

溶胶-凝胶-蒸镀法制备高性能FTO薄膜

史晓慧 许珂敬

The preparation of high-performance FTO thin film by sol-gel-evaporation method

Shi Xiao-Hui Xu Ke-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 138101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.138101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.138101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

VO₂ 薄膜表面氧缺陷的修复:F₄TCNQ 分子吸附反应

Healing of oxygen defects on VO₂ surface: F₄TCNQ adsorption

物理学报.2016, 65(8): 088101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.088101>

GaN 基发光二极管衬底材料的研究进展

Research progress of substrate materials used for GaN-Based light emitting diodes

物理学报.2014, 63(6): 068103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068103>

C 掺杂 TiO 薄膜的制备及其第一性原理研究

Deposition and first-principles calculation of carbon-doped titanium monoxide films

物理学报.2013, 62(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198103>

醇热反应低温合成锰钴镍热敏薄膜

Low temperature synthesis of manganese cobalt nickel oxide thin film by alcohol-thermal reaction

物理学报.2013, 62(19): 198104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198104>

Ti/Ti-类金刚石多层膜的制备与表征

Preparation and characterization of multilayered titanium/titanium-diamond-like carbon films

物理学报.2012, 61(8): 088102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.088102>

溶胶-凝胶-蒸镀法制备高性能FTO薄膜*

史晓慧 许珂敬†

(山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255091)

(2016年1月7日收到; 2016年3月8日收到修改稿)

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为锡源, SnF_2 为氟源, 采用溶胶-凝胶-蒸镀法制备F掺杂的 SnO_2 透明导电氧化物薄膜(FTO薄膜). 通过正交实验研究确定最佳反应温度、反应时间和蒸镀温度等制备条件. 主要研究元素F的掺杂和膜的结构对FTO薄膜性能的影响, 并采用傅里叶变换红外光谱仪、热重-差热分析、X射线衍射、高分辨透射电子显微镜和扫描电子显微镜等进行样品的性能表征. 研究表明, 当反应温度 50°C 、反应时间5 h、烧结(蒸镀)温度 600°C 、镀膜次数1次、而 $\text{F}/\text{Sn} = 14 \text{ mol}\%$ 时, FTO薄膜性能指数 Φ_{TC} 最大, 综合光电性能最优, 表面电阻为 $14.7 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 平均透光率为74.4%. FTO薄膜内颗粒的平均粒径为20 nm, 呈四方金红石型结构, F的掺入替代了部分的O, 形成了 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 晶体结构. F的掺杂量是影响FTO薄膜的主要因素, F过多或过少均不利于 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 晶体的生长; FTO薄膜的结构、颗粒形状、大小等三维信息也是影响薄膜性能的因素, 主要表现为分形维数越小, 薄膜表面越平整, 势垒越低, 导电性能越好.

关键词: 溶胶-凝胶-蒸镀法, $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$, 光电性能, FTO薄膜

PACS: 81.15.-z, 68.55.-a, 78.20.Jq, 68.35.bg

DOI: 10.7498/aps.65.138101

1 引言

自20世纪初透明导电氧化物薄膜出现以来, 其透明性和导电性两大基本特性备受关注. 目前, TCO薄膜主要有三大体系: SnO_2 基薄膜、 In_2O_3 基薄膜和 ZnO 基薄膜. SnO_2 薄膜具有优异的光电性能, 且锡源丰富, 硬度大, 对玻璃和陶瓷附着力强, 成本低廉、电化学稳定性强, 因而在光电器件、透明视窗等方面具有巨大的应用潜力. 由半导体物理学^[1]可知, 本征 SnO_2 是不导电的, 透明导电薄膜就是在具有高阻低导特性的 SnO_2 中掺杂元素得到的. 主要以掺杂过渡金属元素Ta^[2], Ag^[3], W^[4], La^[5], 类金属元素Sb^[6,7]和非金属元素F等^[8,9]为主. 掺杂方式以氧位掺杂和锡位掺杂为主, 因 F^- ($R_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$)与 O^{2-} ($R_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$)离子半径相近, 大量 F^- 的引入不会明显改变 SnO_2 薄膜的晶体结构, 且通过控制F的掺杂量, 可有效调节 SnO_2

的禁带宽度. 故F成为制备 SnO_2 基透明导电氧化物薄膜的首选掺杂元素. F的掺入使得表面电阻降低, 载流子浓度增加, 而掺杂前后的 SnO_2 均为n型半导体, 表明F元素以施主杂质离子存在. 因杂质离子的引入, 载流子密度一般在 10^{19} — 10^{20} 数量级, 影响薄膜载流子迁移率的主要机制为晶界散射和杂质离子散射两种^[10]. 晶界散射主要受薄膜在晶界处形成的势垒影响, 杂质离子散射主要受薄膜中掺杂浓度的影响. 因此, 通过改善制备工艺以减少晶界散射获取高质量的晶体薄膜和调节薄膜中掺杂浓度以降低杂质离子散射提高薄膜的导电性, 可有效改善FTO薄膜的光电性能. 近年来, 在产能过剩、需求萎靡以及世界各地先后出台新环保法等压力下, 研究并开发低成本、环保型以及制备工艺简单的透明导电氧化物薄膜成为企业市场竞争的制胜法宝. 国内外学者在制备工艺和掺杂氟源方面做了许多研究. FTO薄膜的主要制备工艺有喷雾热分解法^[11-13]、化学气相沉积(CVD)

* 山东省自然科学基金(批准号: ZR2012EM045)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xukj@sdut.edu.cn

法^[14-16]、溶胶-凝胶法^[17-19]等,使用的主要氟源有NH₄F^[20,21], HF^[22,23], CF₃COOH^[14,15,24]等.石海英等^[22]采用溶胶-水热法以HF为氟源,制备了F/Sn摩尔比为3:10时,最小表面电阻为35 Ω·cm⁻¹的FTO纳米晶体薄膜. Wu等^[25]通过溶胶-凝胶-水热法以NH₄F为氟源制备了F/Sn摩尔比为2时表面电阻最小为110 Ω·cm⁻¹的F掺杂SnO₂纳米晶体. Supriyono研究组^[26]通过喷雾热分解法以NH₄F为氟源制备了F/Sn为20%时表面电阻最小为21.4 Ω·cm⁻¹的透明导电SnO₂-F薄膜,适合用于染料敏化太阳能电池的电极. Shi等^[24]采用常压CVD法以CF₃COOH为氟源,制备的FTO薄膜表面电阻最小为15 Ω·cm⁻¹. 据研究报道, CVD法可制备出高密度和高纯度的FTO薄膜,但制备成本高,设备投资大. 而溶胶-凝胶法工艺简单,制备成本低,但所制得的FTO膜容易龟裂. 且F的掺杂源物质NH₄F, HF和CF₃COOH均有毒且极易浸出和挥发. 本研究采用溶胶-凝胶-蒸镀法,并以稳定性较好且无毒的SnF₂为氟源,制备了表面电阻为14.7 Ω·cm⁻¹高性能的FTO薄膜. 研究将溶胶-凝胶法和CVD法的工艺优点相结合,在膜的煅烧过程中完成FTO薄膜的形成,不仅规避了溶胶-凝胶法易发生膜龟裂的缺点,而且减少了传统镀膜工艺中浸渍提拉法或甩膜法的繁琐,极大地简化了实验工艺和成本.

2 实验

2.1 实验试剂

五水四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)(AR,天津市致远化学试剂有限公司)作为锡源;单乙醇胺(MEA)(AR,天津市大茂化学试剂厂)用作稳定剂;甲醇(CH₃OH)(AR,天津市致远化学试剂有限公司)作为溶剂;氨水(NH₄OH)(纯度为25%—28%,莱阳经济技术开发区精细化工厂)作为反应物;氟化亚锡(SnF₂)(AR,萨恩化学技术(上海)有限公司)作氟源;玻璃衬底由山东金晶(集团)有限公司提供.

2.2 样品制备

将按一定体积比配置的甲醇、单乙醇胺和氨水混合溶液置于密闭圆底烧瓶中,50 °C下磁

力搅拌10 min,称取一定量SnCl₄·5H₂O迅速倒入上述溶液中,密封搅拌至溶液呈稳定的无色透明状.按SnF₂与SnCl₄·5H₂O的比为0—13 mol%(F/Sn=0—26 mol%)将SnF₂加入上述溶液中,在50 °C下搅拌5 h得淡黄色溶胶.将其置于20 °C下陈化2 d,形成带有规则晶体的湿凝胶.将湿凝胶置于150 °C的鼓风干燥箱中干燥15 min,使残留的甲醇和水分蒸发.以玻璃基板为镀膜基底,将凝胶置于自制蒸镀模型中,于600 °C下马弗炉中对玻璃基板蒸镀2 h.具体工艺流程如图1.

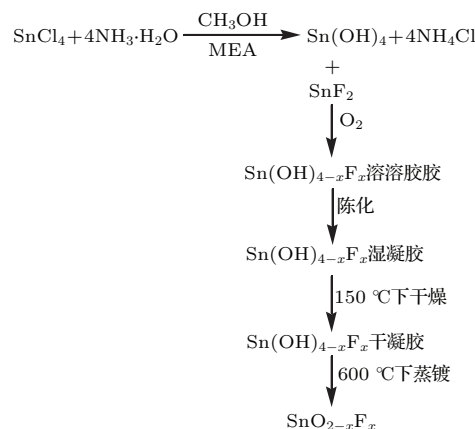


图1 FTO薄膜的制备工艺流程

Fig. 1. Preparation technological processes of FTO thin films.

以便于研究比较,将山东金晶集团采用CVD法生产的产品作为溶胶-凝胶-蒸镀法制备FTO薄膜样品的对比样品.

2.3 正交实验设计

采用3水平4因素正交试验表L₉(3⁴)安排实验,见表1.

表1 溶胶凝胶法合成FTO薄膜的优化正交实验因素水平表
Table 1. Four-factor and three-level table.

水平	因素			
	反应温度/°C	反应时间/h	烧结温度/°C	蒸镀次数/次
1	50	3	550	1
2	60	4	600	2
3	70	5	650	3

2.4 性能表征

采用KDY-1型四探针电阻率/方阻测试仪测试薄膜表面电阻;采用D8ADVANCE型X-射线粉

末衍射仪 (XRD) 分析薄膜的物相及结晶度; 采用 Sirion 200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜表面的形貌结构; 采用 STA449C-QMS403C 型综合热分析仪对薄膜样品进行差热失重分析; 采用 FEI-TECNAI G² 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对薄膜样品的内部结构、颗粒大小以及掺氟前后粒子结构的变化进行分析; 采用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪对薄膜的产物进行分析; 利用分形维数对薄膜表面的不规则性即粗糙程度进行分析.

3 结果与讨论

3.1 工艺参数的确定

在前期研究基础上, 进行如表 2 所示的优化正交试验, 制得薄膜的导电性能以表面电阻来表征. 极差反应各因素对 FTO 薄膜导电性能的影响程度, 依次为蒸镀次数 > 反应时间 > 反应温度 > 烧结温度, 表明蒸镀次数为影响薄膜导电性能的关键因素. 均值反应了同一因素不同水平对薄膜导电性能的影响, 因此最佳工艺参数为反应温度 50 °C, 反应时间 5 h, 烧结温度 600 °C, 镀膜次数 1 次时薄膜的方块电阻最小, 导电性能最佳.

表 2 优化正交实验表
Table 2. Orthogonal test table.

序号	反应温度/°C	反应时间/h	烧结温度/°C	蒸镀次数/次	方块电阻/ $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$
1	50	3	550	1	43.3
2	50	4	600	2	66.7
3	50	5	650	3	27.3
4	60	3	600	3	45.2
5	60	4	650	1	48.3
6	60	5	550	2	64.2
7	70	3	650	2	77.9
8	70	4	550	3	75.6
9	70	5	600	1	34.5
均值 1	45.767	55.467	61.033	42.033	
均值 2	52.567	63.533	48.800	69.600	
均值 3	62.667	42.000	51.167	49.367	
极差	16.900	21.533	12.233	27.567	

3.2 SnO_{2-x}F_x 的形成过程

图 2 为 Sn(OH)_{4-x}F_x 干凝胶的热重-差热分析 (TG-DTA) 结果. 曲线从 60—200 °C 之间 TG 几乎不变, 因干凝胶已经过 150 °C 干燥, 其中的自由

水和甲醇 (沸点为 64.7 °C) 已被脱除; 在 287 °C 时, DTA 图像出现明显的吸热峰, 失重率约为 78.92%, 主要是单乙醇胺等残余有机物的燃烧和结合水的脱除; 随着温度继续升高, TG 无明显变化, DTA 也未出现放热峰, 表明生成的 SnO_{2-x}F_x 粉末具有良好的稳定性.

图 3 为经 600 °C 热处理后的 SnO_{2-x}F_x 的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱. 波数 634.2 cm⁻¹ 处有明显的吸收峰对应的是 SnO₃²⁻ 基团, 说明掺杂前后均会生成 Sn-O 和 Sn-O-Sn, 即 SnO₂ 晶体; 掺 F 后吸收峰强度增强, 表明 F 元素已顺利掺入, 在 SnO₂ 半导体中形成杂质能级, 电子在有光子入射时吸收能量由基态跃迁成功, 跃迁概率增大, 产生强的吸收峰, 反映了样品的导电性增强; 波数为 1626.7 cm⁻¹ 的位置为 Sn—OH 键 [27], 掺 F 后该处峰明显减弱, 表明掺 F 后有利于 Sn—OH 的反应更彻底; 波数为 3437.2 cm⁻¹ 左右的峰较宽且对称性好, 表明生成的薄膜样品中残留 —OH, 其主要来源于甲醇 (CH₃OH) 和单乙醇胺 (HO(CH₂)₂NH₂) 等溶剂中.

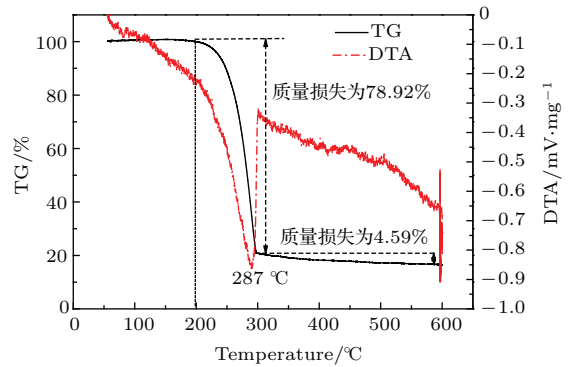


图 2 FTO 粉末的 TG-DTA 分析曲线

Fig. 2. TG-DTA curve of FTO power.

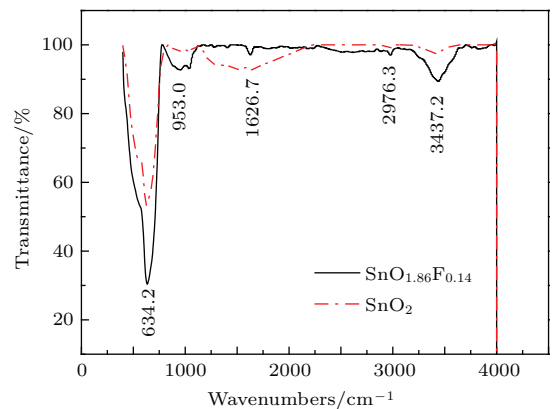


图 3 SnO₂ 掺杂前后的 FT-IR 分析图谱

Fig. 3. FT-IR curve of SnO_{2-x}F_x.

3.3 F 掺杂量对薄膜性能的影响

3.3.1 结构

不同 F 掺杂量下粒子的晶胞参数如表 3 所列, 在 Jade5.0 中取 XRD 衍射峰峰面积或由谢乐公式计算得晶粒平均尺寸 D . 随着 F 元素的掺入, 晶粒尺寸逐渐增大, 这种细微的变化可能是由于 F 元素替位 O 元素所致. 图 4 为不同 F 掺杂浓度下薄膜的 XRD 图谱, 分析可知 SnO_2 为四方金红石型结构, 空间群为 $P4_2/mnm(136)$. 在做晶胞精修时与标准卡片 (PDF#33-1374) 谱图相比, $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 的衍射峰位相比 SnO_2 的均微微向低角度偏移, 由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知, θ 减小 d 增大, 这应该是部分 F 元素替代了 O 元素, $r(\text{F}) > r(\text{O})$, 当晶体紧密堆积时, 会引起晶胞体积增大, 故可推断 F 元素已成功掺入 SnO_2 形成 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$. 随着 F 元素掺

杂量的增加, 薄膜的结晶程度增强; 当氟掺杂量为 14 mol% 时, XRD 显示的衍射峰清晰而尖锐, 结晶效果好, 且与标准谱图一致, 说明 F 替代 O 的正常晶格位置, 未生成其他相; 但继续增加 F 掺杂量时, 衍射峰强度反而降低, 说明过量的 F 不利于结晶. 图谱还表明, 薄膜在 (110) 晶面方向衍射峰较强, 说明 FTO 薄膜具有在 (110) 晶面定向生长的特征.

图 5 为 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 的 HRTEM 图, 经傅里叶变换 (FFT) 和反傅里叶变换 (IFFT) 得电子衍射花样和晶格条纹显示: 掺 F 的 SnO_2 的平均粒径为 20 nm, 晶型为多晶结构, 晶格间距大多为 0.33 nm, 对应 (110) 晶面. 这与 XRD 中得到的结果一致. 结合 TEM 图片和 XRD 图谱可知, 随 F 掺杂量增加, SnO_2 晶体结构并未改变, 但会对晶胞尺寸和颗粒大小有所影响, 大致趋势是随 F 掺杂量的增加颗粒变大.

表 3 不同 F 掺杂下晶粒平均尺寸和晶胞参数

Table 3. The average grain sizes and cell parameters with various fluorine concentrations.

Compounds	SnO_2	$\text{SnO}_{1.94}\text{F}_{0.06}$	$\text{SnO}_{1.90}\text{F}_{0.10}$	$\text{SnO}_{1.86}\text{F}_{0.14}$	$\text{SnO}_{1.82}\text{F}_{0.18}$	$\text{SnO}_{1.78}\text{F}_{0.22}$	$\text{SnO}_{1.74}\text{F}_{0.26}$
D/nm	20.42	17.00	17.90	22.98	24.97	27.00	27.85
$a = b/\text{\AA}$	4.76958	4.72997	4.74443	4.72997	4.74009	4.70718	4.74172
$C/\text{\AA}$	3.20258	3.18215	3.19804	3.17432	3.16928	3.15968	3.17272

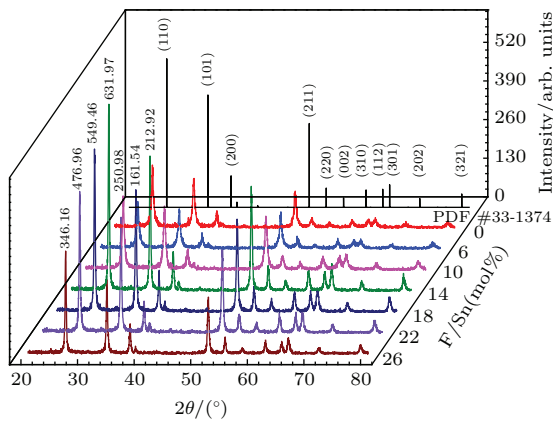


图 4 不同 F 掺杂浓度的 XRD 图谱

Fig. 4. XRD scans of the FTO films with various fluorine concentrations.

3.3.2 表面形貌

从图 6 的 SEM 膜层可以看出, $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 中当 $x = 0-0.14$ 时, 随着 x 的增加, 颗粒由棒状 ($x = 0$ 时) 逐渐长成金字塔状, 薄膜颗粒逐渐增大; 当 F 的掺杂量 $x = 0.14$ 时, 薄膜颗粒最大, 表明此时薄膜晶型发育良好, 导电性最佳; 当 $x = 0.14-0.26$ 时,

x 继续增加颗粒反而减小, 在 $x = 0.26$ 时, 虽颗粒并未明显减小, 从 SEM 的 g 中可以发现膜表面开始出现裂纹且颗粒大小不均, 表明过量的 F 掺入不利于晶粒生长. 此外, 膜表面颗粒类似金字塔状有助于入射光子角度随机化, 提高光电器件能量转换率.

图 7 为 sol-gel-evaporation 法与 CVD 法制作的 FTO 薄膜膜表面与侧面图. 其中, sol-gel-evaporation 法制作的 FTO 膜 (图 7(a) 和图 7(c)) 为本研究所制备; CVD 法制作的 FTO 膜 (图 7(b) 和图 7(d)) 为山东金晶集团生产. sol-gel-evaporation 法的薄膜颗粒比 CVD 法的要大得多, 且薄膜厚度为 CVD 法的两倍多. 从侧视图可看出 sol-gel-evaporation 法的颗粒比 CVD 法的要更规则更致密. 表明本研究所制备的 FTO 薄膜表面形貌已达生产要求.

利用 SEM 图像表面进行薄膜表面粗糙度分析进而确定其导电性能, 是一种重要的研究方法 [28,29]. 事实上, 二维 SEM 图像除了能反映样品表面形貌外, 还蕴含着有关结构、颗粒形状、大小等

三维信息. SEM图像的灰度值反映成像过程中反射能量平面和成像表面之间的距离. 一般SEM图像分为8位灰度图, 即0—255. 若每个灰度值对应一

能量平面和成像平面的距离值, 则灰度值与距离之间存在一种线性对应关系, 那灰度值就能反映薄膜表面的粗糙度.

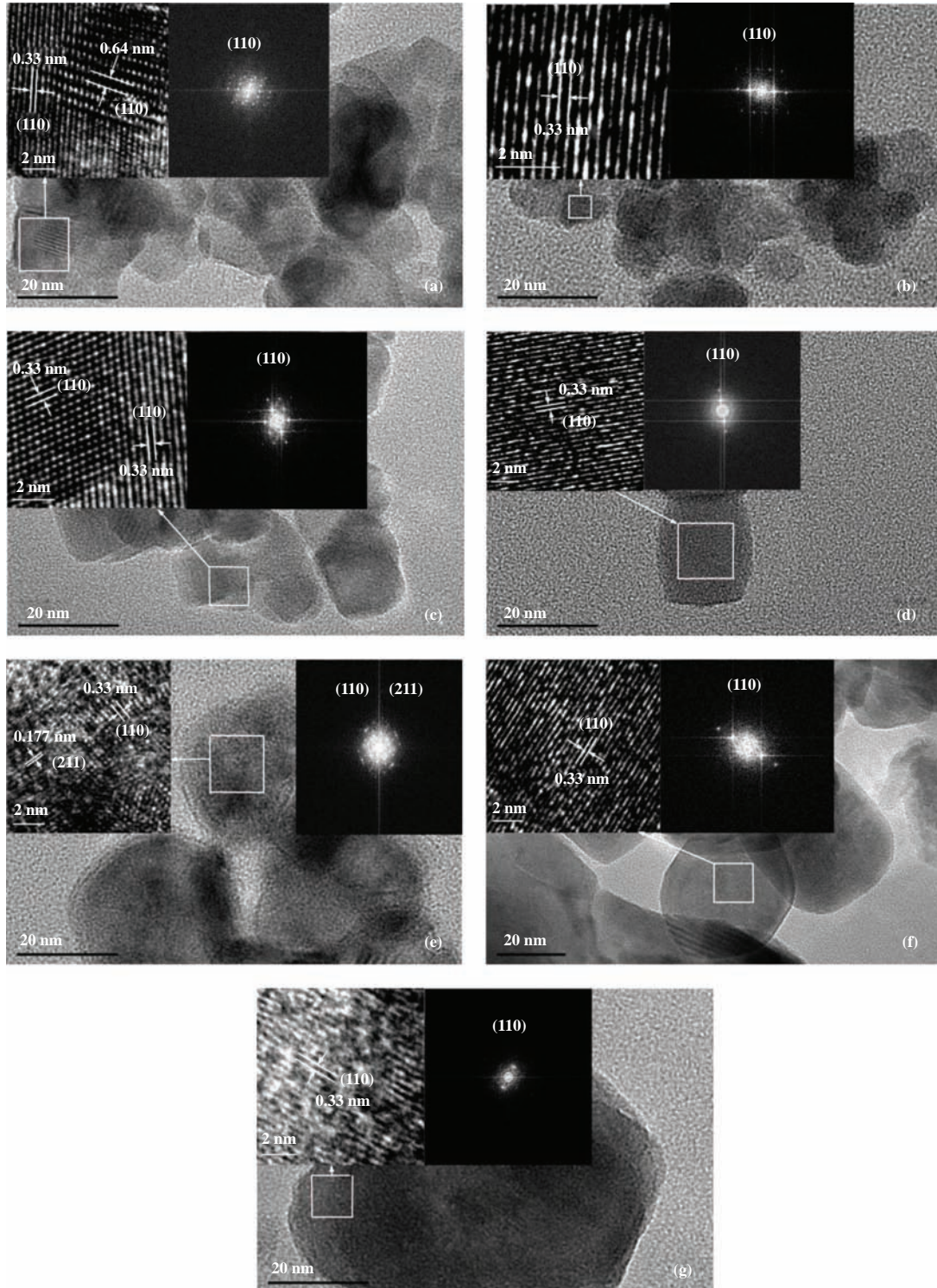


图5 不同F掺杂量下的 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 的HRTEM, FFT和IFFT图 (a) SnO_2 ; (b) $\text{SnO}_{1.94}\text{F}_{0.06}$; (c) $\text{SnO}_{1.90}\text{F}_{0.10}$; (d) $\text{SnO}_{1.86}\text{F}_{0.14}$; (e) $\text{SnO}_{1.82}\text{F}_{0.18}$; (f) $\text{SnO}_{1.78}\text{F}_{0.22}$; (g) $\text{SnO}_{1.74}\text{F}_{0.26}$

Fig. 5. The images of HRTEM, FFT and IFFT with different fluorine concentrations: (a) SnO_2 ; (b) $\text{SnO}_{1.94}\text{F}_{0.06}$; (c) $\text{SnO}_{1.90}\text{F}_{0.10}$; (d) $\text{SnO}_{1.86}\text{F}_{0.14}$; (e) $\text{SnO}_{1.82}\text{F}_{0.18}$; (f) $\text{SnO}_{1.78}\text{F}_{0.22}$; (g) $\text{SnO}_{1.74}\text{F}_{0.26}$.

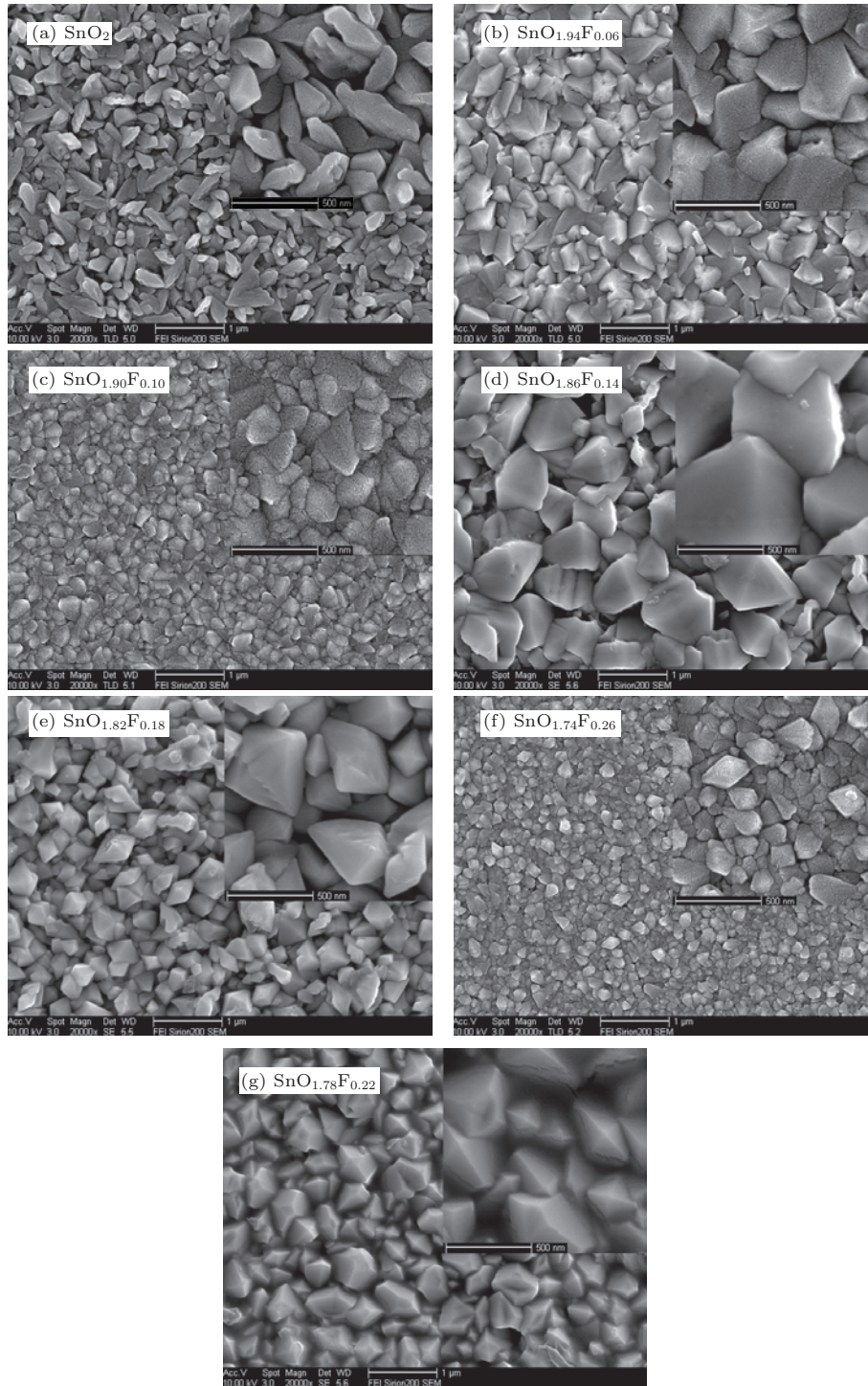


图6 不同F掺杂量下的 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 的SEM (a) SnO_2 ; (b) $\text{SnO}_{1.94}\text{F}_{0.06}$; (c) $\text{SnO}_{1.90}\text{F}_{0.10}$; (d) $\text{SnO}_{1.86}\text{F}_{0.14}$; (e) $\text{SnO}_{1.82}\text{F}_{0.18}$; (f) $\text{SnO}_{1.78}\text{F}_{0.22}$; (g) $\text{SnO}_{1.74}\text{F}_{0.26}$
 Fig. 6. The images of SEM with different fluorine concentrations: (a) SnO_2 ; (b) $\text{SnO}_{1.94}\text{F}_{0.06}$; (c) $\text{SnO}_{1.90}\text{F}_{0.10}$; (d) $\text{SnO}_{1.86}\text{F}_{0.14}$; (e) $\text{SnO}_{1.82}\text{F}_{0.18}$; (f) $\text{SnO}_{1.78}\text{F}_{0.22}$; (g) $\text{SnO}_{1.74}\text{F}_{0.26}$.

图8为FTO薄膜的SEM的灰度图经Matlab程序处理得到的三维斜视表面结构图像。通过编写Matlab程序,采用差分盒维数算法^[30],对二值化处理后薄膜的SEM图进行分形维数计算。结果表明,电阻值基本上随分形维数的增加而增大,即电阻值与分形维数成正比。从不相连的山峰之间形

成“导体-绝缘体-导体”结的模式,每个结都有一个势垒,整个FTO薄膜表面便是由这些带有势垒的结连接形成的。薄膜的电阻与势垒高度和结的多少有关。从图8可以看出,分形维数的越大,图像表面越崎岖,粗糙度增大结就越多,表现为薄膜电阻率升高。

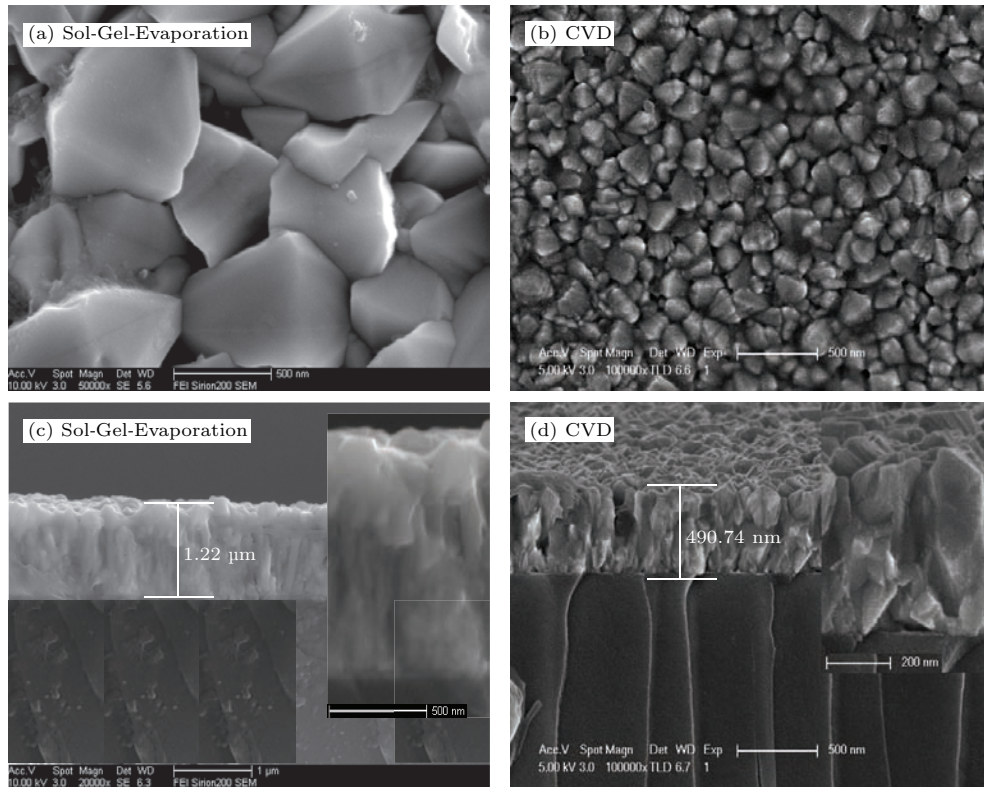


图7 Sol-gel-evaporation 法与 CVD 法制备的 FTO 薄膜的膜表面与膜厚对比

Fig. 7. The contrast of the surface and thickness of the FTO films with sol-gel-evaporation and CVD method.

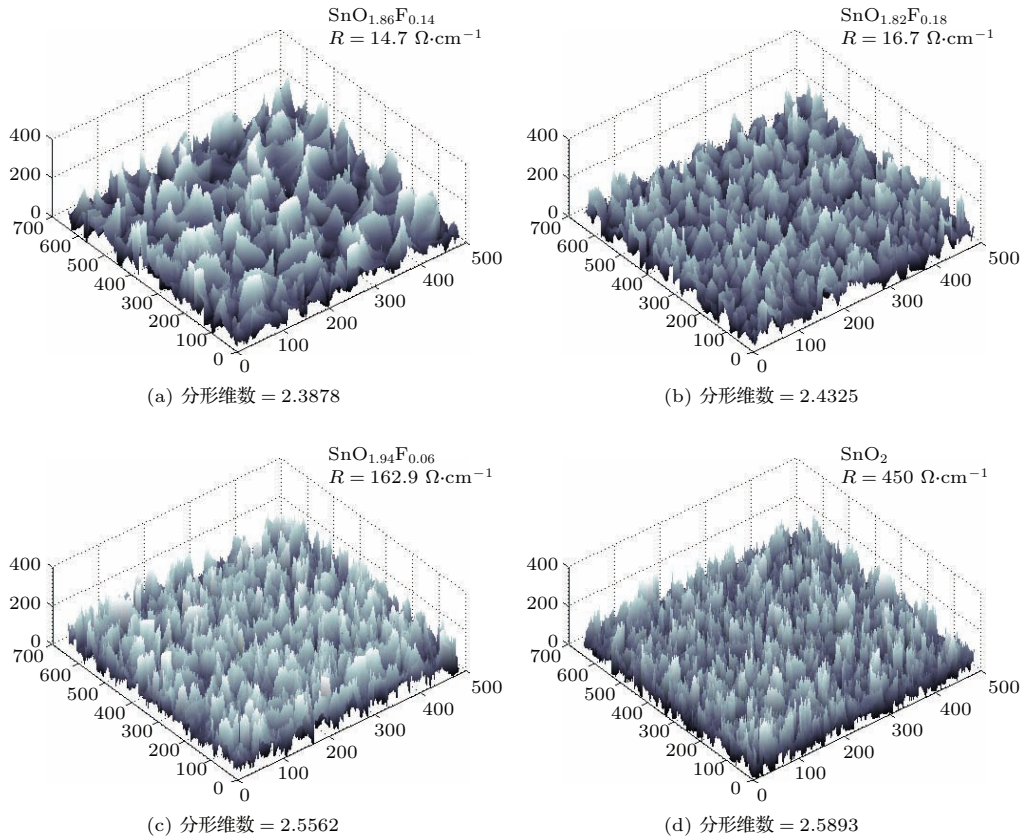


图8 FTO 薄膜三维斜视表面结构图

Fig. 8. Three-dimensional surface structure of the FTO films.

3.3.3 光学性能

图9为FTO薄膜在不同F掺杂浓度下可见光区的透射率。随着F掺杂浓度的增大,透射率逐渐减小;当F/Sn = 0.14时,平均透射率为74.4%;当掺杂浓度过量时,玻璃基板开始变暗,透射率下降为70%以下。这表明F以杂质原子掺入时,相当于在SnO₂半导体禁带中形成施主能级,载流子通过杂质电离的方式,由施主能级跃迁到导带产生导带电子。随着F元素掺入的增多,载流子浓度增大,导电性增强,但当可见光入射时很容易产生内光电效应,光子很大一部分是由于激发电子失掉能量而衰减,以致玻璃表面变暗,透射率降低。

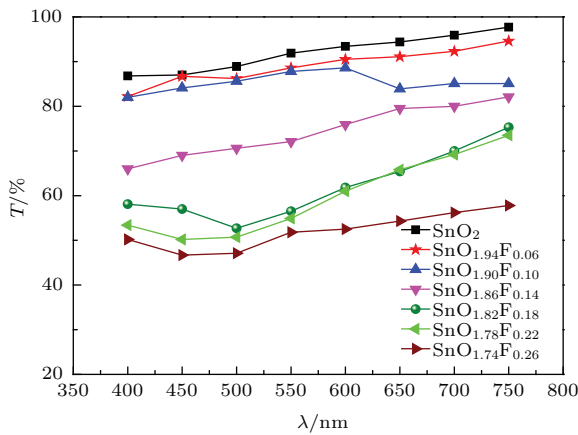


图9 (网刊彩色) 不同F掺杂下薄膜在可见光区的透射率
Fig. 9. (color online) Transmission of the films with different fluorine concentrations.

3.3.4 电学性能

薄膜的导电性能的优劣可通过方块电阻来判断。电阻由载流子浓度和迁移率共同决定,图10表明随着F元素的掺入,载流子浓度不断提高,迁移率有所下降,但掺杂量较少时载流子的浓度起主导作用,故随着F/Sn的增加,薄膜表面方块电阻迅速下降;当掺杂量为F/Sn = 14 mol%时,薄膜表面电阻达到最小值为14.7 Ω·cm⁻¹;当掺杂量继续增加,

因F掺杂过量,半导体发生简并,杂质未完全电离使得载流子浓度增幅减弱,同时载流子迁移率因杂质的增加而下降,故电阻逐渐缓慢上升,导电性能下降。

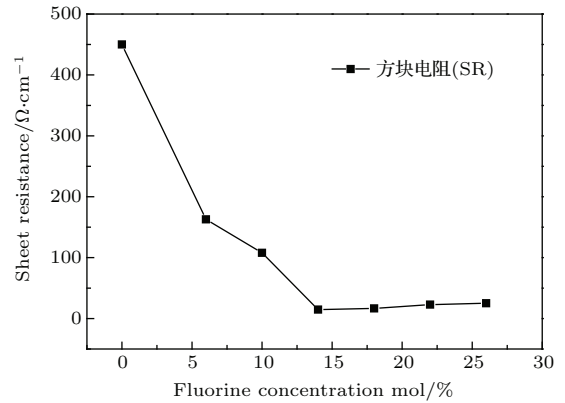


图10 不同F/Sn下的FTO薄膜方块电阻
Fig. 10. Sheet resistance of FTO thin films with different F/Sn ratio.

3.4 FTO透明导电膜的性能指数分析

透明性和导电性是FTO薄膜的两大基本特征。但透明性和导电性矛盾性的存在,使得二者的最优性能不能兼得。为评价FTO薄膜综合性能,Fraser等^[31]和Haacke等^[32]定义了性能指数 Φ_{TC} 并修正后如下:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}} = \frac{d}{\rho} \exp(-10\alpha d),$$

其中, T 为透光率, R_{sh} 为方块电阻, d 为膜厚, ρ 为薄膜电阻率, α 为光学吸收系数. ϕ_{TC} 越大,表明薄膜综合光电性能越好. 经计算得表4中不同F掺杂量下性能指数 ϕ_{TC} .

表4表明: 当F/Sn = 0.14时, Φ_{TC} 最大, FTO薄膜的综合光电性能最优, 最小方块电阻为14.7 Ω·cm⁻¹, 平均透光率为74.4%.

表4 不同F掺杂下平均透光率 T 、方块电阻 R_{sh} 和性能指数 Φ_{TC}
Table 4. Transmission, sheet resistance and Φ_{TC} of films with various fluorine concentrations.

Compounds	SnO ₂	SnO _{1.94} F _{0.06}	SnO _{1.90} F _{0.10}	SnO _{1.86} F _{0.14}	SnO _{1.82} F _{0.18}	SnO _{1.78} F _{0.22}	SnO _{1.74} F _{0.26}
$T/\%$	92.00	89.03	85.28	74.40	62.10	59.84	52.08
$R_{sh}/\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$	450.00	162.90	108.00	14.70	16.70	22.80	25.10
$\Phi_{TC}/10^{-4} \Omega^{-1}$	9.65	19.21	18.84	35.35	5.11	2.58	0.58

4 结 论

1) 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为锡源, SnF_2 为氟源, 采用溶胶-凝胶-蒸镀法制备 FTO 薄膜的最佳工艺条件为反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 5 h, 烧结温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 镀膜次数 1 次. 当 $\text{F}/\text{Sn} = 14\text{ mol}\%$ 时, FTO 薄膜性能指数 Φ_{TC} 最大, 其综合光电性能最优, 最小方块电阻为 $14.7\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 平均透光率为 74.4%.

2) 经 sol-gel 法成功制得 $\text{Sn}(\text{OH})_{4-x}\text{F}_x$ 干凝胶, 于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸镀模型中蒸镀去除残余水和有机物, 红外光谱分析表示 F 已成功掺入 SnO_2 晶格中形成 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 化合物.

3) F 的掺杂是影响 FTO 薄膜性能的主要因素, F 过多或过少均不利于 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 晶体生长, 当 F 掺杂量为 14 mol% 时, 结晶性能最好, 这时 FTO 膜内 $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ 颗粒的平均粒径为 20 nm, 呈四方金红石型结构, F 正常掺入未生成其他相. 晶格间距为 0.33 nm, 沿 (110) 晶面有定向生长的特征.

4) FTO 薄膜的结构、颗粒形状、大小等三维信息也是影响薄膜性能的因素, 薄膜的导电性能与分形维数成正比, 当 $\text{F}/\text{Sn} = 14\text{ mol}\%$ 时, 分形维数最小, 膜表面最为平整, 导电性能最好. 薄膜表面颗粒呈类金字塔状, 有利于提高光子利用率, 与目前 CVD 法生产的 FTO 薄膜相比, 虽颗粒更大, 膜更厚, 但更规则, 更致密, 足以达到生产要求, 适用于光电器件的制备.

感谢山东理工大学测试中心的冯柳老师、孙发哲老师、郭红老师以及王永在老师的帮助, 感谢扬州大学流体机械系研究生孙景宝对分形维数的分析.

参考文献

- [1] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2011 *The Physics of Semiconductors* (Beijing: Electronic Industry Press) pp65–127 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2011 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社) 第 65—127 页]
- [2] Turgut G 2015 *Thin Solid Films* **594** 56
- [3] Huang L J, Ren N F, Li B J, Zhou M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 034211 (in Chinese) [黄立静, 任乃飞, 李保家, 周明 2015 物理学报 **64** 034211]
- [4] Turgut G, Keskenler E F, Aydin S, Tatar D, Sonmez E, Dogan S, Duzgun B 2014 *Rare Metals* **33** 433
- [5] Mrabet C, Boukhachem A, Amlouk M, Manoubi T 2016 *J. Alloys Compd.* **666** 392
- [6] An H R, Kim C Y, Oh S T, Ahn H J 2014 *Ceram. Int.* **40** 385
- [7] Bissig B, Jaeger T, Ding L, Tiwari A N, Romanyuk Y E 2015 *APL Mater.* **3** 062802
- [8] Purwanto A, Widiyandari H, Suryana R, Jumari A 2015 *Thin Solid Films* **586** 41
- [9] Nadarajah A, Carnes M E, Kast M G, Johnson D W 2013 *Chem. Mater.* **25** 4080
- [10] Liu H Y, Yan Y, Wang Y L, Wu J H, Zhang G L, Li L 2015 *J. Aeronaut. Mater.* **35** 63 (in Chinese) [刘宏燕, 颜悦, 望咏林, 伍建华, 张官理, 厉蕾 2015 航空材料学报 **35** 63]
- [11] Hao X H, Xu Q M, Zhao P, Yao Y Y, Tian X Z 2005 *Electron. Compd. Mater.* **24** 7 (in Chinese) [郝喜红, 许启明, 赵鹏, 姚燕燕, 田晓珍 2005 电子元件与材料 **24** 7]
- [12] Moholkar A V, Pawar S M, Rajpure K Y, Bhosale C H 2008 *J. Alloys Compd.* **455** 440
- [13] Oshima M, Yoshino K 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 819
- [14] Lai X Y, Jiang H, Zhao H F, Lu P 2013 *J. Chin. Ceram. Soc.* **41** 1679
- [15] Wang J T, Shi X L, Liu W W, Zhong X H, Wang J N, Pyrah L, Sanderson K D, Ramsey P M, Hirata M, Tsuri K 2014 *Sci. Rep.* **4** 1
- [16] Noor N, Parkin I P 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 984
- [17] Li J C, Wang B F, Shan L T, Jiang Y H, Han X B, Ba D C 2012 *Vac. Sci. Technol.* **32** 225 (in Chinese) [李建昌, 王博锋, 单麟婷, 姜永辉, 韩小波, 巴德纯 2012 真空科学与技术学报 **32** 225]
- [18] Tran Q P, Fang J S, Chin T S 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40** 664
- [19] Pan Z C, Zhang P W, Tian X L, Cheng G, Xie Y H, Zhang H C, Zeng X F, Xiao C M, Hu G H, Wei Z G 2013 *J. Alloys Compd.* **576** 31
- [20] Yadava A A, Masumdara E U, Moholkar A V, Neumann-Spallart M, Rajpure K Y, Bhosale C H 2009 *J. Alloys Compd.* **488** 350
- [21] Miao L, Xu R S, Ma Y L 2008 *Mater. Rev.* **22** 121 (in Chinese) [苗莉, 徐瑞松, 马跃良 2008 材料导报 **22** 121]
- [22] Shi H Y, Zheng W, Tian J Q 2014 *J. Synthetic Cryst.* **43** 2677 (in Chinese) [石海英, 郑威, 田均庆 2014 人工晶体学报 **43** 2677]
- [23] Chowdhury A, Kang D W, Isshiki M, Oyama T, Odaka H, Sicanugrist P, Konagai M 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140** 126
- [24] Shi X L, Wang J T, Wang J N 2014 *J. Alloys Compd.* **611** 297
- [25] Wu S S, Yuan S, Shi L Y, Zhao Y, Fang J H 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **346** 12
- [26] Supriyono, Surahman H, Krisnandi Y K, Gunlazuardi J 2015 *Procedia Environ. Sci.* **28** 242
- [27] Banerjee A N, Kundoo S, Saha P, Chattopadhyay K K 2003 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **28** 105
- [28] Jing C L, Tang W 2016 *Appl. Surf. Sci.* **364** 843
- [29] Wang Y, Xu K W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 900 (in Chinese) [汪渊, 徐可为 2004 物理学报 **53** 900]
- [30] Georgious H, Mavroforakis M, Dimitropoulos N, Cavourasc D, Theodoridis S 2007 *J. Artif. Intell. Med.* **41** 39
- [31] Fraser D B, Cook H D 1972 *J. Electrochem Soc.* **119** 1368
- [32] Haacke G 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 4086

The preparation of high-performance FTO thin film by sol-gel-evaporation method*

Shi Xiao-Hui Xu Ke-Jing[†]

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091, China)

(Received 7 January 2016; revised manuscript received 8 March 2016)

Abstract

The purpose of this work is to prepare the high-performance transparent conductive thin films of fluorine-doped tin oxide (FTO) by using a simple technological process. The FTO thin films are formed in the period of calcination process combined with the advantages of sol-gel method and chemical vapor deposition method, which not only avoids the shortcomings of film cracking in sol-gel coating process, but also reduces the cumbersome traditional dip-coating method and spin-coating method on glass substrates, largely simplifying process and cutting costs. The FTO thin films are deposited onto glass substrates by the sol-gel-evaporation method with $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as a tin source, and SnF_2 as a fluorine source. The effects of F-doping content and the structure of the film on the properties of FTO film are mainly studied. The prepared films are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis, X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, scanning electron microscope (SEM), etc. The results show that the maximum performance index (Φ_{TC}) of the FTO film, the lowest surface resistance of $14.7 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, and the average light transmittance of 74.4% when F/Sn=14 mol% are achieved under the conditions of the reaction temperature of 50 °C, the reaction time of 5 h, sintering or evaporation temperature of 600 °C for 2 h. It is indicated that part of O is replaced by F, and $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ crystal structure is formed. It reveals that the crystal structure is polycrystalline and has a preferential orientation along the (110) direction and the spacing between the lattice fringes is about 0.33 nm in the FTO film. And the particles in the FTO film present a tetragonal rutile phase with an average size of 20 nm and a film thickness of 1.22 μm . Fractal dimension of image by dealing with SEM image of FTO film shows that the surface resistance decreases with the decreasing of fractal dimension, which in fact critically demonstrates the lower barrier. The lower the barrier, the smoother the surface of the thin films is. So the fluorine concentration is the main factor affecting the properties of FTO thin film. Too much or too less fluorine is not conducive to the growths of $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$ crystals. And then the three-dimensional information such as structure, particle shape and size of the FTO thin film is also the factor influencing the FTO film properties. The analysis of SEM shows that the surface morphology of the thin film is in the pyramid-shaped structure, which is beneficial to improving the utilization of photons, and well used in the optoelectronic devices.

Keywords: sol-gel-evaporation method, $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$, photoelectric properties, fluorine doped tin oxide transparent conductive films

PACS: 81.15.-z, 68.55.-a, 78.20.Jq, 68.35.bg

DOI: 10.7498/aps.65.138101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2012EM045).

[†] Corresponding author. E-mail: xukj@sdut.edu.cn