

p 型导电掺 In 的 SnO₂ 薄膜的制备及表征^{*}

季振国 何振杰 宋永梁

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2003 年 7 月 28 日收到, 2004 年 3 月 31 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶提拉法成功地制备了 p 型导电掺 In 的 SnO₂ 薄膜. x 射线衍射测试结果表明, 掺 In 的 SnO₂ 薄膜保持 SnO₂ 的金红石结构. 吸收谱测试结果表明, 掺 In 的 SnO₂ 禁带宽度为 3.8 eV. 霍尔测量结果表明, 空穴浓度与热处理温度有很大的关系, 525℃ 为最佳热处理的温度. 铜锡原子比在 0.05—0.20 范围内, 空穴的浓度与 In 的含量有直接的关系, 并随 In 含量的增加而增加.

关键词: SnO₂, 溶胶-凝胶法, p 型导电

PACC: 7280J, 7360F, 7360P

1. 引 言

宽禁带半导体材料是目前半导体材料研究领域的热点之一. SnO₂ 是一种宽带隙氧化物半导体, 禁带宽度 $E_g = 3.6\text{--}4.0\text{ eV}^{[1-4]}$. SnO₂ 薄膜由于具有对可见光透光性好、紫外吸收系数大、电阻率低、禁带宽度大、化学性能稳定、可以光刻等优点^[5,6], 已被广泛地应用在太阳能电池、电热材料、电极材料及气敏材料等方面^[7-13]. SnO₂ 中的 Sn 离子是 +4 价离子, 因此理论上比 II-IV 族化合物半导体如 ZnO 等更容易掺杂. 原则上, 在 SnO₂ 薄膜中掺杂 V 族元素可以形成施主而得到 n 型材料, 掺杂 III 族元素可以形成受主而得到 p 型材料. 然而, 虽对 SnO₂ 的研究已经很多, 应用也很广, 但有关 p 型 SnO₂ 方面的研究甚为罕见. 由于 SnO₂ 薄膜诸多优异的性能, 有望应用于高温电子器件及透明电子器件方面. 本文通过在 SnO₂ 中掺入 3 价的 In, 成功地用溶胶-凝胶提拉法制备了 p 型导电的 SnO₂ 薄膜, 并通过 x 射线衍射 (XRD)、霍尔效应测量、紫外—可见吸收谱等分析了热处理温度和掺杂浓度对 SnO₂ 性能的影响.

2. 实 验

以 SnCl₂·2H₂O 及 InCl₃·4H₂O 作为 Sn 和 In 的原料, 分别按不同的铜锡原子比 x ($x = 0.01, 0.03,$

$0.05, 0.10, 0.20, 0.40$), 溶入一定量的无水乙醇中, 同时加入一定量的冰醋酸作为稳定剂. 溶液在 60℃ 下磁力搅拌 2 h, 然后在室温下存放 1—2 d, 最后得到均匀透明的溶液. 为了避免无意掺杂其他元素, 本文实验所用试剂均为化学纯.

实验采用提拉法制备薄膜, 衬底为石英玻璃片. 涂膜前, 衬底在丙酮溶液里用超声波清洗, 再用去离子水漂洗, 然后用氮气吹干, 最后在 400℃ 温度下除气. 样品分成两组, 第一组样品 x 值相同, 但热处理温度 T 不同. 第二组样品, 热处理温度 T 相同, 但 x 值不同. 提拉速度由一个脉冲发生器及一个步进马达精确控制. 形成的湿膜先在 90℃ 下烘干 30 min, 然后在空气中高温热处理 3 h.

用三种方法对薄膜的结构、光学性能、电学性能进行了表征. 用日本理学的 Rotaflex D/max-rA x 射线衍射仪对掺 In 的 SnO₂ 薄膜进行了结构测试, CuK α 为 x 射线源. 利用 Pekin Elmer 公司的 Lambda 20 型分光光度计测试了薄膜的光谱特性, 光源为 150 W 氙灯. 用 Bio-Rad 公司的 HL5500PC 型霍尔效应测试仪测量了薄膜中载流子的类型、浓度以及迁移率.

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 为不同温度下热处理后获得的 $x = 0.1$ 的

^{*} 国家重点基础研究专项基金(批准号: G20000683-06)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2003AA-3-A19/1)资助的课题.

掺 In 的 SnO₂ 薄膜的 XRD 测试结果, 与标准粉末衍射数据比较可以看出, 对应 SnO₂ 的(101)晶面族的衍射强度偏高, 说明 SnO₂ 薄膜沿(101)方向择优取向生长. 热处理温度较低时(425, 450℃), 衍射峰强度较小、宽度较大, 说明薄膜结晶性能较差、晶粒较细. 随着温度的提高、峰强增加, 峰宽减小, 说明薄膜结晶程度提高、晶粒粗化.

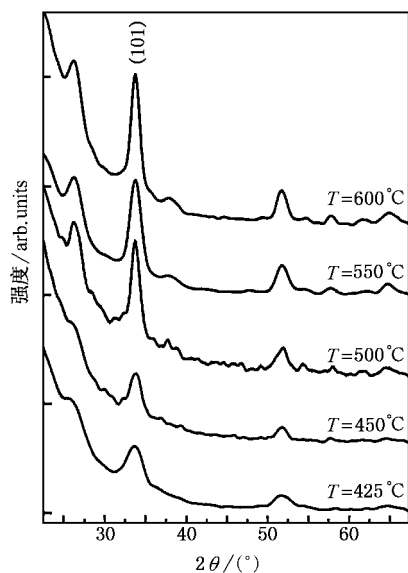


图 1 不同温度热处理的样品 XRD 谱

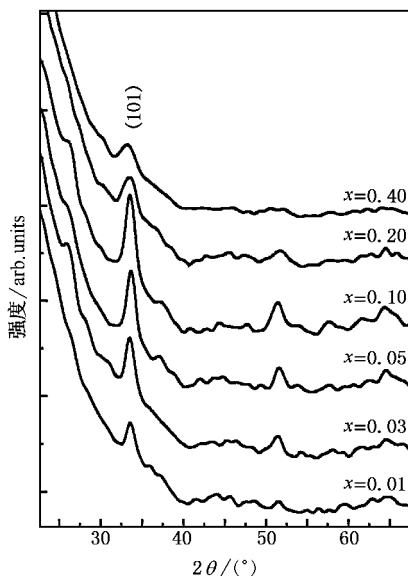


图 2 不同 x 值的样品 XRD 谱

XRD 测试结果. 从图 2 可以看出, 不同 x 值薄膜的 XRD 谱本质上没有太大的区别, 但是 In 含量较低及较高的样品的衍射峰强度较小, x 在 0.05—0.10 之间的样品的衍射峰强度较大. 另外, x 较大的样品的衍射峰宽度明显比 x 小的样品宽, 说明 x 较大的样品的结晶性能较差.

3.2. 紫外—可见吸收光谱

图 3 是 $x = 0.10$ 的掺 In 的 SnO₂ 薄膜在 400—600℃ 温度范围内热处理后的吸收光谱. 所有薄膜的吸收谱均没有明显的差别, 薄膜在可见波段的吸收很小, 透光率达到 95%, 但在对应 SnO₂ 吸收边附近吸收开始明显增强. 有意思的是 SnO₂ 的带边吸收与普通直接带隙的吸收谱比较, 上升速度相对较慢, 但吸收系数却比一般的间接能带半导体的要大得多, 280 nm 处的吸收系数 α 达 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 的数量级. 从吸收谱我们推算得到 SnO₂ 薄膜对应的光学禁带宽度 E_g 为 3.8 eV, 处于已经报道的 SnO₂ 薄膜的 E_g 值 3.6—4.0 eV 之间^[1-3].

图 4 为 x 值不同但热处理温度相同的一组样品的吸收谱. 从图 4 可以看出, 随着 x 值的增加, 薄膜的吸收边位置并没有明显的变化, 但是吸收边以下的吸收强度却明显增加, 即在 SnO₂ 中掺 In 可以提高紫外波段的吸收系数.

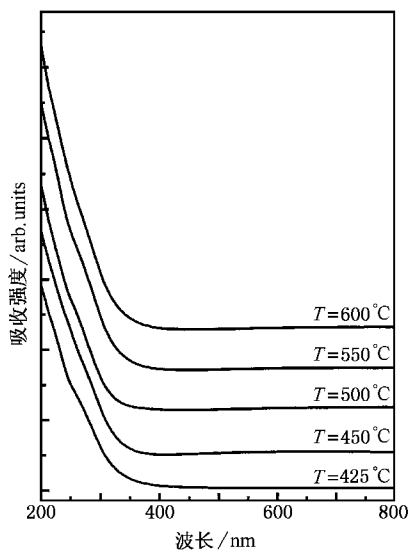
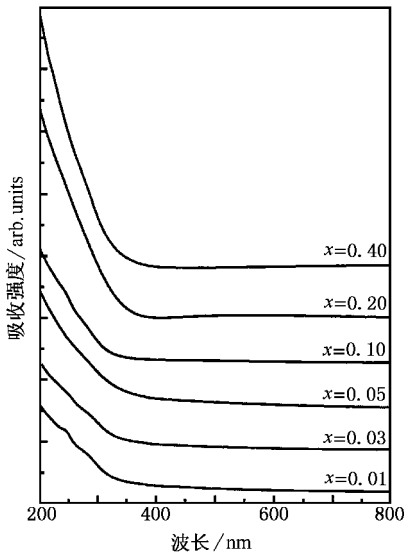


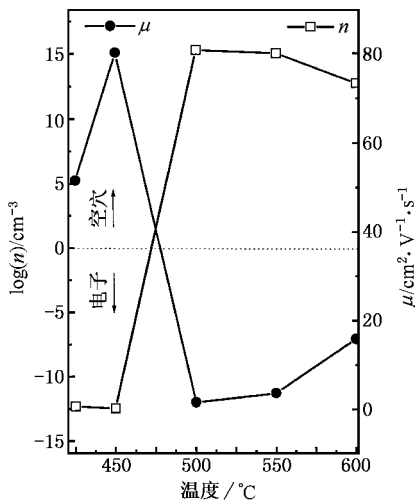
图 3 不同温度热处理的样品吸收谱

图 2 为相同 T (525℃)但 x 值不同的样品的

图 4 不同 x 值的样品吸收谱

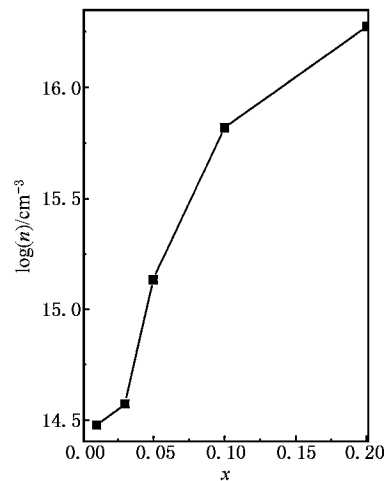
3.3. 霍尔效应测试

图 5 为第一组样品 ($x = 0.1$, 但 T 不同) 的载流子浓度 n ($n > 0$ 为 p 型, $n < 0$ 为 n 型) 及迁移率 μ 随热处理温度 T 的变化情况. 从图 5 可以看出, 热处理温度过高及过低都不利于获得 p 型导电的 SnO_2 薄膜. 热处理温度过低, 掺入的 In 没有被激活, 受主效应不明显, 因此空穴浓度很低 (对 $T = 425, 450^\circ\text{C}$, 空穴浓度均为 10^{12} cm^{-3} 的数量级). 热处理温度过高, 薄膜中施主性缺陷大量增加, 由于自补偿效应, 空穴浓度也下降. 因此要获得 p 型导电的 SnO_2 薄膜, 必须控制好热处理温度, 既要激活掺入的 In, 又

图 5 $x = 0.1$ 的样品的载流子浓度和迁移率随热处理温度的变化情况

要避免施主性缺陷的生成. 从图 5 可知, 为了得到最大空穴浓度, $T = 525^\circ\text{C}$ 是比较合适的, 此时的空穴浓度最高. 另外, 从图 5 还可以看出, 与 p 型掺杂的 ZnO 一样, 空穴浓度的增加导致载流子迁移率 μ 大幅下降^[14].

图 6 是在 525°C 下热处理的掺 In 的 SnO_2 薄膜的空穴浓度 n 与 x 值的关系曲线. 从图 6 可以看出, 所有薄膜均为 p 型, 随着 x 的提高总的趋势 n 是增加的, 但是在 x 较小时 n 变化不明显, 只有当 x 达到到一定值后 n 才很快上升. 这是因为未掺杂的 SnO_2 薄膜本身存在缺陷引起的施主造成的, 所以掺杂进去的一部分 In 首先要补偿这些施主, 故 n 变化不明显. 当 x 大于一定值后, n 随 x 迅速增加. 当 x 在 $0.05-0.20$ 范围内, n 与 x 基本成正比关系. 当 $x = 0.3$ 时, 测试结果不稳定. 当 $x = 0.4$ 时, 薄膜反而转变成 n 型, 其机理与 ITO 的情形相似.

图 6 $T = 525^\circ\text{C}$ 时样品的载流子浓度随 x 值的变化情况

4. 结 论

采用溶胶-凝胶提拉法, 成功地制备了 p 型导电的掺 In 的 SnO_2 薄膜. XRD 测试结果表明, 掺 In 的 SnO_2 薄膜保持 SnO_2 的金红石结构. 吸收谱测试结果表明, 掺 In 的 SnO_2 薄膜的禁带宽度为 3.8 eV . 霍尔测量结果表明, 薄膜的载流子类型及载流子浓度与热处理温度有很大的关系, 在 525°C 温度下空穴浓度最高, 因此我们认为 525°C 为最佳热处理温度. 在锡锡比 $x = 0.05-0.20$ 范围内, 空穴的浓度与 x 基本成正比关系. 若 x 过低, 由于自补偿效应, 空穴

浓度不高,若 x 过高,则薄膜的电学性能就不稳定,甚至呈 n 型导电.

- [1] Svance A , Antoncik J E 1987 *Phys. Chem. Solids* **48** 171
- [2] Phillips H M , Li Y , Bi Z *et al* 1996 *Appl. Phys. A* **63** 347
- [3] Godbole V P , Vispute R D , Chaudhari S M *et al* 1990 *J. Mater. Res.* **5** 372
- [4] Dolbec R , El Khakani M A , Serventi A M *et al* 2002 *Thin Solid Films* **419** 230
- [5] Schmid W , Barsan N , Weimar U 2003 *Sensors and Actuators B* **89** 232
- [6] Fang G J , Liu Z L , Zhang J *et al* 1997 *J. Inorg. Mater.* **12** 59
- [7] Tamai T , Ichinose N , Kawanishi S *et al* 1997 *Chem. Matter.* **9** 2747
- [8] Badway W A , Afifi H A , Elgai E M 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 1592
- [9] Fu S L , Lin K X , Liu Y Z *et al* 1995 *J. Mater. Res.* **10** 434
- [10] Chen J F , Liu Z L , Zhu D Q *et al* 1992 *Chem. Sensors* **12** 46 (in Chinese) [陈俊芳、刘祖黎、朱大奇等 1992 化学传感器 **12** 46]
- [11] Fang Y K , Lee J J 1989 *Thin Solid Films* **169** 51
- [12] Nozik A 1972 *J. Phys. Rev. B* **6** 453
- [13] Hao X T , Ma J , Xu X G *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 351 (in Chinese) [郝晓涛、马 瑾、徐现刚等 2002 物理学报 **51** 351]
- [14] Ji Z G , Yang C X , Liu K *et al* 2003 *J. Cryst. Growth* **253** 239

Preparation and characterization of In-doped p-type SnO₂ thin films by sol-gel dip-coating*

Ji Zhen-Guo He Zhen-Jie Song Yong-Liang

(State Key Laboratory for Silicon Materials , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 28 July 2003 , revised manuscript received 31 March 2004)

Abstract

In doped SnO₂ thin films were prepared on quartz substrates by sol-gel dip-coating technique. X-ray diffraction results show that In-doped SnO₂ films are of rutile structure. Ultraviolet – visible absorption results show that In-doped SnO₂ films have an optical band gap of about 3.8 eV. Hall effect measurement results show that the hole concentration and the mobility are dependent on both the processing temperature and the In/Sn atomic ratio. It is found that 525°C is the optimum processing temperature to get the highest hole concentration. For an In/Sn atomic ratio between 0.05 and 0.20 , hole concentration is almost proportional to the In/Sn ratio.

Keywords : SnO₂ , sol-gel , p-type conductivity

PACC : 7280J , 7360F , 7360P

*Project supported by the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China (Grant No. G20000683-06) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2003AA-3-A19/1).