

p 型 Cu/Q (Q = S, Se, Te) 透明导体的设计、制备及性能研究

吴历斌, 黄富强, 江莞

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用结构功能区思想的导电功能区和透光功能区, 提出了层状 p 型 Cu/Q 透明导体的设计模型. LaCuOTe 和 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 因结构层 $[\text{Cu}_2\text{Te}_2]$ 和 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 对应导电功能区、 $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 和 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 对应透光功能区, 符合模型设计思想, 是兼具高导电性和高透光性的透明导体, 光谱和电导等验证了模型设计 p 型透明导体的可行性和正确性. 从功能区角度, 改变 LaCuOS 中导电功能层 ($[\text{Cu}_2\text{S}_2] \rightarrow [\text{Cu}_2\text{Te}_2]$) 可显著提高材料导电性 ($10^{-3} \text{ S/cm} \rightarrow 10^0 \text{ S/cm}$); 替换 LaCuOTe 中透光功能层 ($[\text{La}_2\text{O}_2] \rightarrow [\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$) 能可控改善材料透光性 ($2.3 \text{ eV} \rightarrow 3.1 \text{ eV}$).

关键词: p 型 Cu/Q; 透明导体; 导电率; 层状结构; 结构功能区

中图分类号: TM242

文献标识码: A

Design, Preparation and Properties of Novel p-type Cu-based Chalcogenides as Transparent Conducting Materials

WU Li-Bin, HUANG Fu-Qiang, JIANG Wan

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Based on functional building-block with conducting slabs and transparent slabs, a new model was proposed in designing p-type Cu-based chalcogenides, *i. e.* transparent conducting materials (TCMs) with layered structure. Under the guidance of the model, LaCuOTe and $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ are selected and studied as TCMs, taking into consideration of their layered structure from $[\text{Cu}_2\text{Te}_2]/[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ conducting slabs and $[\text{La}_2\text{O}_2]/[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ transparent slabs. The optical and transport properties of two compounds verify the validity and feasibility of the model in designing and finding novel TCMs. The two compounds show high conductivity of $1.65 - 2.95 \cdot \text{cm}^{-1}$ and considerable wide band-gap of $2.3 - 3.1 \text{ eV}$, indicating considerable high conductivity and high transparency.

Key words: p-type Cu/Q; transparent conducting materials; conductivity; layered-structure; functional building-block

透明导体是一种在可见光区域具有高度透光性和良好导电性的材料, 目前大部分为氧化物, 或称导电氧化物 (Transparent Conducting Oxides, TCO). 透明导体同时具有透光性和导电性, 可广泛应用于透明电极、光学窗口、场效应晶体管、透明传感器和平面显示, 具有广泛的应用前景^[1], 并依其导电特性分为 n 型与 p 型.

1954 年, Rupperecht 报道了第一个 n 型 TCO-ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)^[2], 随后 FTO ($\text{Sn}_2\text{O}_3:\text{F}$)、AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$)、IMO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$)^[3,4] 等相继研究并应用于透明电极、光学窗口等领域. p 型透明导体的历史相对短暂, 直到 1997 年 Kawazoe 才报道 CuAlO_2 具

有 p 型导电特性^[5]. 与 n 型导体相比, p 型 TCO 的电导率太低 (差 5~6 个数量级), 无法达到应用要求, 大大限制了透明导体的广泛应用. 如太阳能电池 (由透光的电极、吸光的 p-i-n 光电转换层和不透光的背电极组成), 透明导体是关键材料^[6,7]; 目前使用的透明电极是以 ITO 为代表的 n 型透明导电膜. 若能开发出性能优异的 p 型 TCO 作为电池的透明隧道结, 在其间掺入各波段中光电转换效率高的吸光层, 便能最大程度地实现全光谱太阳能的有效利用, 使光生电子、空穴高效分离; 进而大幅度提高光伏转换效率、降低光伏发电成本. 透明导电材料 (Transparent Conducting Materials, TCMs) 还可用作导电多功能窗, 在能源

日趋严峻的将来,无疑是重要的科技进步. TCMs 亦可制作透明二极管,该器件的产生将改变人们生活.

然而,由于高性能 p 型材料的缺乏,透明导体在应用上难以深入和广泛展开,更无法实现 TCMs 构成的 p-n 结及相应透明器件. 材料研究上,大部分 p 型 TCMs 仍围绕具有 CuAlO_2 结构特征的氧化物,或 NiO 、 ZnO 等几个特定物. 究其原因,主要是缺乏相关模型的指导,无法从材料设计角度给出寻找 p 型 TCMs 的方法. 有鉴于此,本工作将探讨 p 型含铜硫系 TCMs,利用结构功能区模型来设计 Cu/Q ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 透明导体,寻找性能优越的层状 Cu/Q 化合物,开展透光与导电性能研究.

1 材料设计与制备

1.1 材料设计

透明导体,就导电率而言仍是一种半导体. 半导体材料的透光性和导电性均与其光学带隙 E_g 密切相关:高的透光性,要求材料的带隙要宽,即 E_g 尽可能大,以保证对可见光尽可能小的吸收;与此相反,高导电率则要求材料的带隙要窄,即 E_g 尽可能小,以保证载流子易于传输. 如何在同一材料中实现高透光性和高导电率,是透明导电材料设计的关键.

本工作提出的设计思路:在带隙间掺入一个很窄的能带,带内电子部分填充,这将使材料具有类似于金属的导电特性;同时,由于引入的能带很窄,对材料的带隙影响很小,几乎不会影响材料的透光性能. 这个引入的能带如果在导带底,材料为 n 型导电;若位于价带顶,则为 p 型材料(见图 1).

研究发现,含铜半导体的能带结构恰好符合上述概念,即在价带顶有一个很窄的 Cu 的 3d 能带,如目前广泛研究的 p 型材料 LaCuOS ^[8]. 同时发现,经掺杂改性或结构调控,可使带内电子部分填充,进而使之成为性能优异的 p 型 TCMs. 结合超导材料大多含铜,材料的导电特性与铜成分密切相关,经过抽象,提出结构功能区概念;并依透明导体兼具透光性和导电性对应细分为导电功能区 and 透光功能区,具体思路如下.

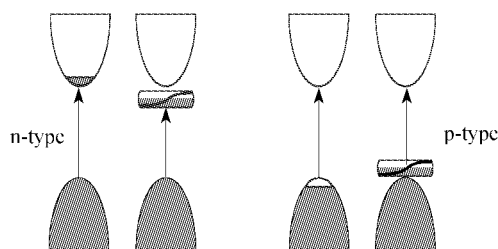


图 1 协调材料透光性与导电性矛盾的设计思路示意图

Fig. 1 Design of new TCMs to harmonize the conflict of transparency and conductivity

首先来设计透光功能区. 从物质的颜色出发,红色氧化亚铜和黑色硫化铜的能隙都很窄;氧化铜和硫化亚铜则是黑色导体(部分含氧或硫系物的颜色及带隙见表 1). 假想在氧化亚铜中掺杂白色(或称无色)的宽能隙氧化物(如 Al , Ga , Y , Sc , In , Sr , Ba , Ln 的氧化物),随着白色氧化物含量的增加,最终生成物的颜色变浅、带隙增大(透明度逐渐增强). 如 Cu_2O 中掺 Al_2O_3 ($7 \sim 9\text{eV}$) 生成 CuAlO_2 ,带隙宽度 E_g 从 $<2.1\text{eV}$ 增大至 3.5eV . 目前广泛研究的 p 型导体 CuMO_2 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{In}$) 和 SrCu_2O_2 便是代表,可认为是在深色(窄能隙)的 Cu_2O 中掺入浅色或无色氧化物 M_2O_3 或 SrO ,使其能隙拓宽. 同样,在深色窄能隙的 Cu_2S 中掺杂一定量浅色或白色的 $\text{BaS}(\text{SrS})$ 或 BaF_2 ,可以得到颜色稀释变浅的 BaCu_2S_2 (SrCu_2S_2)^[9,10] 和 BaCuFS ^[11]. Cu_2S 的带隙约为 1.7eV ,而 BaCu_2S_2 为 2.3eV , BaCuFS 的能隙更大,达到 3.1eV ,可见这种颜色的稀释效应很强. 此外,黑色的 Cu_2S 、 Cu_2Se 和 Cu_2Te 通过掺杂 La_2O_3 ,可得到白色 LaCuOS 、灰白色 LaCuOSe 和浅黄色 LaCuOTe (表 1). 这种掺杂使得材料带隙宽化的功能成分可抽象出来并定义为透光功能区.

其次,对于电导率的提高,可以从晶体结构及能带结构组成来分析. p 型 TCMs 有一个共同特征,即除 ZnO 、 NiO 等极少数氧化物外,p 型 TCMs 几乎都含铜. 这些材料的价带顶都有 Cu 的 3d 轨道成分,如铜铁矿型结构的 CuMO_2 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{In}$ 等),价带顶由 Cu 的 3d 和 O 的 2p 轨道构成;在 BaCu_2S_2 、

表 1 部分含铜氧或硫(系)化合物的表现颜色与带隙^[12]

Table 1 Selected oxides / sulfides / oxy-chalcogenides and their band gaps^[12]

Narrow gap materials			Wide gap materials			Transparent conducting materials		
Compound	Color	E_g/eV	Compound	Color	E_g/eV	Compound	Color	E_g/eV
Cu_2O	red	2.0	La_2O_3	white	4.3	CuAlO_2	white	3.9
Cu_2S	black	1.7	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	white	3.5	BaCuFS	white	3.5
Cu_2Se	black	1.0–1.1	SrO	white	5.2	LaCuOS	white	3.1
Cu_2Te	black	0.5	SrS	white	4.3	LaCuOSe	pale	2.8
Cu_{2-x}S	black	0	Sc_2O_3	white	6.3	LaCuOTe	yellow	2.3

BaCuFS和LaCuOS中,价带顶通常由Cu的3d和S的2p杂化组成. 对于p型导电材料即空穴参与导电的化合物,价带顶的电子构成至关重要. 此类材料中价带顶影响导电特性的功能成分抽象定义为导电功能区.

综上所述,不管是氧化物还是氧硫系化物,进行p型透明导体设计时,TCMs材料都可被设想成深色的Cu₂O或Cu₂Q(Q=S,Se,Te)被白色的高度离子/共价型氧化物AO(A=碱土金属)、M₂O₃(M=Sc,Y,稀土元素)或Al₂O₃等剪切和分割成低维Cu/O或Cu/S线或片,进而同时获得良好的导电与透光性能. 以Cu₂S为例,其被分割成片(严格应称为层)的功能区示意图见图2,导电单元被划分为前面定义的导电功能层和透光功能层,与Cu相关的区域作为导电功能层,而其它区域为透光功能层. 即按功能特征把整个晶体结构划分为若干区域,各区域完成相应的特征功能(导电性能或透光性能),且区域可以是短程(有限)也可以是长程(无限),可以是零维、一维、二维或三维. 本文将重点阐述二维层状材料,即具有层状结构特征的导电功能区 and 透光功能区的Cu/Q系列材料.

1.2 材料制备

材料制备包括真空固相高温反应VST合成目标粉体、块体材料以及惰性气氛下放电等离子体烧结法SPS制备块体材料.

高纯度Sc₂O₃和La₂O₃先于1223~1273K下预烧12h,使其吸附的H₂O和CO₂充分排尽;因SrO易吸潮,SrCO₃分解所得SrO应于773K保温备用. 其余试剂La、Cu、Cu₂S、CuO、SrS、Te纯度均不低于99.9%. LaCuOTe与Sr₃Cu₂Sc₂O₅S₂按配比称料并装入石英玻璃管,经抽真空(10⁻²Pa)-充氩气-抽真空操作后用氢氧火焰进行封装. 熔封石英管经1K/min升温至1023K与1073K并保温12h后,进行开管、研磨、再熔封及高温反应. 上述操作重复2次后,所得粉体进行物相表征(D/max 2550)与吸收光谱测定(UV-3010);经VST或SPS烧结制备测试样品、测定电学性能. 相关性能测试方法详见文献^[13].

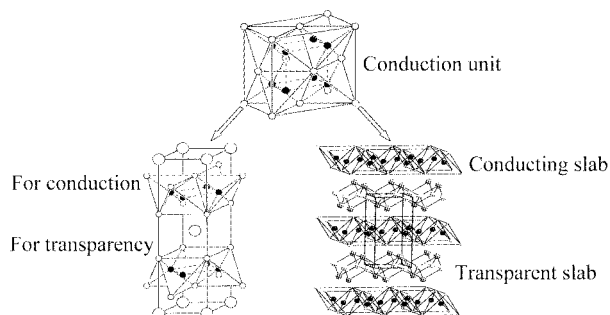


图2 晶体结构中结构功能区的分割示意图

Fig.2 Schematic segmentation for the building functional units

2 结果与讨论

2.1 LaCuOTe

前期合成LaCuOTe晶体及其结构解析发现^[14], LaCuOTe的晶体结构与LaCuOS同构,属于四方晶系的P4/nmm空间群. 该物质结构可理解为层状(见图3),分别由反氧化铅结构层[La₂O₂]和氧化铅结构层[Cu₂Te₂]沿c轴方向交替排列组成. LaCuOS及其掺杂体系是综合性能较为优良的p型透明导体,从晶体结构的相似性以及上述结构功能区设计p型TCMs的思路,可以预期LaCuOTe是理想的p型TCMs候选材料. 这是因为LaCuOTe晶体中[Cu₂Te₂]和[La₂O₂]结构功能层分别由CuTe₄四面体和OLa₄四面体通过共边构成(六条边中的四条,见图中多面体部分),符合结构功能区设计思想,并对应模型的导电功能区和透光功能区,分别主导材料的p型导电与透光性能.

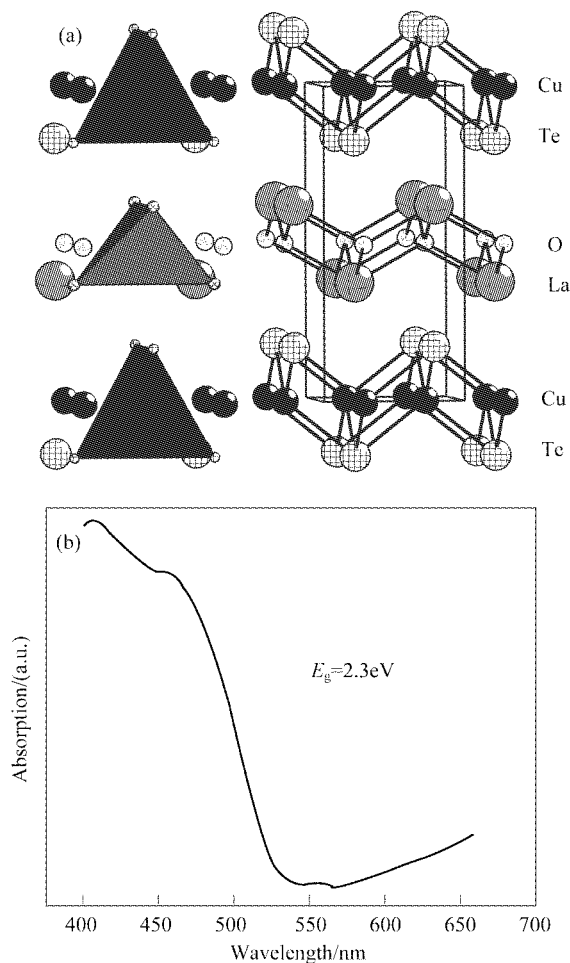


图3 LaCuOTe层状结构由交替排列的[La₂O₂]和[Cu₂Te₂]层组成(a)及其粉末吸收光谱(b)

Fig.3 Layered structure of LaCuOTe from alternating stack of [La₂O₂] and [Cu₂Te₂] layers along c axis by edge-sharing of OLa₄ and CuTe₄ tetrahedra (a) and its absorption spectrum (b)

LaCuOTe 样品的吸收光谱显示(图3(b)),其吸收边位置处于 540nm 附近,对应能隙约为 2.30eV. 硫系元素 Q 从 S、Se 到 Te,其 p 轨道能级依次升高,带动价带顶 VBM 向费米面附近移动,带隙 E_g 相应减少(如 LaCuOS 为 3.1eV、LaCuOSe 为 2.8eV),因此,LaCuOTe 的能隙为 2.30eV 较为合理.

LaCuOTe 的电导率(σ)随温度(T)的变化关系如图4所示,呈现类金属的导电特性. 即在 150~300K 内 σ 随温度升高线性降低;在 300~500K 范围呈抛物线形状. LaCuOTe 电导率在测试温度范围内随 T 变化不太大(1.95~1.35S/cm),具有类金属变化规律,与同构的 LaCuOS 形成鲜明对比(电导率数量级变化,图4(b)). LaCuOTe 此特性应可归功于 Te 的 $5p$ 价轨道和 Cu $3d$ 价轨道更加接近. 即 LaCuOQ ($Q = S, Se, Te$) 体系中,随着 Q 从 S、Se 变化到 Te,其 np 轨道能级依次升高,更接近价带顶 VBM, Cu $3d$ 与 Qnp 之间相互作用增强,导电途径更趋合理、电导率显著增大. 此外,LaCuOTe 的室温 Seebeck 系数与 Hall 系数分别为 $+35\mu\text{V/K}$ 和 $+48\text{cm}^3/\text{C}$,说明 LaCuOTe 确为 p 型导电.

研究比较发现,LaCuOS 电导率与报道的 LaCuOS 薄膜相当^[15],说明本试验方法稳定、测试结果可信;但 LaCuOTe 的室温导电率高出 LaCuOS 几百倍,这不

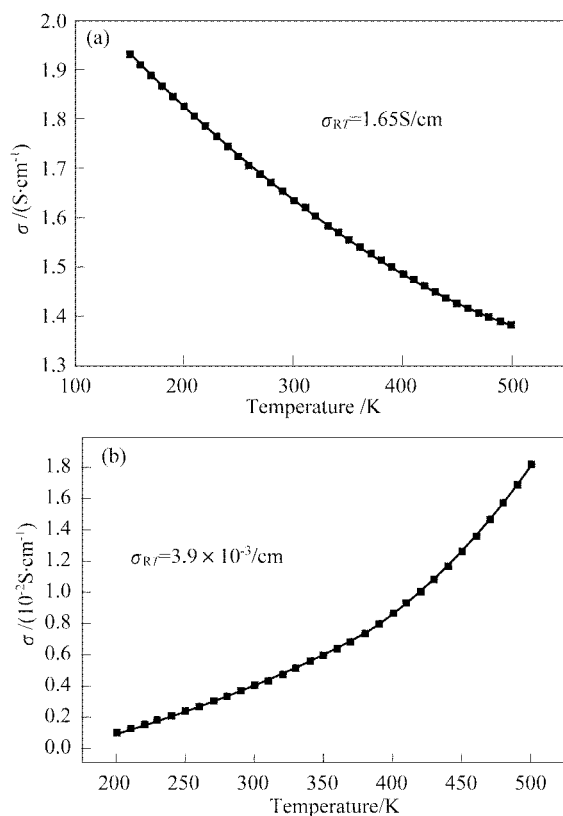


图4 LaCuOTe(a)与LaCuOS(b)电导率随温度的变化关系
Fig. 4 The electrical conductivities of LaCuOTe (a) and LaCuOS (b) vs temperature

仅由于载流子浓度强烈依赖于样品制备及处理工艺^[15],能带结构及其导电途径也是其中的原因. 图5是TB-LMTO方法计算 LaCuOS 和 LaCuOTe 的能带结构. 由图可知,LaCuOS 的最高占据分子轨道 HOMO 和最低未占据分子轨道 LUMO 处于相同 k 空间,即 LaCuOS 的价带顶 VBM 和导带底 CBM 都对应 G 点,是直接带隙材料. 而 LaCuOTe 的能带结构稍有不同(见图5(b)),HOMO 对应的导带底(Γ 点),虽然仍可看作是 LUMO,但显然已与附近 M 点非常接近,且后者更为平坦,表明 LaCuOTe 带间或存在非直接跃迁. 这对改善材料的透光性,尤其是导电性能非常有利.

图6给出了 LaCuOQ ($Q = S, Se, Te$) 及组成元素 Cu 和 Q 的电子态密度 DOS. 显然易见,LaCuOTe 的价带顶 VBM 由 Cu $3d$ 和 Te $5p$ 控制,即其 p 型导电特性由 $[\text{Cu}_2\text{Te}_2]$ 功能层主导. 图中细实线显示, S $3p$ 轨道能级远远低于 Te $5p$,表明 Cu $3d$ - S $3p$ 之间杂化作用较 Cu $3d$ - Te $5p$ 弱. 此外, Cu $3d$ 轨道在价带附近的弥散度按 S、Se 和 Te 的次序依次增强(图中阴影部分),预示空穴有效质量逐步减小. 总之, LaCuOQ ($Q = S, Se, Te$) 材料的导电途径由 Cu $3d$ - Qnp 组成,导电途径依 Q 更趋合理,这便是 LaCuOTe 具有更大空穴迁移率的根源.

2.2 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$

LaCuOTe 的室温导电率虽然达到 1.65S/cm,但同时发现其能隙较窄(2.3eV),很难让波长小于

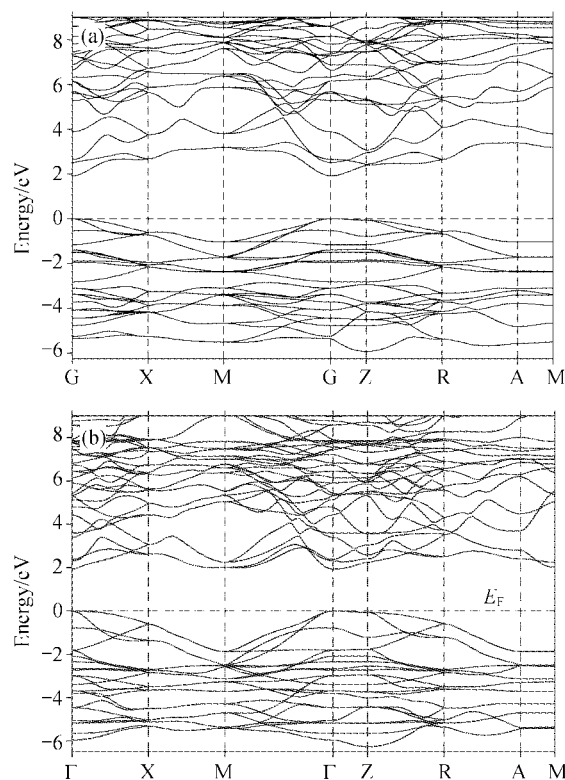


图5 LaCuOS(a)与LaCuOTe(b)的能带结构图
Fig. 5 The band structures of LaCuOS (a) and LaCuOTe (b)

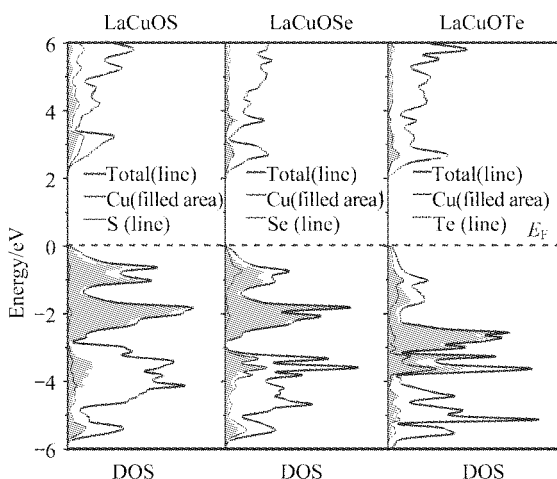


图6 LaCuOQ (Q = S, Se, Te)态密度图

Fig. 6 Total and partial DOS of LaCuOQ (Q = S, Se, Te)

540nm (黄光~紫光部分) 可见光透过,部分限制了该材料(透光性而言)的深度开发及广泛应用.与此同时,LaCuOQ(Q=S, Se, Te)材料中交替排列的两种结构功能层(区)类似于衍射、干涉等试验使用的光栅,主导透光的结构功能区对应光栅中的透光栅格(透光的缝隙),只是其空间尺度进一步得到微细化(微米级到纳米级).

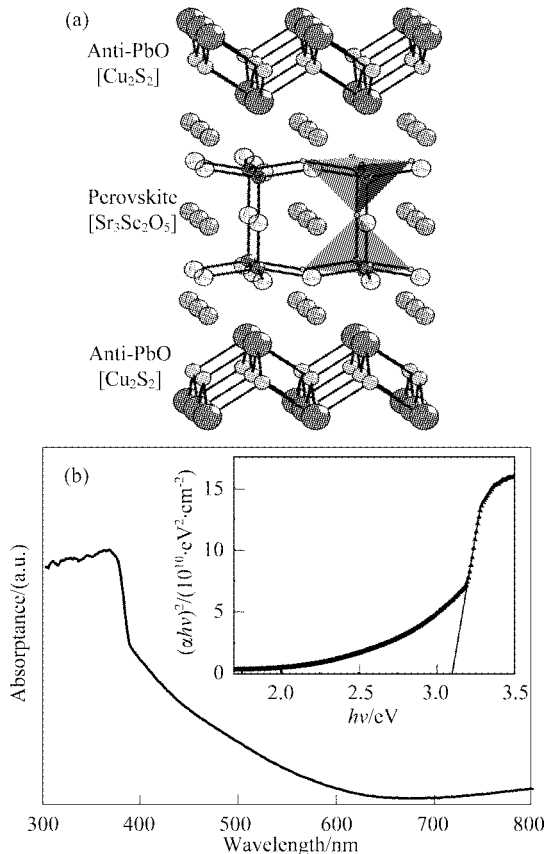


图7 层状 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 的晶体结构(a)与光学吸收光谱(b)
Fig. 7 Crystal structure of layered $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (a) and its optical absorption spectra (b)

$\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (或写成 $[\text{Cu}_2\text{S}_2][\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$) 符合上述结构功能区概念,由反氧化铅结构的 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 层和钙钛矿结构的 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层组成,主导透光的 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层对应光栅中的缝隙或结构功能区中透光功能层^[16]. 与 LaCuOQ (Q = S, Se, Te) 中 $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 相比,较厚的透光层 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 应可增大材料带隙,改善透光性提供结构保障. 此外,钙钛矿本身是广泛研究的体系,具有许多独特的物理性能,如阳离子易缺位、可接受几乎所有元素掺杂^[17]. 因此, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 应是上述模型应用所得 p 型透明导体的又一个理想候选材料.

$\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (简称为 SCSOS) 的吸收光谱绘于图7,发现其在 400nm 附近开始急剧增大,对应能隙宽度约为 3.1eV. 除波长小于 400nm 的紫外光会被材料吸收阻挡外,该能隙 E_g 值可使全波段可见光透过,完全满足透明导体对材料宽能隙的要求.

SCSOS 样品经 VST 与 SPS 处理,测得 σ 随 T 变化关系如图8所示: σ 随 T 升高而增大,呈半导体导电特性. VST 样品本征电导率达到 0.9S/cm,高出 LaCuOS 约 2 个数量级,与 Sr 掺杂 LaCuOS 相当 (2.0S/cm)^[15]. SPS 样品室温电导率为 2.9S/cm,较 VST 样品显著增大. SCSOS 的赛贝克斯系数为正值,约为 $150\mu\text{V/K}$,表明其主导载流子为空穴、导电类型为 p 型.

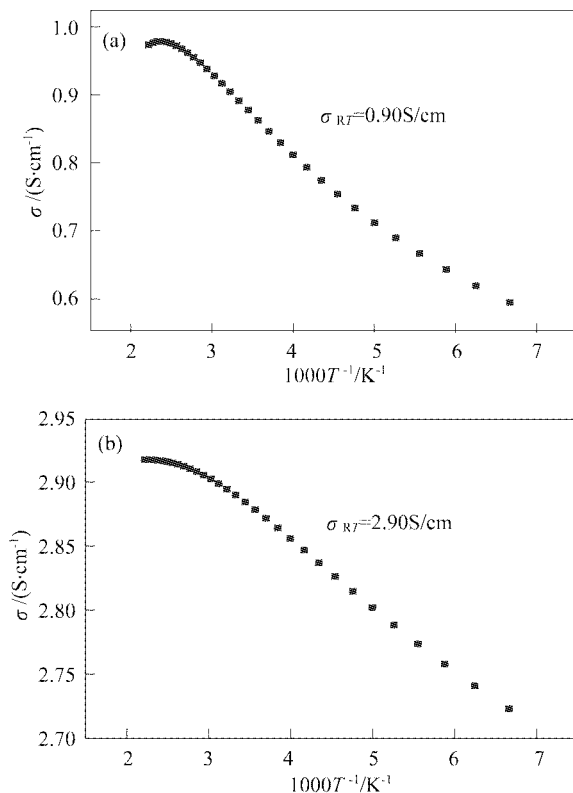
图8 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 电导率随温度的变化关系

Fig. 8 Conductivity of $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ vs temperature
(a) VST sample; (b) SPS sample

比较 VST 和 SPS 样品的导电性能,发现电荷迁移率改善是 SPS 样品导电率快速增大的根本原因. 如电荷迁移率从 VST 样品的 $42.6\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 迅速提高到 $240\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (SPS 样品),增加约 6 倍;相应载流子浓度变化幅度较小,仅从 $13 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 减小为 $7.9 \times 10^{16}/\text{cm}^3$. SCSOS 的空穴起源机构类似于 LaCuOS 等,与少量铜离子的空位 (V_{Cu}) 相关. 此外,该材料中 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层的阳离子缺位 (V_{Sr} 或 V_{Sc}) 同样可产生空穴. $\text{Sr}_{3-x}\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 和 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_{2-x}\text{O}_5\text{S}_2$ 的研究表明^[12], $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层中 Sc^{3+} 位较 Sr^{2+} 位更容易出现缺位,产生空穴. 此结果亦被 SCSOS 具有较 LaCuOS ($\sim 10^{15}/\text{cm}^3$) 更高的载流子浓度 ($10^{16} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$) 所佐证.

此外,SCSOS 的电荷迁移率远大于其他含铜的 TCM 材料,如 BaCu_2S_2 ($3.5\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$), $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ga})\text{O}_2$ ($0.1 \sim 0.2\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$), SrCu_2O_2 ($0.46\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) 以及 LaCuOS ($10^{-1}\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) 等^[8,12,15]. 这是因为,电荷迁移率与导电功能层 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 密切相关. LaCuOQ (Q = S, Se, Te) 的空穴载流子全部来源于 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 层中 V_{Cu} ,致使 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 结构层中出现结构缺陷,缺陷或杂质散射将导致电荷迁移率降低. 与之比较,SCSOS 由 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 和 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层组成,透光功能层 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 也可产生空穴电荷,能减少导电功能层 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 中的缺陷数量,较好地保持导电途径的完整性,因而电荷迁移率得以显著改善. SPS 处理较 VST 显著改善 SCSOS 电荷迁移率,则与烧结温度较低,引入缺陷较少密切相关.

SCSOS 的态密度 DOS (图 9) 显示:较厚钙钛矿结构层 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 的掺入,使得价带顶 VBM 的态密度出现适度弥散,VBM 主要由 Cu3d 和 S3p 组成,并由 Cu3d 控制. 强金属性的 Sr^{2+} 和 Sc^{2+} 离子的 DOS 虽然离导电底 CBM 稍远,但 Sr^{2+} 和 Sc^{2+} 使 CBM 得到部分提升,导致 CBM 与 VBM 之间的能隙部分宽化,即 E_g

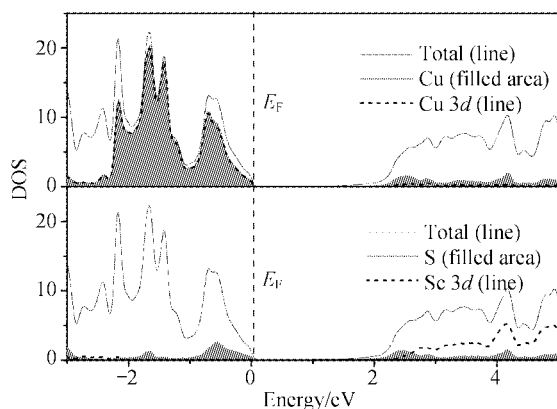


图 9 SCSOS 的态密度 DOS, VBM 由 Cu3d 主导, CBM 由 Cu4s 和 S3p 组成

Fig. 9 Total and partial density of states (DOS) of $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$, where VBM is dominated by Cu3d and CBM composed of the hybridized Cu4s and S3p states

增大. 可见, Sr^{2+} 、 Sc^{2+} 离子的引入不仅增大了材料带隙,更重要的是 Sr^{2+} 、 Sc^{2+} 和 O^{2-} 组成钙钛结构层 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$, 适合掺杂处理.

3 结论

利用结构功能区模型的导电功能区和透光功能区,成功设计了新型 p 型 Cu/Q 透明导体. LaCuOTe 和 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 结构层 $[\text{Cu}_2\text{Te}_2]$ 和 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 对应导电功能区; $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 和 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 对应透光功能区,符合模型设计思想,预测为新型 TCMs. 吸收光谱和电导率等验证了结构功能区设计 p 型 Cu/Q 透明导体的可行性和正确性;经调控功能区,如改变 LaCuOS 导电功能区 ($[\text{Cu}_2\text{S}_2] \rightarrow [\text{Cu}_2\text{Te}_2]$) 可显著提高材料电导率 ($10^{-3}\text{S}/\text{cm} \rightarrow 10^0\text{S}/\text{cm}$);替换 LaCuOTe 中透光功能区 ($[\text{La}_2\text{O}_2] \rightarrow [\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$) 能可控改善材料透光性 ($2.3\text{eV} \rightarrow 3.1\text{eV}$).

结构功能区模型不仅有助于理解现有材料的结构和性能间关系,且利用导电功能区和透光功能区能成功设计一类 p 型 Cu/Q 透明导体,指导更多科研探索工作,特别是 TCMs 的广泛和深入研究获得具有剪裁性能的新型化合物.

参考文献:

- [1] Ginley D S, Bright C. *MRS Bulletin*, 2000, **25**(8): 15-18.
- [2] Rupprecht G. *Z. Phys.*, 1954, **139**: 504-517.
- [3] Cachet H, Gamard A, Campet G, et al. *Thin Solid Films*, 2001, **388**(1-2): 41-49.
- [4] Huang L, Li X F, Zhang Q, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2005, **A23**(5): 1350-1353.
- [5] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, et al. *Nature*, 1997, **389**: 939-942.
- [6] Thomas G. *Nature*, 1997, **389**: 907-908.
- [7] Wager J F. *Science*, 2003, **300**(5623): 1245-1246.
- [8] Ueda K, Inoue S, Hirose S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(17): 2701-2703.
- [9] Kurosaki K, Uneda H, Muta H, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(5): 053705-1-4.
- [10] Wang Y M, Liu M L, Huang F Q, et al. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(13): 3102.
- [11] Park C H, Keszler D A, Yanagi H, et al. *Thin Solid Films*, 2003, **445**(2): 288-293.
- [12] 吴历斌. 新型 p 型透明导电含铜硫系化合物. 中国科学院上海硅酸盐所博士论文, 2006.
- [13] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(4): 1864-1868.
- [14] Liu M L, Wu L B, Huang F Q, et al. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(1): 62-69.
- [15] Hiramatsu H, Orita M, Hirano M, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(11): 9177-9181.
- [16] Ottschi K, Ogino H, Shimoyama J, et al. *J. Low Temp. Phys.*, 1999, **117**(3-4): 729-733.
- [17] Tokura Y. *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Singapore: Gordon and Breach Science Publishers, 2000, **2**: 8-9.