

文章编号: 1000-324X(2007)01-0007-08

p 型含铜透明导电材料的新进展

吴历斌, 江 莞, 黄富强

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 基于 p 型透明导体在平面显示、透明二极管和太阳能发电等领域的广泛应用前景, 一些含铜的透明导体材料因具有优异的性能而备受人们关注. 本文综述了 p 型含铜透明导体的研究现状. 重点介绍含铜的氧化物和氧硫化合物的本征及其掺杂研究进展, 从结构化学的角度论述了此类化合物 p 型导电的机理及共性. 研究结果表明, 含 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 导电层的层状氧硫化合物是颇具潜力的 p 型透明导体候选材料.

关 键 词: p 型; 透明导体; 层状结构

中图分类号: TM242 **文献标识码:** A

Recent Research of Cu-based Transparent Conducting Materials with p-type

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

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

Abstract: Cu-based transparent conducting materials (TCMs) have many special properties, so they can be used in many application fields such as panel display, transparent transistor, and solar photovoltaic energy systems. In this paper, the recent achievements on the TCMs of some Cu-based oxides and oxysulfides are reviewed, which are focused on the structure chemistry and conducting mechanism, considering the strong correlation between structure and performance. It is pointed out that conducting $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ layers are quite common and important for p-type conducting, and the layered-structure will promise a wide band gap for the materials.

Key words p-type; transparent conducting material; layered structure

1 引言

透明导体是一种在可见光区域具有高透光性和高导电率的材料. 1907 年, Badeker 首次报道了半透明导电的 CdO 材料^[1], 引起了人们对透明导体的较大兴趣. 但直到二战期间, 由于军事上的需求, 透明导体材料才得到广泛的重视和应用. 目前, 主要的透明导体都是氧化物, 也称透明导电氧化物 (TCO). TCO 材料根据导电载流子类型分为 n 型和 p 型两类. n 型 TCO 材料作为透明电极, 如 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}(\text{ITO})$ 和 $\text{SnO}_2:\text{F}(\text{FTO})$, 已经在平面显示、建筑和太阳光伏能源系统中有广泛应用^[2]. 据统计估算, 2004 年与平面显示相关的市场交易额近 250

亿美元, 透明导体的重要性可见一斑^[3].

近年来, 为缓解能源紧张世界各国都在大力支持太阳能光电产业的发展, 进而推动了光伏工业 (如太阳光伏能源系统) 的突飞猛进. 日本于 1992 年启动了“新阳光计划”, 到 2003 年其光伏组件生产已占世界的 50%; 德国通过对可再生能源立法、政府补贴等措施, 大大推动了光伏产业的发展, 使其成为继日本之后世界光伏发电发展最快的国家. 最新数据显示, 全球光伏发电从 1998 年的 154.9MW 增加到 2003 年的 742.28MW, 年均增长率为 36.8%, 已超过风力发电的平均增长速度. 2004 年, 全球光伏组件产量是 7 年前的 10 倍. 太阳能发电在各个国家受到特殊重视, 但由于高性能 p 型 TCO 材料

收稿日期: 2006-03-02, 收到修改稿日期: 2006-05-25

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助; 国家自然科学基金 (20471068)

作者简介: 吴历斌 (1976-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 黄富强. E-mail: huangfq@mail.sic.ac.cn

的缺乏, 仍存在能量转换效率太低等问题. 如果太阳光伏能源系统能够使用 p 型材料, 实现 n 型和 p 型材料组装, 最大程度地使太阳能进入装置中, 就可以大幅度提高光电转换效率, 降低太阳能光电系统的发电成本 (目前为煤电 5 至 8 倍, 我国完全商业化运作的并网光伏发电的上网电价约为每度 3.4 元). 此外, p 型 TCO 材料也可以用于制作透明二极管, 该器件的诞生必将改变人们的生活.

p 型 TCO 材料的探索研究广泛开展并取得了一些成果, 但是长期以来并未有重大的突破. 1997 年《Nature》报道了 CuAlO_2 具有 p 型导电特性和在可见光区一般的透明度^[4]. p 型透明导体研究终于从特定的几个氧化物 (如 In_2O_3 和 SnO_2 等)^[5] 的掺杂转移到 CuAlO_2 、 NiO 和 SrCu_2O_2 等体系. 最近, 在同构的 CuMO_2 ($M=\text{Ga}$ 、 Y 、 Sc 、 In) 中也发现了类似 CuAlO_2 的 p 型导电性质^[6~8]. N、P 或 As 掺杂的 ZnO 薄膜是近年来 p 型透明导体研究的另一个热点, 人们采用脉冲激光沉积、分子束外延、金属有机化学气相沉积、磁控溅射等薄膜生长方法制备出高质量的 ZnO 薄膜, 但 p 型掺杂会在材料内部产生间隙 Zn 和氧空位等“空穴杀手”, 无法实现稳定而实用化的 p 型导电^[9~14]. 2000 年 Huang 报道了新型透明导体材料 $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$ ^[15], 指出其室温导电率高达 $2.6 \times 10^4 \text{ S/cm}$, 立刻引起了广泛关注 (当时没有实验证实 p 型导电性). 同年, K. Ueda 证实与 $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$ 相关的 LaCuOS 是 p 型半导体^[16].

从此, p 型透明导体材料 (TCMs) 的搜寻研究不再局限于氧化物, 氧硫化合物成为另一个很好的选择^[17~19]. 部分典型 p 型透明导体的导电率、霍尔迁移率和能带宽度列于表 1. 本文主要就氧化物和氧硫化合物等几类具有鲜明特点的 p 型 TCMs, 从结构化学的角度作简单介绍, 以期引起人们对新型 TCMs 的关注.

2 p 型含铜 (或银) 透明导体

2.1 AMO_2 型 TCO 材料 ($A=\text{Cu}$ 、 Ag , $M=+3$ 价金属)

铜铁矿型结构的 AMO_2 可以描述为 MO_6 八面体通过共棱组成的 $[\text{MO}_2]$ 层和线形二配位的 +1 价的 A 层交替排列组成, 见图 1. AMO_2 氧化物根据 M 离子的尺度不同, 交替排列的结构层 $[\text{MO}_2]$ 层和 A 层可以有 $Aa-Bb-Aa$ 和 $Aa-Bb-Cc-Aa$ 两种堆积方式, 分别对应六方 $P6_3/mmc$ 和菱方 $R3m$ 空间群. 以铜铁矿 CuAlO_2 为例, 每个氧离子与周围一个铜离子和三个铝离子形成四面体结构, $[\text{CuO}_2]$ 层由 +1 价的铜连接且层间的铜位于同一平面; Cu 3d 能级与 O 2p 能级相差不太大, 可以形成相互作用, 削弱了氧离子对引入空穴的局域作用, 故对 p 型导电非常有利.

1997 年 Kawazoe H 等人报道了 CuAlO_2 的导电性能^[4], 指出其薄膜的室温电导率为 $9.5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,

表 1 典型 p 型透明导体的室温电导率 (σ)、霍尔迁移率 (μ) 和光学带隙 (E_g)
Table 1 Room temperature electrical conductivity (σ), hall mobility (μ), and optical band gap (E_g) of selected TCMs

Material	Form	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	E_g/eV	Ref
CuAlO_2	Undoped film	9.5×10^{-2}	10.4	3.5	4
	Mg-doped film	5.0	2.0	3.5	7
CuScO_2	Undoped film	3.7×10^{-1}	0.05	3.3	8
	Excess O film	30	—	3.3	6
SrCu_2O_2	Undoped film	3.9×10^{-3}	—	3.3	26
	K-doped film	4.8×10^{-2}	0.46	3.3	26
ZnO	N-In codoped film	59	155	3.4	14
LaCuOS	Undoped film	1.2×10^{-2}	0.1	3.1	16
	Sr-doped film	20	0.47	3.1	39
$\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$	Single crystal	2.6×10^4	—	—	13
	Undoped bulk	2.0	—	2.2	Our work
$\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$	Undoped bulk	2.9	240	3.1	Our work

表 2 p 型铜铁矿及其掺杂薄膜的光电性能

Table 2 Delafossite-like p-type TCO thin films with different dopant and related optoelectrical parameters at room temperature: conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), optical band gap (E_g)

Material	Doping/%	Thick/ μm	Trans/%	E_g/eV	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$S/\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$
CuAlO ₂	—	230	70	3.5	3.4×10^{-1}	+214
CuGaO ₂	—	500	80	3.6	6.3×10^{-2}	+560
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	0.5	150	60	3.4	1.0	+500
CuIn _{1-x} Ca _x O ₂	0.07	170	70	3.9	2.8×10^{-2}	+480
CuCrO ₂	—	250	40	3.1	1.0	—
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	0.5	270	50	3.1	220	+150
CuYO ₂	—	200	60	3.5	2.5×10^{-2}	—
CuY _{1-x} Ca _x O ₂	0.01~0.02	240	50	3.5	1.05	+275
CuScO ₂	—	110	40	3.3	30.0	—
CuSc _{1-x} Mg _x O ₂	0.05	220~250	80	3.3~3.6	7×10^{-2}	—

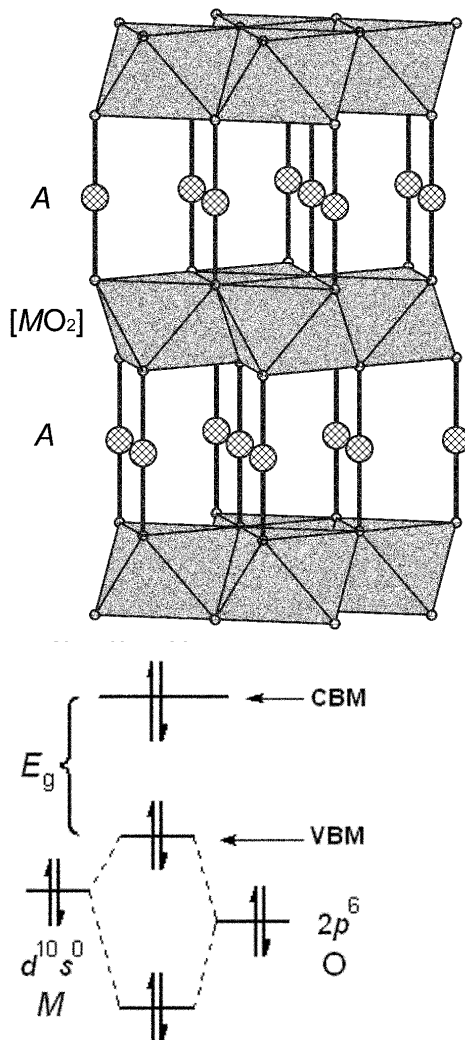


图 1 AMO_2 的晶体结构和价带工程示意图
Fig. 1 Crystal structure of AMO_2 and schematic diagram of chemical modulation of VB
载流子迁移率为 $10.4\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 随后, Yangi H

和 Ueda K 等人用脉冲激光沉积法在 Al_2O_3 基底上外延生长具有 p 型导电性的 CuAlO_2 ^[7] 和 CuGaO_2 ^[20] 薄膜, 其可见光的平均透过率为 80%, 光学禁带宽度分别为 3.5 和 3.6eV, 室温电导率为 $0.34\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $0.06\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Seebeck 系数分别为 $+214\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $+560\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (正值说明其均为 p 型导电). 由于未掺杂处理, 空穴载流子被认为源自于 Cu 空位和间隙氧, Wang Y 等人用等离子体辅助化学气相沉积法制备了 CuAlO_2 薄膜^[21], 退火处理后电导率有所提高, 增加了商业应用的可能性.

复合二元阳离子 (M 位) 铜铁矿的研究, 可归纳为如下三类: (a) M^{+2} 离子和 M^{+5} 离子按 2:1 复合的 $\text{CuM}_{2/3}^{+2}\text{M}_{1/3}^{+5}\text{O}_2$ 型. 该类型的 M 主要有 Sb、Mn、Co、Ni、Zn 和 Mg, 如 $\text{CuM}_{2/3}^{+2}\text{Sb}_{1/3}^{+5}\text{O}_2$ 室温电导率为 $0.5\text{S}/\text{cm}$, 150~200nm 薄膜的透过率可以达到 60%; (b) M^{+2} 离子和 M^{+4} 离子 1:1 复合的 $\text{CuM}_{0.5}^{+2}\text{M}_{0.5}^{+4}\text{O}_2$ 型, 主要有 $\text{AgNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{AgCo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{AgCo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{CuCo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{CuCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{CuNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{CuNi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ 等; (c) 两种同价态 M^{3+} 离子复合形成的 $\text{CuM}^{'+3}\text{M}''^{'+3}\text{O}_2$ 型. 它综合了两种单相三价金属离子铜铁矿材料的某一特性, 实现所需材料性能的平衡. 目前此类材料研究主要集中在 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$ 和 $\text{CuLa}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$, 比如 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 综合了 CuGaO_2 的高透光性和 CuFeO_2 的高导电性. 研究表明 $\text{CuGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 的室温电导率达到 $1.0\text{S}/\text{cm}$, 较单纯 CuGaO_2 ($0.02\text{S}/\text{cm}$) 提高约 2 个数量级, 并具有合适的可见光透光率 (150nm 薄膜为 50%~70%).

对 M 位的 p 型掺杂, Tate J 等用两价阳离子以及间隙氧等方法, 系统地研究了此类材料作为透明导体及其相关器件的可行性^[21]. 如掺 Mg 的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 和 $\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 、掺 Ca 的 $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 和 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 、间隙氧的 CuLaO_{2+x} 和 CuScO_{2+x} 等. $\text{CuCr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的电导率从未掺杂处理的 1.0S/cm 显著提高至 10^2S/cm , $\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2+y}$ 的电导率随着间隙氧的增加从 10^{-3}S/cm 急剧增大到 20S/cm , 而透明性逐步降低. 部分铜铁矿结构的材料及其性能列于表 2^[6,20,22~25].

2.2 SrCu_2O_2 材料

该物质结构由“Z”字型一维链 $\infty[\text{CuO}]$ 同时沿相互垂直的 a 轴和 b 轴方向延伸, 并通过 Sr 相互连接组成; 铜原子位于链中央垂直“Z”字的直线上, 见图 2. 相比 CuAlO_2 中铜间距 0.286nm , SrCu_2O_2 中 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 减小为 0.274nm (链间距为 0.313nm), 但两者铜间距均处于单质铜和半导体氧化亚铜之间. 相邻 Cu^+d^{10} 电子间的相互作用局限在 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 单链内, 对展宽其光学禁带宽度有利 ($E_g=3.3\text{eV}$).

Kudo A 等用脉冲激光沉淀法在 SiO_2 基底上成功制备 p 型 SrCu_2O_2 薄膜^[26], 并对其 K 掺杂的光电性能进行了研究. 掺杂前后室温电导率分别为 $3.9\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $4.8\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Seebeck 系数为 $+260\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 说明该物质的导电类型为 p 型. 掺杂前后带隙没有明显变化. 如果不进行掺杂, SrCu_2O_2 应为绝缘体. 为解释 p 型导电机理, Nie X 等^[27] 及 Boudin S 等^[28] 用基于第一性原理的 LDA 和 TB-LMTO 分别对 SrCu_2O_2 带结构进行了计算和分析, 认为 SrCu_2O_2 的价带由 O $2p$ 和 Cu $3d$ 杂化组成且价带顶主要来自 Cu, 并较 Cu_2O 具有更窄的价带宽度, p 型导电来自 Cu $3d^{10-\delta}$.

从原子之间相互作用出发, Boudin S 等就 CuAlO_2 和 SrCu_2O_2 的电子结构进行了比较. 发现两者的能带结构非常相似 ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 较 Cu-O 弱 30 倍的直接相互作用等), 却表现出明显不同的导电特性(如电导率 CuAlO_2 较 SrCu_2O_2 大), 认为价带顶的 Cu $3d$ 电子及其相互作用对电学性能负责. Ohta 等^[29] 从理论和实验上对 SrCu_2O_2 的光电性能进行了研究, 光电子能谱(XPS 和 UPS)显示该物质的禁带 $E_g\approx 3.3\text{eV}$, 与吸收光谱得到的结果吻合. 此外, Roy 等用溶胶-凝胶和甩胶法制备 SrCu_2O_2 薄膜^[30], 为规模化的商业应用提供了实验依据.

在 CuAlO_2 和 SrCu_2O_2 中, 氧原子的 $2p$ 能级低于铜原子的 $3d$ (见图 1), 轨道间作用较小, 且氧原

子能态通常局域化, 因此空穴较难通过 O 原子进行传递. 光学性能方面, 铜氧化物中 Cu 的配位数为 2, 线性配位为主, 有利于提高材料的透光性. 将要讨论的铜氧硫化物, 四面体对称性的晶体场分裂导致 Cu $3d$ 和 S $3p$ 在价带顶部 (VBM) 杂化, 导带底 (CBM) 的组成以 Cu $4s$ 成分为主; 一些微量掺杂或缺陷可微扰导电的 Cu 子晶格, 铜硫四面体 $[\text{CuS}_4]$ 的形变导致有利于空穴传输的 VBM 弥散; 此外, 铜氧硫化物 $E_F(p)$ 低于或接近 VBM, p 型掺杂比较容易和稳定. 因此铜氧硫化物成为 p 型透明导体颇具潜力的候选材料.

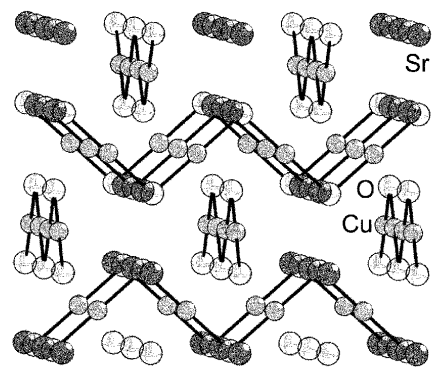


图 2 SrCu_2O_2 的晶体结构

Fig. 2 Crystal structures of SrCu_2O_2

2.3 LnCuOQ (Ln = 稀土元素, $Q=\text{S}$ 、 Se 及 Te) 及其相关体系

层状氧硫化物 LnCuOQ 由反氧化铅结构 $[\text{Cu}_2\text{Q}_2]$ 和氧化铅结构 $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 两种功能层沿 c 轴交替堆积排列, 如图 3 所示. 与前述铜铁矿材料中哑铃型 O-Cu-O 配位以及 SrCu_2O_2 中“Z”字型一维链 $\infty[\text{CuO}]$ 不同, LnCuOQ 氧硫化物体系的 Cu 和 Q 形成反氧化铅结构的 $[\text{Cu}_2\text{Q}_2]$ 层, 成为此类物质的导电途径; $[\text{Cu}_2\text{Q}_2]$ 包含 Q、Cu 和 Q 三层原子, 中间 Cu 正四边形阵列的 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 距离处于 van der Waals 作用范围内. 但量子计算发现电荷重叠 $\langle \text{Cu}^+(d^{10}) | \text{Cu}^+(d^{10}) \rangle$ 布居数很小, Cu^+ 和 Cu^+ 间不成化学键, 无法解释如此短的 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 为何种相互作用, 理论计算上尚无定论. 这种特别的弱作用和层状结构特征, 使此类材料保持为宽禁带半导体.

相比高度离子型/共价型氧化物: 氧的 $2p$ 能级低于金属原子的价带电子能级, 能带之间作用很小, 造成 Cu 位上的空穴移动性不高; 即使掺杂在氧离子上形成空穴, 通常被局域化的 O $2p$ 轨道牢牢地固定住, 在外加电场作用下也很难移动. 铜硫

氧化物 $LnCuOQ$ 中 $Q np(n \geq 3)$ 能级和 $Cu 3d$ 更加接近, 杂化组成价带顶 (VBM), 呈现出沿 $[Cu_2Q_2]$ 层内 X 和 Y 方向弥散较大而层间 Z 方向弥散较小的各相异性^[31,32]; 空穴载流子被 $[Ln_2O_2]$ 绝缘层 (亦称透光层) 局限在 $[Cu_2Q_2]$ 层内进行传输. 由此可见, $LnCuOQ$ 体系的空穴变得更加离域化, 导电途径更加合理, 导电性也更好. 因此, 最近有关 p 型透明导体的探索研究迅速集中到了此类氧硫化物.

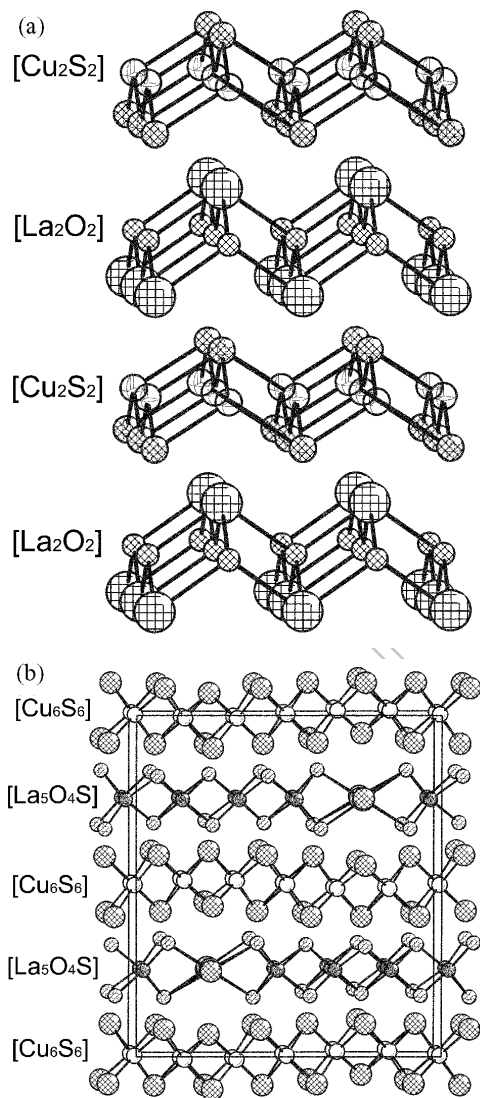


图 3 (a) $LaCuOS$ 和 (b) $La_5Cu_6O_4S_7$ 的层状结构图
Fig. 3 Crystal structure of layered (a) $LaCuOS$ and (b) $La_5Cu_6O_4S_7$

$BaCu_2S_2$ 和 $BaCuQF(Q=S, Se)$ 是含有上述 $[Cu_2Q_2]$ 的同构层状化合物, Ba 层或 $[Ba_2F_2]$ 层对应 $LaCuOQ$ 的 $[La_2O_2]$ 层, 但由于 $BaCu_2S_2$ 的带隙较窄 ($\sim 2.3 eV$)^[33], 波长 $< 540 nm$ 的可见光被完全吸收, 无法满足透明导体对高透光性的要求; $BaCuQF(Q=S, Se)$ 虽然为宽禁带材料^[34], 却无

法简单易行地合成纯相材料 (含有离子型化合物 BaF_2)^[35,36], 从而限制了它们作为 p 型透明导体的应用.

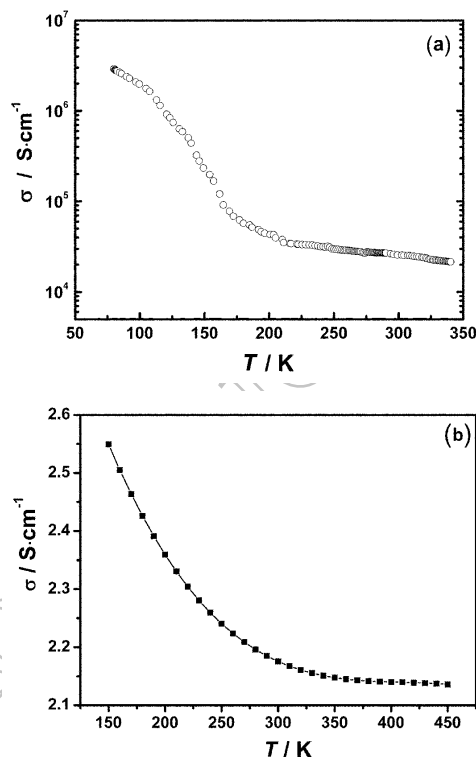


图 4 (a) 单晶和 (b) 多晶 $La_5Cu_6O_4S_7$ 电导率随温度的变化关系图

Fig. 4 Temperature dependence of conductivity of (a) single crystal and (b) ceramic $La_5Cu_6O_4S_7$

2000 年 Huang 报道了新合成的 $La_5Cu_6O_4S_7$, 指出其常温电导率高达 $2.6 \times 10^4 S \cdot cm^{-1}$ (与已经商用的 ITO 相当), 能带理论计算暗示此化合物是 p 型导体^[15]. 最近, 我们的研究发现 $La_5Cu_6O_4S_7$ 的 Seebeck 系数 ($+20.1 \mu V \cdot K^{-1}$) 和霍尔系数均为正值, 实验证实了 p 型导电特性. 从晶体结构特征看, $La_5Cu_6O_4S_7$ 可以理解为 $LaCuOS$ 中氧化铅结构层 $[La_2O_2]$ 的部分氧被 S 取代而形成 $[La_5O_4S]$ 层, 反氧化铅结构层 $[Cu_2S_2]$ 保持不变 (见图 3). 物质结构决定了 Cu 原子的价态为 $+1.2$, 即 $Cu(3d^{9.8})$ 有大量空穴, 良好导电性由此可预测. 单晶和多晶 $La_5Cu_6O_4S_7$ 电导率随温度的变化如图 4 所示, 随温度升高而逐步降低, 呈现类似金属的导电特性. 此外, $La_5Cu_6O_4S_7$ 的导电机理与 $LnCuOQ$ 体系的导电机理不同. $LnCuOQ$ 的载流子来自受主掺杂或某些非计量配比, 直接相关于掺杂原子种类和数量; $La_5Cu_6O_4S_7$ 由晶体结构本身决定, 是内在性的.

Ueda K 等用磁控溅射方法成功制备 $LaCuOS$ 薄

膜,证实 LaCuOS 是 p 型半导体^[16];薄膜的室温电导率为 $1.2 \times 10^{-2} \text{S/cm}$. 在 La 位掺杂少量 Sr,材料的电导率大幅提高(约 20 倍),在 $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 层进行 p 型掺杂增加 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 导电层载流子浓度,可控地改

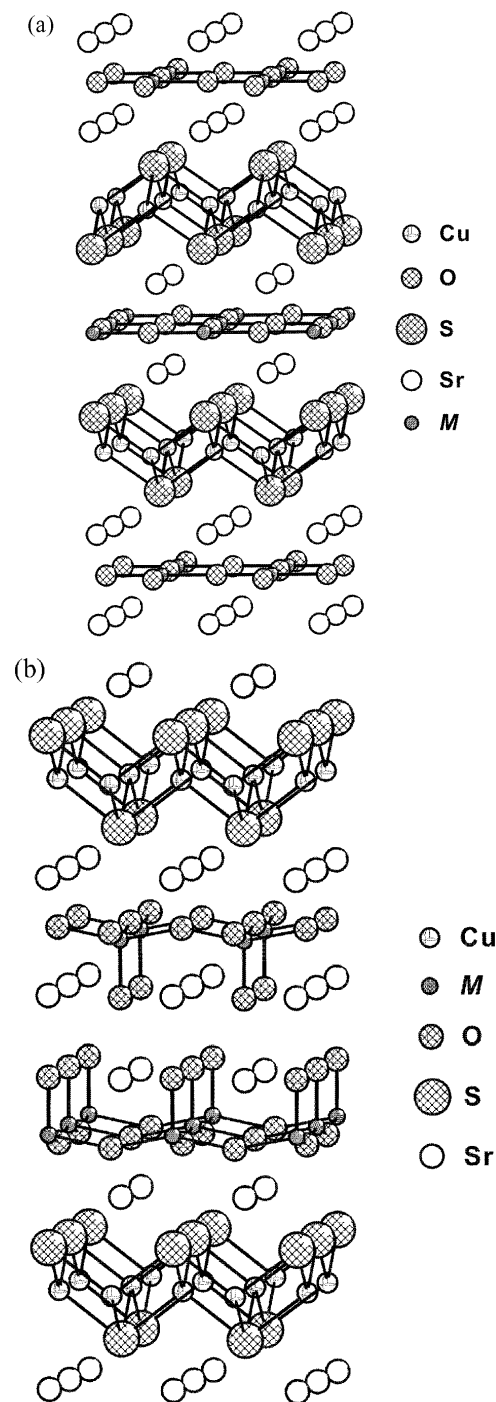


图 5 (a) $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{MO}_2\text{S}_2$ ($M=\text{Mn}$ 、 Zn)和(b) $\text{Sr}_2\text{CuMO}_3\text{S}$ ($M=\text{Ga}$ 、 In)层状结构图

Fig. 5 Crystal structure of (a) $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{MO}_2\text{S}_2$ where $M=\text{Mn}, \text{Zn}$ and (b) $\text{Sr}_2\text{CuMO}_3\text{S}$ where $M=\text{Ga}, \text{In}$, showing alternate stacking of Cu_2S_2 layers and planar MO_2 layers for $M=\text{Mn}, \text{Zn}$ or square-pyramidal MO_3 layers for $M=\text{Ga}, \text{In}$

善电导率切实可行. 2000 年后, LnCuOQ 围绕不同硫系元素 $Q(Q=\text{S}$ 、 Se 及 Te) 及各种 p 型掺杂研究广泛进行. 如 $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$, 当 $x=0\sim 1$ 时, 能隙从 3.1eV 减少为 2.8eV 而电导率从 0.65S/cm 提高到 $\sim 25\text{S/cm}$, 相应空穴迁移率提高一个数量级达到 $8.0\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[37,38]; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuOS}$ 电导率从 10^{-6}S/cm 指数增长为 7.7S/cm ($x=0.04$), 空穴载流子从 $\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 急剧增加为 $2.7 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ^[39]; Mg 掺杂的 LaCuOSe 电导率为 140S/cm, 空穴浓度较本征提高 10 倍而载流子迁移率减半^[40,41]. 由此可见, 受主 p 型掺杂主要是通过增大空穴载流子浓度来提高电导率, 硫系元素的共掺杂则通过提高载流子的迁移率来改善材料导电性能. 从能隙的可调节角度而言, 当稀土原子从 La、Pr 变化到 Nd, LnCuOS 能隙从 3.14、3.03 减小为 2.98eV, 电导率却成倍增长^[42].

2.4 Sr-Cu-M-O-S($M=\text{Zn}$ 、 Mn 、 Ga 、 Fe 、 In 及 Sc) 体系

与 LnCuOQ 相似, Sr-Cu-M-O-S 体系同为层状晶体结构, 均包含反氧化铅结构的 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 导电层. 根据金属离子 M 不同, 离子型的绝缘层分别为平面 $[\text{ZnO}_2]$ 或 $[\text{MnO}_2]$ 层(图 5a)、复式四方锥 $[\text{GaO}_3]$ 或 $[\text{InO}_3]$ 层(图 5b)、钙钛矿型 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 或 $[\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5]$ 层(图 6a). 这些材料(包括前叙的氧化物和 LnCuOQ 体系)可以想象成深色的 Cu_2O 或 Cu_2S 被无/白色的离子型或共价型化合物 AO ($A=\text{碱土金属}$)、 M_2S_3 ($M=\text{Sc}$ 、 Y 或稀土元素)、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 等剪切或分割成低维的 Cu/O 或 Cu/S 片断. 因此, 我们可以形象地把透明导体的构造分为导电功能区域和透光功能区域, 其中与 Cu 相关的区域负责导电而其他区域负责透光.

Ueda K 等人研究了 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ 和 $\text{Sr}_2\text{CuMO}_3\text{S}$ ($M=\text{Ga}$ 、 In) 体系的光电性能^[43], 发现其主体的霍尔系数均为正值, 具有 p 型导电特性. 掺杂可以大幅度($10^6 \sim 10^7$ 倍)提高材料的电导率, 达到 10^{-1}S/cm , 且吸收边位于 450~540nm 之间. Hirose H 等人在研究电子结构后发现, $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ 的导带底与价带顶分别由 Zn 4s 与 Cu 3d 和 S 3p 组成^[44]. 与 LaCuOS 中 Cu 4s 构成的导带相比, 能级较低的 Zn 4s 减少了物质的禁带宽度, 试验得出 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ 的禁带宽度 $E_g=2.7\text{eV}$. 结果表明, 此类物质可以作为新型 p 型导体的候选材料^[45,46].

$\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 的晶体结构与 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ 非常类似以外, 强金属性 Sc^{3+} 、 Sr^{2+} 和强电负性 O^{2-} 等可以增大物质的光学带隙, 并构成钙钛矿

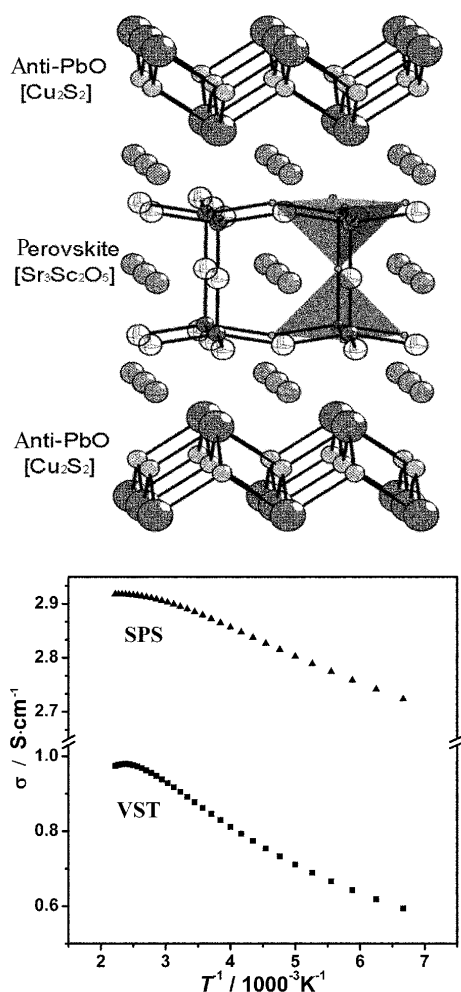


图 6 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 的层状结构及其电导率随温度变化关系

Fig. 6 Crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ and electrical conductivity as a function of temperature, where VST and SPS represent the samples treated with evacuated silica tube and spark plasma sintering, respectively 结构的 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层. 由于钙钛矿结构可以接受周期表中的几乎所有元素, 非常适合各种 (受主或施主) 掺杂, 因此, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 将表现包括光学、电学性能在内的非常广泛的诸多特有性质. 可以预测, 层状钙钛矿结构的 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 与 LaCuOS 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ 或 $\text{Sr}_2\text{CuMO}_3\text{S}$ ($M=\text{Ga}$ 、 In) 相比, 除简单可控的实现宽禁带高导电率的 p 型导体外, 还将有望在同一主体材料中完成 p 型与 n 型相结合的 p-n 结及其相应器件. 我们的前期研究结果表明, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 的室温导电率远远超过同类材料 (LaCuOS : $6.4 \times 10^{-5} \text{S/cm}$, SrCu_2O_2 : $4.8 \times 10^{-2} \text{S/cm}$, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$: $0.9 \sim 2.9 \text{S/cm}$); 该材料的迁移率为 $240 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 是迄今发现的具有最高迁移率的 p 型导体. 宽光学带隙 ($E_g > 3.1 \text{eV}$) 可以

保证几乎所有可见光透过, 展现了其作为透明导体应用的诱人前景.

3 结论与展望

目前 p 型透明导体的研究几乎都是含铜化合物, 这是因为铜的金属性不太强, 其最高占据能级和硫系元素 (S、Se 或 Te) 原子的外层 p 能级很接近, 都处于 Fermi 面附近, 使得含铜化合物 (包括氧化物、硫化物或氧硫化物) 成为 p 型导体最有潜力的候选材料. 从固体化学和结构化学的角度看, 层状的氧硫化物由导电功能区和透明功能区构成 (其中 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 层作为导电区而其他层为透明区), 使得受主掺杂透光区产生的空穴能容易转移至相应导电功能区域层迁移并完成导电, 含 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 的层状化合物成为新型 p 型透明导体探索研究的焦点.

1. 以 CuAlO_2 为代表的铜铁矿材料, 以及 SrCu_2O_2 , 其中铜与氧之间形成哑铃状的 $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 或 “Z” 字型 $\infty[\text{CuO}]$ 链, 增大了物质的能隙宽度 ($> 3.1 \text{eV}$); 共面的 Cu 原子阵列和 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 间距 (CuAlO_2 : 0.286nm , SrCu_2O_2 : 0.274nm) 均处于 van der Waals 力和化学键作用范围内, 使得部分离域化的空穴载流子在外加电场下具有一定移动性, 实现 p 型导电. 通过阳离子的 p 型掺杂或引入间隙氧, 增加空穴载流子浓度, 可以改善材料的导电率.

2. 氧硫化物 LnCuOQ ($Q=\text{S}$, Se 及 Te) 和 $\text{Sr}-\text{Cu}-\text{M}-\text{O}-\text{S}$ ($M=\text{Zn}$ 、 Mn 、 Ga 、 Fe 、 In 及 Sc) 体系中, 硫系元素较氧具有与铜 3d 更接近的 p 能级, 能级间相互作用使得 $[\text{Cu}_2\text{Q}_2]$ 结构层 (CuQ_4 四面体通过共边形成) 中的空穴变得更加离域化, 提高了空穴电荷的迁移率, 并实现 p 型导电. 与 LaCuOS 通过在 $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 层掺杂使 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 层的 Cu 的价态提升至 $> +1$ 价相比, $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{O}_4\text{S}_7$ 的结构本身决定 Cu 原子的价态为 $+1.2$, 造成 $\text{Cu}(3d^{9.8})$ 有大量的空穴, 其优良导电性由此得到体现. 与 $[\text{Cu}_2\text{Q}_2]$ 层交替排列的绝缘层 (分别为 $[\text{La}_2\text{O}_2]$ 、 $[\text{La}_5\text{O}_4\text{S}]$ 、 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 层) 为离子型结构层, 层状的物质结构可以增大该类导体的禁带宽度.

3. 对新体系 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 的研究, 发现该材料是迄今为止迁移率最高 ($240 \text{cm}^2/\text{Vs}$) 的 p 型透明导体. $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 由反氧化铅结构层 $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ 和钙钛矿型结构层 $[\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5]$ 沿 c 轴交替堆积而成. 其中反氧化铅结构层主导空穴导电, 钙钛矿结构层主导

透光. 由于钙钛矿结构可以接受周期表中的许多元素, 非常适合各种 p 型掺杂. 层状的 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 属于宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 3.1 eV, 完全满足透明导体对透光性的要求. 因此, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 将展现光电性能在内的非常有趣的诸多性质, 为其透明导体的应用提供了广阔前景.

参考文献

- [1] Badeker K. *Ann. Phys. Leipzig*, 1907, **22** (4): 749–766.
- [2] Lyman N R. *Transparent Electronic Conductors*; Electrochemical Society: Princeton, NJ, 90-92, 201, 1990
- [3] Ginley D S, Bright C. *MRS Bulletin*, 2000, **25** (8): 15–18.
- [4] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 939–942.
- [5] Ji Z G, Zhao L N, He Z P, *et al.* *Mater. Lett.*, 2006, **60**: 1387–1389.
- [6] Duan N, Sleight A W, Jayaraj M K, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 1325–1326.
- [7] Yanagi H, Inoue S, Ueda K, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**: 4159–4163.
- [8] Ingram B J, Harder B J, Hrabe N W, *et al.* *Chem. Mater.*, 2004, **16**: 5616–5629.
- [9] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 3257–3258.
- [10] Guo X L, Tabata H, Kawai T. *Optical Mater.*, 2002, **19**: 229–233.
- [11] Ji Z G, Yang C X, Liu K, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2003, **253**: 239–242.
- [12] Barnes T M, Olson K, Wolden C A. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 112112(1–3).
- [13] Lu J G, Ye Z Z, Zhuge F, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 3134–3135.
- [14] Bian J M, Li X M, Gao X D, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 541–543.
- [15] Huang F Q, Brazis P, Kannewurf C R, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2000, **155**: 366–371.
- [16] Ueda K, Inoue S, Hirose S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 2701–2703.
- [17] Huang F Q, Ibers J A. *J. Solid State Chem.*, 2001, **158**: 299–306.
- [18] Huang F Q, Ibers J A. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**: 2602–2607.
- [19] Huang F Q, Brazis P, Kannewurf C R, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 80–86.
- [20] Ueda K, Hase T, Yanagi H, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 1790–1793.
- [21] Wang Y, Gong H. *Chem. Vapor Deposition*, 2000, **6**: 285.
- [22] Tate J, Jayaraj M K, Draeseke A D, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **411**: 119–124.
- [23] Nagarajan A D, Draeseke A D, Sleight A W, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 8022–8025.
- [24] Jayaraj M K, Draeseke A D, Tate J, *et al.* *Thin Solid Films*, 2001, **397**: 244–248.
- [25] Nagarajan R, Duan N, Draeseke A D, *et al.* *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, **3**: 265–270.
- [26] Kudo A, Yanagi H, Hosono H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 220–222.
- [27] Nie X, Wei S H, Zhang S B. *Phys. Rev B*, 2002, **65**: 075111.
- [28] Boudin S, Felser C, Studer F. *Solid State Sciences*, 2003, **5**: 741–744.
- [29] Ohta H, Orita M, Hirano M, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 3074–3078.
- [30] Roy B, Ode A, Readey D, *et al.* *NCPV and Solar Program Review Meeting*, 2003. 922–925.
- [31] Inoue S, Ueda K, Hosono H, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2001, **64**: 245111.
- [32] Ueda K, Hiramatsu H, Ohta H, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 1553051.
- [33] Park S, Keszler D A, Valencia M, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**: 4393–4394.
- [34] Park C H, Keszler D A, Yanagi H, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **445**: 288–293.
- [35] Yanagi H, Park S, Draeseke A D, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2003, **175**: 34–38.
- [36] Yanagi H, Tate J, Park S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 2814–2816.
- [37] Ueda K, Hosono H. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 4768–4770.
- [38] Hiramatsu H, Ueda K, Ohta H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 1048–1050.
- [39] Hiramatsu H, Orita M, Hirano M, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 9177–9181.
- [40] Hiramatsu H, Ueda K, Ohta H, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **445**: 304–308.
- [41] Hiramatsu H, Ueda K, Ohta H, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **411**: 125–128.
- [42] Ueda K, Takafuji K, Hiramatsu H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 3692–3695.
- [43] Ueda K, Hirose S, Kawazoe H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 1880–1883.
- [44] Hirose S, Ueda K, Kawazoe H, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 1037–1041.
- [45] Ueda K, Hiramatsu H, Hirano M, *et al.* *Thin Solid Films*, 2006, **496**: 8–15.
- [46] Ueda K, Hosono H, Hamada N. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**: 043506.