薄膜晶体结晶度进一步提高, 但因在空气下高温退火, 并开始出现金红石相, 反而使 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜的光电性能下降.

Nb 掺杂降低了 TiO_2 薄膜由无定形转变为锐钛矿相和锐钛矿相转变为金红石相的相变温度; 同时, 掺杂后也使 TiO_2 薄膜的吸收限向短波方向移动, 即产生蓝移现象, 并且随着退火温度的改变, 薄膜吸收限产生蓝移的程度有所不同.

总之, 不同的退火温度能改变 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜的晶体结构以及薄膜的光电性能.

参考文献:

- [1] 冯娟娟, 赵小如, 刘凯, 等. 新型透明导电氧化物薄膜 Nb- TiO_2 的研究进展[J]. 材料工程, 2009, 37(9): 84-88.
- [2] GORDON R G. Criteria for choosing transparent conductors[J]. MRS bull, 2000, 175(6): 52-57.
- [3] YAMADA N, HITOSU G T, KASAI J, et al. Transparent conducting Nb-doped anatase TiO_2 (TNO) thin films sputtered from various oxide targets[J]. Thin solid films, 2010, 518(11): 3101-3104.
- [4] QUINONEZA C, VALLEJOA W, GORDILLOB G. Structural, optical and electrochemical properties of TiO_2 thin films grown by APCVD method[J]. Applied surface science, 2010, 256(13): 4065-4071.
- [5] 张彬, 王伟丽, 牛巧利, 等. H_2 气氛退火处理对 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜光电性能的影响[J]. 物理学报, 2014, 63(6): 1-6.
- [6] FURUBAYASHI Y, HITOSU G T, YAMAMOTO Y, et al. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO_2 [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(25): 1-3.
- [7] EAGEN M A G, AIKEL M F V H, MATTHEW S D, et al. RF magnetron sputter deposition of transparent conducting Nb-doped TiO_2 films on SrTiO_3 [J]. J Appl Phys, 2007, 101(3): 1-4.
- [8] EUFINGER K, TOMASZEWSKI H, DEPLA D, et al. The DC magnetron sputtering behavior of TiO_{2-x} targets with added F_2O_3 or Nd_2O_3 [J]. Thin solid films, 2006, 515(2): 683-686.
- [9] HITOSU GI T, UEDA A, NAKAO S, et al. Fabrication of highly conductive $\text{T}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ polycrystalline Films on glass substrates via crystallization of amorphous phase grown by pulsed laser deposition[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(21): 1-3.
- [10] VISHWAS M, SHARMAB S K, RAOB K N, et al. Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of sol-gel derived nano-crystalline TiO_2 thin films[J]. Spectrochimica acta part A. 2010, 75(3): 1073-1077.
- [11] 孟凡明, 周明飞, 蔡琪, 等. 纳米 TiO_2 薄膜的制备与表面形貌研究[J]. 真空科学与技术, 2008, 28(1): 72-77.
- [12] WANG S F, HSU Y F, LEE Y S. Microstructural evolution and optical properties of doped TiO_2 films prepared by RF magnetron sputtering[J]. Ceramics international, 2006, 32(2): 121-125.
- [13] 周传仓, 张飞鹏, 张忻, 等. Sb 掺杂对 SnO_2 薄膜光电性能的影响研究[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(8): 23-26.
- [14] 王军, 刘莹, 丁红燕. 溅射法制备 TiO_2 薄膜的耐腐蚀性[J]. 材料工程, 2014, 42(12): 34-38.
- [15] 宣天美, 孙健武, 葛美英, 等. 氧化铜掺杂氧气锌气敏材料的制备及气敏性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(2): 88-91.
- [16] 李文英, 钟建, 张柯, 等. 退火对 $\text{ZnO}/\text{Cu}/\text{ZnO}$ 透明导电薄膜性能的影响[J]. 材料工程, 2015, 43(1): 44-48.
- [17] 李玲, 薛涛, 宋忠孝, 等. 氧分压对直流磁控溅射 IGZO 薄膜特性的影响[J]. 真空科学与技术, 2015, 35(10): 1254-1258.
- [18] MORLLAS R M, MARCOS J S, ANDRES A, et al. Optical Properties of nanometric TiO_2 clusters deposited on thin films by high pressure sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(12/13): 1893-1897.
- [19] 杨啸威, 杨文豪, 于仕辉, 等. 溅射压强对 AZO 透明导电薄膜性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(1): 9-11.

Influence of Annealing Temperature on Structure and Properties of
Nb-doped TiO₂ Thin Films

SU Leisheng¹, LIN Yu², DONG Lin¹, XIN Rongsheng¹

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Chemistry, Henan Education Institute, Zhengzhou 450014, China)

Abstract: Nb-doped TiO₂ transparent conductive thin films were prepared on Glass substrates by magnetron sputtering method. The structure and the properties of the films were characterized by using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), UV-Vis spectroscopy and four probe resistance tester. The results showed that the anatase phase Nb-doped TiO₂ thin films were obtained when the annealing temperature above 250℃, also the structure and the photoelectric properties were improved with the temperature increased. The best visible light transmissivity reached to 80% and resistivity dropped to $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ when temperature at 300℃. As the annealing temperature were risen to 350℃, the films began to appear rutile phase, then the photoelectric properties were decreased. Moreover Nb doping was beneficial to reduce the crystal phase transformation temperature of the TiO₂ thin film. The Nb-doped TiO₂ thin film absorption edge also produced blue shift, and the blue shift degree of the thin films absorption edge was different with the change of annealing temperatures.

Key words: temperature; Nb-doped; TiO₂ thin film; structure; photoelectric property