[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201611091

www.whxb.pku.edu.cn

聚合物辅助设计生长高质量多功能薄膜

易庆华¹ 赵杰¹ 娄艳辉¹ 邹贵付^{1,*} 刘忠范²¹苏州大学物理与光电·能源学部, 苏州纳米科技协同创新中心, 江苏 苏州 215006;²北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 随着薄膜材料的日益发展和新型薄膜材料的不断涌现, 开发薄膜生长技术对于半导体和光电等科技领域的作用日益突出。本文主要介绍最近发展的聚合物辅助沉积从分子层面上控制生长高质量的薄膜材料。聚合物辅助沉积是一种生长高质量薄膜的化学水性溶液方法, 将金属离子与聚合物通过络合、氢键或静电等方式形成一种均匀稳定的前驱体溶液, 再经过超滤、成膜和热处理形成高质量的金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物、金属单质、金属硫/硒化物等薄膜以及纳米粒子等化合物或复合功能材料。该方法中水溶性的聚合物能通过络合作用抑制金属离子的水解使得溶液稳定, 并能精确控制薄膜的组分从而形成高质量的薄膜。该化学溶液方法的提出为科学技术领域提供了一种低成本和大面积制备薄膜的技术路线。本文最后总结和展望了聚合物辅助沉积法未来的挑战和发展方向。

关键词: 聚合物; 薄膜; 半导体; 化学溶液法; 复合功能材料

中图分类号: O649

Design and Growth of High-Quality Multifunctional Thin Films by Polymer-Assisted Deposition

YI Qing-Hua¹ ZHAO Jie¹ LOU Yan-Hui¹ ZOU Gui-Fu^{1,*} LIU Zhong-Fan²¹College of Physics, Optoelectronics and Energy, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu Province, P. R. China; ²College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: With the development of thin film technology, new methods to grow thin films is emerging. This review introduces one type of polymer-assisted deposition to grow thin films. Polymer-assisted deposition is one of the chemical solution ways to grow high-quality thin films. In this process, metal ions coordinate with a polymer by covalent bonding, hydrogen bonding, or static electricity to form a stable precursor. The controllable viscosity and homogeneous solution system ensure high-quality growth of thin films or nanoparticles. The diverse components of thin film range from a metal-oxides, metal-carbides, metal-nitrides, metal-sulfides/selenides to elementary substance (e.g. metals) even dopant composites. This method provides an alternative strategy to grow thin films. In addition, the prospects and challenges of the polymer-assisted deposition are discussed in the review as well.

Key Words: Polymer; Thin film; Semiconductor; Chemical solution method; Multifunctional material

1 引言

薄膜生长早已是科学和技术领域的一门独立

的技术¹。薄膜材料由于其质量、体积及性能方面的特点使得其在科学和技术等领域都具有广泛的

Received: September 7, 2016; Revised: October 21, 2016; Published online: November 9, 2016.

*Corresponding author. Email: zouguifu@suda.edu.cn; Tel: +86-512-65228130.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2015CB358600) and Excellent Young Scholar Fund from National Natural Science Foundation of China (21422103).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2015CB358600)及国家自然科学基金优秀青年基金(21422103)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

应用, 如发光二极管²、微波设备³、传感器⁴、光学滤镜⁵、燃气涡轮发动机⁶、光电转换器件⁷⁻¹⁰、光电探测器¹¹、激光二极管¹²、透明电极¹³⁻¹⁵、磁性存储器¹⁶、铁电压电和热电器件¹⁷、超导元件¹⁸等。尤其是上个世纪70年代以来, 薄膜技术得到了突飞猛进的发展, 在科研和生活中取了丰硕的成果, 薄膜制备和薄膜生长技术已经是当今社会最活跃的领域之一。如何生长具有不同形式、有特定的结构和功能特性且能满足日益发展的科学技术要求的薄膜材料已经是一项越来越重要的先进技术。

2 薄膜的生长方法

薄膜生长的方法主要分为物理方法和化学方法。

物理方法主要包括分子束外延¹⁹、电子束蒸发²⁰、热蒸发²¹、溅射²²、脉冲激光沉积²³等方法。物理方法可有效地控制薄膜厚度、薄膜纯度以及物理性质等特性, 但是设备昂贵、成膜面积小等

因素限制了物理方法的广泛应用²⁴。另外物理方法比较难实现在不规则的基底或者复杂的基底上沉积薄膜。此外, 在金属氧化物薄膜生长过程中, 物理方法还需提供高氧压, 并且氧含量对功能氧化物薄膜的性质具有至关重要的作用, 因此生长环境会对薄膜的性能具有局限性^{25,26}。同时物理成膜方法还包括溶液成膜方法, 如旋转涂敷法、喷墨打印法等, 物理方法中的溶液成膜法是将所需的材料制备成纳米颗粒, 再将纳米颗粒与溶剂、粘结剂等物质混合得到“墨水”通过旋转涂敷或喷墨打印等方式成膜, 这些方法成本低, 可以制备出大面积的膜。但成膜后如果无后处理会引入一些不必要的成份如粘结剂等。

化学方法设备相对简单, 成膜面积大, 可生长多元和单元等功能复合薄膜, 是近年来科学研究的热点, 但化学方法也有一定的局限性, 成膜质量不如常规物理方法成膜质量高, 成份无法精确控制等特点。常用的化学方法包括化学气相沉积和化学溶液法两大类。化学气相沉积法通常是在一个气相的氛围内气体之间的反应, 这个方法在多种科学领域都有一定的应用, 而化学溶液法成为了近年来科学技术领域中一种具有潜力的薄膜制备方法。以下为几种常用的制备薄膜的化学溶液法。

一般地, 溶胶凝胶法²⁷⁻²⁹包括一个从液相的

易庆华, 2014年苏州大学材料物理与化学专业硕士研究生, 现为苏州大学新能源科学与工程专业全日制非定向博士研究生。主要研究方向为化学溶液法制备功能化合物薄膜。

赵杰, 2012年获得苏州大学高分子化学与物理专业博士学位, 现为苏州大学能源学院副教授。主要研究方向为功能离子液体、离子型聚合物、功能薄膜材料、染料敏化等太阳能电池。

娄艳辉, 2012年于日本富山大学获得博士学位, 现为苏州大学能源学院副教授。主要从事新型太阳能电池的研究, 包括器件结构设计, 以及物理机制方面的分析。

邹贵付, 江苏省特聘教授, 苏州大学博士生导师, 国家青年“973”计划首席科学家, 国家优秀青年基金和江苏省杰出青年基金获得者。研究领域为无机微结构复合薄膜及其光电应用基础研究, 主要集

中在功能薄膜生长与纳米结构复合、化学设计新型太阳能电池结构及超导纳米线及其单光子检测等方面。

刘忠范, 中国科学院院士, 北京大学化学与分子工程学院教授, 博士生导师。主要从事纳米化学和纳米结构器件研究, 发展了纳米碳材料的化学气相沉积方法学, 建立了精确调控碳纳米管、石墨烯等碳材料

结构的系列生长方法, 开拓了碳纳米管电子学的材料与器件基础、基于扫描探针技术的超高密度信息存储的研究方法。

“溶胶”到固相“凝胶”的过程，是一种通过活泼无机金属盐或者金属醇盐类的金属有机化合物作为前驱体，将前驱体均匀混合，并进行水解、缩合化学反应(如公式(1)、(2))形成透明溶胶体系，溶胶经过陈化胶体聚合形成一定结构的凝胶或胶体悬浮液，将溶液或溶胶通过浸渍法或者旋涂成膜法在基底上形成液膜，再热处理使得凝胶分解，得到所需的薄膜。其中金属醇盐和无机金属盐的水解度、pH值、溶液反应温度和络合剂等参数对成膜质量起到了关键作用。

水解反应：

聚合反应：

化学浴的方法是一种历史悠久的薄膜生长方法，1884年首次用硫脲来制备PbS薄膜的沉积³⁰⁻³²。这一方法主要是通过将基底浸泡在含有金属盐和含硫化合物(硫脲、硫代乙酰胺、硫代硫酸盐、钠硫化物等)的溶液中来生长金属硫化物和金属硒化物。该方法中金属离子的浓度和硫的浓度必须高于产物的元素浓度，薄膜的最大厚度受到加入溶液中反应物的量限制。该方法在应用过程中溶液的成分控制、pH和温度等因素对薄膜的厚度、组分和密度等具有重要的影响。近年来该方法也拓展到了制备金属氧化物。

连续离子层吸附和反应是十九世纪八十年代发展的一种用来生长金属硫化物和金属氧化物的方法³³⁻³⁵。该方法最早应用于生长单组分的硫化锌和硫化镉薄膜，至90年代，科研人员将该方法拓展应用于生长复合薄膜。该方法是将基底浸没在含金属阳离子和硫盐的水溶液中。通过逐层的原子层沉积，而每一个循环才沉积13 nm。可见这个过程非常耗时耗力，随着科学技术的进展现可以通过自动化的方式来得到高质量的薄膜。

液相沉积法^{36,37}是一种从湿化学法中发展起来的一种成膜方法，属于半导体生长工艺的液相外延生长法，利用金属氟化物在水中被硼酸水解作为前驱体来制备金属氧化物薄膜，在这个过程中硼酸或铝作为金属氟化物的清除剂。与采用化学浴沉积法制备的金属氧化物相比，氟化物的清除剂能更好的控制水解反应的进行和溶液的过饱和

度。这个反应的过程式如下：

这一技术主要应用于半导体中金属氧化物的生长和太阳能电池中。

聚合物辅助沉积法是2004年由美国Los Alamos国家实验室科学家提出的一种薄膜生长方法³⁸。经过十二年的发展已经成功制备出了金属单质³⁹、金属氧化物⁴⁰⁻⁴⁴、金属碳化物^{45,46}、金属氮化物⁴⁷⁻⁴⁹、金属硫化物等薄膜和复合功能薄膜⁵⁰⁻⁵³。聚合物辅助沉积法是一个溶液沉积过程，它具有化学溶液法的所有特点。它具有与溶胶凝胶法和其他溶液法相类似的步骤，特别之处在于采用水溶性的聚合物，该聚合物一般是含胺基的水溶性聚合物如聚乙烯亚胺、羧化聚乙烯亚胺、磷化聚乙烯亚胺、磺化聚乙烯亚胺、酰化聚乙烯亚胺、羟基化水溶性聚乙烯亚胺、聚丙烯酸、聚吡啶、聚乙烯马来酸等。该类聚合物中的胺基与金属离子直接络合，并通过控制热处理的气体氛围能形成高质量的外延薄膜。

聚合物辅助沉积过程中金属离子与聚合物通过络合、静电吸引、氢键或共价键的方式形成前驱体溶液，前驱体溶液中金属离子能稳定且均匀的分散在前驱体溶液中。金属离子与聚合物之间的络合主要有以下几种形式⁵⁴：图1(a)通过金属离子的空轨道与聚乙烯亚胺(PEI)中的氮原子上的孤对电子形成配位键，从而形成稳定的络合物；而对于难络合的金属离子可将聚乙烯亚胺功能化，如将聚乙烯亚胺上的氨基羧基化、磷酸化等方式来提高金属与聚合物之间的络合强度，如图1(b)所示；另外也可以通过先将金属离子与高电荷的螯合剂反应得到不稳定的阴离子配合物，再将阴离子配合物与聚乙烯亚胺反应，即可得到稳定的络合物，如图1(c)和1(d)中分别采用乙二胺四乙酸(EDTA)和氟化物。以图1(c)为例，金属离子与EDTA形成的配合物(M-EDTA)再与聚乙烯亚胺反应，这个过程中最大的特点是EDTA几乎能与所有的金属离子反应形成配合物，然后与PEI之间通过静电或氢键的方式形成络合物。

聚合物辅助沉积过程中最主要的特点是金属离子与聚合物之间的相互作用。其中聚合物具有以下优点：抑制了金属离子在溶液中发生不必要的水解反应；使得金属离子在溶液中能均匀分

图1 (a)金属离子与PEI之间的化学作用示意图; (b)金属离子与功能化PEI之间的化学作用示意图; (c, d) M-EDTA和M-F与PEI之间通过氢键和静电作用的示意图⁴⁶

Fig.1 Schematic illustration of chemical coordination of (a) a metal ion and PEI; (b) metal ion and functionalized PEI; (c, d) EDTA and protonated PEI by hydrogen bonding and electrostatic binding⁴⁶

M: metal ion; PEI: polyethyleneimine;
EDTA: ethylene diamine tetraacetic acid

散, 为后期形成均匀的薄膜提供有利条件; 控制前驱体溶液的粘度能更好地控制薄膜的厚度; 及维持溶液长期在空气环境下稳定存在。

聚合物辅助沉积过程中超滤是整个过程中不可或缺的一部分, 对控制溶液的浓度、提纯等方面起到了重要作用, 因此在聚合物辅助沉积的实验过程中引入超滤的过程, 装置如图2所示。由于没有络合的阴阳离子的分子量与络合物的分子量之间存在明显的差异, 通过选择 Amicon filtration 设备中滤膜的分子量就能有效的滤出没有络合上

的阴阳离子。通过超滤的方式就能有效的抑制金属离子的水解且得到均匀的前驱体溶液。这个过程对外延薄膜的生长和多元金属化合物的生长就显得尤为重要。

通过聚合物辅助沉积的方法能制备如图3中蓝色方框内的所有元素的前驱体溶液。对于多元金属化合物可通过电感耦合等离子体仪测试各前驱体溶液中的各元素的浓度, 根据所生长的材料中元素比例按体积混合即可得到多元的稳定的前驱体溶液用于成膜。

3 聚合物辅助沉积法制备薄膜的研究进展

3.1 聚合物辅助沉积法制备金属氧化物薄膜

自2004年提出聚合物辅助沉积法, 该方法首先应用于生长金属氧化物薄膜。金属氧化物的生长先将前驱体溶液通过喷雾、旋涂、喷墨打印、或提拉涂膜等方式沉积到基底上, 然后将具有预制膜的基底置于空气中或氧气中高温热处理, 在热处理的过程中聚合物分解, 聚合物在400–500 °C基本分解完成, 金属氧化物薄膜开始结晶, 这个结晶的温度会因为材料的不同有一定的差异, 退火温度也可以控制薄膜生长成单晶、多晶或非晶结构。到目前为止, 聚合物辅助沉积法已制备出了二元金属氧化物如氧化锌(ZnO)、氧化铈(Eu_2O_3)、氧化镍(NiO)、氧化钼(MoO_3)等^{56–59}; 三元金属氧化物如氧化铜铝(CuAlO_2)、钛酸钡(BaTiO_3)、铁酸钴(CoFe_2O_4)、钛酸锶(SrTiO_3)等^{60–63}; 四元或更多元金属氧化物如氧化钇钡铜($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)、钛酸锶钡($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$)、氧化镧锶钙锰($\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{MnO}_3$)等^{64–67}。

透明导电薄膜如铟掺杂的氧化锡(In-SnO_2)^{68–70}、

(b)

图2 (a) PAD 过程中的超滤示意图; (b) Amicon Ultrafiltration cell 的实物图⁵⁵

Fig.2 (a) Schematic illustration of filtration used in the PAD process; (b) photograph of an Amicon Ultrafiltration cell⁵⁵

图3 蓝色方框中的元素能与聚合物形成稳定的先驱体溶液⁴⁶Fig.3 Elements in the blue boxes forming a stable precursor with polymer⁴⁶
color online

铝掺杂的氧化锌(Al-ZnO)^{71,72}、锑掺杂的氧化锡(Sb-SnO_2)⁷³⁻⁷⁶等广泛应用在导电电极和玻璃涂层中,成为实际应用中非常重要的电极材料。Zou 研究组⁵⁹ 2014年采用聚合物辅助沉积法成功的制备出了透明导电的 p 型氧化镍薄膜(图4)。氧化镍薄膜的制备是将氯化镍中的镍离子直接与聚乙烯亚胺在水中络合形成稳定的络合物,超滤后旋涂于氧化铝(Al_2O_3)的单晶基底上,高温热处理,在热处

理的过程中在基底的诱导作用下氧化镍外延生长于 Al_2O_3 基底上,该方法制备的氧化镍薄膜结晶质量高,通过光学测试发现该薄膜在400–900 nm的范围内具有>95%的高透光性,薄膜带隙约为3.71 eV,通过电学测试得知氧化镍为 p 型半导体。

多元金属氧化物复合薄膜,如多铁材料,既具有电学又有磁学特性,多功能的复合材料也是科学和技术领域比较关注的热点材料⁷⁷⁻⁸⁰。Luo 研

图4 (a) NiO薄膜与 Al_2O_3 基底界面处的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图;(b)与高分辨透射电子显微镜图对应的NiO和 Al_2O_3 选区电子衍射(SAED)图;(c)薄膜实物放置于带标志的纸上的实物照片;(d)薄膜在300–900 nm范围内的透射光谱图⁵⁹Fig.4 (a) Cross-section high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image taken from the interface between the NiO thin film and the Al_2O_3 substrate; (b) corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of NiO and Al_2O_3 ; (c) image of the thin film on a labeled paper; (d) transparency spectrum of the thin film from 300–900 nm⁵⁹Inset in (d) shows the plot of $(ahv)^2$ versus $h\nu$.

究组⁸¹曾采用聚合物辅助沉积法成功地制备出自组装的外延 $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ 复合薄膜。通过分别制备 Ba、Ti、Ni、Fe 四个元素的前驱体溶液, 按照摩尔比 1:1:1:1 的比例混合, 旋涂成膜高温热处理后, 成功地将铁电性的 BaTiO_3 嵌入到铁磁性的 NiFeO_3 阵列中(图 5), 使得该复合薄膜既有铁电性又有铁磁性质(图 6)。这有力地说明了聚合物辅助沉积法中金属离子能均匀的分散在前驱体溶液中, 且成膜质量高等特点, 这也是其他方法难实现而聚合物辅助沉积法能简单实现的又一特点。

3.2 聚合物辅助沉积法制备金属氮化物

金属氮化物具有高硬度、高熔点、化学性质稳定等特点, 应用于机械、化工、航天、汽车、冶金等领域; 而其优异的超导性、光电效应等特点使得在信息技术和能源等领域有着广泛的应用, 如氮化镓(GaN)具有良好的光学性质⁸², 氮化钛(TiN)具有高电导率, 氮化铝(AlN)具有高电阻率和良好的透光性⁴⁷, 氮化铌(NbN)具有超导特性⁸³。

聚合物辅助沉积法制备金属氮化物的过程与金属氧化物类似, 将制备金属氧化物的热处理环境从空气或氧气换成氨气, 接下来我们将以两个实例来说明采用聚合物辅助沉积法能制备出高质量的金属氮化物薄膜^{84,85}。

采用聚合物辅助沉积法在钛酸锶基底上制备氮化铌薄膜, 从图 7 中的高分辨透射电子显微镜图可知, 氮化铌外延生长于基底上。而通过超导性质的测试发现, 生长在钛酸锶基底上的氮化铌薄膜具有 14 K 的超导转变温度, 这些都可以说明采用聚合物辅助沉积法能得到高质量的外延薄膜。

聚合物辅助沉积法也用于制备多元金属氮化物, 且通过调节前驱体溶液中金属元素的比例可调控薄膜的组分, 图 8 为 Al:Ti 摩尔比为 1:1 时在钛酸锶基底上生长的 AlTiN 薄膜即 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 。从 TEM 图可知薄膜厚度约 90 nm, 而由于亚晶粒之间的倾斜使得薄膜中存在不同对比度的亚晶粒。同时通过精确控制前驱体溶液中 Al 和 Ti 的比例能精

图 5 (a)在 LaAlO_3 基底上生长的 $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ 薄膜的原子力显微镜(AFM)表面势图($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$); (b) $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ 薄膜与 LaAlO_3 基底界面处的截面 HRTEM 图⁸¹

Fig.5 (a) Atom force microscopy (AFM) surface potential image of $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ (BTO-NFO) thin film on LaAlO_3 (LAO) substrate ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$); (b) the cross-section HRTEM image taken from the interface between the $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ thin film and the LaAlO_3 substrate⁸¹

图 6 室温下(a)纯 NiFeO_3 薄膜和(b) $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ 薄膜分别在平行于基底的方向和垂直于基底方向的磁滞回线⁸¹

Fig.6 Magnetization versus magnetic field ($M-H$) hysteresis loops with magnetic field parallel and perpendicular to the substrate at room temperature for (a) pure NiFeO_3 thin film and (b) $\text{BaTiO}_3\text{-NiFeO}_3$ thin film⁸¹

Insets show the enlarged $M-H$ hysteresis loops.

图7 (a) NbN与SrTiO₃界面处的截面高分辨透射电子显微镜图; (b)生长在SrTiO₃基底上的NbN的超导特性曲线⁸³
 Fig.7 (a) Cross-section HRTEM image taken from the interface between the NbN thin film and the SrTiO₃ (STO) substrate; (b) superconducting properties of NbN grown on SrTiO₃ substrate⁸³

Insets in (a) present FFTs of NbN and STO. Inset in (b) displays an enlarged temperature dependent resistivity from 5 to 20 K.

确调控薄膜成分,如图9所示,通过研究发现不同Al和Ti的比例能调控薄膜的透光性,随着AlTiN薄膜中Al含量的增加透光性提高,同样地,Al和Ti的比例对AlTiN薄膜的电阻率也有一定程度的调控。从图中可知纯TiN具有良好的导电性,其电阻率在室温时为 $1.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,而通过电导率与温度的变化曲线可知纯TiN具有金属特性,而通过加入一定量的Al薄膜显示半导体特性。从这些结果

可知通过金属元素比例的调节可以调控薄膜的透光性和电学特性。

3.3 聚合物辅助沉积法制备金属碳化物

金属碳化物多具有金属光泽、导电性好、硬度大等特点,常被用作金属合金的原料,另外金属碳化物还具有其他的特性如高温稳定、耐腐蚀、抗氧化等特点。这些特点使得金属碳化物在可穿戴涂层、钝化层、高温电子器件等方面具有非常吸引人的应用前景。因此生长具有高硬度、高电导率、化学稳定、高质量的金属碳化物外延薄膜显得尤为重要⁸⁶⁻⁸⁸,需发展一种通用的方法来制备金属碳化物使得金属碳化物能在科学技术领域得到广泛的应用。在此,聚合物辅助沉积法成功地制备了各种金属碳化物薄膜。金属碳化物的薄膜生长过程与生长金属氮化物的方法类似,仅是将热处理环境从氨气气氛换成乙炔气氛。

碳化硅是一种宽带隙半导体,其具有化学性质稳定、导热系数高、热膨胀系数小、耐磨性能好,且硬度仅次于金刚石等特点^{89,90}。由于其耐高温且宽带隙等优点使得碳化硅能应用于高温太阳能电池中作为窗口层,应用于航天航空等领域。采用聚合物辅助沉积法成功地在单晶硅上生长出外延碳化硅薄膜。有两种方法制备硅的前驱体溶液,一种是利用硅酸盐自身直接与聚合物(聚乙烯亚胺)之间通过氢键和静电等方式络合,另外一种是采用硅离子与氟离子配位,再与聚乙烯亚胺络合,这一过程与聚合物辅助沉积法中的图1(d)相对应。通过这两种制备前驱体溶液的方法均能得到

图8 (a)生长在钛酸锶基底上的Ti_{0.5}Al_{0.5}N的TEM图; (b) Ti_{0.5}Al_{0.5}N和SrTiO₃界面处的截面HRTEM图; (c) AlN和SrTiO₃界面处的截面HRTEM图⁴⁷
 Fig.8 (a) TEM image of a Ti_{0.5}Al_{0.5}N (AlTiN) film on SrTiO₃ (STO), (b) the cross-section HRTEM image from the interface of Ti_{0.5}Al_{0.5}N and SrTiO₃, and (c) cross-section HRTEM image from the interface of AlN and SrTiO₃⁴⁷

图9 (a) $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0-0.5, 1$) 薄膜的透光性曲线; (b) 在 900 和 1000 °C 退火后的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0-0.5$) 薄膜在室温下的电阻率; (c) 于 1000 °C 退火的 SrTiO_3 基底上生长的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) 薄膜随温度变化的电阻率曲线⁴⁷

Fig.9 (a) Optical transmittance spectra of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0-0.5, 1$) thin film; (b) room temperature resistivity of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0-0.5$) thin film annealed at 900 and 1000 °C; (c) temperature-dependent resistivity of a $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) film on SrTiO_3 substrate annealed at 1000 °C⁴⁷

稳定的前驱体溶液。图10所示为生长在硅(111)基底上的碳化硅薄膜的X射线衍射花样图和高分辨透射电子显微镜图,从图中可得知碳化硅外延生长于硅基底上,这也是采用化学溶液法生长碳化硅的一次突破。

碳化钛薄膜具有硬度大,导电性好等特点,但是生长碳化钛薄膜的方式仅限于物理气相沉积和化学气相沉积过程,因此提出一种设备简单成本低廉,成膜面积大的方式就非常具有优势,在此聚合物辅助沉积法能成功的制备出高质量的碳化钛薄膜⁹¹。从图11可知,碳化钛薄膜外延生长于氧化铝基底上,通过测试薄膜的硬度和杨氏模量得知其硬度为21.27 GPa,杨氏模量为413 GPa。通过测试其电阻率随温度的变化曲线发现碳化钛薄膜呈半导体特性,总之,通过实验发现采用聚合物辅助沉积法制备出了高质量的碳化钛外延薄膜。

3.4 聚合物辅助沉积法制备金属单质

由于锆的化合物要么不稳定要么很难溶于水,因此制备单质锆薄膜就显得很困难。聚合物辅助沉积法于2009年首次成功地在单晶硅基底上

制备出了外延锆薄膜。生长的锆薄膜具有高结晶性且薄膜表面非常平整。通过物性测试发现锆薄膜在室温下具有高的迁移率($1700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和高的载流子浓度($3.45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)(图12)。可见通过聚合物辅助沉积法为金属单质薄膜的制备提供了一种可行的方法。

3.5 聚合物辅助沉积法制备金属硫化物/硒化物

近年来,金属硫/硒化物在燃料电池、发光二极管、催化、传感器、锂离子电池、太阳能电池、超级电容器、热电器件和存储器件中得到了广泛的应用⁹²⁻⁹⁷。各种制备金属硫化物/硒化物的方法也不断的被提出,但是大部分的方法会采用一些有害的有机溶剂或者制作过程复杂等限制,使得这些方法没有得到推广。因此提出一些制备过程简单环保的方法来制备金属硫/硒化物就显得尤为重要,而聚合物辅助沉积法是一种采用水为溶剂的绿色环保的方法,通过该方法我们成功的制备出了硫化钼、硫化锌、硫化镱、铜锌锡锆硫硒等金属硫化物和金属硒化物。

铜锌锡硫硒是一种具有窄带隙(1.0-1.5 eV)、

图 10 (a, b)生长在硅(111)基底上的碳化硅薄膜的X射线衍射(XRD)图;
(c)生长在硅(111)基底上的碳化硅薄膜的高分辨透射电子显微镜图⁴⁶
Fig.10 (a, b) X-ray diffraction (XRD) patterns of SiC thin film on Si(111) substrate;
(c) HRTEM image of the SiC thin film on Si(111) substrate⁴⁶

图 11 (a) TiC 薄膜与 Al_2O_3 基底界面处截面的 TEM 图; (b) TiC 薄膜与 Al_2O_3 基底界面处截面的 HRTEM 图,
(c) 硬度与杨氏模量随渗透深度的曲线图; (d) 电阻率随温度变化的曲线图⁹¹
Fig.11 (a) Cross-section TEM image and (b) cross-section HRTEM image of the interface between TiC thin film and Al_2O_3 substrate; (c) the hardness and Young's modulus as a function of penetration depth;
(d) the resistivity as a function of temperature⁹¹

图 12 (a)薄膜的表面和界面微结构图; (b)外延锗薄膜的物理性质³⁹Fig.12 (a) Surface and interface microstructures of films; (b) transport properties of epitaxial Ge films³⁹

高吸光系数、无毒、元素含量丰富的 p 型半导体,被应用于太阳能电池领域中取代硫化镉等有毒材料⁹⁸⁻¹⁰⁰。通过聚合物辅助沉积法采用固体硫源和硒源在氩气气氛下热处理即可得到铜锌锡硫(CZTS)、铜锌锡硒(CZTSe)、铜锌锡硫硒(CZTSSe)等化合物薄膜。图13所示为得到的产物的XRD图和采用聚合物辅助沉积法制备的铜锌锡硫硒用于太阳能电池中作为吸收层的太阳能电池的电流密度-电压曲线。

3.6 聚合物辅助沉积法制备复合功能薄膜

碳材料如石墨烯、碳纳米管等具有优异的电学性能被广泛的应用于薄膜材料中形成复合功能薄膜,提高薄膜的性质¹⁰¹⁻¹⁰³。碳化铌(NbC)与碳纳米管的复合功能薄膜(图14)¹⁰⁴,通过将碳纳米管引

入至薄膜中,能提高薄膜的上转变场。同时不仅可以提高薄膜的超导转变温度,还可以提高薄膜的拉伸强度。

3.7 采用聚合物辅助沉积法在不规则基底上制备薄膜

经过长期的聚合物辅助沉积法的应用发现聚合物辅助沉积法生长薄膜的方式是一种自下而上的生长方式。金属络合物的前驱体溶液旋涂在基底上,前驱体溶液吸附在基底表面,经过热处理的最后一步才会使得金属络合物断开,这样一个过程使得该方法能应用于生长多孔/复杂3-D结构的不规则的涂层,这也是很多物理方法和化学气相沉积很难实现的一种结构。图15为有/无 ZrO_2 涂层的AnodiscsTM的SEM图,而通过气体和液体通

图13 (a) CZTS, CZTSSe, CZTSe薄膜的XRD图;
(b)基于CZTSSe作为活性层的太阳能电池的电流密度-电压($J-V$)曲线图

Fig.13 (a) XRD patterns of CZTS, CZTSSe, CZTSe thin films;
(b) current density-voltage ($J-V$) curve for the device based on a CZTSSe active layer

图14 (a) CNT的扫描电子显微镜(SEM)图; (b) CNT的TEM图; (c) NbC/CNT复合薄膜的SEM图;
(d) NbC/CNT复合薄膜的上临界场随温度的变化曲线; (e) NbC/CNT复合薄膜的电阻率随温度的变化曲线¹⁰⁴
Fig.14 (a) Scanning electron microscope (SEM) image of CNT, (b) TEM image of CNT; (c) SEM image of
NbC/CNT composite thin film; (d) temperature vs upper critical field of NbC/CNT composite thin film;
(e) temperature dependence of the resistivities of NbC/CNT composite thin film¹⁰⁴

过薄膜的流动测试发现, 有无 ZrO_2 涂层对滤膜的性能无明显的影响, 但是通过化学稳定性测试发现, 涂有 ZrO_2 涂层的滤膜在 pH 为 12.4 的溶液中能存放 24 h 而无 ZrO_2 涂层得滤膜浸泡 15 min 就会被破坏, 可见通过在滤膜上加入 ZrO_2 涂层能明显的提高滤膜的化学稳定性²⁵。

4 未来聚合物辅助沉积法的挑战

对于半导体薄膜而言, 薄膜中的杂质对薄膜的电学性质具有明显的影响, 而我们的实验发现在有机物分解过程中会残留一定量的碳, 如生长在 LaAlO_3 基底上的 SrTiN_2 薄膜的卢瑟福背散射图谱(图16)可知, SrTiN_2 薄膜中含有微量的碳。尽管部分薄膜对碳的含量要求非常高, 但是有部分薄

图15 无涂层(左)和有ZrO₂涂层(右)的anodiscTM扫描电子显微镜图²⁵
Fig.15 SEM images of uncoated (left) and ZrO₂ coated (right) anodiscTM ²⁵

图16 生长在LaAlO₃基底上的SrTiN₂薄膜的卢瑟福背散射图谱⁴⁶
Fig.16 Rutherford back scattering (RBS) spectrum of a SrTiN₂ film on LaAlO₃ substrate⁴⁶

膜却希望含有一定量的碳从而能提高薄膜的性能,如含有一定量的碳会提高MgB₂的超导温度¹⁰⁵。

另一挑战是与热处理相关的一个问题,在聚合物辅助沉积法生长薄膜的过程中,由于聚合物分解的温度在400–500 °C,且薄膜的结晶温度甚至比聚合物的裂解温度更高这就使得薄膜的生长热处理的温度会相对较高,也就是说基底的耐热温度要高于薄膜的生长温度,这就会限制基底的选择,对于该方法的应用领域也会受到一定的限制。

5 结论和展望

聚合物辅助沉积法是溶液沉积法中的一种,可直接将化学溶液应用于某表面即可。聚合物辅助沉积法区别于其他方法的地方在于整个过程中采用一种特殊的聚合物,该聚合物可以阻止金属离子发生不必要的化学反应,保持溶液稳定,确保薄膜均匀且具有优良的物理性能。换言之,每个稳定的金属离子会与一个阴离子反应形成一个

络合物。另外,聚合物辅助沉积过程能简单地通过需要生长材料的化学组分来混合不同的金属前驱体溶液得到最终的前驱体溶液,即可精确地控制最终溶液和薄膜的组分。

聚合物辅助沉积法不仅可以生长单相的金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物、金属单质、金属硫/硒化物薄膜,也可以生长如NiFeO₃/BaTiO₃、SiO₂/CoFe₂O₄、CNT/NbC等复合功能薄膜,还可以在不规则基底上生长薄膜甚至任何尺寸和形状的平面或3-D结构。即聚合物辅助沉积法可以形成完美结构的薄膜,纳米粒子、管状物的内部表面等结构。总之,聚合物辅助沉积法在生长薄膜材料方面取得了丰硕的成果,有望进一步应用于先进半导体和光电器件领域。

References

- (1) Wang, H.; Xu, H. Y.; Yan, H. *Funct. Mater. Information* **2006**, 3, 1. [汪浩, 徐海燕, 严辉. 功能材料信息, **2006**, 3, 1.]
- (2) Janotti, A.; Walle, C. *Rep. Prog. Phys.* **2009**, 72, 126501. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01369-9
- (3) Willander, M.; Friesel, M.; Wahab, Q.; Staumal, B. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2006**, 17, 1. doi: 10.1007/s10854-005-5137-4
- (4) Pawar, S. M.; Pawar, B. J.; Kim, H.; Joo, S.; Lokhande, C. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, 11, 117. doi: 10.1016/j.cap.2010.07.007
- (5) Shou, C. H.; Luo, Z. Y.; Wang, T.; Shen, W. D.; Rosengarten, G.; Wei, W.; Wang, W.; Ni, M. J.; Cen, K. F. *Appl. Energy* **2012**, 92, 298. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.09.028
- (6) Tougas, I. M.; Gregory, O. J. *Sensors* **2013**, 13, 15324. doi: 10.3390/s131115324
- (7) Nechache, R.; Huang, W.; Li, S.; Rosei, F. *Nanoscale* **2016**, 8, 3237. doi: 10.1039/C5NR08819D
- (8) Cao, D. W.; Nasori, N.; Wang, Z. J.; Mi, Y.; Wen, L. Y.; Yang, Y.; Qu, S. C.; Wang, Z. G.; Lei, Y. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 8995. doi: 10.1039/C6TA01234E
- (9) Park, H.; Kim, H.; Moon, G.; Choi, W. Y. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 411. doi: 10.1039/C5EE02575C
- (10) Scragg, J.; Wälfjen, J. T.; Edoff, M.; Ericson, T.; Kubart, T.; Björkman, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19330. doi: 10.1021/ja308862n
- (11) Attia, M. S.; Zoulghena, M.; Abdelmottaleb, S. *Analyst* **2013**, 139, 793. doi: 10.1039/C3AN01645E
- (12) Voorst, P. D.; Wit, M. R.; Offerhaus, H. L.; Tay, S.; Thomas, J.; Peyghambarian, N.; Boller, K. J. *Opt. Express* **2007**, 15, 17587. doi: 10.1364/OE.15.017587
- (13) Li, X. S.; Zhu, Y. W.; Cai, W. W.; Borysiak, M.; Han, B. Y.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, 9, 4359. doi: 10.1021/nl902623y

- (14) Meenakshi, P.; Karthick, R.; Selvaraj, M.; Ramu, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 264. doi: 10.1016/j.solmat.2014.05.013
- (15) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1015. doi: 10.1038/nchem.907
- (16) Jin, S.; Tiefel, T. H.; McCormack, M.; Fastnacht, R. A.; Ramesh, R.; Chen, L. H. *Science* **1994**, *264*, 413. doi: 10.1126/science.264.5157.413
- (17) Yourdkhani, A.; Caruntu, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14797. doi: 10.1021/jp202127t
- (18) Xie, W. W.; Luo, H. X.; Baroudi, K.; Krizan, J. W.; Phelan, B. F.; Cava, R. J. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1149. doi: 10.1021/cm504449s
- (19) Lin, S. Y.; Chen, Y. C.; Wang, C. M.; Hsieh, P. T.; Shih, S. C. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3868. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.069
- (20) Pires, A. L.; Belo, I. T.; Gomes, L.; Fernandes, P. B.; Tavares, A. M. L.; Lopes, A. M.; Pereira, J. P. *Mater. Today: Proc.* **2015**, *2*, 26. doi: 10.1016/j.matpr.2015.04.004
- (21) Hu, M.; Zeng, Q.; Zhu, M. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2843. doi: 10.1002/pssa.200881796
- (22) Elangovan, E.; Martins, R.; Fortunato, E. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 2123. doi: 10.1002/pssa.200881796
- (23) Bhosle, V.; Tiwari, A.; Narayan, J. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 083539. doi: 10.1063/1.1868852
- (24) Hass, D.; Marciano, Y.; Wadley, H. *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *185*, 283. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.12.027
- (25) Burrell, A.; McCleskey, T.; Jia, Q. X. *Chem. Commun.* **2008**, 1271. doi: 10.1039/B712910F
- (26) Barber, Z. H. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 334. doi: 10.1039/B506228D
- (27) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33. doi: 10.1021/cr00099a003
- (28) Bradley, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317. doi: 10.1021/cr00096a004
- (29) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Inc.: San Diego, CA, 1990.
- (30) Ho, Y. D.; Chandra, M. B.; Lee, S. M.; Soo, C. Y. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14353. doi: 10.1038/srep14353
- (31) Hernandez-Borja, J.; Vorobiev, Y. V.; Ramirez-Bon, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1882. doi: 10.1016/j.solmat.2011.02.012
- (32) Obaid, A. S.; Hassan, Z.; Mahdi, M. A.; Bououdina, M. *Sol. Energy* **2013**, *89*, 143. doi: 10.1016/j.solener.2012.12.010
- (33) Nicolau, Y. F. *Appl. Surf. Sci.* **1985**, *22*, 1061. doi: 10.1016/0378-5963(85)90241-7
- (34) Ristov, M.; Sinadinovski, G. J.; Grozdanov, I. *Thin Solid Films* **1985**, *123*, 63. doi: 10.1016/0040-6090(85)90041-0
- (35) Pathan, H. M.; Lokhande, C. D. *Bull. Mater. Sci.* **2004**, *27*, 85. doi: 10.1007/BF02708491.
- (36) Gao, Y.; Masuda, Y.; Yonezawa, A. T.; Koumoto, K. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5006. doi: 10.1021/cm020358p
- (37) Feng, L.; Liu, Y.; Hu, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 1786. doi: 10.1021/la0357108
- (38) Jia, Q. X.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Lin, Y.; Collis, G. E.; Wang, H.; Li, A. D. Q.; Foltyn, S. R. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 329. doi: 10.1038/nmat1163
- (39) Zou, G. F.; Luo, H. M.; Ronning, F.; Sun, B. Q.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Bauer, E.; Jia, Q. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1782. doi: 10.1002/anie.200905804
- (40) Lin, Y.; Wang, H.; Hawley, M. E.; Foltyn, S. R.; Jia, Q. X. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3426. doi: 10.1063/1.1806265
- (41) Jain, M.; Lin, Y.; Shukla, P.; Li, Y.; Wang, H.; Hundley, M. F.; Burrell, A. K.; McCleskey, T. M.; Foltyn, S. R.; Jia, Q. X. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 6411. doi: 10.1016/j.tsf.2006.11.144
- (42) Liang, W. Z.; Ji, Y. D.; Nan, T.; Huang, J.; Bi, Z. X.; Zeng, H. Z.; Du, H.; Chen, C. L.; Jia, Q. X.; Lin, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2199. doi: 10.1021/am300205t
- (43) Wimbush, S. C.; Li, M. C.; Vickers, M. E.; Maiorov, B.; Feldmann, D. M.; Jia, Q. X.; MacManus-Driscoll, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 835. doi: 10.1002/adfm.200801112
- (44) Jain, M.; Bauer, E.; Ronning, F.; Hundley, M. F.; Civala, L.; Wang, H. Y.; Maiorov, B.; Burrell, A. K.; McCleskey, T. M.; Foltyn, S. R.; DePaula, R. F.; Jia, Q. X. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1858. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02396.x
- (45) Zou, G. F.; Luo, H. M.; Zhang, Y. Y.; Xiong, J.; Wei, Q. M.; Zhuo, M. J.; Zhai, J. Y.; Wang, H. Y.; Williams, D.; Li, N.; Bauer, E.; Zhang, X. H.; McCleskey, T. M.; Li, Y. R.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7837. doi: 10.1039/C0CC01295E
- (46) Zou, G. F.; Zhao, J.; Luo, H. M.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2141. doi: 10.1039/C3CS60285K
- (47) Luo, H. M.; Lin, Y.; Wang, H. Y.; Lee, J. H.; Suvorova, N. A.; Mueller, A. H.; Burrell, A. K.; McCleskey, T. M.; Bauer, E.; Usov, I. O.; Hawley, M. E.; Holesinger, T. G.; Jia, Q. X. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 193. doi: 10.1002/adma.200801959
- (48) Luo, H. M.; Wang, H. Y.; Zou, G. F.; Bauer, E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *Trans. Electr. Electron. Mater.* **2010**, *2*, 54. doi: 10.4313/TEEM.2010.11.2.054
- (49) Luo, H. M.; Zou, G. F.; Wang, H. Y.; Lee, J. H.; Lin, Y.; Peng, H. S.; Lin, Q. L.; Deng, S. G.; Bauer, E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17880. doi: 10.1021/jp2048376
- (50) Li, X. L.; Thompson, J. D.; Zhang, Y. Y.; Brady, C. I.; Zou, G. F.; Mack, N. H.; Williams, D.; Duque, J. G.; Jia, Q. X.; Doorn, S. K. *Nanoscale* **2011**, *3*, 668. doi: 10.1039/C0NR00771D
- (51) Zhang, Y. Y.; Sheehan, C. J.; Zhai, J. Y.; Zou, G. F.; Luo, H. M.; Xiong, J.; Zhu, Y. T.; Jia, Q. X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3027. doi: 10.1002/adma.200904426
- (52) Zou, G. F.; Jain, M.; Yang, H.; Zhang, Y. Y.; Williams, D.; Jia,

- Q. X. *Nanoscale* **2010**, 2, 418. doi: 10.1039/B9NR00257J
- (53) Zou, G. F.; Yang, H.; Jain, M.; Zhou, H. H.; Williams, D.; Zhou, M.; McCleskey, T.; Burrell, A.; Jia, Q. X. *Carbon* **2009**, 47, 933. doi: 10.1016/j.carbon.2008.11.017
- (54) Ali, M. N.; Garcia, M. A.; Parsons-Moss, T.; Nitsche, H. *Nat. Protoc.* **2010**, 5, 1440. doi: 10.1038/nprot.2010.105
- (55) McCleskey, T. M.; Shi, P.; Bauer, E.; Highland, M. J.; Eastman, J. A.; Bi, Z. X.; Fuoss, P. H.; Baldo, P. M.; Ren, W.; Scott, B. L.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2141. doi: 10.1039/C3CS60285K
- (56) Luo, H. M.; Jain, M.; McCleskey, T. M.; Bauer, E.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3604. doi: 10.1002/adma.200700528
- (57) Lin, Y.; Xie, J.; Wang, H.; Li, Y.; Chavez, C.; Lee, S. Y.; Foltyn, S. R.; Crooker, S. A.; Burrell, A. K.; McCleskey, T. M.; Jia, Q. X. *Thin Solid Films* **2005**, 492, 101. doi: 10.1016/j.tsf.2005.06.060
- (58) Yi, Q. H.; Zhai, P. F.; Sun, Y. H.; Lou, Y. H.; Zhao, J.; Sun, B. Q.; Patterson, B.; Luo, H. M.; Zhang, W. R.; Jiao, L.; Wang, H. Y.; Zou, G. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 18218. doi: 10.1021/am506367g
- (59) Zhai, P. F.; Yi, Q. H.; Jian, J.; Wang, H. Y.; Song, P. Y.; Dong, C.; Lu, X.; Sun, Y. H.; Zhao, J.; Dai, X.; Lou, Y. H.; Yang, H.; Zou, G. F. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1854. doi: 10.1039/C3CC48877B
- (60) Baber, S. M.; Lin, Q. L.; Zou, G. F.; Haberkorn, N.; Baily, S. A.; Wang, H. Y.; Bi, Z. X.; Yang, H.; Deng, S. G.; Hawley, M. E.; Civale, L.; Bauer, E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X.; Luo, H. M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 25338. doi: 10.1021/jp2068232
- (61) Luo, H. M.; Jain, M.; Baily, S. A.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Bauer, E.; DePaula, R. F.; Dowden, P. C.; Civale, L.; Jia, Q. X. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 7497. doi: 10.1021/jp0718451
- (62) Du, J.; Gao, Y. F.; Luo, H. J.; Kang, L. T.; Zhang, Z. T.; Chen, Z.; Cao, C. X. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 469. doi: 10.1016/j.solmat.2010.08.035
- (63) Rivadulla, F.; Bi, Z. X.; Bauer, E.; Rivas-Murias, B.; Vila-Funqueiriño, J. M.; Jia, Q. X. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 55. doi: 10.1016/j.solmat.2010.08.035
- (64) Patta, Y. R.; Wesolowski, D. E.; Cima, M. J. *J. Phys. C* **2009**, 469, 129. doi: 10.1016/j.physc.2008.12.006
- (65) Lin, Y.; Lee, J. S.; Wang, H.; Li, Y.; Foltyn, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5007. doi: 10.1063/1.1827927
- (66) Cobas, R.; Muñoz-Perez, S.; Cadogan, J. M.; Puig, T.; Obradors, X. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 083113. doi: 10.1063/1.3629993
- (67) Jain, M.; Shukla, P.; Li, Y.; Hundley, M. F.; Wang, H. Y.; Foltyn, S. R.; Burrell, A. K.; McCleskey, T. M.; Jia, Q. X. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2695. doi: 10.1002/adma.200601221
- (68) Alam, M. J.; Cameron, D. C. *Thin Solid Films* **2000**, 377, 455. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01369-9
- (69) Guillén, C.; Herrero, J. *Thin Solid Films* **2005**, 480, 129. doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.040
- (70) Chen, Z. X.; Li, W. C.; Li, R.; Zhang, Y. F.; Xua, G. Q.; Cheng, H. S. *Langmuir* **2013**, 29, 45. doi: 10.1021/la4033282
- (71) Liu, Y.; Lian, J. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 3727. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.08.012
- (72) Lee, H. W.; Lau, S. P.; Wang, Y. G.; Tse, K. Y.; Hng, H. H.; Tay, B. K. J. *Crystal Growth* **2004**, 268, 596. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.098
- (73) Luo, L.; Bozyigit, D.; Wood, V.; Niederberger, M. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4901. doi: 10.1021/cm4030149
- (74) Peng, Q.; Kalanyan, B.; Hoertz, P. G.; Miller, A.; Kim, D. H.; Hanson, K.; Leila, A.; Liu, J.; Meyer, T. J.; Parsons, G. N.; Glass, J. T. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1481. doi: 10.1021/nl3045525
- (75) Ellmer, K. *Nat. Photonics* **2012**, 6, 809. doi: 10.1038/nphoton.2012.282
- (76) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 1529. doi: 10.1016/j.solmat.2007.04.031
- (77) Spaldin, N. A.; Fiebig, M. *Science* **2005**, 309, 391. doi: 10.1126/science.1113357
- (78) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. *Nature* **2006**, 442, 759. doi: 10.1038/nature05023
- (79) Cheong, S. W.; Mostovoy, M. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 13. doi: 10.1038/nmat1804
- (80) Ramesh, R.; Spaldin, N. A. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 21. doi: 10.1038/nmat1805
- (81) Luo, H. M.; Yang, H.; Baily, S. A.; Ugurlu, O.; Jain, M.; Hawley, M. E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Bauer, E.; Civale, L.; Holesinger, T. G.; Jia, Q. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14132. doi: 10.1021/ja075764u
- (82) Luo, H. M.; Lin, Y.; Wang, H.; Chou, C. Y.; Suvorova, N. A.; Hawley, M. E.; Mueller, A. H.; Ronning, F.; Bauer, E.; Burrell, A. K.; McCleskey, T. M.; Jia, Q. X. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 20535. doi: 10.1021/ja075764u
- (83) Zou, G. F.; Jain, M.; Zhou, H. H.; Luo, H. M.; Baily, S. A.; Civale, L.; Bauer, E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Jia, Q. X. *Chem. Commun.* **2008**, 45, 6022. doi: 10.1039/B815066D
- (84) Luo, H. M.; Wang, H. Y.; Bi, Z. X.; Feldmann, D. M.; Wang, Y. Q.; Burrell, A. K. T.; McCleskey, M.; Bauer, E.; Hawley, M. E.; Jia, Q. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15224. doi: 10.1021/ja803544c
- (85) Luo, H. M.; Wang, H. Y.; Bi, Z. X.; Zou, G. F.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Bauer, E.; Hawley, M. E.; Wang, Y. Q.; Jia, Q. X. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1518. doi: 10.1002/anie.200805394
- (86) Halim, J.; Lukatskaya, M. R.; Cook, K. M.; Lu, J.; Smith, C. R.; Näslund, L. A.; May, S. J.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Eklund, P.; Barsoum, M. W. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2374. doi: 10.1021/cm500641a
- (87) Xu, C.; Wang, L. B.; Liu, Z. B.; Chen, L.; Guo, J. K.; Kang,

- N.; Ma, X. L.; Cheng, H. M.; Ren, W. C. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1135. doi: 10.1038/nmat4374
- (88) Reyes, R.; Ni, C.; Bui, H. P.; Beebe, T. P.; Teplyakov, A. V. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5163. doi: 10.1021/cm902107h
- (89) Tanaka, S.; Kern, R. S.; Davis, R. F. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2851. doi: 10.1063/1.112513
- (90) Phan, H. P.; Dao, D. V.; Wang, L.; Dinh, T.; Nguyen, N. T.; Qamar, A.; Tanner, P.; Dimitrijević, S.; Zhu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1172. doi: 10.1039/C4TC02679A
- (91) Zou, G. F.; Wang, H. Y.; Mara, N.; Luo, H. M.; Li, N.; Di, Z. F.; Bauer, E.; Wang, Y. Q.; McCleskey, T.; Burrell, A.; Zhang, X. H.; Nastasi, M.; Jia, Q. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2516. doi: 10.1021/ja9102315
- (92) Wang, Y. J.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7625. doi: 10.1021/cr100060r
- (93) Sahoo, N. G.; Pan, Y. Z.; Li, L.; Chan, S. H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4203. doi: 10.1002/adma.201104971
- (94) Koenigsmann, C.; Wong, S. S. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1161. doi: 10.1039/C0EE00197J
- (95) Robert, C. L.; Vallé, K.; Pereira, F.; Sanchen, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 961. doi: 10.1039/c0cs00144a
- (96) Kamat, P. V.; Tvrdy, K.; Baker, D. R.; Radich, J. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *110*, 6664. doi: 10.1021/cr100243p
- (97) Gewirth, A. A.; Thorum, M. S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3557. doi: 10.1021/cr100243p
- (98) Yang, W. B.; Duan, H. S.; Cha, K. C.; Hsu, C. J.; Hsu, W. C.; Zhou, H. P.; Bob, B.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6915. doi: 10.1021/ja312678c
- (99) Scragg, J. J.; Kubart, T.; Waĳen, J. T.; Ericson, T.; Linnarsson, M. K.; Björkman, C. P. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3162. doi: 10.1021/cm4015223
- (100) Yang, W. B.; Duan, H. S.; Bob, B.; Zhou, H. P.; Lei, B.; Chung, C. H.; Li, S. H.; Hou, W. W.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6323. doi: 10.1002/adma.201201785
- (101) Zhang, Y. Y.; Zou, G. F.; Doorn, S. K.; Htoon, H.; Stan, L.; Hawley, M. E.; Sheehan, C. J.; Zhu, Y. T.; Jia, Q. X. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2157. doi: 10.1021/nn9003988
- (102) Yi, Q. H.; Dai, X.; Zhao, J.; Sun, Y. H.; Lou, Y. H.; Su, X. D.; Li, Q. W.; Sun, B. Q.; Zheng, H. H.; Shen, M. R.; Wang, Q. H.; Zou, G. F. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6923. doi: 10.1039/C3NR01857A
- (103) Eda, G.; Chhowalla, M. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 814. doi: 10.1021/nl8035367
- (104) Zhang, Y. Y.; Ronning, F.; Gofryk, K.; Mara, N. A.; Haberkorn, N.; Zou, G. F.; Wang, H. Y.; Lee, J. H.; Bauer, E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Civalé, L.; Zhu, Y. T.; Jia, Q. X. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2268. doi: 10.1039/c2nr11906d
- (105) Wilke, R.; Bud'ko, S.; Canfield, P.; Finnemore, D.; Suplinskas, R.; Hannahs, S. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 217003. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.217003