

Sb 掺杂 ZTO 透明导电薄膜的结构和性能

陈 肖¹ 李一鸣¹ 刘晓军¹ 贺蕴秋^{*,1,2}

(¹ 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(² 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 采用溶胶凝胶法和旋涂法制备 Sb 掺杂钙钛矿结构 ZTO(ZnSnO_3)透明电薄膜,并借助 XRD、SEM、XPS、UV-Vis 和 Hall 效应测试等手段研究了其结构和性能。比较了 Sb 离子单独置换 ZnSnO_3 晶体中的 Zn^{2+} 或 Sn^{4+} ,以及同时置换 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} 等 3 种置换方式所得薄膜的结晶状态,分析了不同置换方式形成的薄膜中 Sb 离子实际占有的晶格位置,以及 Sb^{5+} 与 Sb^{3+} 的比例变化。探讨了不同置换方式晶体中氧空位($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$)、锌间隙($\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$)和锡离子变价($\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\bullet}$)等结构缺陷相应的含量变化,并研究 Sb 离子掺杂浓度对薄膜晶体结构、结构缺陷和电阻率的影响。研究表明,3 种置换方式的 Sb 掺杂 ZTO 薄膜均保持单一 ZnSnO_3 晶相,并且 Sb 离子均按设计的方案进入了相应的晶格位置,但不同置换方式的薄膜中, Sb^{5+} 与 Sb^{3+} 的比例不同,并且会随 Sb 离子浓度增大而逐渐减小。研究证明 Sb 离子置换方式以及掺杂浓度均会显著影响薄膜中载流子的浓度和迁移率,从而影响其电性能。在所制备的薄膜中,Sb 离子单独置换 Zn^{2+} 且组成为 $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 的薄膜电阻率最低,为 $0.423 \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外,所有 Sb 掺杂 ZTO 薄膜在 360~800 nm 波长范围内透过率均在 78%以上。

关键字: Sb 掺杂; ZTO 薄膜; 溶胶凝胶法; 缺陷; 透明; 导电

中图分类号: O484.4²

文献标识码: A

文章编码: 1001-4861(2017)03-0435-11

DOI: 10.11862/CJIC.2017.039

Structures and Properties of Sb-Doped ZTO Transparent Conducting Films

CHEN Xiao¹ LI Yi-Ming¹ LIU Xiao-Jun¹ HE Yun-Qiu^{*,1,2}

(¹*School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(²*Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

Abstract: Sb-doped ZTO (ZnSnO_3) transparent conducting films were synthesized by sol-gel spin-coating method. The structures and properties of Sb-doped ZTO films were characterized by XRD, SEM, XPS, UV-Vis and Hall effect measurements. Three Sb-doping methods, including the substitution of either Zn^{2+} or Sn^{4+} , or both the two ions in ZnSnO_3 were adopted. The crystalline features, the lattice positions of Sb ion and the ratios of Sb^{5+} and Sb^{3+} in Sb-doped ZTO films prepared by different substitution methods were investigated. Followed by a comprehensive comparison of the amount of oxygen vacancy ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), interstitial zinc ($\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$) and stannous ion ($\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\bullet}$), the effects of Sb-doping concentrations on the crystal structure, the defects, and the electrical properties of the films in different methods were detected. Experimental results indicated that the perovskite structure of the ZnSnO_3 crystal has not been disturbed by Sb-doping. Moreover, the Sb ions successfully occupied the corresponding positions of the ZnSnO_3 lattice as expected, with varying molar ratios ($n_{\text{Sb}^{5+}}/n_{\text{Sb}^{3+}}$) among the methods. That is, the $n_{\text{Sb}^{5+}}/n_{\text{Sb}^{3+}}$ decreased with the increase of the doping concentration. It has been concluded that the carrier concentrations and mobility were influenced by both the substitution methods and the Sb-doping

收稿日期: 2016-09-15。收修改稿日期: 2016-12-21。

国家自然科学基金(No.51175162)资助项目。

*通信联系人。E-mail: heyunqiu@tongji.edu.cn, Tel: 021-69580293

concentrations, resulting in the variation of the conductivity of the films. Among all films, the $\text{Sb}_{0.15}\text{Zn}_{0.35}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ film obtained a minimum resistivity of $0.423 \Omega \cdot \text{cm}$. Finally, the transmittance of all the as-prepared films were higher than 78% within the 350~800 nm range being demonstrated.

Keywords: Sb-doping; ZTO films; sol-gel; defects; transparent; conductivity

透明氧化物薄膜(TCO)是目前商业化应用最广泛的光电薄膜材料,光伏电池组件、平面显示器、触控面板、发光二极管(LEDs)等无不将其纳入组成材料的考虑范围。TCO 的主要特点包括高导电性,在可见光范围内具有很高透明度,在红外光范围内具有很高反射率等。目前应用最成熟并已投入工业化使用的透明氧化物薄膜是 ITO 和 FTO。ITO^[1](In_2O_3 :Sn)的透射率可达 90%,电阻率约 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度约 10^{21} cm^{-3} ,同时具有良好的机械强度,以至于其在液晶平板显示领域有着不可替代的应用,但是,除了稀有元素 In 限制的成本问题外,热还原气氛中的化学不稳定性,以及功函数低(4.7 eV)的特点都使 ITO 无法满足现在市场上对大尺寸屏幕显示器和 OLEDs 中透明电极的要求。相对于 ITO 材料,FTO^[2](SnO_2 :F)热稳定性好,化学稳定性好、生产设备简单、原材料丰富,但是其中掺杂离子 F^- 的许多化合物具有腐蚀性,使得制备成本较高;同时,较高的硬度使其难以刻蚀进行二次加工,对 FTO 的应用造成了一定限制性。

随后, Hosono 等^[3-4]提出,外层电子结构为 $(n-1)d^{10}ns^0(n \geq 4)$ 的重金属阳离子,其氧化物能够在无序状态下仍旧保持较高的电子迁移率。故而,通过 2 种或 2 种以上的该种阳离子氧化物复合而得的多元体系 TCO 薄膜,包括 Cd-Sn-O ^[5-6]、 Zn-Sn-O ^[7-10]、 Ga-Sn-Zn-O ^[11]、 In-Sn-Zn-O ^[8,12]、 Zn-Sn-Cd-O ^[6] 和 Cd-In-Sn-O ^[13] 等,由于廉价的成本和优异的性能,成为近年来比较受关注的研究对象。

其中, Zn-Sn-O (ZTO)体系薄膜是一种 N 型半导体,带隙 3.35~3.89 eV,导电率与 ITO 相近^[14-15],同时其化学稳定性优异,堪比 FTO^[16],且钙钛矿晶型的 ZTO 薄膜功函数高达 5.3 eV,是较有优势的高功函数的 TCO 材料。ZTO 体系薄膜主要有尖晶石和钙钛矿 2 种晶体结构。其中,尖晶石结构的 Zn_2SnO_4 薄膜主要依靠氧空位提供载流子而具有导电性^[17],而 ZnSnO_3 薄膜是钙钛矿结构(ABO_3 型结构),有研究指出其电阻率可低于 Zn_2SnO_4 晶体薄膜^[18]。目前,通过

磁控溅射技术得到的 ZnSnO_3 薄膜最低电阻率为 $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,但其为包含钙钛矿晶构(ZnSnO_3)等多相的 ZTO 薄膜,并非均匀单相钙钛矿晶体薄膜^[14]。本课题组季伶俐等^[19-22]已经对 Zn-Sn-O 体系及其掺杂体系的 TCO 薄膜进行了大量的研究,并通过溶胶凝胶法成功制备了单相钙钛矿结构的 ZnSnO_3 薄膜,使研究钙钛矿相的 ZTO 薄膜的性能成为可能。

储晓菲等^[21]发现在保证透过率的前提下,单相钙钛矿型 ZTO 薄膜中, Sb 离子的固溶度可以达到 30%,并且掺杂可以显著改善薄膜的电性能,目前本课题组制得的电阻率最小的薄膜是铈离子平均取代锌离子和锡离子的掺杂浓度为 8% 的 ZnSnO_3 薄膜,电阻率为 $0.96 \Omega \cdot \text{cm}$,迁移率 $1.15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,功函数为 5.16 eV,这表明 Sb 掺杂 ZTO 体系是值得进一步研究的多元体系 TCO 材料。

ZTO 薄膜引入 Sb 离子后,不同价态的 Sb 离子取代不同的阳离子会产生不同的缺陷,从而影响薄膜的电性能。而在钙钛矿 ABO_3 结构中, A 位离子一般较大,氧配位数是 12, B 位离子一般较小,其氧配位数为 6。相应的,在钙钛矿型 ZnSnO_3 晶体中,占 A 位的 Zn^{2+} 半径应大于 0.09 nm (八配位),占 B 位的 Sn^{4+} 半径为 0.069 nm。而 Sb 离子进入晶体后,主要以三价和五价 2 种价态存在,六配位的 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 半径分别为 0.076 和 0.060 nm。理论上,溶质离子取代晶格中半径相近的离子时,更有利于晶体结构的稳定性,故而可以推测 Sb^{3+} 进入 A 位, Sb^{5+} 进入 B 位为更理想的取代方式。但是薄膜中溶质离子的取代机制受诸多因素的影响,且 Sb 离子在薄膜中的价态分布会随着浓度增加而改变^[21-23],故其在晶体中实际占据的晶格位置及其导电机制需要进一步详细的研究才能确定。

因此,本文针对此问题设计了不同的 Sb 离子置换方案,并改变 Sb 离子的浓度,深入分析 Sb 掺杂 ZTO 薄膜中的铈离子进入不同格点位置的价态及其对晶体结构缺陷和导电性能的影响,从而研究 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的导电机制。

1 实验部分

采用溶胶凝胶法制备 $\text{ZnSnO}_3\text{:Sb}$ 溶胶,并借助旋涂法在石英衬底上制备 Sb 掺杂 ZTO 薄膜。实验中所有药品均为分析纯,前驱液溶剂为乙二醇甲醚($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$),原材料二水合乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、五水四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)以及三氯化锑(SbCl_3)分别提供锌源、锡源和锑源,单乙醇胺作为稳定剂,制备不同组成的 $\text{ZnSnO}_3\text{:Sb}$ 溶胶前驱液,各组前驱液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 4 h,并陈化 24 h 后,得到稳定的溶胶。以经过清洗的 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的石英抛光片作为衬底材料,为了控制薄膜厚度,均使用均胶机以 $500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速滴胶 10 s,再以 $3\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速均胶 10 s,然后将样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 10 min;上述过程经 3 次重复后完成镀膜。最后,所有样品以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,并保温 6 h,

之后随炉降温得到掺杂薄膜。每个组成制备 3 个薄膜试样,3 个试样的薄膜厚度误差在 $\pm 4\text{ nm}$ 范围内,取其平均值为该组成薄膜相应厚度,且所有掺杂薄膜的厚度均在 $57\sim 66\text{ nm}$,相对比较稳定,本研究中可忽略厚度对薄膜性能的影响。

基于之前本课题组季伶俐和储晓菲等的研究结果^[20-21],本实验设计了 3 种不同的 Sb 离子置换方案,继续系统地深入研究 Sb 掺杂 ZTO 薄膜中取代机制和导电机理,其具体的前驱物配比设计如表 1 所示。其中,前驱体组成中阳离子总量记为 100%(即: $\alpha_{\text{Sb}} + \alpha_{\text{Zn}} + \alpha_{\text{Sn}} = 100\%$),表中所示为各种离子所占比例。由于不同置换方案的前驱液中 SbCl_3 的溶解度有所差异,方案 I、II 和 III 所研究的 Sb 离子掺杂浓度范围也相应不同(文中用掺杂离子所占阳离子物质的量的百分数来表示掺杂浓度,如 I-10%表示方案 I 所得 Sb 离子掺杂浓度为 10%时所制备的薄膜)。

表 1 3 种置换方案掺杂薄膜的前驱物阳离子组成

Table 1 Ratio (%) of cations of precursors for Sb-doped films in the three substitution methods^{*}

Substitution method	Zn	Sn	Sb	Sb-doping concentration
I	$50-\alpha/2$	$50-\alpha/2$	α	$\alpha=0\sim 30$
II	$50-\alpha$	50	α	$\alpha=0\sim 20$
III	50	$50-\alpha$	α	$\alpha=0\sim 10$

^{*} α means the Sb-doping proportion (%), the total amount of all cations in each Sb-doped film is donated as 100%

对所制备的 Sb 掺杂 ZTO 薄膜分别进行晶体结构、表面形貌、元素化学状态、电性能和光学性能表征。其中对薄膜进行物相分析采用 X 射线衍射仪(XRD;D/max-Rb),测试条件为 $U=40\text{ kV}$, $I=60\text{ mA}$, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\,18\text{ nm}$,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$;薄膜表面形貌通过场发射扫描电镜(FE-SEM,Hitachi S-4800)进行表征,其中加速电压为 3 kV ;薄膜表面的元素化学状态主要是通过 X 射线光电子能谱仪分析,为了排除薄膜表面污染对氧元素化学状态分析的影响,本研究中采用 $3\,000\text{ eV}$ 的 Ar^+ 对薄膜表面进行 30 s 的离子清洗;薄膜电性能表征主要通过 HL5500PC 型 Hall 效应测试系统;最后借助 UV-22501PC 型紫外-可见光吸收光谱仪测试薄膜的吸收及透过曲线,表征薄膜光学性能。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

图 1 中为按照 3 种不同置换方案制得的薄膜样品的 X 射线衍射分析结果,均与 ZnSnO_3 的 PDF(No.

28-2482)卡片吻合,并无引入新的衍射峰,说明 Sb 离子的引入,并未生成新的晶相,薄膜仍旧保持单一晶相,形成固溶体薄膜。

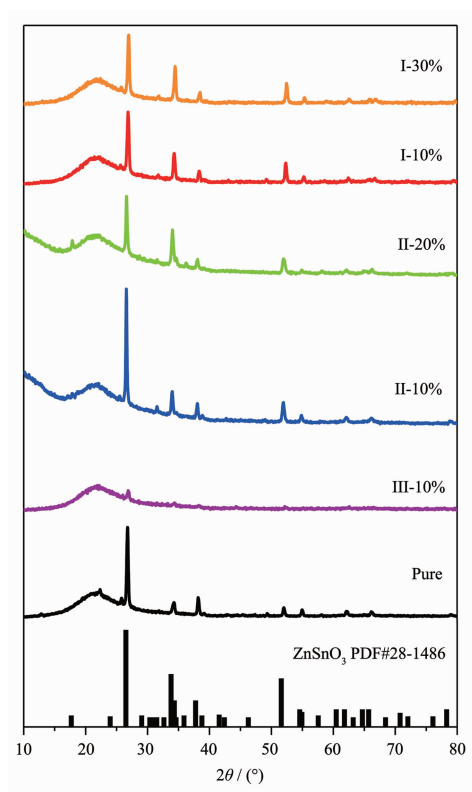
XRD 衍射峰强度受晶粒尺寸和结晶完整性 2 个因素的影响。方案 I 中,随着 Sb 离子浓度增大,晶体的结晶性会下降,但是 I-10%和 I-30%薄膜的衍射峰强度相近,推测是因为晶体的晶粒尺寸随溶质浓度增大而增大;方案 II 中,II-10%的薄膜衍射峰强度甚至强于未掺杂 ZTO(ZnSnO_3)薄膜,而 II-20%的薄膜衍射峰强度略小于未掺杂 ZTO 薄膜,说明 II 组薄膜晶体结晶性随溶质浓度增大而变差。

相较于 I-10%和 II-10%,III-10%薄膜的衍射峰强度相对较弱,说明 III 组薄膜的结晶度较差,晶体发育较不完整,可能存在很大非晶态区域。

2.2 扫描电子显微镜分析

薄膜的表面微观形貌能在一定程度上影响薄膜的性能,主要表现在孔隙率和晶粒大小对电性能和光学性能的影响。

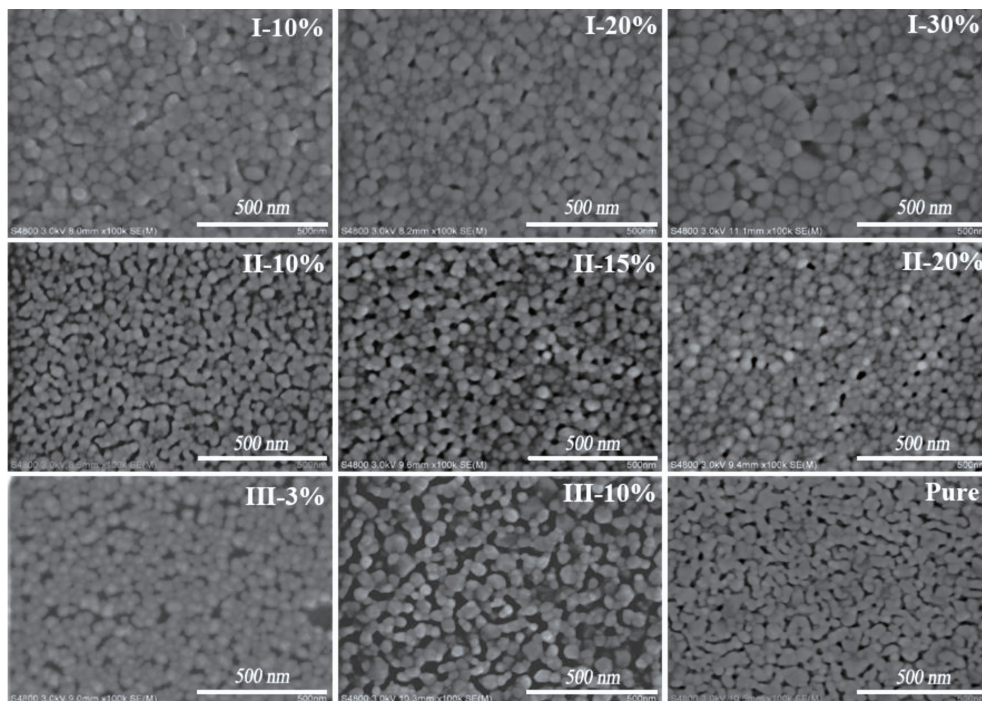
从图 2 可以看到,相较于未掺杂 ZTO 薄膜,Sb



Pure: undoped ZTO films ZnSnO_3

图 1 置换方案 I、II 和 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Sb-doped ZTO films prepared by substitution methods I, II and III



Pure: undoped ZTO films

图 2 置换方案 I、II 和 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Sb-doped ZTO films prepared by substitution methods I, II and III

掺杂 ZTO 薄膜的表面形貌发生了显著变化。方案 I 所得薄膜的孔隙率显著降低,但是方案 II 和 III 所得薄膜孔隙并没有明显减少。方案 II 中,II-15%薄膜的孔隙率相对于 II-5%和 II-20%较小。在所有薄膜样品中,III-10%薄膜的孔隙率最大。

方案 I 所得薄膜晶粒尺寸普遍较大,相对致密,且随着 Sb 组分浓度增大,晶粒尺寸变大,这也证明了 XRD 衍射峰强度分析的推测。方案 II 所得薄膜晶粒较细小,基本与未掺杂 ZTO 薄膜等粒径,且随着浓度增大,晶粒尺寸没有明显变化,所以在 XRD 图中,其薄膜的衍射峰强度随 Sb 组分浓度增大而减小。方案 III 中,随 Sb 组分浓度增大,薄膜晶粒变大,结合 XRD 衍射峰强度较弱,说明方案 III 中薄膜结晶度非常差。总体来看,方案 II 所得掺杂薄膜的结晶度

优于方案 I 和 III 所得薄膜。

2.3 X 射线光电子能谱分析(XPS)

本研究在各元素 XPS 谱的测试分析中,均采用 C1s 位置 284.6 eV 的标准进行校正,所拟合的 Sb3d, O1s, Zn2p 及 Sn3d 等不同化学态元素和不同缺陷的电子结合能如表 2 所示。其中, Sb_I 和 Sb_{II} 分别是 Sb⁵⁺和 Sb³⁺[24], O_I(O-Sn²⁺或 Zn²⁺)是与低价的 Sn²⁺或间隙 Zn²⁺相邻的氧离子^[21,25], O_{II}(Sn-O-Zn)是 ZnSnO₃ 晶格中正常格点位置的氧离子^[25-26], O_{III}是与氧空位(V_O^{••})相邻的氧离子^[17,27]; Sn_I是 Sn²⁺[24,28-29], Sn_{II}是正常格点位置的 Sn⁴⁺[25,27], Sn_{III}是与氧空位相邻的 Sn⁴⁺[17]; Zn_I是间隙 Zn²⁺[17], Zn_{II}是正常格点位置 Zn²⁺[17], Zn_{III}是与氧空位相邻的 Zn²⁺[21]。

表 2 置换方案 I、II 和 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜中各元素各化学态的电子结合能

Table 2 XPS binding energy of all elements in different chemical states of Sb-doped films prepared by substitution methods I, II and III

Sb3d _{3/2}	Binding energy	O1s	Binding energy	Sn3d _{5/2}	Binding energy	Zn2p _{3/2}	Binding energy
Sb _I (Sb5+)	540.50±0.30	O _I	529.55±0.30	Sn _I	485.50±0.30	Zn	1020.55±0.30
Sb _{II} (Sb3+)	539.70±0.30	O _{II}	530.70±0.30	Sn _{II}	486.30±0.30	Zn _{II}	1021.40±0.30
		O _{III}	532.10±0.30	Sn _{III}	486.90±0.30	Zn _{III}	1022.23±0.30

2.3.1 方案 I 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜(Sb_xZn_{0.5-x/2}Sn_{0.5-x/2}O_{1.5})的各化学态元素和缺陷分析

针对 XPS 拟合分析结果,可以得到不同化学态元素和不同缺陷的相对含量,为了更好地比较不同置换方式薄膜的结构缺陷,本文还计算了各种缺陷的绝对含量,从以上 2 个方面分析薄膜缺陷化学状态以及与性能之间的关系。其中,相对含量是指某化学状态的某元素含量相对于薄膜中该元素总含量的百分比(RP);绝对含量是指理论上某化学状态的某元素含量相对于薄膜中总的阳离子含量的百分比(AP)。后文中相同描述意义同上,不再赘述。

方案 I 中,当 $x=0.1, 0.2, 0.3$ 时,分别得到不同浓度 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的各化学态元素和缺陷的 XPS 拟合结果,如图 3 所示,对图中 Sb3d, O1s, Zn2p 和 Sn3d 的 XPS 拟合所得各峰面积计算可得到相应化学态元素及缺陷的相对含量和绝对含量,结果见表 3 和表 4。

分析表 3,当 Sb 掺杂浓度为 10%时,体系中不同价态的锑离子总量为 10%,而其中 Sb⁵⁺相对含量为 61.4%,则可以计算出 Sb⁵⁺绝对含量为 6.1%;随着掺杂浓度增大, Sb⁵⁺相对含量逐渐减少至 30.9%,而

Sb³⁺逐渐增多,当掺杂浓度达到 20%和 30%,薄膜中 Sb 主要以 Sb³⁺形式存在,相对含量分别为 65.9%, 69.1%;尽管 Sb⁵⁺相对含量从 61.4%减小至 30.9%,但是,由于 Sb 掺杂浓度大幅增加,薄膜中 Sb³⁺和 Sb⁵⁺的绝对含量均随 Sb 掺杂浓度增大而增大,其中 Sb³⁺增加更加显著。这种相似的现象也出现在前人的研究中^[24]。

在 Sb 掺杂 ZTO 薄膜中,氧元素主要以 3 种状态(O_I, O_{II}和 O_{III})存在,由任意两者含量可得到第三者含量,故本文只列出 O_{II}和 O_{III}含量。

分析表 4 可知,未掺杂 ZTO 薄膜中存在大量的与氧空位相邻的氧(O_{III}),约占氧离子格点的 1/3;引入溶质 Sb 后,薄膜中正常格点的氧(O_{II})含量增加,同时 O_{III}不断减少,说明氧空位含量持续减少。喻力等^[30]对过渡金属掺杂 SnO₂ 薄膜进行相关研究,发现掺杂离子氧化性越强,与周围氧离子相互作用越强,与氧成键越短。Rim 等^[31]制备 ZrZnSnO 薄膜,当 Zr 离子取代 Zn 离子时,会降低薄膜的氧空位含量。因此,考虑离子氧化性,薄膜中现存的几种离子与氧结合能力强弱顺序为:Sb⁵⁺>Sn⁴⁺>Sb³⁺>Zn²⁺,当薄膜中主要是高价离子置换低价离子,高价离子进入低价离

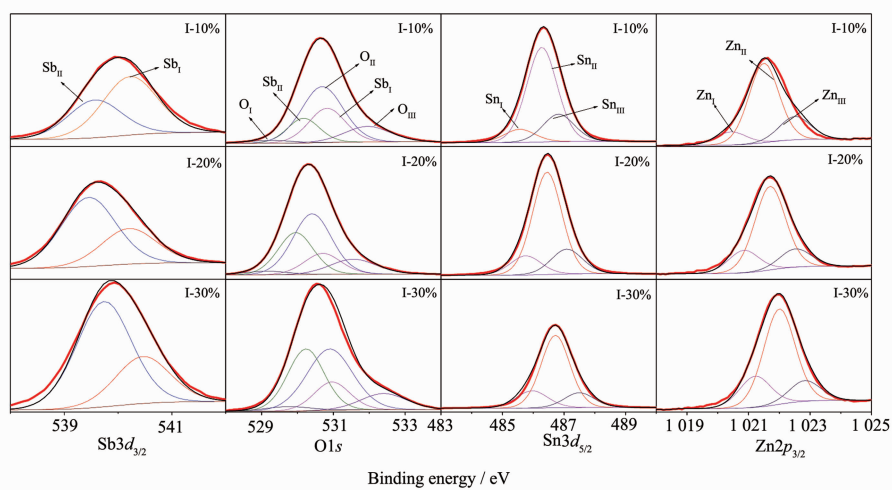


图 3 置换方案 I 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜 Sb3d, O1s, Sn3d 和 Zn2p 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra for Sb3d, O1s, Sn3d and Zn2p of Sb-doped ZTO films prepared by substitution method I

表 3 置换方案 I 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 Sb 化学状态及其含量

Table 3 Contents of Sb in varied chemical states of Sb-doped ZTO films prepared by substitution method I

Sb-doping concentration	Sb _I 3d _{3/2} (Sb ⁵⁺)		Sb _{II} 3d _{3/2} (Sb ³⁺)	
	RP	AP	RP	AP
10	61.4	6.1	38.6	3.9
20	34.1	6.8	65.9	13.1
30	30.9	9.3	69.1	20.7

表 4 置换方案 I 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 O、Sn 和 Zn 化学状态及其含量

Table 4 Contents of O, Sn and Zn in varied chemical states of Sb-doped ZTO films prepared by substitution method I

Sb-doping concentration	O _{III} 1s	O _{II} 1s	Sn _I 3d _{5/2}		Sn _{II} 3d _{5/2}		Zn _I 2p _{3/2}		Zn _{II} 2p _{3/2}	
			RP	AP	RP	AP	RP	AP	RP	AP
0	27.2	69.2	7.8	3.9	71.6	35.8	10.0	5.0	68.3	34.2
10	22.3	73.5	9.8	4.4	69.4	31.2	11.5	5.2	67.7	30.5
20	21.4	73.7	13.6	5.4	68.6	27.4	18.0	7.2	67.0	26.8
30	19.7	74.8	17.7	6.2	67.9	23.8	21.2	7.4	64.8	22.7

子晶格位置时,薄膜中的氧空位会减少。故而可以推测,其中 Sb³⁺主要取代 Zn²⁺。

表 4 的未掺杂薄膜中,二价锡离子(Sn_I)、正常格点的锡离子(Sn_{II})和与氧空位相邻的锡离子(Sn_{III})相对含量总和为 100%,在体系中共占阳离子总量的 50%,所以结合表中 Sn_I、Sn_{II}的相对含量(7.8%、71.6%),可以得到 Sn_{III}的相对含量(20.6%)以及薄膜中各状态的绝对含量(3.9%、35.8%及 10.3%)。

随着 Sb 含量的增加,亚锡离子(Sn_I)含量上升,正常格点的锡离子(Sn_{II})的相对含量下降不明显,但其绝对含量从 31.2%(I-10%)下降为 23.8%(I-30%)。而同时,间隙 Zn²⁺(Zn_I)的含量也明显上升,正

常格点的锌离子相对含量和绝对含量变化规律近似 Sn_{II},且二者绝对含量非常接近,这说明 Sb 离子进入 A 位和 B 位的比例相当,即基本符合方案 I 的配比设计原则,Sb 平均取代了 Zn 和 Sn。

基于 Sb 在晶体中为平均占据 Zn 和 Sn 晶格位置,结合表 3 薄膜中不同价态 Sb 的含量,可以推测当 Sb 掺杂浓度为 10%时,Sb³⁺全部占据 A 位,Sb⁵⁺占据 B 位和部分 A 位;随着 Sb 掺杂浓度增大,Sb³⁺绝对含量急剧增加,当 Sb 掺杂浓度达 30%时,薄膜中主要为 Sb³⁺,Sb⁵⁺绝对含量仅增加了 3.2%,此时薄膜中 Sb⁵⁺可全部占 B 位,而 Sb³⁺占 A 位和部分 B 位,所以随着 Sb 掺杂浓度增大,薄膜中 Sb_{Sn}的负电中心含

量会上升。

综上所述,ZnSnO₃晶体中+5价和+3价锑离子取代锡或锌离子,可形成 $\text{Sb}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{Sb}_{\text{Zn}}^{\cdot}$ 、 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\cdot}$ 等正电中心,或 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\cdot\cdot}$ 的负电中心。此外,晶体中还同时存在正电中心 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{Zn}_{\text{i}}^{\cdot\cdot}$ 和负电中心 $\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\cdot}$,薄膜中这些结构缺陷应满足电荷平衡。已有的研究^[21-22]表明这一钙钛矿晶体结构中,除氧空位以外正电中心结构缺陷的增加均有利于增加晶体中的载流子浓度,而 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\cdot}$ 和 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 则不利于载流子浓度的提高。

2.3.2 方案Ⅱ所得Sb掺杂ZTO薄膜($\text{Sb}_x\text{Zn}_{0.5-x}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{1.5}$)的各化学态元素和缺陷分析

当 $x=0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20 时分别表示掺杂Sb离子物质的量百分数为5%,10%,15%和20%时所得掺杂ZTO薄膜,相应记为Ⅱ-5%,Ⅱ-10%,Ⅱ-15%和Ⅱ-20%。薄膜中 $\text{Sb}3d$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Zn}2p$ 和 $\text{Sn}3d$ 的XPS拟合结果如图4所示,根据各个峰面积计算得到的不同化学态元素和不同结构缺陷的相对含量及其对应的绝对含量列入表5。

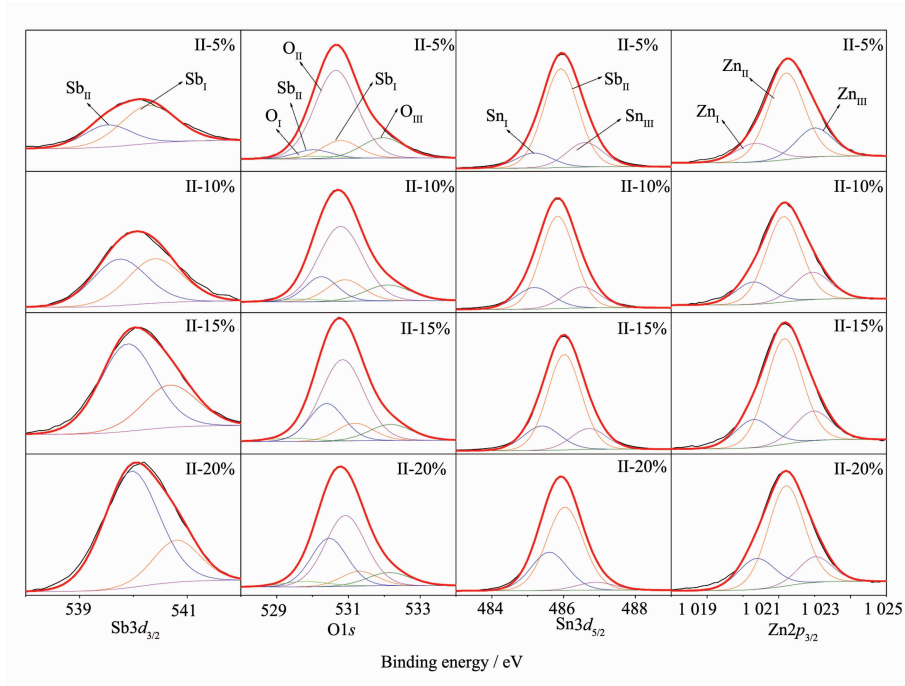


图4 置换方案Ⅱ所得Sb掺杂ZTO薄膜 $\text{Sb}3d$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Sn}3d$ 和 $\text{Zn}2p$ 的XPS图谱

Fig.4 XPS spectra for $\text{Sb}3d$, $\text{O}1s$, $\text{Sn}3d$ and $\text{Zn}2p$ of Sb-doped ZTO films prepared by substitution method II

表5 置换方案Ⅱ所得Sb掺杂ZTO薄膜的Sb化学状态及其含量

Table 5 Contents of Sb in varied chemical states of Sb-doped ZTO films prepared by substitution method II

Sb-doping concentration	$\text{Sb}_{\text{I}}3d_{3/2} (\text{Sb}^{5+})$		$\text{Sb}_{\text{II}}3d_{3/2} (\text{Sb}^{3+})$	
	RP	AP	RP	AP
5	66.5	3.3	33.5	1.7
10	49.4	4.9	50.6	5.1
15	32.7	4.9	67.3	10.1
20	23.5	4.7	76.5	15.3

表5中Sb掺杂浓度为5%时,约2/3以 Sb^{5+} 形式存在;当浓度增大到10%、15%和20%时,则 Sb^{3+} 占多数,相对含量分别为50.6%、67.3%和76.5%,如同方案Ⅰ, Sb^{3+} 所占比例随掺杂浓度增加而增大。

如表6所示,与未掺杂ZTO薄膜相比,方案Ⅱ所得Sb掺杂ZTO薄膜位于正常格点的 $\text{O}^{2-}(\text{O}_{\text{II}})$ 含量

增多,当掺杂浓度为15%时,含量最多达到80.7%,而与氧空位相邻的氧(O_{III})数量减少,且随掺杂浓度增大而逐渐减少,Ⅱ-5%,Ⅱ-10%,Ⅱ-15%及Ⅱ-20%的薄膜中 O_{III} 含量分别为18.5%、17.4%、15.8%及15.3%。同Ⅰ组相比,Ⅱ组中 O_{III} 含量普遍较小,氧空位含量更低。

表 6 置换方案 II 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 O、Sn 和 Zn 化学状态及其含量

Table 6 Contents of O, Sn and Zn in varied chemical states of Sb-doped ZTO films prepared by substitution method II

Sb-doping concentration	O _{III} 1s	O _{II} 1s	Sn _I 3d _{5/2}		Sn _{II} 3d _{5/2}		Zn _I 2p _{3/2}		Zn _{II} 2p _{3/2}	
			RP	AP	RP	AP	RP	AP	RP	AP
0	27.2	69.2	7.8	3.9	71.6	35.8	10.0	5.0	68.3	34.2
5	18.5	79.1	11.3	5.7	70.4	35.2	15.0	6.8	63.8	28.7
10	17.4	79.7	17.0	8.5	66.5	33.3	16.6	6.6	62.6	25.0
15	15.8	80.7	18.5	9.3	66.3	33.2	17.4	6.1	64.4	22.5
20	15.3	78.1	29.6	14.8	64.2	32.1	20.2	6.1	64.4	19.3

其次,当 Sb 掺杂浓度从 0%增大到 20%时,薄膜中正常格点的锡离子(Sn_{II})的绝对含量略微减少,亚锡离子(Sn_I)的相对含量却显著增大,二者总含量逐渐上升,说明薄膜中进入 B 位的 Sb 离子的含量逐渐减少;相反,薄膜中 Zn_{II}的绝对含量急剧减少,间隙锌 Zn_I的绝对含量并没有显著增加,以上均说明薄膜中增加的 Sb³⁺和 Sb⁵⁺主要占据了 A 位,取代锌离子,这也符合方案 II 的配比设计。

2.3.3 方案 III 中 Sb 浓度为 10%时 Sb 掺杂 ZTO 薄膜(Sb_{0.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}O_{1.5})的各化学态元素和缺陷分析
鉴于方案 III 前驱液溶解度较小,我们只能制备

最大浓度为 10%的 Sb 掺杂 ZTO 薄膜,表 7 和表 8 为根据 XPS 拟合图谱(图 5)中各峰面积计算得到的各元素不同化学状态含量。

从表 7 中可见,III-10%薄膜中 Sb⁵⁺含量仍旧多于 Sb³⁺。相对于未掺杂 ZTO 薄膜,薄膜中与氧空位相邻的氧(O_{III})含量并未显著降低,仍高居 25.1%,正常格点的锌离子(Zn_{II})和间隙锌离子(Zn_I)含量均无明显变化,而正常格点的锡离子(Sn_{II})和亚锡离子(Sn_I)的含量变化显著,其中,Sn_{II}的绝对含量减少了近 1/3,相对含量减少到了 63.1%,而 Sn_I的相对和绝对含量均增大,这说明 Sb 离子主要占据 B 位,即

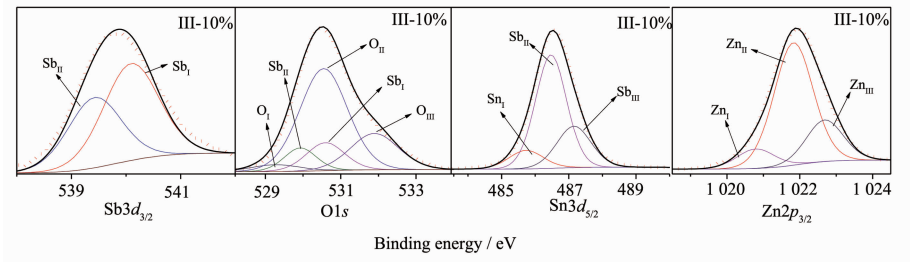


图 5 置换方案 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜 Sb3d, O1s, Sn3d 和 Zn2p 的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectra for Sb3d, O1s, Sn3d and Zn2p of Sb-doped ZTO film prepared by substitution method III

表 7 置换方案 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 Sb 化学状态及其含量

Table 7 Contents of Sb in varied chemical states of Sb-doped ZTO film prepared by substitution method III

Sb-doping concentration	Sb _I 3d _{3/2} (Sb ⁵⁺)		Sb _{II} 3d _{3/2} (Sb ³⁺)	
	RP	AP	RP	AP
10	58.9	5.9	41.1	4.1

表 8 置换方案 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 O、Sn 和 Zn 化学状态及其含量

Table 8 Contents of O, Sn and Zn in varied chemical states of Sb-doped ZTO film prepared by substitution method III

Sb-doping concentration	O _{III} 1s	O _{II} 1s	Sn _I 3d _{5/2}		Sn _{II} 3d _{5/2}		Zn _I 2p _{3/2}		Zn _{II} 2p _{3/2}	
			RP	AP	RP	AP	RP	AP	RP	AP
0	27.2	69.2	7.8	3.9	71.6	35.8	10.0	5.0	68.3	34.2
10	25.1	70.3	11.5	4.6	63.1	25.2	10.4	5.2	67.7	33.9

方案Ⅲ所得薄膜也与设计的目标相符,Sb离子主要取代了 Sn^{4+} 离子。

通过分析上述3种方案,Sb离子基本按照相应方案设计,进入相应的晶格位置,而并非完全由离子半径对置换的影响因素主导。

在相等的溶质浓度条件(10%)下,对比分析Ⅰ-10%、Ⅱ-10%和Ⅲ-10%薄膜中不同化学态元素和缺陷相对含量。

首先,分析各表中数据可计算得到方案Ⅰ,方案Ⅱ与方案Ⅲ薄膜中 $n_{\text{Sb}^{5+}}/n_{\text{Sb}^{3+}}$ 分别为1.65(表3)、0.96(表5)和1.44(表7)。其中,Ⅰ组与Ⅲ组的 $n_{\text{Sb}^{5+}}/n_{\text{Sb}^{3+}}$ 大于1, Sb^{5+} 的含量占优势,而Ⅱ组薄膜中 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 的含量相近。这可能和 Sb^{5+} 半径较小,更适于占据B位,而 Sb^{3+} 半径较大更适合于占据A位有关。

由前文分析,Ⅰ-10%薄膜中 Sb^{3+} 全部占A位,而 Sb^{5+} 占据B位和部分A位;而Ⅱ-10%组薄膜中 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 都主要占据A位,相较之下,尽管 Sb^{5+} 比例较少,但形成了较多的正电中心 $\text{Sb}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}$ 和 $\text{Sb}_{\text{Zn}}^{\cdot}$;Ⅲ-10%薄膜中 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} 都主要占据B位,尽管 Sb^{5+} 比例较多,但其中的 Sb^{3+} 取代锡离子,势必引入牺牲载流子浓度的负电中心 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\cdot}$,在前人的相关研究中^[32-34],也有类似发现。

其次,Ⅲ-10%薄膜中氧空位含量最高,达25.1%(表8),Ⅰ-10%、Ⅱ-10%薄膜的 O_{II} 相对含量分别为22.3%(表4)和17.4%(表6),方案Ⅱ中氧空位含量最少。同时,Ⅱ-10%薄膜中亚锡离子(Sn_{I})相对含量最高,为8.5%(表6),而Ⅰ-10%和Ⅲ-10%薄膜的 Sn_{I} 相对含量接近,分别为4.4%和4.6%。考虑到电荷平衡,结合各薄膜样品中 O_{II} 相对含量分析,可以推测Ⅱ-10%薄膜中的正电中心($\text{Sb}_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{Sb}_{\text{Zn}}^{\cdot}$ 、 $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\cdot\cdot}$ 、 $\text{Zn}_{\text{I}}^{\cdot}$ 和

$\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$)相对较多,而Ⅲ-10%薄膜中除了 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 之外的正电中心相对较少。

除此之外,Ⅱ-10%薄膜中间隙锌离子(Zn_{I})绝对含量为6.6%,比Ⅰ-10%薄膜和Ⅲ-10%薄膜的 Zn_{I} 的绝对含量(5.2%)多1.4%。3种置换方案的间隙锌离子(Zn_{I})绝对含量相近,都不大,这可能是由于受空间条件的限制。

2.4 电性能分析

霍尔效应测试结果显示,未掺杂ZTO薄膜以及Sb掺杂ZTO薄膜均为N型半导体,多数载流子为自由电子。对于透明导电薄膜,电性能主要体现在3个方面:载流子浓度(n)、载流子迁移率(μ)和电阻率(ρ),电阻率是载流子浓度和迁移率共同作用的结果,满足关系: $\rho=1/(qn\mu)$, q 为电荷量。3种不同的置换方案得到的Sb掺杂ZTO薄膜的霍尔效应测试结果如下表9所示。

电阻率是载流子浓度和霍尔迁移率共同决定的。在ZTO薄膜中引入溶质离子后,一般情况下,溶质离子取代正常格点的 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} ,产生多余的自由电子,随着溶质浓度增大,载流子浓度逐渐增大,但随着溶质浓度继续增大,载流子浓度继续增大,使得杂质和载流子散射机制增强,反而表现为迁移率不断减小。

如表9所示,方案Ⅰ中,随着Sb掺杂浓度增大,载流子浓度增大,迁移率降低,Ⅰ-10%薄膜的电阻率最小,为 $0.766\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

方案Ⅱ中,随着Sb掺杂浓度的增大,载流子浓度先增大后减小。当Sb浓度为10%时,载流子浓度达极大值 $7.706\times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$,这是因为此时薄膜中 Sb^{5+} 含量达到极值(见表6), Sb^{5+} 取代 Zn^{2+} 产生正电中心,

表9 方案Ⅰ、Ⅱ及Ⅲ所得Sb掺杂ZTO薄膜的载流子浓度、霍尔迁移率和电阻率

Table 9 Carrier concentration, Hall mobility, and resistivity of Sb-doped ZTO films prepared by substitution methods I, II and III

Sample	n / cm^{-3}	$\mu / (\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\rho / (\Omega\cdot\text{cm})$
Undoped	8.500×10^{16}	1.44	51.000
Ⅰ-10%	7.761×10^{17}	10.50	0.766
Ⅰ-20%	1.111×10^{18}	4.36	1.279
Ⅰ-30%	1.498×10^{18}	1.91	2.184
Ⅱ-5%	1.844×10^{17}	12.60	2.689
Ⅱ-10%	7.706×10^{18}	0.98	0.826
Ⅱ-15%	3.620×10^{18}	4.08	0.423
Ⅱ-20%	7.930×10^{17}	11.00	0.716
Ⅲ-10%	8.855×10^{16}	23.40	3.016

提供载流子,之后,随着掺杂浓度继续增大, Sb^{5+} 含量减少,载流子浓度也减小。II-5%薄膜的迁移率最大,为 $12.60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,后随着载流子浓度增大,可能由于载流子及杂质散射作用,迁移率下降,II-10%薄膜的迁移率最小,为 $0.98 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,当浓度继续增大,载流子浓度下降,散射作用减弱,迁移率又开始回升。

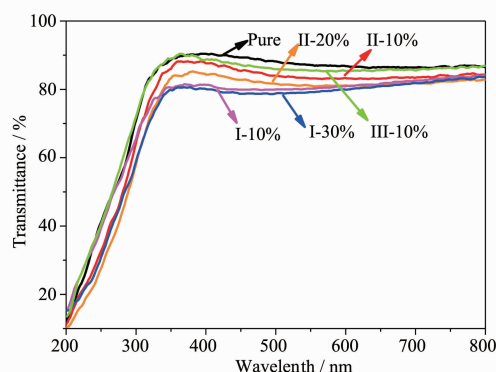
方案 III 中,薄膜的载流子浓度较低,这是因为薄膜中有较多的负电中心 Sb,这不利于载流子浓度的提高,但薄膜迁移率很大。限于载流子浓度,薄膜电阻率没有很低,但仍要大幅度低于未掺杂 ZTO 薄膜。

除了结构缺陷对薄膜电阻率的影响外,薄膜的结晶度和显微结构也对电阻率产生影响,同掺杂浓度(10%)条件下,I-10%薄膜迁移率均大于其他两组,结合 SEM 结果分析,可能是由于 I-10%薄膜的晶粒尺度较大,孔隙率较低。

在电阻率低于 1 cm 的 Sb 掺杂 ZTO 薄膜中,I-10%和 II-20%薄膜迁移率较高,均在 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上,II-10%和 II-15%薄膜则载流子浓度较高,数量级均在 10^{18} 。II-15%薄膜为本实验中所制得电阻率最低的薄膜,其电阻率为 $0.423 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.5 光学性能分析

图 6 是 3 种方案中部分 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 UV-Vis 透过曲线,从图中可观察到:在 360~800 nm 波长范围内,不同组成的 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的可见光透过率均在 78%以上,相对于未掺杂 ZTO 薄膜(透过率 86%)来说,Sb 掺杂 ZTO 薄膜透过率减小,



Pure: undoped ZTO films

图 6 置换方案 I、II 及 III 所得 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的 UV-Vis 透过曲线

Fig.6 UV-Vis spectra of Sb-doped ZTO films prepared by substitution methods I, II and III

此现象与前人研究相同。由麦克斯韦电磁理论 $T = (1-R)^2 e^{-\alpha d}$ 可知,载流子浓度增大,半导体的吸收系数增大,透过率将减小。

在 360~800 nm 波长范围内,方案 I 中,掺杂 ZTO 薄膜可见光透过率约 80%左右,非常接近;方案 II 中,掺杂 ZTO 薄膜透过率均在 81%~83%,且随掺杂浓度增大,薄膜透过率明显降低;III-10%的薄膜透过率略低于未掺杂 ZTO 薄膜,约 85%,其透过率是 3 种方案中最高的。方案 I 和 II 各组薄膜的吸收边均发生不同程度的红移,但是方案 III-10%却未出现明显红移。说明,方案 I 和 II 对薄膜带隙影响较大。综上,方案 I 中 Sb 掺杂 ZTO 薄膜透过率最低,方案 II 优于方案 I,方案 III 中 Sb 掺杂 ZTO 薄膜透过率最高,且对薄膜的带隙影响较小。

3 结 论

通过对 3 种不同取代方案所得的 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的结晶性能、微观表面形貌、化学元素状态分析以及电学性能和光学性能表征和分析,可以得到如下结论:

(1) 不同 Sb 掺杂浓度不同置换方案的 ZTO 薄膜均为单一钙钛矿晶相,并且 Sb 离子均按所设计置换方案,单独置换 Zn^{2+} 或 Sn^{4+} ,或同时置换 Zn^{2+} 和 Sn^{4+} ,而不完全受离子半径对置换的影响;

(2) 不同置换方案晶体中的 $n_{\text{Sb}^{5+}}/n_{\text{Sb}^{3+}}$ 不同,可能缘于不同价态 Sb 离子的半径差异,单独置换 Zn^{2+} (A 位)的薄膜中半径较大的 Sb^{3+} 含量相对较高,而单独置换 Sn^{4+} (B 位)的薄膜中情况反之;同一置换方案中,掺杂 ZTO 薄膜中 $n_{\text{Sb}^{5+}}/n_{\text{Sb}^{3+}}$ 会随溶质 Sb 离子浓度增大而逐渐减小;

(3) 本研究中,Sb 离子主要取代 Zn^{2+} 时,形成较多的 Sb_{Zn} 和 Sb_{Zn} 正电中心,因此薄膜可以具有更高的载流子浓度,其中,方案 II-15%的薄膜电阻率最小,为 $0.423 \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度 $3.620 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,霍尔迁移率 $4.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

(4) 掺杂 Sb 离子在提升电性能的同时会影响薄膜光学性能,降低薄膜可见光透过率,本研究中所有 Sb 掺杂 ZTO 薄膜可见光(波长 360~800 nm)透过率均在 78%以上,基本满足透明导电薄膜光学性能要求。

本研究揭示了 Sb 掺杂 ZTO 薄膜的缺陷结构特点及其对导电性能的影响,但其导电性能离实际应用尚有差距,考虑到本实验的制备条件和工艺有一

定局限性,若对这一系统做更深入的研究,将有希望进一步改善薄膜的可见光透过性能和导电性能。

参考文献:

- [1] LI Shi-Tao(李世涛), QIAO Xue-Liang(乔学亮), CHEN Jian-Guo(陈建国). *Laser Optoelectron. Prog.* (激光与光电子学进展), **2004**,**40**:53-59
- [2] TIAN Jun-Qing(田均庆). *Thesis for the Master of Harbin University of Science and Engineering*(哈尔滨理工大学硕士论文). **2015**.
- [3] Hosono H, Kikuchi N, Ueda N, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**,**198**:165-169
- [4] Hosono H, Yasukawa M, Kawazoe H. *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**,**203**:334-344
- [5] Coutts T J, Young D L, Li X. *MRS Bull.*, **2000**,**25**:58-65
- [6] Coutts T J, Young D L, Li X, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2000**,**18**:2646-2660
- [7] Ko J, Kim I, Kim D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**,**253**:7398-7403
- [8] Palmer G, Poepelmeier K, Mason T. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:3121-3126
- [9] Perkins J, Del Cueto J, Alleman J, et al. *Thin Solid Films*, **2002**,**411**:152-160
- [10] HUANG Shu-Lai(黄树来), MA-Jin(马瑾), LIU Xiao-Mei(刘晓梅), et al. *J. Semicond.* (半导体学报), **2004**,**25**:56-59
- [11] Jeong Y, Song K, Jun T, et al. *Thin Solid Films*, **2011**,**519**:6164-6168
- [12] Palmer G, Poepelmeier K, Mason T. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**134**:192-197
- [13] Kammler D, Mason T, Young D, et al. *J. Appl. Phys.*, **2001**, **90**:5979-5985
- [14] Minami T, Sonohara H, Takata S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**,**33**(33),L1693-L1696
- [15] Minami T, Suzuki S, Miyata T. *MRS Proc.*, doi: 10.1557/PROC-666-F1.3, 2001.
- [16] Fu X, Clark L A, Yang Q, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**,**30**:647-653
- [17] Jain V K, Kumar P, Kumar M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**:3541-3546
- [18] Minami T. *MRS Bull.*, **2000**,**25**:38-44
- [19] JI Ling-Li(季伶俐), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), SUN Fang-Fang(孙芳芳). *J. Mater. Sci. Eng.* (材料科学与工程学报), **2012**,**30**(1):63-70
- [20] JI Ling-Li(季伶俐), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), LI Le(李乐). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(3):437-444
- [21] CHU Xiao-Fei(储晓菲), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), LI Yi-Ming(李一鸣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(5):1212-1220
- [22] Cai S Q, Li Y M, Chen X, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2016**,**27**:6166-6174
- [23] Terrier C, Chatelon J P, Berjoan R, et al. *Thin Solid Films*, **1995**,**263**(1):37-41
- [24] Wang Y, Mu Q, Wang G, et al. *Sens. Actuators B*, **2010**,**145**(2):847-853
- [25] Kwoka M, Ottaviano L, Passacantando M, et al. *Thin Solid Films*, **2005**,**490**:36-42
- [26] Fan J C., Goodenough J B. *J. Appl. Phys.*, **1977**,**48**(8):3524-3531
- [27] Biswas P K, De A, Dua L K, et al. *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, **29**(3):323-330
- [28] Mar R W. *J. Phys. Chem. Solids*, **1972**,**33**(1):220-223
- [29] Uematsu K, Mizutani N, Kato M. *J. Mater. Sci.*, **1987**,**22**(3):915-918
- [30] YU Li(喻力), ZHENG Guang(郑广), HE Kai-Hua(何开华), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2010**,**26**(3):763-768
- [31] Rim Y S, Kim D L, Jeong W H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**,**97**(23):233502(3 pages)
- [32] GUO Rui(郭锐), ZHANG Hua-Li(张华利). *Sci. Technol. Eng.* (科学技术与工程), **2007**,**7**(3):360-363
- [33] YANG Jian-Guang(杨建广), TANG Mo-Tang(唐漠堂), YANG Sheng-Hai(杨声海), et al. *Mater. Rev.* (材料导报), **2004**,**18**(3):17-20
- [34] SHI Xiao-Hui(史晓慧), XU Ke-Jing(许珂敬), XI Jin-Tao(西金涛), et al. *J. Shandong University of Technology: Nat. Sci. Ed.* (山东理工大学学报:自然科学版), **2016**,**30**(4):66-69