

透明导电氧化物的原理、问题与研究分析^{*}

王焕华[†]

(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 现代光电子产品和能源技术都大量使用透明导电氧化物(TCO)薄膜. 由于太阳能电池、平板显示器、发光二极管、短波长激光器、节能玻璃窗等应用领域日益增长的需求, TCO 薄膜获得了越来越广泛的应用. 文章总结了 TCO 薄膜的功能原理、应用需求和当前的研究方向, 重点分析了 p 型 TCO 薄膜研究所要解决的关键问题(其中包括掺杂非对称性, 性能退化与缺陷的生成, 结构和变化的关系), 指出了 p 型 TCO 薄膜制备的关键因素, 研究的热点问题和蕴藏的研究机会.

关键词 透明导电氧化物, 设计原理, n 型, p 型, 缺陷, 性能退化

Transparent conducting oxides: principles, problems and analysis

WANG Huan-Hua[†]

(*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract Modern photoelectronic products and energy technologies largely exploit transparent conducting oxide (TCO) thin films. Due to the increasing demand for solar cells, flat-panel displays, light emitting devices, short-wavelength lasers, energy-conserving windows and so on, TCO thin films are finding more and more applications. This article analyses and summarizes the operating principles, application demands, and current research directions of TCO. Emphasis is placed on the key problems of p-type TCO thin films, including doping asymmetry, performance degradation, and the generation, structure and development of defects. The critical factors regarding preparation of TCO thin films, leading-edge research, and promising opportunities for achieving breakthroughs are pointed out.

Keywords transparent conducting oxide, design principle, n-type, p-type, defect, performance degradation

随着当今科学技术的发展,人们迫切需要研究和各种新型功能材料和器件,其中尤以新能源材料和器件为代表. 以叠层太阳能电池、燃料电池和高效锂离子电池为代表的新能源技术,以发光二极管(LED)为代表的节能照明技术,以透明导电玻璃为代表的节能建筑材料技术,为节能减排、保护环境、实现社会经济的可持续发展提供了新的技术路线,正成为当前世界各国的研究热点. 在众多能源技术和光电子产品中,透明导电氧化物(transparent conducting oxides, TCO)材料扮演着重要角色. 本文分析总结了 TCO 薄膜的功能原理、设计原则和

进一步发展所面临的关键问题以及未来的研究发展方向.

1 透明导电材料的功能原理

光学透明的固体材料通常都是良好的电绝缘体,这是因为,一种材料要在可见光波段透明,其禁

^{*} 国家自然科学基金(大装置联合基金)(批准号:10979057)资助项目

2012-03-27 收到

[†] Email: wanghh@ihep.ac.cn

带宽度就必须大于 3.1eV(对应 400 nm 波长),这样才能避免价带电子被可见光(1.6—3.1eV)光子激发至导带而产生带间吸收(即基本吸收或本征吸收),但这也同时决定了材料通常是电绝缘体.如果一种固体材料既要透明又要导电,它必须满足以下条件:(1)具有大的禁带宽度,即 $E_g > 3.1\text{eV}$,使材料能够避免价带电子在可见光照射下跃迁至导带而产生基本吸收;(2)具有窄能带或者高度分散的导带或价带,使材料避免对可见光的电子带内跃迁吸收;(3)具有靠近导带的电子能级或靠近价带的空穴能级(如图 1 所示),这样,在热激发或光激发作用下,电子(或空穴)才能被激发到导带(或价带),于是,在电场的作用下,载流子(电子或空穴)才能运动起来,传导电流.此外,还需要载流子的浓度达到一定的水平(没有严格的界限,通常要大于 10^{18}cm^{-3}).一种材料如果满足了这些条件,就可以既透明又导电.

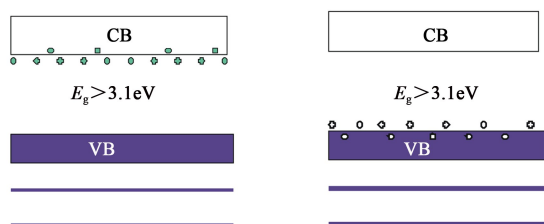


图 1 透明导电材料的能带结构特点示意图(左为 n 型(电子型);右为 p 型(空穴型);CB 为导带,VB 为价带)

设计透明导电材料时,除了考虑掺杂离子或缺陷的能级位置和浓度,还要考虑避免带内跃迁吸收(intraband transition absorption)和带间吸收(interband absorption).尽管还有一些物理过程也会造成光吸收,如声子吸收(phonon absorption)、局域态吸收(localized state absorption)、激子吸收(exciton absorption)、跳跃吸收(hopping absorption)等,但这些吸收要么很微弱,要么落在其他波段内,因而对 TCO 薄膜来说一般可以忽略.所以,TCO 薄膜的设计思想主要是通过宽禁带来避免带间吸收(即基本吸收),通过窄能带或分散的能带来避免带内吸收,通过其能级靠近导带或价带的掺杂施主或受主来提供载流子.这也是 TCO 薄膜的功能原理.

2 TCO 薄膜的应用需求与发展状况

TCO 薄膜是透明导电材料家族中最引人注目的一类,已被广泛应用于多个领域^[1-4],目前,TCO

薄膜由于其透明性和导电性而被用作太阳能电池、平板显示器(包括液晶显示器和有机发光显示器)和触摸屏的透明电极;因为其具有反射热红外线的能力而被制成节能玻璃并用作节能窗户(即低辐射窗户).这是目前 TCO 薄膜的两个规模最大的应用市场.此外它们还被用作视频显示终端中阴极射线管的电磁屏蔽层,汽车后视镜中的电致变色材料,保护隐私的智能窗户,烤箱的窗户,触摸屏,冰箱和飞机的除冰窗,隐形电路,气体传感器,生物传感器,抗静电层,仪器和仪表显示、光学镀膜等等.除了这些传统的应用领域,人们还提出了 TCO 薄膜的一些新型应用,如全息记录媒质、一次读入多次读出记忆芯片、电子墨水等^[5-7].近年来,为制造有机光伏电池、有机发光二极管(OLED)、柔性显示屏等,需要在聚三己基噻吩(P3HT)、聚乙烯、聚酰亚胺等聚合物上低温沉积 TCO 薄膜,这成为 TCO 薄膜工业的又一重要的发展方向^[1, 8, 9].

按照导电类型,TCO 薄膜分为 n 型(电子型)和 p 型(空穴型)两类. n 型 TCO(n-TCO)薄膜的发现较早,已有一百多年的历史.第一个 n-TCO 是 Badekar 于 1907 年制备的 CdO 薄膜^[10],此后,为满足不同的应用,材料学家们陆续开发出了以 SnO_2 , In_2O_3 和 ZnO 为掺杂基体的 n-TCO 薄膜,现在一些重要的 n-TCO 薄膜,如著名的 ITO 薄膜(掺 Sn 的 In_2O_3 ,即 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$),FTO 薄膜(掺 F 的 SnO_2 ,即 $\text{SnO}_2:\text{F}$)和 AZO 薄膜(掺 Al 的 ZnO ,即 $\text{ZnO}:\text{Al}$),它们已分别制成了 ITO 玻璃、FTO 玻璃和 AZO 玻璃,并已实现了产业化应用,如表 1 所示.其他 n-TCO 薄膜还有 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, CdIn_2O_4 , Cd_2SnO_4 , ZnSnO_3 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, GaInO_3 , $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 等.目前使用最广泛的是 ITO 薄膜,它的电阻率小至 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$,可见光的透射率达 85% 以上,其性能指标已被企业界用作衡量其他 TCO 薄膜性能的标准.

p 型 TCO(p-TCO)薄膜的出现则要晚得多,直到 1993 年,Sato 等人才报道了第一种 p-TCO 薄膜材料——NiO 半透明薄膜^[11].理想化学配比的 NiO 薄膜是一种室温绝缘体,通过增加 Ni 空位和/或填隙氧原子,可大大降低 NiO 的电阻率,使之呈现良好的 p 型电导,掺 Li 的 NiO 薄膜的电导率可降低到 $\sim 1.4\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[12].1997 年,H. Kawazoe 等人首次报道了铜铁矿(delafoosite)结构的 CuAlO_2 薄膜是一种高度透明的 p-TCO 薄膜^[13].该发现打开了被称为“透明电子学(transparent electronics)”

表1 目前三种主流导电玻璃的特点和应用领域

名称	优点	缺点	主要应用领域
ITO 玻璃	(1)透明性好,电阻率低,易刻蚀 (2)可低温制备,工艺简单,易生产 (3)具有最理想的透明和导电性能	原材料铟是贵金属,价格昂贵且上涨很快,难以满足未来需求	液晶显示、触摸屏、太阳能电池等工业领域
AZO 玻璃	(1)光学性能和导电率最接近 ITO (2)在等离子体中的稳定性强 (3)无毒,易于掺杂和刻蚀 (4)原料易得,制造成本低廉 (5)很容易进行绒面工程,易产生一定雾度*,适应薄膜太阳能电池的要求	制备工艺优化和大规模制备技术比较复杂,目前尚未解决大面积高压均匀成膜工艺、光刻工艺的兼容性问题	它是 ITO 和 FTO 玻璃的理想替代者,已经在平板显示器和薄膜太阳能电池中得到了部分应用
FTO 玻璃	(1)热稳定性好 (2)化学稳定性好 (3)透明性能适宜 (4)激光刻蚀较容易 (5)硬度高,其莫氏硬度为 7—8 (6)生产设备简单,原材料价格低廉,生产成本相对较低	(1)导电性能比 ITO 和 AZO 玻璃差 (2)不易进行绒面腐蚀 (3)在等离子体中的稳定性差 (4)只能利用高温在线 CVD 工艺大规模制备,灵活性差	低发射率的建筑节能玻璃、薄膜太阳能电池,在节能窗等建筑物的大面积应用中具有无可替代的绝对优势

* 雾度是指透明材料的透明度因光散射而下降的百分数。

的新研究领域,随后,通过对 CuAlO_2 进行掺杂或原子替代,一系列铜铁矿结构的 p-TCO 材料被合成出来,如 CuGaO_2 , CuInO_2 , CuCrO_2 , CuScO_2 , AgMO_2 ($M = \text{Sc, In, Cr, Ga}$), $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, $\text{CuNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$, AgCoO_2 , $(\text{Sr, Ca})\text{CuO}_2$ 等. 其他结构的 p-TCO 薄膜也不断出现,如具有纤锌矿结构的由 N, P, As 等单掺杂或共掺杂 (codoping) 的 ZnO ^[14], 金红石结构的单掺 In, Ga^[15], Fe, Al 的或共掺 (In, Ga) 的 SnO_2 , 钙钛矿结构的掺 Sc 的 SrTiO_3 、尖晶石结构的 ZnRh_2O_3 , 层状氧硫化物结构的 LaCuOS 和 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 等.

由于 p-TCO 薄膜是实现透明功能光电子器件的必要组成部分,其发现为一些应用研究打开了大门,如短波长发光二极管、紫外激光器、多结太阳能电池、紫外光探测器和需要空穴注入的光电子器件的透明电极等等. 1999 年以来,用 p 型 SrCu_2O_2 和 n 型 ZnO 制成了紫外发光二极管^[16], 这是采用 TCO 薄膜制造 UV-LED 的第一个成功尝试. 目前,各国科学家正在推进“光学透明电活性材料工程”(transparent electroactive materials project) 的研究,目标是寻找新型 TCO 薄膜,提高 TCO 薄膜及其光电子器件的性能^[1,17-20].

3 TCO 薄膜面临的问题和研究方向

尽管 TCO 薄膜已经得到了广泛的应用,但迄今为止,工业上实际使用的 TCO 薄膜基本都是 n 型的,因为缺少合适的 p 型 TCO 薄膜与之配合形成 p-n 结,所以 n 型 TCO 薄膜也只能作为透明金属使用. 只有获得了性能合适且晶格匹配的 p 型和 n 型 TCO 薄膜材料,才能把 TCO 薄膜的半导体功能利用起来,实现透明光电子器件的实际应用. 但是,尽管过去十几年来在实验室里成功制备出多种 p 型 TCO 薄膜材料^[11-15] 和基于 p-n 结的器件^[15-19], 但目前的 p 型 TCO 薄膜的性能还远远不能和 n 型 TCO 薄膜相比,体现在其电导率和空穴迁移率太低,性能稳定性很差. 由于 TCO 薄膜通常是离子性很强的极性半导体,具有掺杂的不对称性,很难同时实现 n 型掺杂和 p 型掺杂,通常 p 型 TCO 薄膜较难制备,制备后其性能很快退化. 这种情况的典型代表是 p 型 ZnO , 由于离子自补偿效应^[14,21,22], 经过一段时间后,其 p 型电导变差、消失,甚至转变为 n 型电导,大大缩短了所制作的器件的寿命,这是阻碍 ZnO 在光电子器件中应用的瓶颈.

p 型 TCO 薄膜通常具有很高的电阻率,除了晶界和电离杂质对载流子的散射以外,其主要原因是

氧化物的电子结构的一个普遍特征,即价带的上边缘的空穴强烈地局域化于氧离子^[3,13].这是因为,尽管通过引入替位掺杂或非理想化学配比可以在材料中制造空穴,但是由于氧具有强烈的电负性,空穴通常被紧紧地束缚在氧的 2p 能级上,而氧的 2p 能级远远处在金属原子的价电子轨道以下,这使空穴形成一个很深的受主能级,空穴以最大的几率被局域在氧原子周围,要在晶格中迁移,必须获得很高的能量来克服高势垒,这就导致了很小的导电率和空穴迁移率.

为了解决 TCO 薄膜面临的问题,人们做了大量的研究,目前的研究可分为四个方向:第一个方向是进一步降低 TCO 薄膜材料的电阻率,尤其是通过优化制备方法来降低 ITO 的替代材料的电阻率.近年来,由于 ITO 价格的快速上升和对扩大显示器尺寸的需求迅速增长,这方面的研究也大大加快了^[20].目前,ZnO 基 TCO 薄膜的性能获得了很大的提高,有替代 ITO 薄膜的趋势.第二个方向是把光学透明性扩展到深紫外波段^[19,20].对深紫外 TCO 薄膜的需求来自于两个方面,一个是用作紫外光电子器件的透明电极,另一个是用作微光刻中相移掩膜的抗静电层.这两个方面的需求都在寻找 ITO 的替代材料.第三个研究方向是 TCO 薄膜的缺陷结构,探索 p 型 TCO 薄膜性能不稳定在缺陷结构上的原因和表现,寻找对应的解决办法,研究焦点是 p 型掺杂的 ZnO 和 SnO₂ 的点缺陷结构及其演化^[14,21,22].第四个方向是把合适的 p 型 TCO 薄膜与 n 型 TCO 薄膜结合起来,制备基于 p-n 结的功能器件^[15,20].目前这方面研究的难点和关键是生长性能优异的 p-TCO 薄膜,典型研究对象是 p 型 ZnO 和 SnO₂ 薄膜,其动力显然是看中了这两种材料的性能和成本优势以及相应的 n-TCO 薄膜玻璃衬底已经产业化.

4 p 型 TCO 薄膜的研究和发展方向

要通过掺杂获得 TCO 薄膜,必须选择具有窄能带、宽禁带的透明金属氧化物作为掺杂基体.在这类氧化物中,以受控制的方式引入非理想化学配比或/和合适的杂质,就可以制造出施主能级或受主能级,并通过具有足够能量的热激发把电子从施主能级激发到导带(对 n-TCO 薄膜而言)或把空穴从受主能级激发到价带(对 p-TCO 薄膜而言),同时又不会对可见光子产生明显吸收,从而获得电导率和透光性.在宽禁带氧化物中,有几大类材料常用来进行

p 型掺杂,最常用的是透明氧化物半导体 ZnO, SnO₂ 和 In₂O₃,其次是 CuAlO₂ 家族,第三位是过渡族金属氧化物,如 NiO, TiO₂, SrTiO₃ 等.

为了获得 p 型 TCO 薄膜, Kawazoe 等提出了“价带的化学调制”的方法^[13],即选择有利于增强共价键结合的氧化物晶格结构作为基体,在金属—氧离子化学键中引入共价成分来形成扩展的价带结构,也就是通过掺入最外层电子能级与氧的 2p 能级尽可能接近的反阳离子(counter cations)来修改价带边缘,该阳离子要能够与氧离子形成共价键结合,因此要具有满壳层结构(最外层电子结构为 d¹⁰s⁰ 和 d¹⁰s²).这是获得 p 型 TCO 薄膜的基本措施.

生长 p-TCO 薄膜,关键之一是抑制氧空位的产生.这是因为基体的一种阳离子被另一种较低价态的掺杂离子部分取代,如果未被取代的阳离子不能通过提高其化合价来补偿减少的化合价,那么薄膜中就会形成氧空位来维持电中性.当在真空设备中生长 p-TCO 薄膜时,较低的氧压会直接造成大量的氧空位,使不能参与成键金属离子的最外层电子成为巡游电子,抵消了 p 型掺杂形成的空穴,因而呈现 n 型电导.一种解决方法是在制备过程中增强氧的活性,即使用活性氧,如臭氧、NO₂、原子氧等.这种方法方便易行,十分有效.例如,在磁控溅射中,溅射腔中充有 Ar 和 O₂ 的混合气体,溅射过程中高能氩离子轰碎 O₂ 分子,产生原子氧,并与溅射粒子更快地反应,压制氧空位的产生,通过起辉后增加氧分压,可以实现增加活性氧分压的目的.用这个方法,我们获得了 p 型 SnO₂:Ga 薄膜^[15]以及 p-SnO₂:Ga/n-SnO₂:Sb 和 p-SnO₂:Ga/n-SnO₂:F 同质透明二极管,如图 2 所示.

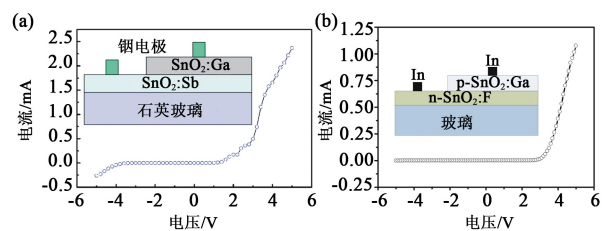


图 2 透明同质结的结构示意图和电流—电压整流曲线
(a) p-SnO₂:Ga/n-SnO₂:Sb; (b) p-SnO₂:Ga/n-SnO₂:F

制备 p-TCO 薄膜,除了抑制氧空位的产生,还必须研究其他点缺陷的作用.与单质半导体 Si, Ge 相比,化合物半导体的缺陷情况更加复杂^[14],点缺陷的结构(种类、位置、浓度、配位环境、分布)及其产生、迁移、反应、聚合的变化图景还不清楚,缺陷结构变化与性能退化的关系尚未揭示,各种点缺陷、点缺

陷复合体(defect complex)和点缺陷团、线缺陷(位错、线错、位错环等)、面缺陷(层错、晶界、相界、和生长区界面等)甚至体缺陷(析出相、气孔等)之间的相互作用还未被了解. 因为 p-TCO 薄膜的性能不稳定性必然与其点缺陷的生成演变有关, 所以, 研究点缺陷结构及其生成变化规律, 找出性能变化的原因, 才能有针对性地找出相应的克服措施, 这是解决 p 型 TCO 薄膜的稳定性问题并提高其性能的必经环节, 也是今后的一个重要的研究方向.

研究点缺陷可用 X 射线漫散射、高分辨 X 射线衍射、X 射线吸收精细结构(XAFS)、X 射线光电子能谱、光致发光谱、高分辨电镜、正电子湮灭谱(PAS)等方法, 但没有一种方法能全面揭示点缺陷的结构及其动态变化, 所以必须综合运用各种方法进行研究. 在此对研究方法不作深入讨论.

5 缺陷研究的重要问题、意义和机会

目前对 p 型掺杂的 ZnO, CuAlO₂ 和 SnO₂ 等 TCO 薄膜的点缺陷研究已经取得了一些初步的结果, 但还远不足以揭示出其中缺陷的结构与变化的细节图景和规律. 下面以 p-ZnO 为例来看一下 TCO 薄膜的缺陷研究的重要意义和机会.

近十几年来, 蓝光或紫外波段的发光二极管和激光器已成为半导体光电子器件研究的热点, 其中 ZnO 作为下一代光电子器件的核心材料, 吸引了许多科学家的关注. ZnO 是一种直接带隙的宽禁带半导体, 具有很高的可见光透过率, 它的一个最重要的优势是其自由激子束缚能高达 60meV, 与 ZnSe (22meV), ZnS(40meV) 和 GaN(25meV) 材料相比, 它更适合于用作室温或更高温度下的紫外发光材料, 这使它成为制备高亮度、高效率、低阈值激光器和紫外发光二极管的理想材料. 它的另一个优势是大面积 ZnO 衬底已经商业化, 用于蓝光 LED 的 ZnO 衬底与 In_{0.22}Ga_{0.78} 晶格严格匹配. ZnO 可以在 AlInGaN 或 MgCdZnO 合金体系上外延生长, 能在晶格匹配条件下调节禁带宽度, 调节范围是 2.3—4.0eV. ZnO 具有与 GaN 相近的晶格常数, 但抗辐射损伤能力比 GaN 更强, 并且具有低成本和低温生长(≤ 200℃)的优势, 也可用化学湿刻技术处理, 这使得微小结构的制备更简单. 由于具有这些优势, ZnO 被称为“21 世纪的半导体”, 可能取代 GaN 成为制造紫外或蓝光 LED 和激光器的热门材料, 产生革命性的影响.

要实现 ZnO 在短波长光电子器件上的应用, 关键是制备出优质的 p-ZnO 薄膜. 但因为受主的溶解度低, 所获得的 p-ZnO 薄膜的载流子浓度很低, 电阻率很大, 又由于各种补偿效应产生了大量点缺陷^[14, 21, 22], 使 p-ZnO 的性能很快退化. 为了解决这个问题, 人们尝试了各种制备工艺, 但至今没有成功. 由此人们意识到, 解决这个问题需要回到基础问题, 先从结构上搞清楚 p-ZnO 性能退化的原因和表现.

掺杂 ZnO 中存在各种缺陷, 其本征缺陷包括 Zn 填隙原子(Zn_i)、氧空位(V_O)、氧位的 Zn 原子(Zn_O)、Zn 空位(V_{Zn})和氧填隙原子(O_i); 非本征缺陷有 N, P 和 As 等掺杂离子及其生成物如(N₂)_O, 受主束缚激子(AX)和施主束缚激子(DX)中心, 各种缺陷复合体, 以及缺陷团、位错、晶界等等. 这些缺陷在 ZnO 中起不同的作用, 相互影响, 有十分复杂的结构和行为. 研究表明, 本征缺陷 Zn_i 具有比 V_O 更小的形成能, 形成浅能级, 因而是非自主性掺杂施主的主要来源^[22—24], 也是 p 型 ZnO 中的空穴杀手. 受主杂质 N 进入氧位替代 O, 形成 N_O 受主, 它具有较小的结合能, 所产生的空穴在低浓度时主要被 V_O 补偿, 在高浓度时主要被(N 受主—Zn 反位原子)缺陷联体补偿, 在使用活性等离子体 N₂ 源时被(N₂)_O 和 N_O—(N₂)_O 所补偿^[25]. 另两种受主杂质 P 和 As 是两性的, 既可以替代氧, 又可形成 P_{Zn} 和 As_{Zn} 反位^[26]. 注入 As 的 ZnO 晶体在退火前同时存在位错环和分离的点缺陷(其应力场尺寸小于 5Å), 退火后位错环浓度减小, 点缺陷则发生迁移、反应和聚合, 形成了大尺寸的点缺陷团和缺陷复合体^[27]. 晶界和表面吸附氧已被证明是空穴载流子的另一个来源^[28], 晶界对空穴的捕获能引起 ZnO 的持久光电导(persistent photoconductivity)慢慢衰退^[29].

除了缺陷的补偿作用外, 氢的钝化作用是危害空穴浓度和 p 型电导率的另一个重要因素^[30]. 在采用化学气相沉积、水热法等技术制备 p-ZnO 薄膜时, 沉积源中含有氢, 不可控的 H 在薄膜生长过程中混入材料, 作为浅能级施主, 释放电子消灭空穴. 这种 H 对 ZnO 的热稳定性也有负面影响, 而且可能与受主形成缺陷复合体, 危害 p 型电导.

目前, 人们对包括 p-ZnO 在内的 TCO 薄膜的缺陷的结构、生成(驱动力的具体来源和定量描述等)、迁移(速率、与温度、化学环境、缺陷之间的相互作用等)、反应和聚合, 晶界对空穴载流子的俘获等还没有清楚的了解, 有许多问题需要研究和解答, 如, 自补偿作用产生氧空位时, 逃逸的氧能否被晶界

俘获? 如何定量地表征氧空位或氧过剩的浓度和键合状态? 如何控制掺杂原子的位置和键合? 如何增强空穴的退局域化? 等等. 这些问题的解答需要开展大量的研究工作, 尤其是实验工作. 这些研究对理解 p-TCO 薄膜的掺杂机理, 实现可控的 p 型掺杂, 提高材料性能, 延长器件寿命, 促进它们在光电子学上的应用都具有重大的意义, 其中也蕴藏着很多科学发现和技术创新的机会. 一旦弄清各种缺陷的作用, 掌握了缺陷的产生、结构和变化规律, 人类就会获得对复杂材料的结构缺陷的控制能力, 就可以运用缺陷工程来裁剪材料性能.

除了上述研究方向之外, 笔者有一个解决 p-TCO 薄膜稳定性问题的想法. 考虑到 p-TCO 薄膜的性能退化和低电导率可能都是因为空穴局域化在金属与氧的强离子键上, 我们可以通过材料设计, 不把空穴放在氧的 $2p^5$ 轨道上, 而是放在材料中与氧离子不相邻的非离子性化学键上, 这样就可以既避免空穴被强电负性的 -1 价氧离子束缚, 又可避免点缺陷的补偿效应. 这个方法带来的问题是所设计的材料的成分和结构可能比较复杂, 不利于简化制备工艺, 但这是一个值得尝试的新思路.

还有一个应该加强研究的方向是利用石墨烯取代 TCO 薄膜. 石墨烯具有良好的透光性和电导率, 且轻快便宜, 它的另一个关键的优点是它不存在掺杂不对称的问题, 很容易实现 p 型掺杂和 n 型掺杂, 因此无论是用作透明电极还是光电子器件, 石墨烯都有可能解决 TCO 薄膜的问题.

参考文献

- [1] Guillén C, Herrero J. *Thin Solid Films*, 2011, 520:1
- [2] Pasquarelli R M, Ginley D S, O'Hayre R. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40:5406
- [3] Banerjee A N, Chattopadhyay K K. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2005, 50:52
- [4] Gordon R G. *Criteria for Choosing Transparent Conductors*. MRS Bulletin, August 2000
- [5] Grivas C, Mallis S, Boutsikaris L *et al.* *Laser Phys.*, 1998, 8: 326
- [6] Moller S, Perlov C, Jackson W *et al.* *Nature*, 2003, 426: 166
- [7] Hayes R A, Feenstra B J. *Nature*, 2003, 425: 383
- [8] Monica L C, Amine C, Jeremy F *et al.* *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 2011, 95: 1362
- [9] Wang L, Swensen J S, Polikarpov E *et al.* *Organic Electronics*, 2010, 11: 1555
- [10] Badekar K. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1907, 22: 749
- [11] Sato H, Minami T, Takata S *et al.* *Thin Solid Films*, 1993, 236: 27
- [12] Joshi U S, Matsumoto Y, Itaka K *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 2524
- [13] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H *et al.* *Nature*, 1997, 389: 939
- [14] Dutta S, Chattopadhyay S, Sarkar A *et al.* *Prog. Mater. Sci.*, 2009, 54: 89
- [15] Yang T, Qin X, Wang H H *et al.* *Thin Solid Films*, 2010, 518: 5542
- [16] Kudo A, Yanagi H, Ueda K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 2851
- [17] Banerjee A N, Nandy S, Ghosh C K *et al.* *Thin Solid Films*, 2007, 515: 7324
- [18] Mizoguchi H, Hirano M, Fujitsu S *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 1207
- [19] Hosono H, Ohta H, Orita M *et al.* *Vacuum*, 2002, 66: 419
- [20] Liu H, Avrutin V, Izyumskaya N *et al.* *Superlatt. Microstruct.*, 2010, 48: 458
- [21] Jokela S J, McCluskey M D. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 76: 193201
- [22] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 075205
- [23] Moller S, Perlov C, Jackson W *et al.* *Nature*, 2003, 426: 166
- [24] Look D C, Hemsley J W. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 2552
- [25] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G *et al.* *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 085120
- [26] Park C H, Zhang S B, Wei S H. *Phys. Rev. B*, 2002, 66: 073202
- [27] Yuan M, Yuan H *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, 45: 085103
- [28] Wang B, Min J, Zhao Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94: 192101
- [29] Studenikin S A, Golego N, Cocivera M. *J. Appl. Phys.*, 2000, 87: 2413
- [30] Van de Walle C G. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 1012