

铜铁矿基 p-TSO 材料的化学合成及其光电器件研究

韩美杰^{1,2}, 齐小犇³, 张如林³, 陈平¹, 刘永慧¹, 陈国初¹

(1. 上海电机学院电气学院, 上海 201306)

(2. 华东师范大学物理与电子科学学院, 上海 200241)

(3. 上海电机学院材料学院, 上海 201306)

摘要: 铜铁矿基三元氧化物 CuMO_2 是 p 型的宽禁带半导体材料, 具有紫外截止、可见光区和近红外光区高度透明的光学特性和良好的电学性能。主要综述了 CuMO_2 铜铁矿基材料近年来报道较多的溶胶-凝胶、水热合成、静电纺丝以及聚合物辅助沉积 4 种化学制备方法及其当前的研究现状, 详细介绍了 CuMO_2 铜铁矿基的紫外光电探测器、钙钛矿太阳能电池以及薄膜晶体管等光电器件的制备和性能研究。这些研究表明, CuMO_2 三元氧化物极有望应用于低成本、高效益、稳定性好的光电器件和 p 型薄膜晶体管中, 其性能研究及其器件探索拥有较大的研究潜力。然而现阶段其薄膜制备的合成温度偏高, 低维铜铁矿材料的电学性能有待进一步提升。因此, 铜铁矿基光电器件的研发与应用是一项挑战与机遇并存的工作。

关键词: 三元氧化物; 铜铁矿材料; p 型宽禁带半导体; 化学合成法; 紫外光电探测器; 空穴传输层; 薄膜晶体管

中图分类号: TN304.2; O472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)07-0525-10

Chemical Synthesis and Photoelectric Devices Application of p-TSO Delafossite Materials

HAN Meijie^{1,2}, QI Xiaoben³, ZHANG Rulin³, CHEN Ping¹,
LIU Yonghui¹, CHEN Guochu¹

(1. School of Electrical Engineering, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

(2. School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(3. School of Materials, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Ternary oxide delafossite CuMO_2 is a p-type wide bandgap semiconductor with excellent optical and electrical properties. The CuMO_2 materials have high transparency in the visible and near-infrared regions, while the properties of ultraviolet-cutoff and good conductivity. The properties and four chemical synthesis methods (sol-gel method, hydrothermal synthesis, electrostatic spinning technology, and polymer-assisted-deposition method) of CuMO_2 materials are reviewed in this paper. The research progress and properties of CuMO_2 devices applied in the ultraviolet detector, perovskite solar cells, and thin film transistors are introduced in detail. These studies show that the ternary oxide CuMO_2 is very promising to be used in low cost, high efficiency, good stability of photoelectric devices and p-type thin film transistors, and its performance research and device exploration have great potential. However, the synthesis temperature of its thin films is high at present. The electrical properties of the low-dimensional delafossite materials need to be further improved. Therefore, the research, development and application of delafossite-based optoelectronic devices is both a challenge and an opportunity.

Key words: ternary oxide; delafossite materials; p-type wide bandgap semiconductor; chemical synthesis; ultraviolet photodetector; hole transport layer; thin film transistor

1 前言

具有良好光电性能的透明半导体氧化物(TSOs)可用于构造“隐形电子器件”,有望在场效应晶体管、平板显示器、太阳能电池、固态传感器、智能窗等多方面发挥巨大应用潜力^[1-3]。例如,采用高性能的TSOs材料,可使显示板具有更高的分辨率和更高的刷新频率。据OLED-Info的数据报道,到2025年,透明显示器的市场

收稿日期: 2020-02-14 修回日期: 2020-04-26

基金项目: 上海市科委基础研究重点项目(18JC1412400);
国家自然科学基金项目(61803253)

第一作者: 韩美杰,女,1984年生,副教授,博士后,
Email: hanmj@sdju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202002004

规模预计将达到 872 亿美元(相当于整个显示器市场的 39.1%);到 2030 年,透明显示器将与非透明显示器形成同等规模的市场^[4]。虽然 TSOs 功能材料已经蓬勃发展了几十年,但绝大多数关于 TSOs 材料的文献报道主要集中在各种 n 型半导体材料,而关于 p 型半导体材料研究的报道却相对稀少。然而诸如晶体管以及光电器件等多数应用都要涉及到 p-n 结原理^[5-7],因此,为了有源器件和真正意义上“透明器件”的制备,高性能 p 型透明导电功能材料是亟待研究与解决的问题之一。

p 型半导体材料鲜有报道的原因:一方面是因为 p 型半导体氧化物材料相对匮乏,且其载流子传输通道的离散性导致较差的电学性质;另一方面是 p 型半导体材料的制备一直受真空制备方法的限制,且制备过程繁琐,苛刻的制备条件严重制约了 p 型半导体材料的发展^[8]。尽管 p 型半导体材料化学制备的道路很艰难,但其在低功耗逻辑电路(如 p-n 结、CMOS 等)中仍然发挥着重要作用。

一系列相关的理论和实验结果表明,对于金属氧化物而言,由于 O 2p 能级远低于金属阳离子的价带,其产生的空穴形成深受主能级,进而被局域化在氧离子的周围,导致 p 型金属氧化物的空穴迁移率非常低。为了从根本上解决 p 型半导体迁移率低的问题,结合材料的晶体结构和分子轨道理论,日本东京工业大学 Hosono 教授研究小组提出了“价带修饰理论”^[9]。对于该研究小组提出的三元氧化物铜铁矿 CuMO_2 (M 为三价阳离子)材料而言,其金属阳离子 Cu 3d¹⁰ 能级与 O 2p 态能级接近并发生杂化,使氧化物价带顶能量增加,空穴摆脱束缚,故而形成了 p 型半导体特性^[9, 10]。

另外,铜铁矿结构 CuMO_2 氧化物,属于宽禁带半导体,具有紫外截止,可见光区和近红外光区高度透明的光学特性,故铜铁矿氧化物的合成制备及其作为紫外光电探测器^[11]、可见光光电探测器^[12]、钙钛矿太阳能的空穴传输层^[13]、超级电容器^[14]以及光催化^[15]等的应用逐渐被报道。本文即主要讲述铜铁矿 CuMO_2 的基本结构,以及其 4 种化学合成方法的研究现状,并详细介绍了铜铁矿材料在紫外光电探测器、有机钙钛矿太阳能电池以及薄膜晶体管(TFTs)3 类光电器件中的主要应用进展,同时展望其未来发展方向。

2 铜铁矿 CuMO_2 的晶体结构及化学制备

2.1 CuMO_2 的晶体结构

三元 p 型铜基铜铁矿氧化物可用通式表示为 CuMO_2 , Cu 是 +1 价的离子,而 M 位常为 Al, In, Ga, Fe, Cr, Sc, Co, Mn 等 +3 价的金属阳离子或者 +2 价离子与 +4

价离子的等摩尔混合。对三元氧化物 CuMO_2 而言,其结构是六角层状晶体结构, Cu 原子层与 MO_2 原子层沿 c 轴交替堆积排列形成 ABAB...和 ABCABC...两种不同的堆积方式,分别属于六方 $P6_3/mmc$ (2H) 和菱方 $R\bar{3}m$ (3R) 空间群^[16-18],如图 1 所示。由图可知沿 c 轴方向上,每个 Cu 离子与两个 O 离子共价配位形成 O—Cu—O 的哑铃状线性结构,每个 O 离子与周围 4 个阳离子(1 个 Cu 离子和 3 个 M 离子)构成准四面体结构,每个 M 离子又与周围 6 个 O 离子形成 MO_6 共棱八面体配位结构^[16-18]。

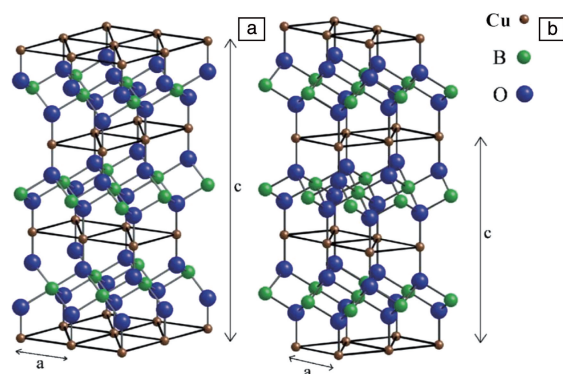


图 1 CuMO_2 的结构示意图^[16]: (a) 3R 晶型, (b) 2H 晶型

Fig. 1 The structural diagram of CuMO_2 oxide^[16]: (a) 3R type, (b) 2H type

2.2 CuMO_2 的化学合成

低维三元 p 型氧化物铜铁矿 CuMO_2 的化学制备方法主要有溶胶-凝胶法、水热合成、静电纺丝、聚合物辅助沉积、微波加热法以及溶液燃烧法等。本文主要介绍近年来研究报道较多的以下 4 种化学制备技术。

2.2.1 溶胶-凝胶(sol-gel)法制备 CuMO_2 材料

sol-gel 法属于湿化学材料合成技术,是 20 世纪 60 年代发展起来的一种材料合成方法。sol-gel 法制备铜铁矿材料,研究也较早,比较有代表性的是德国 Peer 小组,他们在 2009 年报道了 sol-gel 法制备的纯相 CuAlO_2 和 CuCrO_2 薄膜^[19, 20]。以乙酸铜、乙酸铬等为原料,乙醇为溶剂,三乙醇胺为络合剂形成溶胶前驱体,在硼硅酸盐玻璃衬底上浸渍成膜。然后采用两步退火法,400 °C 空气氛围下退火 10 min,管式炉 Ar 气氛下高温退火,实验发现 600 °C 即可制备出纯相的 CuCrO_2 薄膜。接着该团队又进一步制备出掺 Mg 的 CuCrO_2 和 $\text{Cu}(\text{AlCr})\text{O}_2$ 薄膜^[21],其 XRD 图谱如图 2 所示。显然低温时,主要生成 CuCr_2O_4 和 CuO ,高温才能生成纯相 CuCrO_2 铜铁矿材料,这中间的化学反应为: $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO} \rightarrow 2\text{CuCrO}_2 + 1/2\text{O}_2$ ^[19-21]。另外,掺 10% (原子百分比) Mg 的纯相 $\text{Cu}(\text{AlCr})\text{O}_2$ 薄膜的制备温度约为 750 °C,远高于掺 Mg

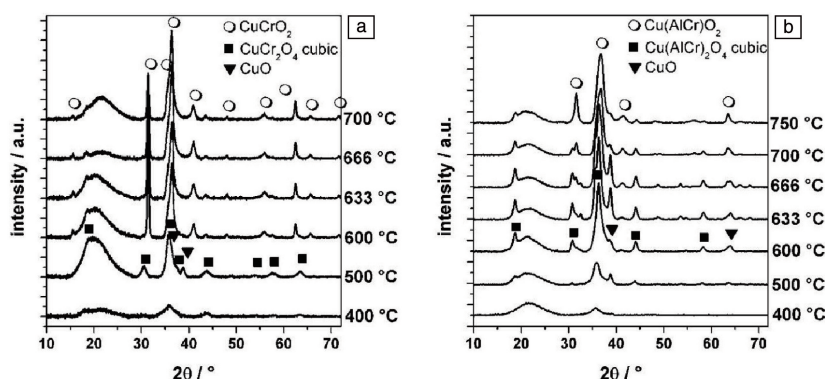


图2 10% Mg 掺杂(原子百分比)的不同烧结温度的 CuCrO_2 (a) 和 $\text{Cu}(\text{AlCr})\text{O}_2$ (b) 薄膜的 XRD 衍射图谱^[21]

Fig. 2 XRD patterns of the 10at% Mg doped (a) CuCrO_2 and (b) $\text{Cu}(\text{AlCr})\text{O}_2$ films at different temperatures^[21]

纯相 CuCrO_2 的合成温度。但 Mg 的掺杂使薄膜的光学性能提升了 16%，电学特性增加了 3 个数量级。

华东师范大学胡志高教授团队，近年来也在研究铜铁矿薄膜材料，并取得了良好的研究成果。该课题组 Han 等以乙酸铜、硝酸镓、硝酸铬为原料，乙醇和乙二醇为溶剂，乙醇胺为络合剂，利用晶格外延匹配性在蓝宝石衬底上制备了具有高度 c 轴择优取向性的 CuGaO_2 、 CuCrO_2 、 $\text{Cu}(\text{GaCr})\text{O}_2$ 以及 Mg 掺杂 CuCrO_2 等铜铁矿薄膜，并研究了铜铁矿材料的拉曼声子、晶格振动、禁带宽度以及载流子浓度等物理性能^[22-26]。该课题组 Li 等在团队优良 CuMO_2 薄膜制备的基础上进一步研究了铜铁矿材料的太赫兹光学特性、载流子输运动力学等的温度依赖性，以及材料的带间跃迁、激子形成机制^[27, 28]，Mg 掺杂 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 半导体异质结的低压隧穿磁阻效应等^[29]，在一定程度上促进了 CuMO_2 基光电器件的发展。

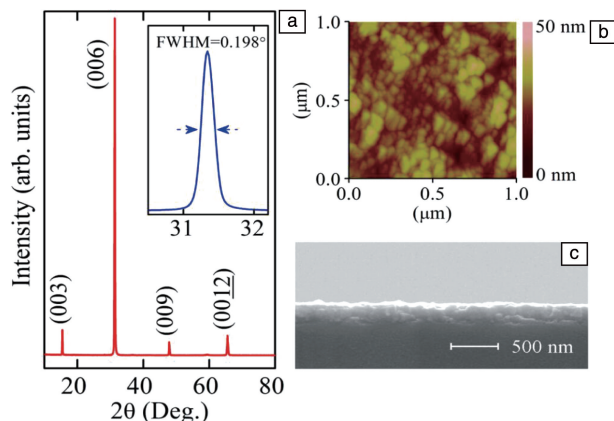


图3 溶胶-凝胶法制备的具有良好 c 轴择优取向性的 CuGaO_2 薄膜的 XRD 衍射图谱(a)、AFM 表面形貌照片(b)和截面 SEM 照片(c)^[22]

Fig. 3 XRD pattern of the CuGaO_2 film with c -axis preferred orientation (a), AFM surface morphology (b), and cross-sectional SEM image of the CuGaO_2 film (c)^[22]

中国科学院合肥物质科学研究所和安徽光学精密机械研究所方晓东课题组也先后报道了 CuAlO_2 ^[30] 和 CuFeO_2 ^[31] 的 sol-gel 制备技术。此外，上海师范大学石旺舟教授^[32]、吉林大学王一丁教授^[33] 等课题组也先后报道过铜铁矿材料的 sol-gel 制备技术及其光电特性。目前，铜铁矿材料 CuMO_2 的 sol-gel 制备工艺基本稳定，但是其合成温度偏高。据文献报道，除 CuCrO_2 合成的温度为 600 °C 外， CuAlO_2 ^[19]、 CuGaO_2 ^[22]、 CuFeO_2 ^[31]、 CuMnO_2 ^[34] 的合成温度均在 900 °C 左右，这对其器件制备很不利。如何采用较低的温度制备出高电导率的 p 型铜铁矿材料是后续器件制备亟待解决的问题之一。

2.2.2 水热合成法制备 CuMO_2 纳米材料

水热法制备铜铁矿材料，早期 Sheets 等^[35] 综合报道了以一价氧化物如 Cu_2O 和氢氧化物 $\text{B}(\text{OH})_3$ 为前驱反应物，通过调整水热反应的温度、压强、pH 值等参数制备出一系列铜铁矿型的金属氧化物。而法国 Srinivasan 等^[36, 37] 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱反应物，乙二醇为还原剂。在低温水热条件下，乙二醇把二价铜离子还原为一价铜离子 ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \rightarrow 2\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$)，成功制备了 CuGaO_2 粉体。且该课题组系统研究了不同反应时间 (30~65 h)，不同反应温度 (150~225 °C)，以及不同含量的乙二醇还原剂 (0~21 mL) 和不同的 pH 值 (KOH 分别为 0~6 mmol) 条件下的水热反应，给出了最佳的 CuGaO_2 粉体合成条件：190 °C 反应 56 h，1 mmol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 对应的乙二醇还原剂为 2~6 mL。pH 值对 CuGaO_2 粉体颗粒的形态、大小和结晶度的影响如图 4 所示，当 $\text{pH} < 5$ 时， CuGaO_2 颗粒以“石膏花”的形态聚集，产物包含 3R 和 2H 两相；而当 pH 值较高时， CuGaO_2 颗粒呈六边形的片状，且产物为纯 3R 相 CuGaO_2 粉体^[36]。

美国科研工作者 Wu 等^[38] 进一步研究报道了 CuGaO_2

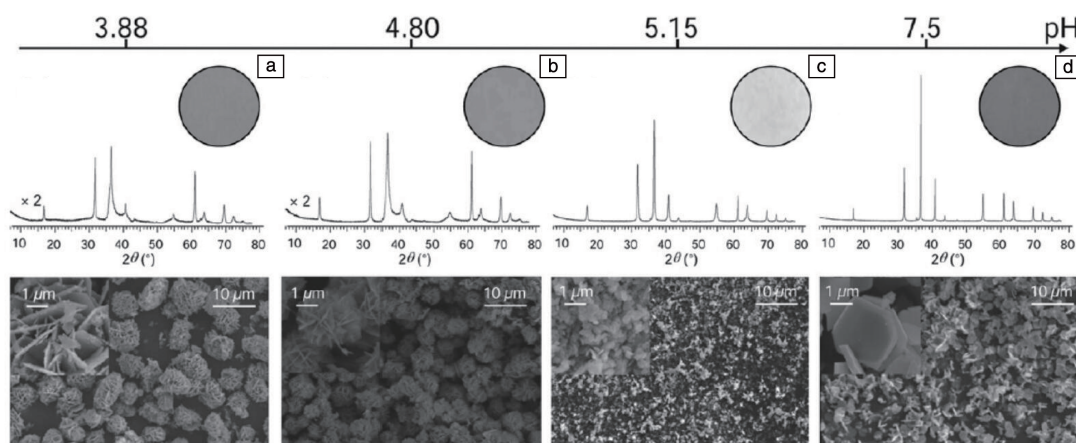


图 4 190 ℃ 水热合成 CuGaO_2 粉体的 XRD 衍射图谱和 SEM 照片, 21 mL 反应前驱液中包含 1 mmol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 1 mmol 的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 以及 5 mL 的乙二醇, 4 个样品 KOH 摩尔量分别为 3 mmol (a)、4 mmol (b)、5 mmol (c) 和 6 mmol (d) [36]

Fig. 4 Powder X-ray diffractograms and SEM photograph of different samples of CuGaO_2 prepared at 190 ℃ in autoclaves, from 21 mL aqueous solutions containing 3 mmol (a), 4 mmol (b), 5 mmol (c) and 6 mmol (d) of KOH, mixed to 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution, 1 mmol $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ solution, and 5 mL of ethylene glycol [36]

水热反应中的相形成及晶体定向附着生长机制。德国 Friedrich 等 [39] 研究表明, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱反应物, 不添加乙二醇还原剂时, 反应釜在 240 ℃ 反应 60 h 可制备纯相的三元氧化物 CuCrO_2 ; 而加入还原剂, 可将反应温度降至 200~210 ℃。土耳其 Kaya 等 [40] 于 2016 年报道了一系列水热合成掺 Fe 和掺 Mg 的高比面积的 CuCrO_2 纳米晶样品, 并研究了掺杂对其禁带宽度的影响。近年来, 华中科技大学陈炜课题组和武汉理工大学熊德华课题组利用二价铜化合物, 通过低温水热法, 制备了三元铜铁氧化物 CuCrO_2 [41]、 CuGaO_2 [42]、 CuFeO_2 [43]、 CuMnO_2 [44]、和 CuCoO_2 [45], 并将其用做染料敏化太阳能电池的 p 型电极、电催化析氧反应等。熊德华课题组是采用聚乙烯吡咯烷酮辅助的一步水热法制备了纯相的 CuCoO_2 [45], 文中详细研究了其水热反应的各项参数, 包括前驱体组成、反应温度和持续时间等对 CuCoO_2 晶体形貌、尺寸和晶相的影响。另外, 伊朗科研人员 Bahmani 等 [46] 于 2019 年采用水热法在泡沫镍基上合成了 CuMnO_2 , 被用作锂电池电极, 在石墨烯的协同作用下, 其比电容高达 $1727 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有优异的循环稳定性, 反复充放电 5000 次后其电容量仍为初始电容量的 125%。该性能远优于 2017 年报道的 CuFeO_2 锂电池的性能 [47]。这也说明铜铁矿材料有极大的开发潜力。

2.2.3 静电纺丝制备 CuMO_2 纤维材料

静电纺丝是当前制造微纳米纤维材料的一种重要且有效的方法, 该方法制备的样品具有较小的直径、极大的比表面积和孔隙率。其工作原理是: 配制聚合物溶液并使其带上高压静电, 当电场力足够大时, 聚合物液滴

可克服表面张力喷射细流。聚合物细流拉伸细化的同时会弯曲、劈裂, 溶剂蒸发或固化, 沉积于基底上形成纳米纤维材料。所得纤维后续还需要干燥、煅烧, 且煅烧温度、时间及退火氛围对最终材料的形态和结晶影响极大。

关于静电纺丝制备三元氧化物 CuMO_2 , 土耳其 Akyildiz 课题组于 2016 年采用静电纺丝法成功制备了纯相 CuCrO_2 纳米线 [48], 2018 年又报道了 Mg 掺杂的 CuCrO_2 纳米线 [49]。制备步骤如下: 先把乙醇、去离子水、冰醋酸按照 6:3:1 的体积比混合, 然后加入摩尔比 1:1 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 完全溶解后加入 0.8 g 聚乙烯吡咯烷酮, 室温搅拌 20 h 形成稳定均匀的静电纺丝溶液; 然后把纺丝前驱液转移到带有不锈钢针的注射器中, 钢针口径 $22\frac{1}{2}$, 铝箔纸距针尖距离 15 cm, 加 16 kV 的高压电, 纺丝速率 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。所得样品在烘箱中 100 ℃ 干燥 12 h, 400 ℃ 空气氛围下煅烧 5 h 以除去有机溶剂等, 收集从铝箔纸上剥落的黑色样品放入氧化铝坩埚, 管式炉中纯 Ar 气氛下 700 ℃ 后退火 1 h, 得到纯相 CuCrO_2 纳米线 [49]。如图 5 所示, 分别给出了无热处理、400 ℃ 空气氛围下热处理、以及 700 ℃ 后退火热处理后的纯相和 Mg 掺杂的 CuCrO_2 纳米线 [49]。

另外, 美国 Wu 等 [50, 51] 采用静电纺丝制备了纯相以及掺 Y 和 Eu 的 CuAlO_2 纳米线, 并通过紫外-可见光谱和光致发光 (PL) 谱研究了掺杂 CuAlO_2 电纺纳米纤维的光学特性。吉林大学王一丁教授 [52] 课题组也采用静电纺丝制备了 CuAlO_2 纳米线, 并利用 CuAlO_2 纳米纤维制备了室温下的臭氧传感器; 随后该课题组又制备了 Co 掺杂的

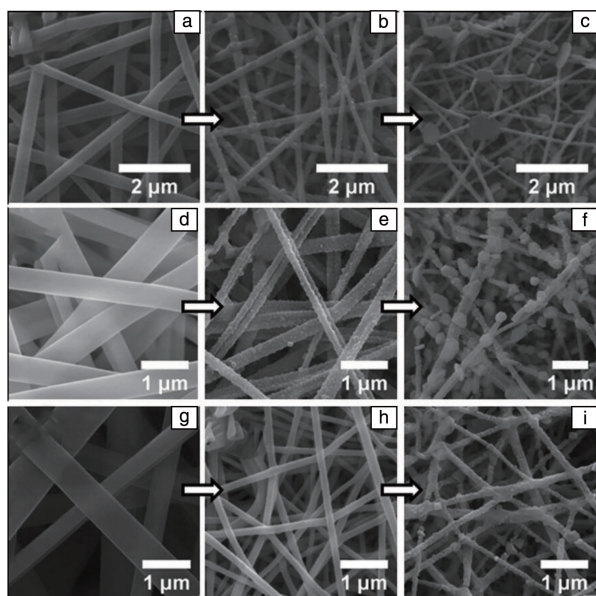


图5 静电纺丝制备的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 纳米线 SEM 照片: 无热处理 (a, d, g)、400 °C 热处理 (b, e, h) 和 700 °C 氩气氛围下热处理 (c, f, i) 后的纯 CuCrO_2 纳米线、 $\text{CuCr}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 纳米线和 $\text{CuCr}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 纳米线^[49]

Fig. 5 SEM images of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ fibers for $x=0, 0.01$, and 0.03 , as-collected (a, d, g), annealed at 400 °C in air (b, e, h), sintered at 700 °C for 1 h under flowing high purity Ar atmosphere (c, f, i)^[49]

CuAlO_2 纳米纤维^[53], 并研究其室温下的铁磁性能。中国台湾 Chiu 课题组也报道了静电纺丝 CuCrO_2 的制备过程^[54], 并尝试了多种退火氛围(空气、 N_2 、真空等), 最终在真空环境下 700 °C 退火 20 min 获得了纯相的 CuCrO_2 纺丝纤维, 后面又进一步优化制备工艺, 于 2018 年采用两步退火法制备了 CuFeO_2 纺丝纤维^[55]。但对于铜铁矿材料而言, 静电纺丝制备时需要较高的后退火温度, 而过高的温度会损坏丝线的管状结构, 这给其静电纺丝增加了不少困难。另外 CuMO_2 纺丝纤维有时会出现 Cu 离子的析出, CuMO_2 片状或者颗粒状的团聚现象。

2.2.4 聚合物辅助沉积法制备 CuMO_2 材料

聚合物辅助沉积(PAD)法是新兴的化学溶液薄膜制备法, 最初是在 2004 年由美国 Los Alamos 国家实验室的科学家提出来的^[56], 经过近十几年的发展已经成功用来生长各种高质量的外延薄膜, 比如金属单质、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物等等。PAD 具有与 sol-gel 和其他溶液法类似的制备步骤, 但其特别之处在于采用水溶性聚合物与金属离子直接络合, 然后通过控制热处理的气体氛围形成高质量的外延薄膜。

关于 PAD 法制备三元 p 型氧化物 CuMO_2 的报道, 相对较少, 但作为新兴的铜铁矿 CuMO_2 化学制备方法,

其代表性课题组是吉林大学王一丁教授, 该课题组的揣雅惠采用可溶性聚乙烯亚胺(PEI)和乙二胺四乙酸(EDTA)两类高分子聚合物, 物理超滤后得到高质量和粘稠度适中的前驱体溶液, 在蓝宝石衬底上制备出了高质量, 且有良好 c 轴择优取向性的 CuScO_2 单晶薄膜^[57], 如图 6 所示。该课题组并进一步研究了 p- CuScO_2 : Sn/n-ZnO 异质结的整流特性和阈值电压^[58]。

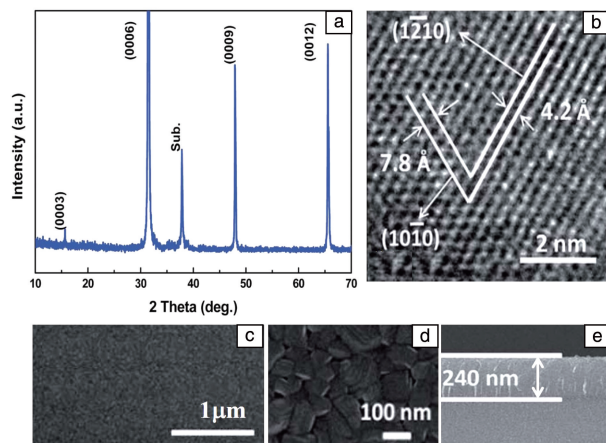


图6 CuScO_2 薄膜的 XRD 衍射图谱(a), 高分辨透射电子显微镜下的区域衍射图谱(b), 表面和截面 SEM 照片(c~e)^[56]

Fig. 6 XRD patterns of the CuScO_2 film (a), the selected area diffraction pattern of HRTEM (b), SEM images of surface morphology and cross section (c~e)^[56]

3 CuMO_2 在半导体器件中的应用

3.1 紫外光电探测器

紫外线是波长在 10~400 nm 之间的电磁波, 紫外线中的长波紫外线(约 320~400 nm)和中波紫外线(约 290~320 nm)可以到达地球表面, 并被认为是大多数皮肤癌和皮肤疾病的主要危险因素^[59]。因此, 将光转化为电信号的紫外光电探测器对于紫外辐射监测具有重要意义。此外, 紫外线传感器在臭氧空洞监测、光学成像、火焰检测、空气/水净化、通信等中也起着重要作用^[60]。

三元氧化物 CuMO_2 作为一种比较有前途的宽禁带 p 型半导体材料, 与 n 型 ZnO、ZnS 等结合制备的紫外光电探测器, 成为近年来研究较热的异质结光电探测器之一。复旦大学 Li 等^[61]采用油/水界面自组装溶液制备法, 大面积合成了“ CuGaO_2 纳米板/ZnS 微球”p-n 结阵列, 如图 7 所示。该异质结构具有增强的紫外吸附性, 其紫外光区光吸附是本征 CuGaO_2 薄膜的两倍多。基于该异质结构阵列的紫外光电探测器, 在 300 nm 紫外光照下, 最大光电流达到 92 pA, 且有较高的光电流比(约为 1.6), 表明该异质结构薄膜具有较高的光敏性和良好的光响应。

法国 Cossuet 等^[62]在化学浴沉积法生长的垂直排列的 ZnO 纳米线阵列上,利用气溶胶辅助化学气相沉积法形成了 35 nm 厚的铜铁矿相 CuCrO_2 壳层,成功制备了 ZnO/ CuCrO_2 核-壳纳米线异质结构。该 ZnO/ CuCrO_2 核-壳纳米线异质结构表现出显著的二极管行为,在 1 V 和 -1 V 的电压下,整流比接近 1.2×10^4 ,其在紫外光区光学吸收率

高于 85%,且其自供电式紫外光探测器具有快速响应特性,其光响应上升和衰减时间分别为 32 和 35 μs 。上述工作给三元氧化物 CuMO_2 光电探测器提供了新的设计思路,除 ZnS、ZnO 半导体材料外, CuMO_2 材料亦可跟 CdS、CdO 等协同作用合成高性能的自供电式异质结紫外光电探测器。

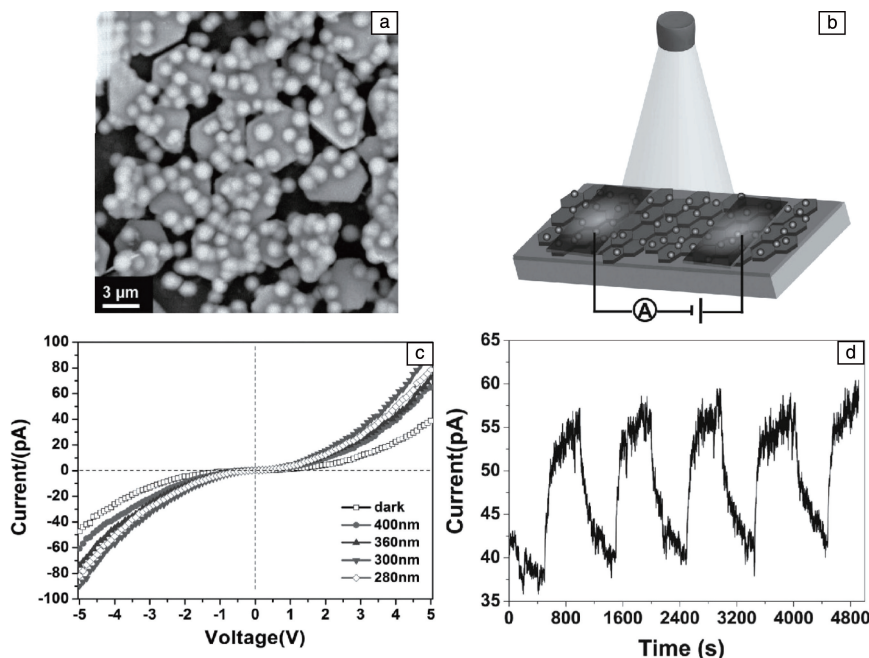


图 7 CuGaO_2 纳米板/ZnS 微球的 SEM 照片 (a); 光响应器件结构示意图 (b); 器件分别在黑暗、280、300、360、400 nm 的光照条件下的 I - V 曲线 (c); 器件在 5 V、300 nm 光照条件下的 I - t 曲线 (d)^[61]

Fig. 7 SEM image of as-grown $\text{CuGaO}_2/\text{ZnS}$ heterostructured film (a); schematic illustration of the photoresponse device structure (b); typical I - V curves of the device illuminated with light of lights of 280, 300, 360, 400 nm and under dark conditions, respectively (c); I - t curves during light on-off switching at 5 V under 300 nm illumination (d)^[61]

3.2 钙钛矿太阳能电池空穴传输层

目前,钙钛矿太阳能电池的效率已高达 24%^[63]。为了制造这种高效率的钙钛矿太阳能电池,必须同时使用电子层和空穴传输层来有效地分离钙钛矿层光吸收产生的电荷,选择性地分离转移产生的电子和空穴,从而让太阳能电池实现高的转化效率。另外,若电荷传输层的材料对光、热和水分有良好的承载性,则能增加太阳能电池的工作稳定性。为此,金属氧化物非常适合作为钙钛矿太阳能电池的电荷传输材料,因为它们具有成本低、稳定性好、光电性能优良等优点。三元氧化物 CuMO_2 作为 p 型的宽禁带氧化物半导体材料,非常适合作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层^[13, 64-69]。

华中科技大学陈炜^[64]课题组采用微波辅助水热反应制备了平均直径为 50~75 nm,厚度为 10~15 nm 的小颗粒六方形的铜铁矿 CuGaO_2 纳米板,作为 n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池的空穴传输层,如图 8 所示。 CuGaO_2 基器

件具有较低的漏电流密度和较高的整流比,显示出良好的二极管性能,工作时可以保持较小的反向饱和电流。在 0.95 V 恒定偏置电压下,最大转换效率 PCE 值高达 18.55%;在 0.91 V 恒定偏置电压下,最大转换效率 PCE 值为 16.94%。重要的是, CuGaO_2 空穴传输层的加入,一方面提升了钙钛矿太阳能电池的光伏性能,另一方面延长了钙钛矿太阳能电池的使用寿命,因为它可以延缓钙钛矿材料的分解。由此可以得出结论,三元氧化物铜铁矿 CuGaO_2 是实现高性能钙钛矿太阳能电池的一种很有前景的空穴传输层材料。相应地,美国科研人员 Wang 等^[65]和塞浦路斯科研人员 Papadas 等^[66]也先后报道了 p 型铜铁矿 CuGaO_2 纳米板作为有机光伏器件空穴传输层的效用。

除 CuGaO_2 外,铜铁矿 CuCrO_2 作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层也很有应用前景。通过微波辅助水热法制备的纯相 CuCrO_2 纳米颗粒,颗粒形貌的各向异性很小,因此使用 CuCrO_2 纳米粒子可制备出更薄、更致密的

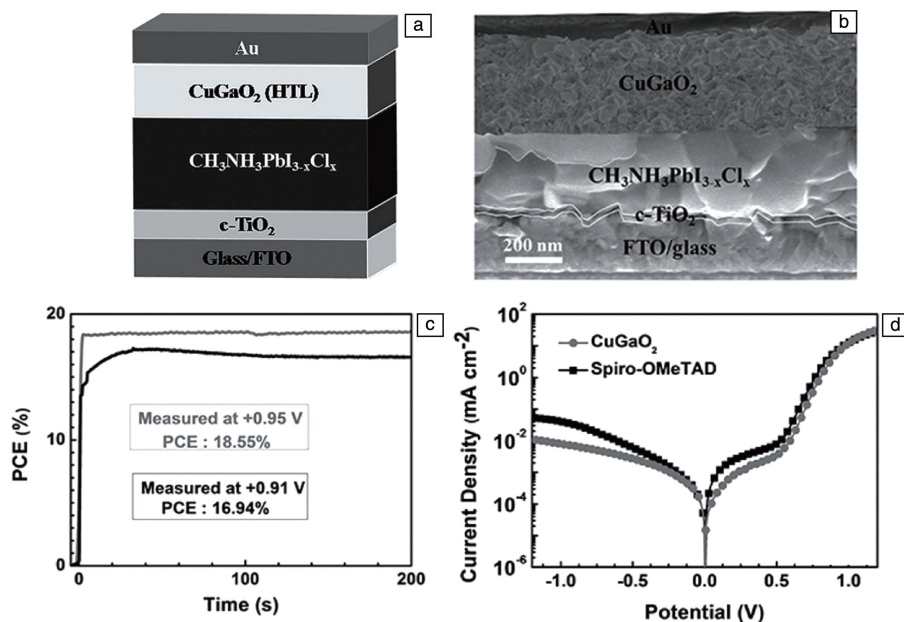


图8 CuGaO₂ 基钙钛矿太阳能电池的器件结构示意图(a), 钙钛矿太阳能电池装置的横截面 SEM 照片(b), 优化的 CuGaO₂ 基钙钛矿太阳能电池和控制装置在最大功率点的稳态功率输出(c)以及在暗环境下的电流-电压曲线(d)^[64]

Fig. 8 Device architecture of a regular perovskite solar cells based on CuGaO₂ (a), SEM image of the cross-section of a perovskite solar cell device (b), the steady-state power output at the maximum power point (c) and current-voltage curves under dark condition of the optimized CuGaO₂-based device and the control device (d)^[64]

空穴传输层。美国 Dunlap-Shohl 等^[67]采用微波辅助水热法制备出大致呈球形的直径为 10 nm 的 CuCrO₂ 颗粒, 旋涂在衬底上得到了致密的颗粒薄膜, 旋涂 3 层时薄膜的表面粗糙度仅为 9 nm, 与钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) 材料结合制备的钙钛矿太阳能电池, 其稳定的转换效率超过 14%。韩国 Jeong 等^[68]采用水热法制备了纯相和掺 Mg 的 CuCrO₂ 颗粒, 作为有机-无机杂化 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿材料的空穴传输层, 其电池转换效率为 13.1%, 且能使钙钛矿太阳能电池在空气环境中的稳定性有所提高。江苏省碳基功能材料与器件重点实验室 Igbari 等^[69]采用直流磁控溅射技术沉积了三元氧化物 CuAlO₂ 薄膜, 作为 ITO 电极与 PEDOT:PSS 之间的缓冲层, 优化后的 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿太阳能电池短路电流密度为 21.98 mA·cm⁻², 开路电压为 0.88 V, 功率转换效率高达 14.52%。另外, 土耳其科研人员 Akin 等除了报道了 CuCrO₂ 作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层取得的良好效果外^[13], 于 2019 年又报道了 CuFeO₂ 作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层的研究成果^[70]。这些研究充分表明, 三元氧化物 CuMO₂ 是良好的空穴传输材料, 有望用于低成本、高效益、稳定性好的光伏器件中。

3.3 薄膜晶体管 (TFTs)

TFTs 作为像素显示的开关, 广泛应用于有源矩阵液晶显示器和有机发光显示器。一个平板显示器内集成的

TFTs 数量达到数千万甚至上亿, 因此 TFTs 在平板显示领域占据核心地位。而金属氧化物半导体材料因具有高的载流子迁移率、良好的可见光透过率以及优异的电学稳定性, 成为近年来新型平板显示领域的主要研究对象^[8, 71]。目前, TFTs 文献报道多以 n 型材料为主, p 型的相对稀少, 导致 p 型金属氧化物 TFTs 的发展远远落后于 n 型晶体管。三元氧化物 CuMO₂ 作为 p 型的宽禁带氧化物半导体材料, 近年来, 已有一些科研人员开始尝试将其应用于 TFTs。

Yao 等^[72]首次报道了 CuAlO₂ 基 TFTs 的制备及电学性能, 其场效应迁移率高达 0.97 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 但电流开/关比仅为 8×10²。随后, 河南大学光电材料重点实验室 Li 等^[73]于 2018 年报道了纳米 p 型 CuAlO₂ 薄膜晶体管的制备, 电流开关比为 10³, 但受限 Cu—O—Cu 晶格和 CuAlO₂ 薄膜中空穴浓度的不足, 导致其 TFTs 的场效应迁移率仅为 0.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹。在三元氧化物 CuMO₂ 中, CuCrO₂ 的电导率最高。为此, Sanal 等^[74]首次报道使用射频磁控共溅射法, 室温下在玻璃衬底上生长出透明的 p 型非晶 Cu_{1-x}Cr_xO₂ 薄膜, 并进一步制备了底栅顶接触结构的 TFTs, 在增强模式下, 其开关比达到了 10⁴, 场效应迁移率为 0.3 cm²·V⁻¹·s⁻¹。青岛大学刘国侠课题组^[75]采用 sol-gel 两步退火法旋涂制备了透明 p 型 CuCr_xO_y 半导体薄膜, 并使其作为 TFTs 的沟道层。研究

发现, 当 CuCr_xO_y 薄膜退火温度从 500 增加到 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, CuCr_xO_y 基 TFTs 的电性能明显得到改善, 如图 9 所示。最优 CuCr_xO_y 基 TFTs 的电流开/关比高达 10^5 , 场效应下空穴迁移率为 $0.59 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 性能远优于溶液法制备的二元氧化物 Cu_xO 基的 TFTs。该工作首次证明了低成本溶液法制备全氧化物 TFTs, p-n 结和 CMOS 逻辑电路的可行性。

Liu 等制备的 CuCrO_2 基 TFTs 虽然性能优于他人 CuMO_2 基 TFTs 的报道, 但其薄膜晶体管器件的阈值电

压过高 ($V_{\text{TH}} = -33 \text{ V}$)^[75], 这表明器件沟道层电导率和空穴浓度不足, 使其难以达到理想的工作状态。但据报道, 掺 Mg 的 CuCrO_2 薄膜电导率最优可达到 $220 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[76]。Ahmadi 等^[77]于 2018 报道了 Mg 和 N 共掺杂的 CuCrO_2 薄膜, 其电导率更是达到了 $278 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 被认为是 p 型 CuMO_2 结构透明氧化物目前最优的电导率记录。为此, 三元氧化物 CuMO_2 作为 p 型 TFTs, 是一类非常有潜力的半导体材料, 有待科研人员进一步探索并优化 CuMO_2 基 TFTs 的性能。

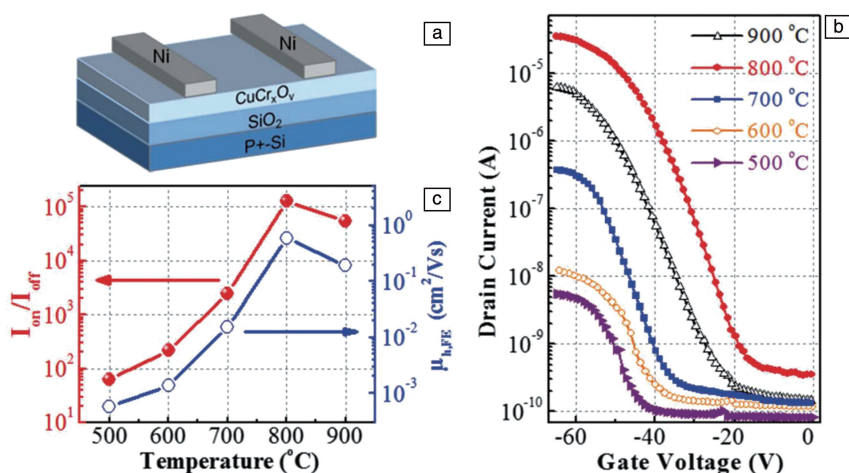


图 9 基于 CuCr_xO_y 的 TFT 结构示意图 (a), 不同退火温度下的 CuCr_xO_y 的 TFTs 的传输特性 (b), CuCr_xO_y 基 TFTs 的电流开关比以及空穴场效应迁移率 (c)^[75]

Fig. 9 Schematic diagram of the TFT structure based on CuCr_xO_y (a), transfer characteristics of the CuCr_xO_y TFTs annealed at various temperatures (b), the variations of $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ and $\mu_{\text{h,FE}}$ for the CuCr_xO_y TFTs (c)^[75]

4 结 语

铜铁矿结构的三元氧化物 CuMO_2 , 作为 p 型的宽禁带半导体材料, 具有良好的光学特性和电学特性, 是良好的空穴传输材料, 极有望应用于低成本、高效益、稳定性好的光电器件和 p 型的薄膜晶体管中, 其性能研究及其器件探索拥有较大的潜力。然而其本征电导率较低, 现阶段其薄膜制备的合成温度偏高; 低维纳米颗粒、纳米线等纳米材料的制备仍存在较多问题。这影响了其在光电器件方面的应用, 电导率和空穴浓度的不足会使器件难以达到理想的工作状态。因此, 铜铁矿基光电器件的研发与应用是一项挑战与机遇并存的工作:

(1) 铜铁矿基 CuMO_2 材料化学合成方法中, sol-gel 法、静电纺丝和新兴的聚合物辅助沉积法, 其合成温度较高, 不利于薄膜器件的研发; 水热合成其形貌及性能生长可控性差、空穴迁移率及载流子浓度难以掌控, 且水热掺杂调控电学性能的相关报道较少。为此, 其材料合成应多尝试开发低温合成技术, 比如离子交换法、自

组装法、微波水热合成等, 进一步优化并稳定其制备工艺。

(2) 铜铁矿基 CuMO_2 材料的本征电导率较低, 低的空穴迁移率及载流子浓度不利于光电器件的研发, 为此可以通过共掺杂、热扩散等工艺提升其电学性能。比如, CuMO_2 薄膜材料目前报道的最佳电导率高达 $278 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而水热合成或者静电纺丝等方法制备的 CuMO_2 材料的电学性能就相差甚远。因此, 优化 CuMO_2 低维材料的合成工艺, 提升并控制其纳米材料的光电性能, 优化其光电器件, 这将是未来 CuMO_2 材料的合成及应用的发展方向。

参考文献 References

- [1] HUSAIN A A F, HASAN W Z W, SHAFIE S, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2018, 94: 779–791.
- [2] KLOCHKO N P, KOPACH V R, TYUKHOV I I, *et al.* Solar Energy[J], 2018, 164: 149–159.
- [3] LIU A, MENG Y, ZHU H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(31): 25841–25849.

- [4] MERTENS R, Display Bank: Transparent Displays to Reach \$87.2 Billion in Revenue by 2025[N/OL]. OLED-Info, 2011-03-29. <https://www.oled-info.com/>
- [5] AFONSO J, LETURCQ R, POPA P L, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2019, 30(2): 1760-1766.
- [6] LEE M, JO J W, KIM Y J, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(40): 1804120.
- [7] ABBAS S, KUMAR M, KIM H S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(17): 14292-14298.
- [8] 聂生斌. P 沟道金属氧化物薄膜晶体管的集成研究[D]. 山东: 青岛大学, 2018.
- NIE S B. Integrated Study of P-Channel Metal Oxide Thin Film Transistor[D]. Shandong: Qingdao University, 2018.
- [9] KAWAZOE H, YASUKAWA M, HYODO H, *et al.* Nature[J], 1997, 389(6654): 939-942.
- [10] SCANLON D O, WATSON G W. Journal of Materials Chemistry[J], 2011, 21(11): 3655-3663.
- [11] TSAY C Y, CHEN C L. Journal of Crystal Growth[J], 2017, 468: 662-665.
- [12] KHUSAYFAN N M, AL-GHAMDI A A, YAKUPHANOGLU F. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 663: 796-807.
- [13] AKIN S, LIU Y, DAR M I, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(41): 20327-20337.
- [14] MANICKAM R, YESURAJ J, BISWAS K. Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2020, 109: 104928.
- [15] ZHAO Q, ZHAO Z, LIU Q, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2020, 53(13): 135102.
- [16] MARQUARDT M A, ASHMORE N A, CANN D P. Thin Solid Films[J], 2006, 496(1): 146-156.
- [17] GARG A B, RAO R. Crystals[J], 2018, 8(6): 255.
- [18] MICLAU M, MICLAU N, BANICA R, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2017, 4(7): 6975-6981.
- [19] GÖTZENDÖRFER S, POLENZKY C, ULRICH S, *et al.* Thin Solid Films[J], 2009, 518(4): 1153-1156.
- [20] GÖTZENDÖRFER S, BYWALEZ R, LÖBMANN P. Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 2009, 52(1): 113-119.
- [21] BYWALEZ R, GÖTZENDÖRFER S, LÖBMANN P. Journal of Materials Chemistry[J], 2010, 20(31): 6562-6570.
- [22] HAN M J, JIANG K, ZHANG J Z, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2011, 99(13): 131104.
- [23] HAN M J, JIANG K, ZHANG J Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(35): 18463-18470.
- [24] HAN M J, DUAN Z H, ZHANG J Z, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2013, 114(16): 163526.
- [25] HAN M J, WANG J, DENG Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 647: 1028-1034.
- [26] HAN M J, LU Y, LIU Y, *et al.* Journal of Raman Spectroscopy[J/OL], 2020. (2020-02-12) [2020-04-24]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jrs.5842>.
- [27] LI X R, HAN M J, CHANG P, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2014, 104(1): 012103.
- [28] LI X R, HAN M J, ZHANG X L, *et al.* Physical Review B[J], 2014, 90(3): 035308.
- [29] LI X R, HAN M J, WU J D, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2014, 116(22): 223701.
- [30] DENG Z, ZHU X, TAO R, *et al.* Materials Letters[J], 2007, 61(3): 686-689.
- [31] DENG Z, FANG X, WU S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 577: 658-662.
- [32] WANG Y, GU Y, WANG T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(19): 5897-5902.
- [33] CHUAI Y H, WANG X, SHEN H Z, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2016, 51(7): 3592-3599.
- [34] BENREGUIA N, BARNABÉ A, TRARI M. Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2016, 56: 14-19.
- [35] SHEETS W C, MUGNIER E, BARNABÉ A, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2006, 18(1): 7-20.
- [36] SRINIVASAN R, CHAVILLON B, DOUSSIER-BROCHARD C, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2008, 18(46): 5647-5653.
- [37] CHAVILLON B, CARIO L, DOUSSIER-BROCHARD C, *et al.* Physica Status Solidi A[J], 2010, 207(7): 1642-1646.
- [38] YU M, DRASKOVIC T I, WU Y. Inorganic Chemistry[J], 2014, 53(11): 5845-5851.
- [39] FRIEDRICH D, WÖCKEL C, KÜSEL S, *et al.* American Journal of Nano Research and Application[J], 2014, 2(6-1): 53-60.
- [40] KAYA I C, SEVINDIK M A, AKYILDIZ H. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2016, 27(3): 2404-2411.
- [41] XIONG D, ZHANG W, ZENG X, *et al.* ChemSusChem[J], 2013, 6(8): 1432-1437.
- [42] XU Z, XIONG D, WANG H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(9): 2968-2976.
- [43] XIONG D, QI Y, LI X, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(61): 49280-49286.
- [44] XIONG D, GAO H, DENG Y, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2020, 31(7): 5452-5461.
- [45] XIONG D, DU Z, LI H, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(1): 1493-1501.
- [46] BAHMANI F, KAZEMI S H, WU Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 375: 121966.
- [47] WANG J, DENG Q, LI M, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7: 8903.
- [48] ÇETİN Ç, AKYILDIZ H. Materials Chemistry and Physics[J], 2016, 170: 138-144.
- [49] KAYA I C, AKYILDIZ H. Physica Status Solidi A[J], 2018, 215(16): 1700795.
- [50] LIU Y, HUANG Y, SEO H J, *et al.* Optical Materials Express[J], 2014, 4(12): 2602-2607.
- [51] LIU Y, GONG Y, MELLOTT N P, *et al.* Science and Technology of

- Advanced Materials[J], 2016, 17(1): 200–209.
- [52] LÜ M, CAO J, WANG Y, *et al.* Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science[J], 2015, 30(3): 463–466.
- [53] WANG Y, DONG C, CHUAI Y, *et al.* Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science[J], 2015, 30(1): 1–5.
- [54] CHIU T W, CHEN Y T. Ceramics International[J], 2015, 41(S1): S407–S413.
- [55] CHAO T C, CHIU T W, FU Y. Ceramics International[J], 2018, 44(S1): S80–S83.
- [56] JIA Q X, MCCLESKEY T M, BURRELL A K, *et al.* Nature Materials[J], 2004, 3(8): 529–532.
- [57] CHUAI Y H, SHEN H, LI Y, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(61): 49301–49307.
- [58] CHUAI Y H, WANG X, ZHENG C, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(38): 31726–31731.
- [59] FANG X, BANDO Y, GAUTAM U K, *et al.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences[J], 2009, 34(3/4): 190–223.
- [60] XU X, LI S, CHEN J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(36): 1802029.
- [61] LI Y, SONG Y, JIANG Y, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2017, 27(23): 1701066.
- [62] COSSUET T, RESENDE J, RAPENNE L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(43): 1803142.
- [63] SHIN S S, LEE S J, SEOK S I, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(47): 1900455.
- [64] ZHANG H, WANG H, CHEN W, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(8): 1604984.
- [65] WANG J, IBARRA V, BARRERA D, *et al.* The Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2015, 6(6): 1071–1075.
- [66] PAPADAS I T, SAVVA A, IOAKEIMIDIS A, *et al.* Materials Today Energy[J], 2018, 8: 57–64.
- [67] DUNLAP-SHOHL W A, DAUNIS T B, WANG X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(2): 469–477.
- [68] JEONG S, SEO S, SHIN H. RSC Advances[J], 2018, 8(49): 27956–27962.
- [69] IGBARI F, LI M, HU Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(4): 1326–1335.
- [70] AKIN S, SADEGH F, TURAN S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(48): 45142–45149.
- [71] LIU A, ZHU H, NOH Y Y. Materials Science and Engineering: R: Reports[J], 2019, 135: 85–100.
- [72] YAO Z Q, HE B, ZHANG L, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2012, 100(6): 062102.
- [73] LI S, ZHANG X, ZHANG P, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2018, 13(1): 1–7.
- [74] SANAL K C, JAYARAJ M K. Applied Surface Science[J], 2014, 315: 274–278.
- [75] NIE S, LIU A, MENG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2018, 6(6): 1393–1398.
- [76] NAGARAJAN R, DRAESEKE A D, SLEIGHT A W, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2001, 89(12): 8022–8025.
- [77] AHMADI M, ASEMI M, GHANAATSHOAR M. Applied Physics Letters[J], 2018, 113(24): 242101.

(编辑 张雨明)