



溶胶-凝胶法制备氧化锡基薄膜及薄膜晶体管的研究进展

刘贤哲 张旭 陶洪 黄健朗 黄江夏 陈艺涛 袁炜健 姚日晖 宁洪龙 彭俊彪

Research progress of tin oxide-based thin films and thin-film transistors prepared by sol-gel method

Liu Xian-Zhe Zhang Xu Tao Hong Huang Jian-Lang Huang Jiang-Xia Chen Yi-Tao Yuan Wei-Jian
Yao Ri-Hui Ning Hong-Long Peng Jun-Biao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 228102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200653

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200653>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氢元素对铟镓锌氧化物薄膜晶体管性能的影响

Effects of hydrogen impurities on performances and electrical reliabilities of indium-gallium-zinc oxide thin film transistors

物理学报. 2018, 67(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180074>

铟锡氧化物薄膜表面等离子体损耗降低的研究

Reduction of surface plasma loss of indium tin oxide thin films by regulating substrate temperature

物理学报. 2018, 67(18): 180201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180794>

氢化非晶硅薄膜晶体管的低频噪声特性

Low-frequency noise in hydrogenated amorphous silicon thin film transistor

物理学报. 2017, 66(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237101>

基于蛋清栅介质的超低压双电层薄膜晶体管

Ultralow-voltage albumen-gated electric-double-layer thin film transistors

物理学报. 2018, 67(23): 237302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181539>

短沟道金属-氧化物半导体场效应晶体管的散粒噪声模型

Shot noise model of the short channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报. 2020, 69(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200497>

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

综述

溶胶-凝胶法制备氧化锡基薄膜及 薄膜晶体管的研究进展*

刘贤哲¹⁾ 张旭¹⁾ 陶洪^{2)†} 黄健朗¹⁾ 黄江夏¹⁾ 陈艺涛¹⁾
袁炜健¹⁾ 姚日晖¹⁾ 宁洪龙^{1)‡} 彭俊彪¹⁾

1) (华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料与器件研究所, 广州 510641)

2) (广州新视界光电科技有限公司, 广州 510530)

(2020年5月2日收到; 2020年6月19日收到修改稿)

透明导电氧化物 (transparent conductive oxides, TCOs) 薄膜和透明氧化物半导体 (transparent oxide semiconductors, TOSs) 薄膜具有高透明度和良好的导电率等特点, 广泛应用于太阳能电池、平板显示、智能窗以及透明柔性电子器件等领域. 大多数 TCOs 和 TSOs 薄膜主要是以氧化铟、氧化锌和氧化锡三种材料为基础衍生来的, 其中, 氧化铟薄膜中 In 元素有毒、含量稀少且价格昂贵, 会造成环境污染; 氧化锌薄膜对酸或碱刻蚀液敏感, 薄膜图形化困难; 氧化锡薄膜不仅无毒、无污染、价格低廉, 还具有良好的电学性能和化学稳定性, 具有巨大的发展潜力. 目前, 薄膜的制备主要依赖于真空镀膜技术. 此类技术的缺点在于设备结构复杂且价格昂贵、能耗高、工艺复杂、生产成本高等. 相比传统真空镀膜技术, 溶胶-凝胶法具有工艺简单、成本低等优点, 受到了人们的广泛关注. 本文从 TCOs 和 TSOs 薄膜的发展现状和发展趋势出发, 先介绍了氧化锡薄膜的结构特性、导电机制、元素掺杂理论以及载流子散射机理, 然后介绍了溶胶-凝胶法原理和制备方法, 接着介绍了近些年来溶胶-凝胶法制备氧化锡基薄膜在 n 型透明导电薄膜、薄膜晶体管以及 p 型半导体薄膜中的应用和发展, 最后总结了当前存在的问题以及今后研究的方向.

关键词: 氧化锡, 溶胶-凝胶法, 透明导电氧化物薄膜, 透明氧化物半导体薄膜, 薄膜晶体管, p型半导体薄膜

PACS: 81.10.Dn, 81.20.Fw

DOI: 10.7498/aps.69.20200653

1 引言

近年来, 透明导电氧化物 (transparent conductive oxides, TCOs) 和透明氧化物半导体 (transparent oxide semiconductor, TSOs) 由于兼容高透明度和良好的导电率等特点, 被广泛应用于太阳

能电池、平板显示、智能窗、固态传感器和透明柔性电子器件等领域^[1-8]. 目前, 大多数 TCOs 和 TSOs 主要是以氧化铟 (In_2O_3)、氧化锌 (ZnO) 和氧化锡 (SnO_2) 这三种氧化物为基础衍生来的. 因为它们不仅禁带宽度较大, 在可见光范围透明度高, 而且其金属阳离子均具有 $(n-1)d^{10}ns^0$ 的电子结构,

* 广东省基础与应用基础研究重大项目 (批准号: 2019B030302007)、国家自然科学基金 (批准号: 51771074, 61574061)、国家自然科学基金重大集成项目 (批准号: U1601651)、广州市科技计划项目 (批准号: 201904010344)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2019MS012)、2019年广东大学生科技创新培育“攀登计划”专项资金 (批准号: pdjh2019a0028, pdjh2019b0041)、国家级大学生创新创业训练计划 (批准号: 201910561005, 201910561007) 和华南理工大学百步梯攀登计划研究项目 (批准号: j2tw201902475, j2tw201902203) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tao.h@scut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ninghl@scut.edu.cn

s 轨道具有球对称性, 相邻离子的 s 轨道相互交叠, 形成电子传输通道, 对晶格有序度比较不敏感^[9]. 例如, 以 Sn 掺杂 In_2O_3 (ITO) 和 Al 掺杂 ZnO (AZO) 为代表的 TCOs, 以铟镓锌氧 (InGaZnO) 和铟锡锌氧 (InSnZnO) 为代表的 TSOs 凭借优越的综合性能在科研和商业中占有主导地位.

对于 In_2O_3 体系来说, In 元素有毒、含量稀少且价格昂贵, 会造成环境污染, 因此迫切需要开发出无 In 的 TCOs 和 TSOs 材料. 对于 ZnO 体系来说, ZnO 无毒、含量丰富、价格便宜且对环境无污染, 是 In_2O_3 的一种潜在替代材料. 但 ZnO 薄膜本征导电性一般, 且易与空气中的水氧反应, 导致其电学性能劣化. 此外, ZnO 薄膜对酸或碱刻蚀液敏感, 导致图形化严重不均匀. 对于 SnO_2 体系来说, SnO_2 不仅无毒、无污染、价格低廉, 而且还具有良好的电学性能和化学稳定性, 具有很大的发展潜力.

现今 TCOs 和 TSOs 薄膜的制备主要依赖于真空技术, 如磁控溅射^[10-12]、脉冲激光沉积^[13]、电子束蒸发^[14]、化学气相沉积^[15,16]和原子层沉积^[17]等. 真空技术制备的薄膜具有高致密度、低粗糙度和高均匀性等优点, 但此类沉积技术需要面对设备结构复杂、价格昂贵、能耗高、制备工艺复杂、生产成本高等缺点. 未来薄膜制备朝大面积、低成本化方向发展, 真空技术难以满足需求. 与真空技术相

比, 溶胶-凝胶法具有工艺简单、设备要求低、生产成本低等优点, 且比较容易通过溶液成分设计实现薄膜性能的调控, 符合未来薄膜制备技术的发展要求^[18].

本文综述了溶胶-凝胶法制备 SnO_2 基薄膜在 n 型 TCOs, 薄膜晶体管 (thin-film transistor, TFT) 以及 p 型 TSOs 中的应用和发展, 总结出一些当前存在的 key 问题, 促进了 SnO_2 薄膜在 TCOs 和 TSOs 领域的应用.

2 氧化锡基薄膜相关导电机理和掺杂机理

2.1 氧化锡的结构特性和导电机理

图 1(a) 展示了 SnO_2 的晶体结构 (红色为 O 原子, 灰色为 Sn 原子), 为四面体金红石结构, 属于 $P4_2/mnm$ 空间群. 其中晶格常数为 $a = b = 4.7193 \text{ \AA}$, $c = 3.2105 \text{ \AA}$ ^[19]. 原胞包含两个 Sn 原子和 4 个 O 原子, 原胞的体心和顶角位置都被 Sn^{4+} 离子占据, Sn^{4+} 离子的位置为 (0, 0, 0) 及 (1/2, 1/2, 1/2), O^{2-} 离子的位置为 $\pm(\mathbf{u}, \mathbf{u}, 0)$ 及 $\pm(1/2 + \mathbf{u}, 1/2 - \mathbf{u}, 1/2)$, 其中 \mathbf{u} 为 0.306^[20,21]. 图 1(b) 为 SnO_2 薄膜的 XRD 图谱, 表明薄膜依然保持多晶结构. 通常, SnO_2 薄膜晶粒的生长择优取向会与衬底材

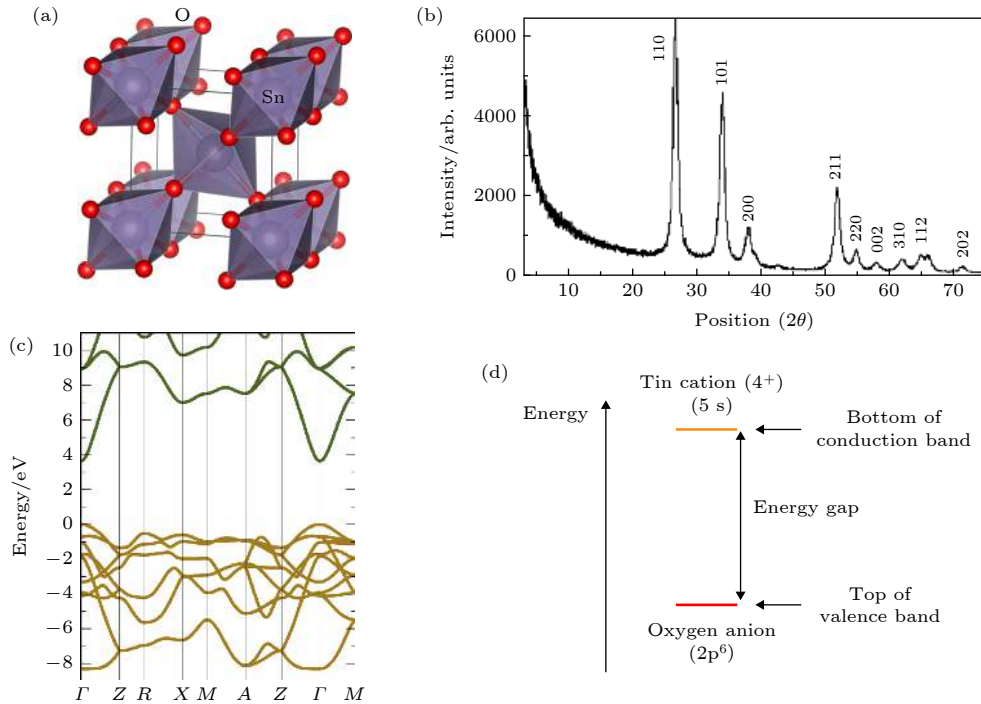


图 1 氧化锡 (a) 晶体结构; (b) XRD 图谱^[22]; (c) 能带结构^[23]; (d) 能带结构示意图^[7]

Fig. 1. SnO_2 : (a) Crystalline structure; (b) XRD pattern^[22]; (c) band structure^[23]; (d) band structure schematic^[7].

料和衬底温度等密切相关. 沉积后的薄膜经过高温退火处理后主要沿着 (110), (101) 和 (211) 等晶面生长. 图 1(c) 为第一性原理计算的 SnO₂ 能带结构. 它的导带和价带分别由 Sn5s 和 O2p 轨道构成, 并且导带底和价带顶同时出现在布里渊区的 Γ 点处, 表明 SnO₂ 为直接带隙半导体, 禁带宽度为 3.6 eV.

理论上, 符合化学计量比的 SnO₂ 薄膜具有较低的载流子浓度和高电阻率 ($\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) [24-26]. 然而, 在实际薄膜制备和生长过程中, 薄膜组分会发生偏析, 导致各种晶格缺陷的产生, 使得薄膜具有较高的载流子浓度 ($10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [8]. 图 2 展示了 SnO₂ 薄膜内部不同本征点缺陷的形成能. SnO₂ 薄膜内部缺陷主要有氧空位 (V_O)、间隙锡 (Sn_i)、间隙氧 (O_i) 和锡空位 (V_{Sn}). 在价带顶附近, V_O 和 Sn_i 缺陷态的形成能为负值, 表明它们能够自发地形成, 从而导致非化学计量比的 SnO₂ 薄膜形成. 在所有缺陷中, V_{Sn} 缺陷态的形成能最高, 这是因为在以 Sn 原子为中心的八面体中, 带负电荷的氧原子之间产生较大的静电排斥. 总体来说,

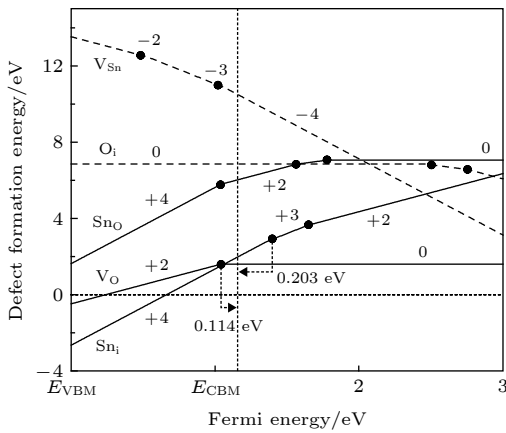


图 2 氧化锡内部不同本征点缺陷的形成能 [26]

Fig. 2. Formation energy of intrinsic point defects in SnO₂ [26].

V_O 和 Sn_i 缺陷态的形成能要远远低于 O_i 和 V_{Sn} 缺陷态, 使得 V_O 或 Sn_i 缺陷在 SnO₂ 薄膜中占主导地位. 另外, Sn_i 缺陷态转变 ($+4 \rightarrow +3$) 发生在高于导带底 0.203 eV 能级处; V_O 缺陷态转变 ($+2 \rightarrow 0$) 发生在低于导带底 0.114 eV 能级处, 它在室温下可全部离化, 为导带提供高浓度的电子. 因此, SnO₂ 薄膜表现为 n 型半导体特性.

2.2 元素掺杂机理

由于 TCOs 和 TSOs 薄膜对电学性能要求不同, 而 SnO₂ 薄膜的电学性能并不满足. 因此, 需要通过元素掺杂分别实现 SnO₂ 薄膜在 TCOs 和 TSOs 领域的研究和应用. 在半导体中, 掺杂原子的价电子数与主体材料晶格原子的价电子数的关系决定杂质原子的行为 (即施主杂质和受主杂质). 施主杂质是指能够向导带中提供电子的杂质, 即掺杂原子的价电子数高于主体材料原子的价电子数; 受主杂质是指能够向价带提供空穴的杂质, 即掺杂原子的价电子数低于主体材料原子的价电子数. 图 3 展示了掺杂元素对半导体能带的影响. 根据元素掺杂薄膜导电类型的不同, 将掺杂元素分为 n 型掺杂和 p 型掺杂.

对于 TCOs 薄膜的应用, 电导率是衡量 TCOs 薄膜的一个重要指标, 主要与载流子浓度和霍尔迁移率有关: $\sigma = nq\mu$. 其中, n 是载流子浓度, q 是载流子电量, μ 是霍尔迁移率. SnO₂ 薄膜是电子导电, 但电导率较低 ($\sim 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 无法达到 TCOs 薄膜的要求. 由于 SnO₂ 晶格中只含有 Sn 和 O 两种原子, 它们的化合价分别为 +4 和 -2, 因此, 在 SnO₂ 晶格中引入具有高化合价的阳离子和阴离子分别取代 Sn^{4+} 离子和 O^{2-} 离子, 产生额外的载流子, 可进一步提高薄膜的电导率. 根据掺杂元素取代的位置, 又分为 Sn 位掺杂和 O 位掺杂.

对于 TFT 的应用, SnO₂ 薄膜由于具有较高的

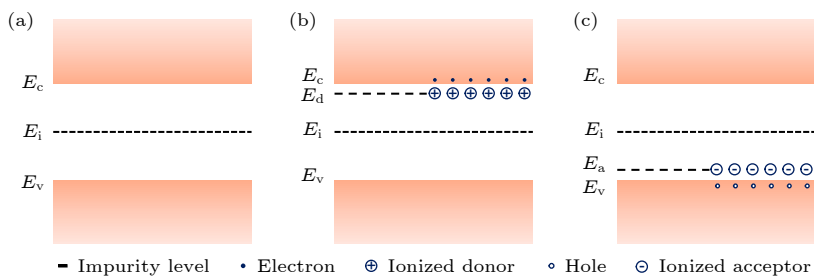


图 3 不同半导体的能带图 (a) 本征半导体; (b) n 型掺杂半导体; (c) p 型掺杂半导体

Fig. 3. The energy band schematic of semiconductors: (a) intrinsic (b) n type; (c) p type.

载流子浓度, 很难被栅极电压调控, 因此, 需要降低薄膜内部载流子浓度. 对掺杂元素需要考虑标准电极电位、带隙和低电负性三个因素. 标准电极电位代表金属氧化的程度, 掺杂元素的标准电极电位越低, 越容易减少薄膜内部的氧空位含量; 掺杂元素氧化物的带隙宽度越大, 能够使得施主态能级朝更深能级方向移动的可能性越大; 随着金属和氧原子之间的电负性差值增大, 更加有利于减少薄膜内部的氧空位含量, 相比 O 元素的电负性, 掺杂元素的电负性越小越合适.

对于 p 型 TSOs 的应用, SnO_2 薄膜需要掺入受主杂质, 实现薄膜从电子型导电向空穴型导电的转变. 掺杂元素需要选择具有低化合价 ($< +4$) 的阳离子. 然而, 并不是所有化合价低于 +4 的元素都适合掺杂 SnO_2 . 例如, 第 IA 主族 Li, Na 和 K 元素掺杂, 理论上能够形成深受主态, 但它们趋于占据间隙位形成施主态^[27]. 有效的 p 型掺杂需要满足两个条件: 1) 掺杂浓度较大, 即掺杂剂溶解度高; 2) 容易形成较浅的受主能级^[28].

2.3 载流子散射机理

在 TCOs 和 TSOs 薄膜中, 载流子迁移率是一个关键参数, 其与载流子浓度、温度、晶界等有关^[29,30]. 当前, 影响 SnO_2 薄膜迁移率的机制主要有晶界散射和电离杂质散射^[31] (图 4). 当薄膜结晶度较差且载流子浓度较低时, 晶界散射机制占主导. 因为晶界处存在许多悬挂键, 这些悬挂键捕获电荷形成带电缺陷, 在禁带中形成缺陷态, 从而使晶界处出现弯曲势垒, 阻碍载流子进行流动. 当薄膜结晶性良好且载流子浓度较高时, 电离杂质散射机制为主要影响机制. 这是因为电离的杂质是带电的离子, 相

互之间会产生库仑势场, 当载流子从电离杂质附近经过时, 受到库仑势场的影响, 载流子运动方向改变. 此外, 也可通过计算自由载流子的平均自由程 (l) 来判定影响机制, 计算公式如下^[32]:

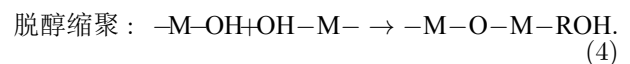
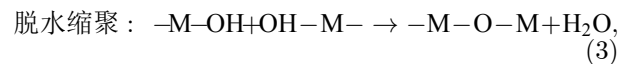
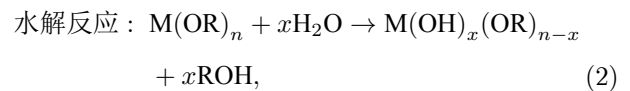
$$l = \frac{h}{2e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu, \quad (1)$$

式中, h 是普朗克常数 (6.626×10^{-34} J), e 是电子电荷 (1.6×10^{-19} C), n 是载流子浓度, μ 是迁移率. 当载流子的 l 与晶粒尺寸接近时, 晶界散射起主要作用; 当载流子的 l 远小于晶粒尺寸时, 晶界散射的影响很小, 必须考虑到杂质离子散射的影响.

3 溶胶-凝胶法原理及制备方法

3.1 溶胶-凝胶法原理

溶胶-凝胶法是以无机盐或者金属醇盐作为前驱体, 通过水解、缩聚化学反应, 在溶液中形成稳定的透明溶胶体系, 其中溶胶以胶态金属氧化物/氢氧化物沉淀存在; 接着经过低温加热, 溶胶向凝胶转变, 溶胶中的金属氧化物或者氢氧化物沉淀缓慢聚合, 形成聚合物网络包围着溶剂; 最后, 凝胶在较高的温度下加热, 有机化合物蒸发或者分解, 获得所需材料 (图 5)^[33]. 在整个反应过程中, 主要发生如下反应^[34]:



3.2 溶胶-凝胶法制备方法

目前, 基于溶胶-凝胶体系制备薄膜的技术主要有旋涂法、喷雾热解法、浸涂法和喷墨打印法 (图 6).

旋涂法 (spin coating). 在刚性基板上制备氧化物薄膜时, 旋涂法是学术界使用最广泛的技术之一. 其普遍应用的原因在于工艺简单、薄膜均匀、可重复性高、成本低和易于与常规微加工技术兼容. 该技术的原理是利用旋转基板的离心力与溶液的粘力处于平衡状态时在基板上形成均匀薄膜, 旋涂的流程如图 6(a) 所示. 通常, 薄膜厚度 (T) 主要由前驱体的粘度 (η) 和角速度 (ω) 决定 ($T \propto$

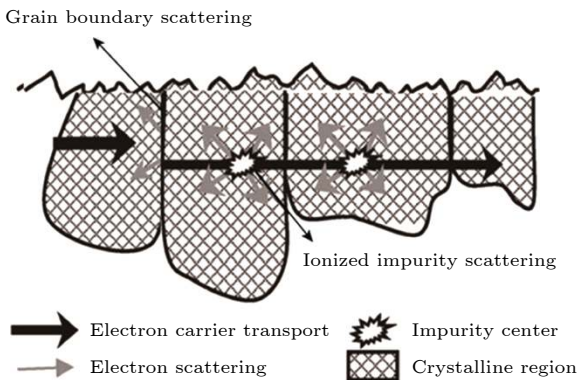


图 4 晶界散射和电离杂质散射机制示意图^[31]

Fig. 4. The schematic of grain boundary scattering and ionized impurity scattering mechanism^[31].

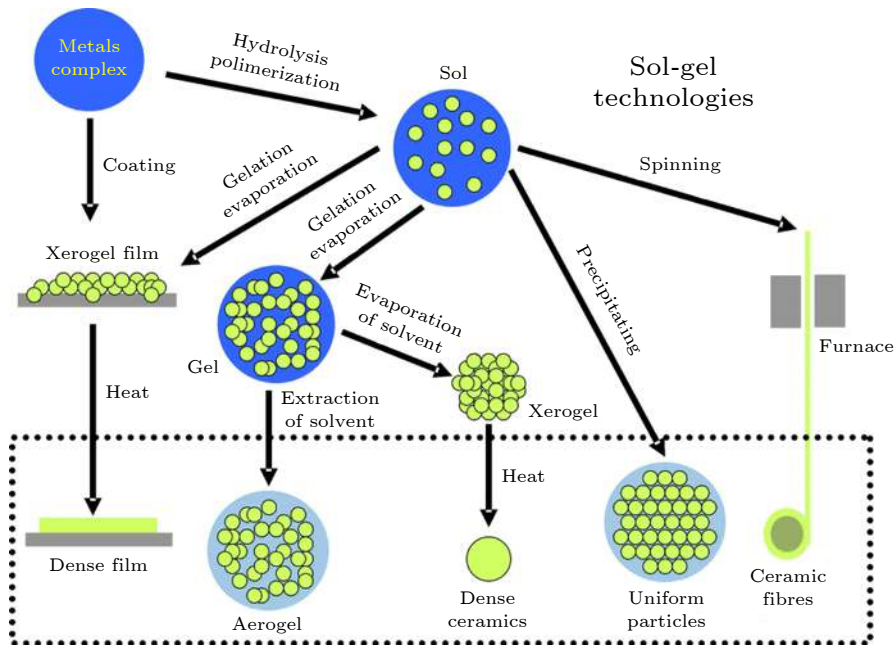


图 5 溶胶-凝胶技术原理^[33]

Fig. 5. The overview of the sol-gel technologies^[33].

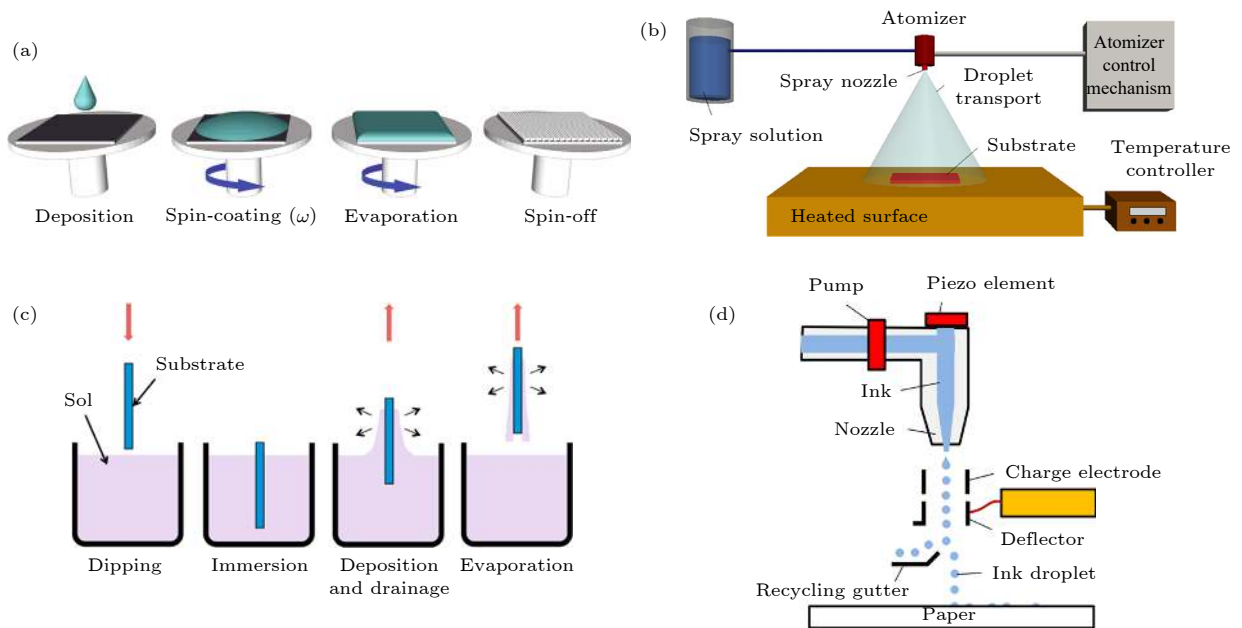


图 6 (a) 旋涂法^[35]; (b) 喷雾热解法^[36]; (c) 浸涂法^[37]; (d) 喷墨打印法^[38]

Fig. 6. The solution-processed fabrication techniques of thin film: (a) Spin coating^[35]; (b) spray pyrolysis^[36]; (c) dip coating^[37]; (d) inkjet print^[38].

$\eta/\sqrt{\omega}$)^[39]. 然而, 它也存在一些缺点, 即溶液浪费率很高 ($\approx 95\%$), 产量低, 无法跟大尺寸或者曲面基板兼容.

喷雾热解法 (spray pyrolysis). 喷雾法是一种大面积非接触式溶液沉积方法. 其原理是利用载气将前驱体溶液转变为气溶胶, 通过喷嘴喷洒到已预加热的基板上, 溶液经过热分解形成薄膜 (图 6(b)).

喷雾热解法制备薄膜的厚度和质量依赖于溶液喷射的速率、压力、溶液浓度、喷雾时间^[40]. 其优点在于工艺简单, 成本低, 可重复性高, 基板图形可多样化. 然而, 该技术也存在缺点: 首先, 对前驱体溶液要求很苛刻, 必须具有低粘度和高挥发性以有助于气化成为气溶胶; 其次, 基板温度必须要严格控制, 否则会降低薄膜的均匀性和结晶性; 第三, 该技术

制备的薄膜的表面形貌要比旋涂法制备的薄膜更粗糙^[41,42].

浸涂法 (dip coating). 浸涂法是一种接触式溶液沉积方法. 其原理是将基板以恒定速度浸没在盛有前驱体的槽中, 很短时间后, 再以恒定速度取出, 溶液将会覆盖在基板表面, 最后通过干燥和热处理去除多余的溶剂, 形成均匀的薄膜 (图 6(c)). 浸涂法制备薄膜的厚度主要是由基板取出速度、浸没时间、浸没次数、溶液浓度和粘度决定的. 如果基板取出速度选定在剪切速率使系统处于牛顿状态时, 那么薄膜的厚度 (T) 可以通过 Landau-Levich 方程获得. $T = 0.94 \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}}$, 其中, η , γ_{LV} , ρ 和 g 分别表示粘度、液-汽表面张力、溶液密度和重力^[43]. 浸涂法的优点在于工艺简单, 可自动化, 成本低, 缺点是工艺时间长, 薄膜厚度从顶部到底部的变化存在楔效应.

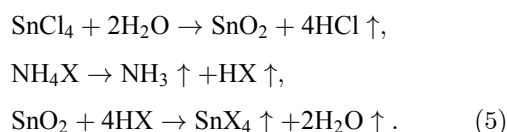
喷墨打印法 (inkjet printing). 喷墨打印法是一种非接触式的薄膜沉积且图形化的技术, 近些年受到电子行业的广泛关注. 其原理是将前驱体溶液经喷嘴变成细小液滴喷射到基板上形成薄膜 (图 6(d)). 该技术优势在于不需要考虑基板形状和材质, 薄膜可直接图形化, 数字化控制喷墨, 精确定位, 减少了溶液和材料的浪费, 有效地降低了制造成本和时间. 但它的缺点在于薄膜受到“咖啡环效应”影响, 导致薄膜均匀性差^[18]; 喷嘴容易堵塞, 需要浪费大量的墨水清洗喷头和经常性更换喷头^[44].

4 透明氧化锡基导电薄膜的应用

目前, 以氧化铟锡 (ITO) 薄膜为代表的透明导电薄膜在各种光电领域具有广泛的应用前景, 这是因为氧化物材料不仅具有较大的禁带宽度 ($E_g > 3.0$ eV), 在可见光波段 (400—800 nm) 的透射率高 (平均透射率 $T_{\text{average}} > 80\%$), 而且可以通过掺杂技术, 实现高电导率 ($\sigma > 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[29,45-48]. 因此, TCOs 薄膜材料的研发引起广大科研工作者的极大关注和研究兴趣. SnO_2 薄膜不仅在可见光波段具有高透光性, 而且还具有导电性高、化学稳定性好、资源丰富、价格便宜和无毒等特点, 有着 TCOs 薄膜应用的潜力, 十分有希望成为 ITO 薄膜的替代品.

通常, 高电导率是 TCOs 薄膜的关键性指标.

为了实现 SnO_2 基 TCOs 薄膜的开发和应用, 高电导率掺杂 SnO_2 薄膜一直是研究热点. 在 SnO_2 薄膜中掺入施主杂质, 能有效增强薄膜的导电性. 根据元素掺杂调控机制, 卤素元素和具有高化合价的阳离子元素适合掺杂 SnO_2 . 卤素元素有氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br)、碘 (I) 和砷 (At). 其中, At 元素具有极高的放射性且化学活性低, 不宜常规应用; I 元素掺杂含量增加会造成溶液浑浊增加, 不适合制备薄膜. Agashe 和 Major^[49] 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ 和 Br) 为原料, 利用喷雾热解技术制备了卤素元素掺杂的 SnO_2 薄膜, 以研究 F, Cl 和 Br 对薄膜生长速率和结构特性的影响^[49]. 在喷雾过程中会发生如下反应:



此外, 表 1 展示了不同卤素元素的电负性、X—H 键解离能和原子半径. 随着掺杂浓度的增加, HF, HCl 和 HBr 的含量相应增多, 导致薄膜生长速率急剧降低. 同时, F 元素由于原子半径最小以及 F—Sn 键能最大, 对 SnO_2 薄膜的结晶性影响最小, 又可以比较容易替换 SnO_2 薄膜的 O, 提供 1 个多余的电子, 有利于获得高质量高导电薄膜.

表 1 不同卤素元素的电负性、X—H 和 X—Sn 键解离能和原子半径^[31,50]

Table 1. The electronegativity, BDE of X—H and X—Sn, atomic radius for halogen elements^[31,50].

Element	Electronegativity	BDE of X—H/kJ·mol ⁻¹	Atomic radius/nm	BDE of X—Sn/kJ·mol ⁻¹
F	4.0	569.68	0.42	476
Cl	3.0	431.36	0.79	350
Br	2.8	366.16	1.2	337

BDE: Bond dissociation energy

Karthick^[51] 等以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4F 作为前驱体溶液, 利用喷雾热解技术制备 F 掺杂 SnO_2 (FTO) 薄膜. 在退火温度 350 °C 下, FTO 薄膜在可见光范围透明度高达 86%, 电阻率低至 $2.988 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 载流子浓度为 $2.62 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $7.96 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 他们把 FTO 薄膜作为透明电极, 应用于染料敏化太阳能电池, 获得了 4.02% 的光电转换效率. Tran^[52] 等提出一种绿色环保制备 FTO 薄膜的方法, 用无毒的 SnF_2 代替

有毒的 HF 或者 NH_4F , 与 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合作为前驱体, 利用浸涂法制备 FTO 薄膜, 研究不同 F 掺杂浓度对 SnO_2 薄膜的结构和电学性能的影响 (图 7). 随着掺杂 SnF_2 浓度增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 但薄膜依然维持多晶结构特性. 载流子浓度随着掺杂 SnF_2 浓度增加, 先增大再减小, 而电阻率和迁移率呈相反的变化. 在 SnF_2 浓度为 6 mol% 时, 获得最佳品质因数 (FOM), FTO 薄膜电阻率低至 $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度高达 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $8.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在可见光范围透明度高达 90%. 此外, 研究人员提出多元共掺杂想法, 如 $\text{Li} + \text{F}$ ^[53] 和 $\text{P} + \text{F}$ ^[54] 共掺杂 SnO_2 , 利用元素之间的协同增强作用, 进一步提升 SnO_2 薄膜的性能.

高化合价阳离子掺杂元素主要有锑 (Sb)、钽 (Ta)、铌 (Nb)、镨 (Pr) 和钨 (W) 等, 利用它们的高价态离子取代 Sn, 可产生额外的载流子, 提高薄膜的电导率. 其中, Sb 掺杂 SnO_2 薄膜研究最为广泛. An 等^[55] 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 为原料, 配置 Sn/Sb 摩尔比为 10/1 的前驱体溶液, 利用旋涂法制备 Sb 掺杂 SnO_2 (ATO) 薄膜, 研究不同旋涂

层数 ATO 薄膜的结构、电学和光学特性. 结果发现, 5 层 ATO 薄膜具有最大的致密度且电学性能最佳, 电阻率低至 $2.81 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度高达 $6.37 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $0.347 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在可见光范围透明度为 61%. Elangovan 等^[56] 用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 配置前驱体溶液, 利用喷雾热解技术制备 ATO 薄膜, 研究不同 Sb 掺杂浓度对 SnO_2 薄膜电学性能的影响 (图 8). 随着 Sb 掺杂浓度增加, ATO 薄膜的方阻和电阻率先减小后增加, 当 Sb 掺杂量为 2 wt% 时, ATO 薄膜获得最小的方阻和电阻率. 当 Sb 掺杂含量小于 2 wt% 时, 晶格中部分 Sn^{4+} 被 Sb^{5+} 取代, 造成载流子含量增多, 导致薄膜方阻和电阻率减小; 当 Sb 掺杂含量高于 2 wt% 时, 部分 Sb^{5+} 向 Sb^{3+} 转变, 导致受主态的产生并伴随着载流子部分减少, 进而导致薄膜方阻和电阻率增大. 随着 Sb 掺杂浓度增加, ATO 薄膜的霍尔迁移率逐渐减小, 载流子浓度逐渐增加, 这归因于 ATO 薄膜属于简并半导体材料.

与此同时, 研究人员还研究了其他元素掺杂对 SnO_2 薄膜电学性能的影响. 图 9 展示了在不同

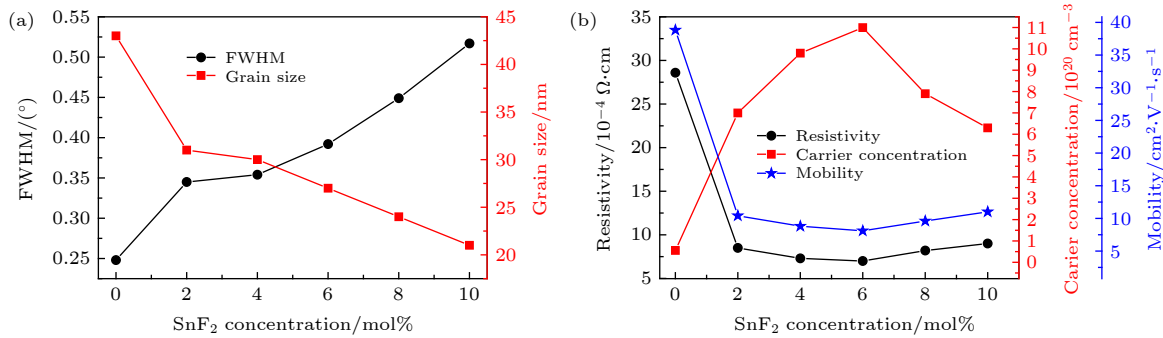


图 7 在不同 SnF_2 浓度下 (a) FTO 薄膜 (110) 晶面衍射的半峰宽和晶粒尺寸的变化和 (b) FTO 薄膜的电阻率、载流子浓度和迁移率的变化^[52]

Fig. 7. (a) Variation of full-width-at-half-maximum and grain size estimated along (1 1 0) diffraction and (b) electrical resistivity, carrier concentration and Hall mobility of the FTO films as a function of SnF_2 concentration, 0–10 mol%^[52].

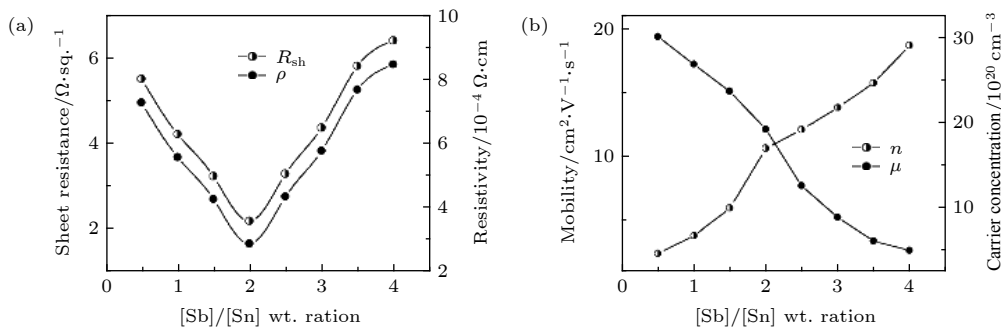


图 8 不同 Sb 掺杂浓度下 (a) 方阻和电阻率的变化和 (b) 迁移率和载流子浓度的变化^[56]

Fig. 8. The variation of (a) Sheet resistance and resistivity and (b) Hall mobility and carrier concentration for ATO film with different Sb concentrations^[56].

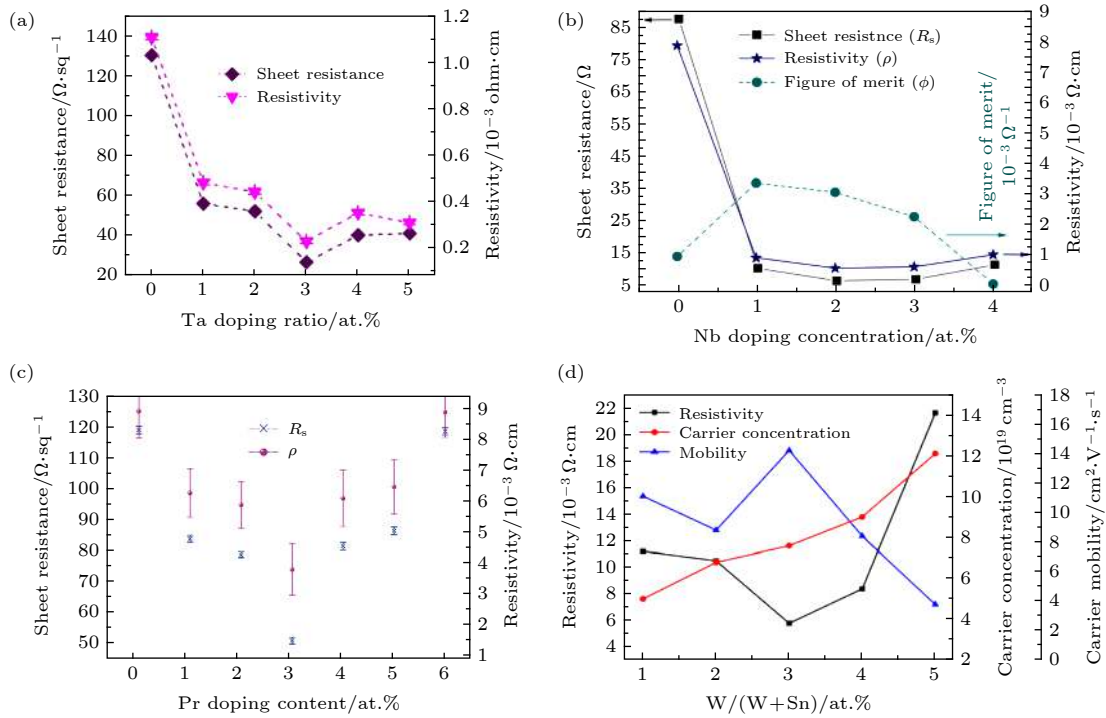


图 9 在不同掺杂浓度下 SnO₂ 基 TCOs 薄膜的电学性能变化 (a) Ta^[57]; (b) Nb^[58]; (c) Pr^[59]; (d) W^[60]

Fig. 9. The variation of electrical properties for SnO₂-based TCOs films with different dopants concentrations: (a) Ta^[57]; (b) Nb^[58]; (c) Pr^[59]; (d) W^[60].

掺杂浓度下氧化锡基 TCO 薄膜 (Ta, Nb, Pr, W 掺杂 SnO₂) 的电学性能变化^[57-60]. 它们电阻率的变化趋势大致相同, 当掺杂浓度较低时, 薄膜的电阻率会随着掺杂元素含量增加而降低, 这是由于高价态的掺杂阳离子取代了晶格中的 Sn⁴⁺离子, 提供额外的载流子, 使得载流子浓度增加, 导致薄膜电阻率降低; 当掺杂浓度较高时, 由于掺杂元素含有多价态, 部分高价态阳离子向低价态阳离子转变, 低价态阳离子取代晶格中的 Sn⁴⁺离子, 导致受主态的形成和部分载流子损失, 进而导致薄膜电阻率增加.

除了导电率之外, 光学透过率也是 TCOs 薄膜的一个重要指标. 通常, 可见光波长范围约在 400—800 nm (相对应的光子能量范围为 1.6—3.1 eV). TCOs 薄膜透射光波长的短波极限由氧化物的能带宽度决定; 而透射光波长的长波极限则与载流子浓度有关, 载流子浓度增大, 入射光子与载流子的相互作用增强, 导致反射损失也增大. 相比导电金属, TCOs 薄膜载流子浓度要低的多, 它的长波极限处在红外光区, 可见光能够透过^[29]. 众所周知, 薄膜的透明性和导电性是相矛盾的, 而 TCOs 薄膜既要具有较高的导电率, 也要保证较高的透明

度. 因此, TCOs 薄膜整体质量的好坏需要评估薄膜的品质因数 (figure of merit, FOM)^[52]: $FOM = T^{10}/R_s$, 其中 T 表示波长在 550 nm 处薄膜的光学透过率, R_s 表示薄膜的面电阻. 品质因数值越大, TCOs 薄膜质量越好. 表 2 列举了上述各种元素掺杂 SnO₂ 薄膜的电学性能和光学性能. 由表 2 可以得出以下结论: 1) F 元素掺杂效果优于高化合价阳离子元素掺杂; 2) 高化合价阳离子元素掺杂不够稳定, 容易向低化合价转变, 形成受主态, 俘获自由载流子, 影响薄膜电学性能; 3) 元素共掺杂能进一步提高薄膜的电导率和载流子浓度; 4) TCOs 薄膜的质量需要通过 FOM 评估.

5 透明氧化锡基薄膜晶体管的应用

2004 年, Hosono 等^[4]报道将 InGaZnO 半导体材料成功应用于 TFT 中, 于是, 氧化物半导体作为下一代平板显示的背板材料引起了广泛的关注. 目前, 大量文献报道利用溶液法技术成功制备了氧化物 TFT, 且主要是氧化铟体系. 由于 Sn⁴⁺离子与 In³⁺离子具有相同的电子结构 (4d¹⁰s⁰), 故 SnO₂ 基半导体也有潜力实现 TFT 应用.

对于 TFT 应用来说, 沟道层中的载流子浓度

表 2 不同元素掺杂 SnO₂ 薄膜的电学参数和透过率

Table 2. The electrical parameters and transmittance of SnO₂ thin films with different dopants.

Doping elements	Conductivity/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Carrier density / cm^{-3}	Hall Mobility / $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Transmittance/%	Technique	Ref.
F	0.33×10^3	2.62×10^{20}	7.96	86	spray pyrolysis	[51]
F	1.43×10^3	1.10×10^{21}	8.1	90	dip-coating	[52]
Li, F	2.70×10^3	5.62×10^{20}	29.1	70	spray pyrolysis	[53]
P, F	4.0×10^5	8.30×10^{26}	0.0032	86	spray pyrolysis	[54]
Sb	0.36×10^3	6.37×10^{21}	0.347	61	spin-coating	[55]
Sb	3.50×10^3	1.68×10^{21}	12.03	—	spray pyrolysis	[56]
Ta	0.50×10^3	1.30×10^{20}	29.26	80	spray pyrolysis	[57]
Pr	0.26×10^3	8.70×10^{19}	18.75	80	spray pyrolysis	[59]
W	0.17×10^3	7.60×10^{19}	14.2	90	dip-coating	[60]
Nb	0.23×10^3	5.00×10^{19}	25	70	spray pyrolysis	[61]

表 3 溶液法制备 SnO₂ 基 TFTs 的电学性能

Table 3. Electrical properties of solution-processed SnO₂-based TFTs.

Solute	Dopant	Concentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Substrate	Channel thickness/mm	Annealing temperature / $^{\circ}\text{C}$	Mobility / $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	SS/ $\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$	Ref.
SnCl ₂ ·2H ₂ O	—	0.02	SiO ₂ /Si	3.8	500	11.2	6.8×10^6	0.78	[63]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	—	0.167	HfO ₂ /Mo	9.2	300	99.16	1.7×10^8	0.114	[64]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Ga(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O	0.12	SiO ₂ /Si	—	400	4.1	6.6×10^6	0.77	[65]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	—	0.03	SiO ₂ /Si	—	500	12.18	5×10^7	1.17	[66]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	—	0.1	ZrO ₂ /ITO	22	400	103	10^4 — 10^5	0.3	[67]
C ₁₀ H ₃₀ O ₄ Sn	—	0.5	Al ₂ O ₃ /ITO	15	350	96.4	2.2×10^6	0.26	[68]

需要小于 10^{18} cm^{-3} 才能实现开关特性 [62]. SnO₂ 薄膜的载流子浓度高, 使得 SnO₂TFT 的“关态”电流很大, 甚至很难被关断, 制约着它的发展. 目前, 很多文献报道利用真空工艺及元素掺杂技术已经成功制备出高性能 SnO₂ 基 TFT, 但对于溶液法工艺的文献报道很少. 近年, 利用溶胶-凝胶法制备的 SnO₂ 基 TFTs 器件及其电学性能如表 3 所示. Jang 等 [63] 以 SnCl₂·2H₂O 作为锡源, 溶于乙醇配制前驱体溶液, 通过旋涂法制备 SnO₂ 薄膜, 研究不同退火温度和不同前驱体浓度对器件性能的影响. 退火温度的升高, 不仅促使更多 Sn²⁺ 离子向 Sn⁴⁺ 离子转变, 形成 n 型导电薄膜, 而且减少了薄膜内部 OH 基团含量, 获得了高质量薄膜. 当前驱体溶液浓度为 0.02 mol/L, 退火温度为 500 °C 时, SnO₂ 薄膜厚度最小且获得了最佳的器件性能, 结果如图 10(a) 所示. Avis 等 [64] 将 SnCl₂ 溶于乙腈/乙二醇混合溶液配制浓度为 0.167 mol/L 的前驱体溶液, 通过旋涂法制备 SnO₂ 薄膜. 经过 300 °C 退火处理, SnO₂ 薄膜呈非晶态结构 (图 10(b)). 同时, 作者以高介电常数的氧化铪为栅极绝缘层制备 SnO₂TFT, 获得了较好的器件性能, 迁移率高

达 $99.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 开关比为 1.7×10^8 , 亚阈值摆幅低至 0.114 V/decade. Liu 和 Wang [65] 考虑到 SnO₂ 薄膜内部载流子浓度高, 很难被栅极电压调控, 选用 Ga(NO₃)₃·xH₂O 作为掺杂剂, 以 SnCl₂·2H₂O 作为锡源, 溶于乙二醇单甲醚配制成浓度为 0.12 mol/L 的前驱体溶液. 以热氧化硅为衬底, 通过旋涂法制备镓掺杂 SnO₂(GTO) 薄膜, 并采用光刻技术图形化有源层, 制备出 GTO TFT (图 10(c)). 该器件具有良好的电学性能, 迁移率为 $4.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 开关比为 6×10^6 , 亚阈值摆幅低至 0.77 V/decade.

对比列表 3 中器件的相关信息, 发现一些关键性参数如前驱体溶液浓度、掺杂剂和衬底材料对器件性能影响很大. 如制备纯 SnO₂TFT 时, 前驱体溶液浓度较低, 对配制溶液精度要求非常高. 此外, 较低浓度的前驱体溶液会导致薄膜成膜性差, 难以制备出较好的器件. 基于上述文献, 总结出以下经验:

1) 前驱体. 是锡的醇盐或氯化物以及锡的羧酸盐. 图 11(a) 展示了锡前驱体的热重分析结果. 锡的醇盐或氯化物的前驱体溶液需要添加足够的乙醇胺以避免沉淀产生; 锡的羧酸前驱体溶液更稳

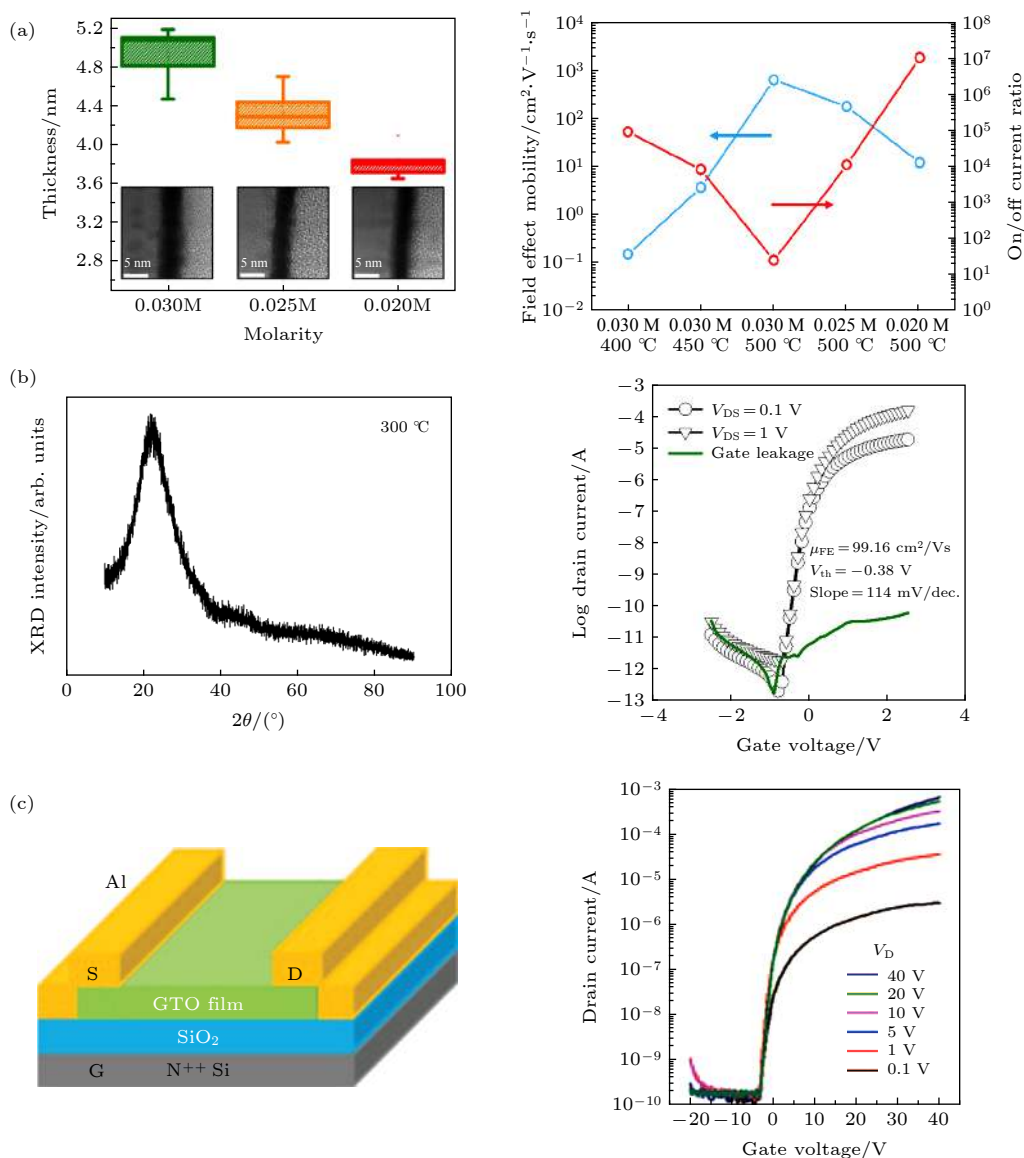


图 10 (a) 不同浓度 SnO₂ 薄膜的厚度和电学性能 [63]; (b) SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱和 TFT 的转移特性曲线 [64]; (c) Ga 掺杂 SnO₂ 的 TFT 示意图及其转移特性曲线 [65]

Fig. 10. (a) The thickness and electrical properties of SnO₂ films with different concentration [63]; (b) the XRD pattern of SnO₂ film and the transfer characteristic curve of SnO₂ TFT [64]; (c) the schematic cross-sectional diagram of Ga doped SnO₂ TFT and corresponding transfer characteristic curve [65].

定且对水不敏感, 甚至不需要稳定剂.

2) 掺杂剂. 选择具有低标准电极电位、宽带隙和低电负性的掺杂剂, 如图 11(b) 所示. 添加掺杂剂可以适当地提高前驱体溶液浓度.

3) 栅极绝缘层材料. 优先选择高介电常数的绝缘层材料. 然而并不是所有的高介电常数的绝缘材料都适合于氧化物 TFT 的制备. 对绝缘层材料的选择有以下两个要求: (1) 光学带隙要大于 5 eV, 以确保与半导体有足够大的带偏移量 ($> 1 \text{ eV}$), 可以根据图 11(c) 选择合适的介电层材料; (2) 耐吸湿性. 大量的水蒸气吸附在绝缘层表面会造成器

件性能的恶化, 可根据金属氧化物吸湿气反应的吉布斯自由能变化选择合适的介电层材料 (图 11(d)).

6 透明 p 型氧化锡基半导体薄膜的应用

基于金属氧化物材料独特的电子结构, 透明金属氧化物半导体具有良好的 n 型导电特性, 而 p 型导电很难实现. 主要原因有以下几点 [28,72,73]:

1) 本征受主态的形成能很高, 很难产生空穴; 2) 本征施主态的形成能很低, 容易提供电子, 会对受主

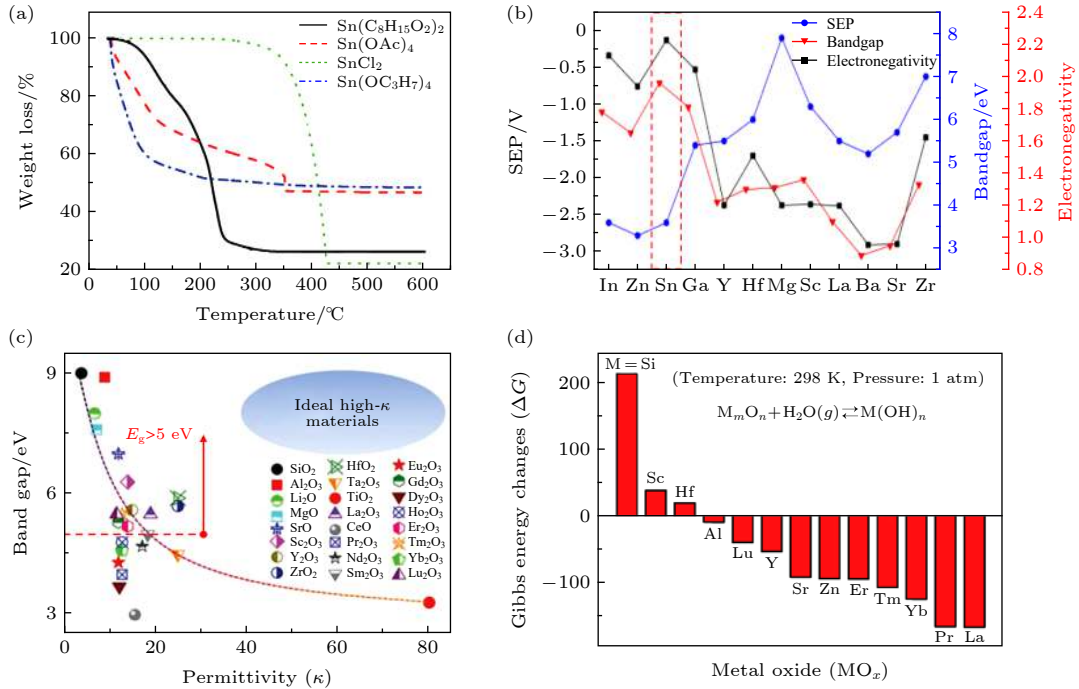


图 11 (a) 不同锡先驱体溶液的热重分析曲线^[69]; (b) 不同原子的标准电极电位、带隙和电负性^[70]; (c) 不同氧化物介电材料的高介电常数和能带值^[71]; (d) 在标准条件下, 高介电常数的氧化物吸湿反应的吉布斯能量变化^[71]

Fig. 11. (a) Thermogravimetric analyses curves of various Sn precursors^[69]; (b) standard electrode potential, bandgap, and electronegativity of In, Zn, Sn, and carrier suppressible atoms^[70]; (c) permittivity and band gap for different oxide dielectrics^[71]; (d) Gibbs energy changes for moisture absorption reactions in high permittivity oxides under standard conditions^[71].

产生高度自补偿效应; 3) 氧原子的 2p 能级远低于金属原子的价电子能级, 使得金属氧化物具有离子性; 4) 电子传输路径在导带底, 导带底主要由具有高度分散且离域化的金属 s 轨道构成, 使得电子有效质量低, 且有较高的电子迁移率; 5) 空穴传输路径在价带顶, 而价带顶主要由具有各向异性且局域化的氧 2p 轨道构成, 导致空穴有效质量大, 且有较低的空穴迁移率. 为了实现 SnO₂ 薄膜 p 型导电, 元素掺杂技术十分关键.

目前, 一些课题组已经成功制备出透明 p 型导电 SnO₂ 基薄膜, 主要以第 IIIA 主族元素掺杂. Bagheri-Mohagheghi 等^[74] 利用喷雾热解技术制备了 Al 掺杂 SnO₂ 薄膜. 在掺杂浓度较低时, 薄膜保持 n 型导电; 当掺杂浓度增加到 8 at% 时, 薄膜导电类型从 n 型向 p 型转变. 当掺杂浓度为 8.4 at% 时, p 型 Al 掺杂 SnO₂ 薄膜的电学性能最佳, 此时, 空穴载流子浓度为 $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $25.90 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电阻率为 $3.6 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. 随着 Al 掺杂浓度增加, 薄膜依然维持多晶结构, 主要沿着 (110), (211) 和 (301) 晶面择优生长. Tsay 和 Liang^[75] 以 Ga(NO₃)₃·H₂O 为掺杂剂, 利用旋涂

技术制备 p 型 Ga 掺杂 SnO₂ 薄膜. 当掺杂浓度达到 10 at% 时, 薄膜内部载流子以空穴为主, 呈现 p 型导电. 当掺杂浓度为 15 at% 时, 薄膜空穴载流子浓度达到最大 ($1.70 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 霍尔迁移率为 $6.34 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电阻率为 $1.6 \Omega\cdot\text{cm}$. 所有薄膜呈四方金红石结构, 沿着 (110), (101) 和 (211) 晶面生长. 但平均晶粒尺寸会随着 Ga 掺杂浓度增大而逐渐减小, 这是因为 Ga 进入 SnO₂ 晶格会引起晶格扭曲, 导致晶格缺陷和形核中心的产生. Ji 等^[76] 尝试以 InCl₃·4H₂O 作为掺杂剂, 制备 p 型导电的 In 掺杂 SnO₂ 薄膜. 考虑到 In 掺杂浓度不宜过高, 否则薄膜类似 ITO 薄膜呈 n 型导电. 他们采用浸涂技术制备 In/Sn 比为 0.2 的 In 掺杂 SnO₂ 薄膜, 通过调整退火温度, 实现薄膜导电类型发生转变. In 掺杂 SnO₂ 薄膜在退火温度高于 450 °C 时, 才能获得 p 型导电薄膜. 这是因为较低的退火温度不能激发 In 原子去形成受主态, 薄膜依然保持 n 型导电. 当高退火温度可以激发 In 取代 Sn 形成受主缺陷态时, 薄膜呈 p 型导电. 当退火温度为 500 °C 时, 薄膜获得最佳 p 型导电性能, 空穴载流子浓度达到 $1.85 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $1.57 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,

表 4 溶液法制备 p 型 SnO₂ 基薄膜的电学性能
Table 4. Electrical properties of solution-processed p type SnO₂-based films.

Solute	Dopant	Resistivity /Ω·cm	Carrier density/cm ⁻³	Hall Mobility /cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	Bandgap/eV	Technique	Ref.
SnCl ₂ ·2H ₂ O	AlCl ₃	3.6 × 10 ⁻²	6.7 × 10 ¹⁸	25.90	4.11	spray pyrolysis	[74]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Ga(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	1.6	1.70 × 10 ¹⁸	6.34	3.83	spin-coating	[75]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	InCl ₃ ·4H ₂ O	20.4	1.85 × 10 ¹⁷	1.57	3.8	dip-coating	[76]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	InCl ₃ ·4H ₂ O, GaCl ₃	0.17	9.5 × 10 ¹⁷	39.2	3.38	spray pyrolysis	[77]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	FeCl ₃ ·6H ₂ O	660	1.4 × 10 ¹⁵	6.75	3.75	dip-coating	[78]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O	2.5 × 10 ⁴	10 ¹⁴	1.6	3.73	spin-coating	[79]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	MnCl ₂	359.1	6.72 × 10 ¹⁴	6.14	3.85	dip-coating	[80]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O	140	1.47 × 10 ¹⁵	8.25	3.81	spin-coating	[81]

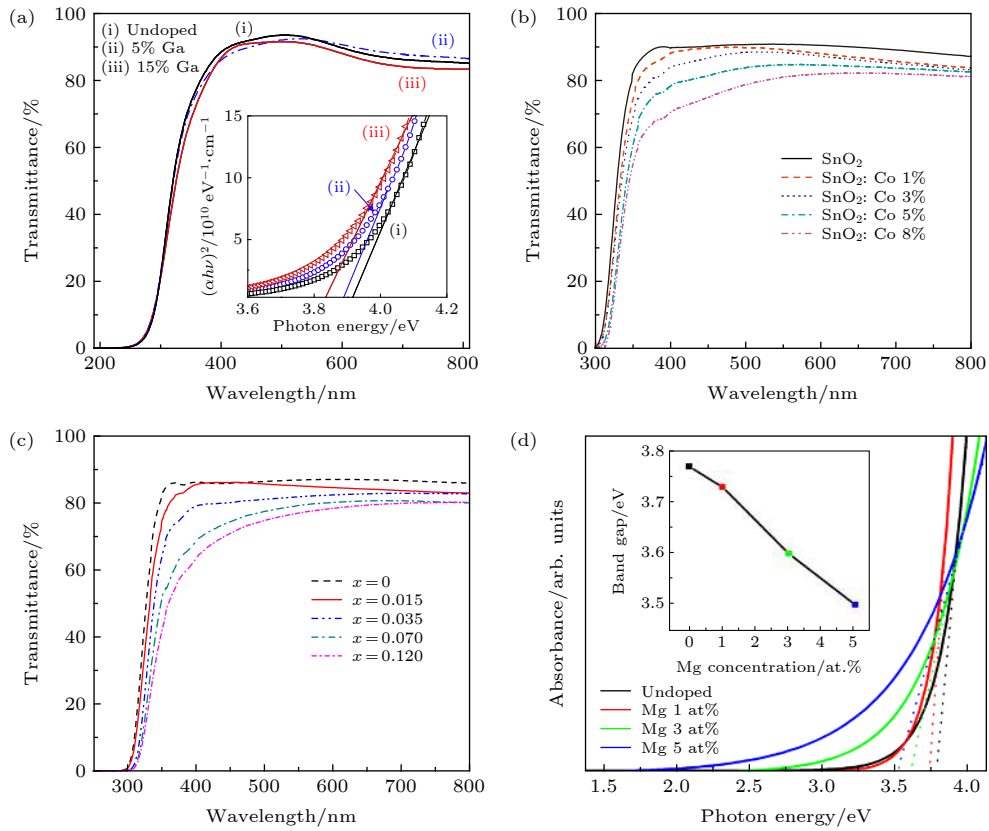


图 12 不同掺杂浓度 SnO₂ 基薄膜的透过率图谱 (a) Ga 掺杂 SnO₂[75]; (b) Co 掺杂 SnO₂[81]; (c) Mn 掺杂 SnO₂[80]; (d) 不同掺杂浓度下 Mg 掺杂 SnO₂ 薄膜的光学吸收图谱[79]

Fig. 12. The transmittance spectra of SnO₂-based films with different dopant concentration: (a) Ga doped SnO₂[75]; (b) Co doped SnO₂[81]; (c) Mn doped SnO₂[80]; (d) the optical absorption spectra of Mg-doped SnO₂ thin films with different concentration[79].

电阻率为 20.4 Ω·cm. 虽然单独 In 和 Ga 掺杂 SnO₂ 已经能够实现 SnO₂ 薄膜 p 型导电, 但薄膜的空穴迁移率通常很小. Mao 等 [77] 提出利用 In 和 Ga 共掺杂方法来提高 SnO₂ 薄膜的空穴载流子迁移率. 他们以 SnCl₂·2H₂O, InCl₃·4H₂O 和 GaCl₃ 配制前驱体溶液, 采用喷雾热解技术制备 In-Ga 掺杂 SnO₂ 薄膜. 当退火温度为 500 °C 时, 薄膜的空穴迁移率高达 39.2 cm²/(V·s), 载流子浓度达到 9.5 ×

10¹⁷ cm⁻³, 电阻率为 0.17 Ω·cm. 除此之外, 一些课题组还利用其他低价态阳离子 (如 Mg²⁺, Fe³⁺等) 掺杂 SnO₂, 成功制备出 p 型导电薄膜, 薄膜电学性能如表 4 所示.

对比上述 p 型导电的 SnO₂ 基薄膜的光学带隙, 发现它们的光学带隙普遍较大 ($E_g > 3.0$ eV), 在可见光区依然保持较高的透明度. 但薄膜的光学带隙随着掺杂浓度的增加而降低 (图 12), 这与

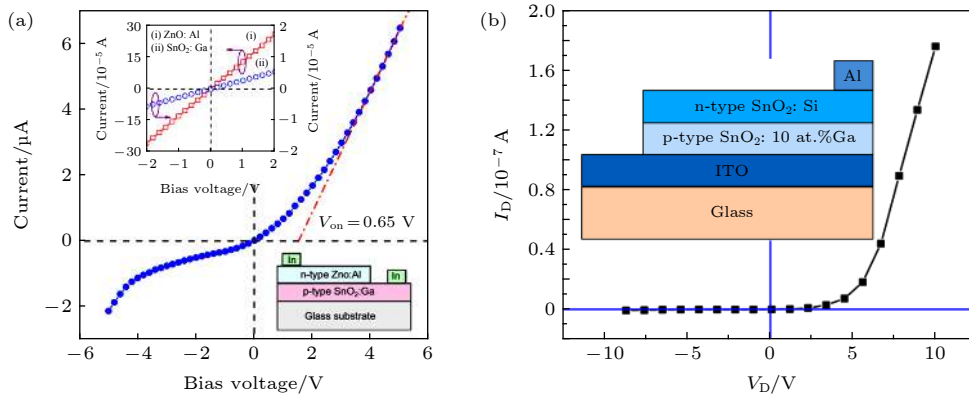


图 13 p-n 结的电流-电压特性曲线 (a) $\text{SnO}_2\text{:Ga/ZnO:Al}$ ^[75]; (b) $\text{SnO}_2\text{:Ga/SnO}_2\text{:Si}$ ^[82]

Fig. 13. The current–voltage characteristics curve of p-n heterojunction: (a) $\text{SnO}_2\text{:Ga/ZnO:Al}$ ^[75]; $\text{SnO}_2\text{:Ga/SnO}_2\text{:Si}$ ^[82].

施主掺杂的结果相反。从结构上来说，掺杂浓度的增加，加剧 SnO_2 薄膜晶格结构紊乱，导致晶粒变小，晶界增多，使得薄膜的透过率降低；从微观上来说，掺杂离子的局域态的 d 轨道电子与导带或者价带中电子发生 sp-d 轨道交换作用。其中，s-d 和 p-d 的轨道交换作用对导带边和价带边分别造成负和正校正，进而导致薄膜光学带隙的降低^[78]。

目前，大部分文章报道通过溶液法制备出了 p 型导电 SnO_2 基薄膜，但对其薄膜的应用很少提到。由于 p 型导电 SnO_2 基薄膜的载流子浓度较低，电阻率较大，所以不适于 TCO 薄膜方面的应用。而与 n 型半导体薄膜结合制备 p-n 结，对溶液法制备的 p 型导电 SnO_2 基薄膜是一种简单、直接且快速的应用(图 13)。Tsay 等^[75] 利用 p 型导电的 Ga 掺杂 SnO_2 薄膜与 n 型导电的 Al 掺杂 ZnO 半导体薄膜搭制备出 p-n 结。其 $I-V$ 曲线具有单向导通特性，正向开启电压低至 0.65 V，反向击穿电压高至 -3 V。Ye 等^[82] 通过旋涂法分别制备出 p 型导电的 Ga 掺杂 SnO_2 薄膜和 n 型导电的 Si 掺杂 SnO_2 薄膜，并将两种薄膜搭制备出 p-n 结，该 p-n 结具有较好的单向导通特性且反向耐击穿性强。

7 结 论

近年来，随着薄膜产业迅速发展，薄膜制备技术和薄膜材料的开发成为研究热点。溶胶-凝胶法由于制备工艺简单和生产成本低，在未来薄膜生产制备方面能有效地降低生产成本。由于 SnO_2 具有高透过率、高载流子浓度、高化学稳定性、无毒且无污染等特点，其基薄膜的开发及应用具有巨大的发展潜力。虽然目前国内外大量文献报道了溶胶-

凝胶法制备 SnO_2 基 TCOs 和 TSOs 薄膜及其应用，但距离商业化应用还需克服重重困难。本文基于国内外的研究成果，对溶胶-凝胶法制备 SnO_2 基薄膜的研究做了以下总结和展望：

1) 对于 TCOs 薄膜应用，n 型 SnO_2 基 TCOs 薄膜的电导率还无法与 ITO 薄膜相媲美；p 型 SnO_2 基薄膜的电阻率很大，处于半导体范围，距实现 p 型 TCOs 薄膜的应用还有很长的路要走。多元共掺杂通过元素之间的协同增强作用可以调控和改善薄膜的性能，是未来 SnO_2 基 TCOs 薄膜的研究热点之一。

2) 对于 TFT 器件应用，n 型 SnO_2 基 TFTs 已经被成功制备出，但器件的可重复性和稳定性较差。因此，未来开发出可重复性和高稳定性的 n 型 SnO_2 基 TFTs 至关重要。

3) p 型 SnO_2 基 TSOs 薄膜具有多晶结构，薄膜均匀性差，不利于大面积器件应用。制备出非晶结构的 p 型 SnO_2 基 TSOs 薄膜是未来研究热点之一。

4) 目前溶胶-凝胶法制备 SnO_2 基薄膜主要通过喷雾热解技术和旋涂技术，薄膜均匀性较差，不利于图形化。由于喷墨打印技术可直接对薄膜图形化，避免溶液和材料的浪费，是未来 SnO_2 基薄膜制备的重要研究方向。

5) 柔性电子器件成为当下研究的热点，而 SnO_2 基薄膜需要较高的工艺温度，难以与柔性基板相容。要实现 SnO_2 基薄膜在柔性电子器件中的应用，低温工艺的开发十分关键。

参考文献

- [1] Grundmann M, Frenzel H, Lajn A, Lorenz M, Schein F, von Wenckstern H 2010 *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **207** 1437
- [2] Yu X, Marks T J, Facchetti A 2016 *Nat. Mater.* **15** 383
- [3] Park J, Kim H, Kim I 2014 *J. Electroceram.* **32** 117
- [4] Hosono H 2007 *Thin Solid Films* **515** 6000
- [5] Park J S, Maeng W J, Kim H S, Park J S 2012 *Thin Solid Films* **520** 1679
- [6] Facchetti A, Marks T J 2010 *Transparent Electron. From Synth. to Appl.* **561** 2002
- [7] Fortunato E, Barquinha P, Martins R 2012 *Adv. Mater.* **24** 2945
- [8] Chopra K L, Major S, Pandya D K 1983 *Thin Solid Films*. **102** 1
- [9] Nomura K, Ohta H, Takagi A, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2004 *Nature* **432** 488
- [10] Yang T, Qin X, Wang H H, Jia Q, Yu R, Wang B, Wang J, Ibrahim K, Jiang X, He Q 2010 *Thin Solid Films* **518** 5542
- [11] Fang F, Zhang Y, Wu X, ShaO Q, Xie Z 2015 *Mater. Res. Bull.* **68** 240
- [12] Ning H L, Liu X Z, Zhang H K, Fang Z Q, Cai W, Chen J Q, Yao R H, Xu M, Wang L, Lan L F, Peng J B, Wang X F, Zhang Z C 2017 *Materials (Basel)* **10** 24
- [13] Jadhav H, Suryawanshi S, More M A, Sinha S 2017 *Appl. Surf. Sci.* **419** 764
- [14] El-Gendy Y A 2017 *Phys. B Condens. Matter* **526** 59
- [15] Bae J Y, Park J, Kim H Y, Kim H S, Park J S 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 12074
- [16] Jiménez V M, Espinós J P, González-Elipe A R, Caballero A, Yubero F 1999 *J. Phys. IV* **9** 749
- [17] Choi Y J, Gong S C, Johnson D C, Golledge S, Yeom G Y, Park H H 2013 *Appl. Surf. Sci.* **269** 92
- [18] Park J W, Kang B H, Kim H J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1904632
- [19] Ning H L, Liu X Z, Ruan H G, Peng C, Huang F X, Deng Y X, Yuan W J, Yao R H, Qiu B, Wang X F, Peng J B 2019 *AIP Adv.* **9** 11
- [20] Salmani E, Laghrissi A, Lamouri R, Rouchdi M, Dehmani M, Ez-Zahraouy H, Hassanain N, Mzerd A, Benyoussef A 2018 *Opt. Quantum Electron.* **50** 85
- [21] Pons D, Bourgoin J C 1985 *J. Phys. C Solid State Phys.* **18** 3839
- [22] Shukla T S 2012 *J. Sens. Technol.* **2** 102
- [23] Scanlon D O, Watson G W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 25236
- [24] Terrier C, Chatelon J P, Berjoan R, Roger J A 1995 *Thin Solid Films* **263** 37
- [25] Mäki-Jaskari M A, Rantala T T 2002 *Phys. Rev. B - Condens. Matter Phys.* **65** 1
- [26] Kılıç Ç, Zunger A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 955011
- [27] Singh A K, Janotti A, Scheffler M, van De Walle C G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 1
- [28] NI J M, Zhao X J, Zheng X L, Zhao J 2009 *Zhenkong Kexue Yu Jishu Xuebao* **29** 531 (in Chinese) [倪佳苗, 赵修建, 郑小林, 赵江 2009 真空科学与技术学报 **29** 531]
- [29] Wang Y L, Yan Y, Shen M, He H Q, Zhang G L 2006 *Mater. Rev.* **20** 317 (in Chinese) [望咏林, 颜悦, 沈玫, 贺会权, 张官理 2006 材料导报 **20** 317]
- [30] Liu H Y, Yan Y, Wang Y L, Wu J H, Zhang G L, Li L 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]
- [31] Wang L K, Yu J Y, Wang L, Niu X Y, Fu C, Qiu Y M, Yan W J, Zhao H L 2018 *J. Chin. Ceram. Soc.* **46** 590 (in Chinese) [王立坤, 郁建元, 王丽, 牛孝友, 付晨, 邱茹蒙, 晏伟静, 赵洪力 2018 硅酸盐学报 **46** 590]
- [32] Noguchi S, Sakata H 1980 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **13** 1129
- [33] Galceran Mestres M, Pujol Baiges M C, Aguiló Díaz M 2010 *Ph. D. Dissertation* (Tarragona: Universitat Rovira i Virgili.)
- [34] Wu Z G, Gao J F 2010 *Fine Chem.* **027** 21 (in Chinese) [武志刚, 高建峰 2010 精细化工 **027** 21]
- [35] Park B, Na S Y, Bae I G 2019 *Sci. Rep.* **9** 1
- [36] Filipovic L, Selberherr S, Mutinati G C, Brunet E, Steinhauer S, Köck A, Teva J, Kraft J, Siegert J, Schrank F 2013 *Proc. world. Cong. Eng.* **2** 987
- [37] Aymerich M, Gómez-Varela A I, Álvarez E, Flores-Arias M T 2016 *Materials (Basel)* **9** 728
- [38] Lau G K, Shrestha M 2017 *Micromachines* **8** 1
- [39] Krebs F C 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **93** 394
- [40] Li N, Lu D F 2004 *Glass&Enamel* **6** 12 (in Chinese) [李宁, 卢迪芬 2004 玻璃与搪瓷 **6** 12]
- [41] Korotcenkov G, Brinzari V, Schwank J, DiBattista M, Vasiliev A 2001 *Sensors Actuators, B Chem.* **77** 244
- [42] Falcony C, Aguilar-Frutis M A, García-Hipólito M 2018 *Micromachines* **9** 1
- [43] Landau L, Levich B 1988 *Dyn. Curved Front.* **17** 141
- [44] Vilà A, Gomez A, Portilla L, Morante J R 2014 *Thin Solid Films* **553** 118
- [45] Betz U, Kharrazi Olsson M, Marthy J, Escolá M F, Atamny F 2006 *Surf. Coatings Technol.* **200** 5751
- [46] Lee S M, Lee J M, Kwon S J, Cho E S 2013 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **586** 138
- [47] May C, Tomita Y, Toerker M, Eritt M, Loeffler F, Amelung J, Leo K 2008 *Thin Solid Films* **516** 4609
- [48] Park S K, Han J I, Kim W K, Kwak M G 2001 *Thin Solid Films* **397** 49
- [49] Agashe C, Major S S 1996 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **29** 2988
- [50] Luo Y R 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*(Boca Raton: CRC Press) p1
- [51] Karthick P, Vijayanarayanan D, Sridharan M, Ananth A K, Sanjeeviraja C, Jayadheepan K 2017 *Thin Solid Films* **631** 1
- [52] Tran Q P, Fang J S, Chin T S 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40** 664
- [53] Lee K M, Shih K L, Chiang C H, Suryanarayanan V, Wu C G 2014 *Thin Solid Films* **570** 7
- [54] Upadhyay J P, Vishwakarma S R, Prasad H C 1988 *Thin Solid Films* **167** 7
- [55] An H R, Kim C, Oh S T, Ahn H J 2014 *Ceram. Int.* **40** 385
- [56] Elangovan E, Shivashankar S A, Ramamurthi K 2005 *J. Cryst. Growth* **276** 215
- [57] Turgut G 2015 *Thin Solid Films* **594** 56
- [58] Turgut G, Keskenler E F, Aydin S, Sönmez E, Doğan S, Düzgün B, Ertuğrul M 2013 *Superlattices Microstruct.* **56** 107
- [59] Turgut G 2015 *Philos. Mag.* **95** 1607
- [60] Huang Y, Li D, Feng J, Li G, Zhang Q 2010 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54** 276
- [61] Gokulakrishnan V, Parthiban S, Jegathanan K, Ramamurthi K 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 5553
- [62] Marius G, Heiko F, Alexander L, Michael L, Friedrich S, H. von W 2010 *Phys. Status Solidi A* **1449** 1437
- [63] Jang B, Kim T, Lee S, Lee W Y, Kang H, Cho C S, Jang J 2018 *IEEE Electron Device Lett.* **39** 1179
- [64] Avis C, Ki Y G, Jang J, 2019 *Materials (Basel)* **12** 3341
- [65] Liu C, Wang Z 2018 *AM-FPD 2018 - 25th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays Devices* Kyoto, Japan July 3-6, 2018 p
- [66] Lee W, Jang B, Lee S, Kim T, Jang J 2018 *25th Int. Work. Act. Flatpanel Displays Devices* 1

- [67] Jang J, Kitsomboonloha R, Swisher S L, Park E S, Kang H, Subramanian V 2013 *Adv. Mater.* **25** 1042
- [68] Huang G, Duan L, Dong G, Zhang D, Qiu Y 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 20786
- [69] Zhao Y, Dong G, Duan L, Qiao J, Zhang D, Wang L, Qiu Y 2012 *RSC Adv.* **2** 5307
- [70] Kim S J, Yoon S, Kim H J 2014 *Japanese journal of applied physics* **2** 1
- [71] Liu A, Zhu H, Sun H, Xu Y, Noh Y Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1
- [72] Wang Z, Nayak P K, Caraveo-Frescas J A, Alshareef H N 2016 *Adv. Mater.* **28** 3831
- [73] Hiroshi K, Hiroshi Yanagi K U 2000 *MRS Bull.* **25** 28
- [74] Bagheri-Mohagheghi M M, Shokoooh-Saremi M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 1248
- [75] Tsay C Y, Liang S C 2015 *J. Alloys Compd.* **622** 644
- [76] Ji Z, He Z, Song Y, Liu K, Ye Z Z 2003 *J. Cryst. Growth* **259** 282
- [77] Mao Q N, Ji Z G, Zhao L N 2010 *Phys. Status Solidi B* **247** 299
- [78] Soitah T N, Yang C, Sun L 2010 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **13** 125
- [79] Li X, Deng R, Li Y, Yao B, Ding Z, Qin J, Liang Q 2016 *Ceram. Int.* **42** 5299
- [80] Ghodsi F E, Mazloom J 2012 *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **108** 693
- [81] Mazloom J, Ghodsi F E 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 1468
- [82] Ye Q, Zhang X, Guo D, Xu W, Ning H, Qiu T, Li J, Hou D, Yao R, Peng J 2020 *Coatings* **10** 399

REVIEW

Research progress of tin oxide-based thin films and thin-film transistors prepared by sol-gel method*

Liu Xian-Zhe¹⁾ Zhang Xu¹⁾ Tao Hong^{2)†} Huang Jian-Lang¹⁾
 Huang Jiang-Xia¹⁾ Chen Yi-Tao¹⁾ Yuan Wei-Jian¹⁾
 Yao Ri-Hui¹⁾ Ning Hong-Long^{1)‡} Peng Jun-Biao¹⁾

1) (*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescence Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

2) (*New Vision Opto-Electronic Technology Co., Ltd, Guangzhou 510530, China*)

(Received 2 May 2020; revised manuscript received 19 June 2020)

Abstract

Transparent conductive oxide (TCO) films and transparent oxide semiconductor (TOS) films have been widely adopted in solar cells, flat panel displays, smart windows, and transparent flexible electronic devices due to their advantages of high transparency and good conductivity and so on. Most of TCO and TOS films are mainly derived from indium oxide, zinc oxide and tin oxide. Among these materials, the In element is toxic, rare and expensive for indium oxide film, which will cause environmental pollution; zinc oxide film is sensitive to acid or alkali etchants, resulting in a poor formation of film patterning; tin oxide film is not only non-toxic, eco-friendly, and cheap but also has good electrical properties and strong chemical stability. Thus, tin oxide has a great potential for developing the TCO and TOS films. At present, the film is prepared mainly by the vacuum deposition technique. The drawbacks of this technique are complex and expensive equipment system, high energy consumption, complicated process and high-cost production. However, compared with the vacuum deposition technique, the sol-gel method has attracted extensive attention because of its virtues such as simple process and low cost. In this paper, we review the development status and trend of TCO and TOS films. First, the structural characteristics, conductive mechanism, element doping theory and carrier scattering mechanism of tin oxide thin films are introduced. Then the principle of sol-gel method and correlative film fabrication techniques are illustrated. Subsequently, the application and development of tin oxide-based thin films prepared by sol-gel method in n-type transparent conductive films, thin-film transistors and p-type semiconductor films in recent years are described. Finally, current problems and future research directions are also pointed out.

Keywords: tin oxide, sol-gel method, transparent conductive oxide films, transparent semiconductor oxide films, thin film transistor, p-type semiconductor films

PACS: 81.10.Dn, 81.20.Fw

DOI: 10.7498/aps.69.20200653

* Project supported by the Major project of Basic and Applied Basic Research in Guangdong Province, China (Grant No. 2019B030302007), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51771074, 61574061), Major Integration Project of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1601651), Guangzhou Science and Technology Project, China (Grant No. 201904010344), Special Funds for Basic Scientific Research Operating Expenses of Central Universities, China (Grant No. 2019MS012), Special Fund for "Climbing Plan" of Science and Technology Innovation Cultivation for Guangdong University Students in 2019 (Grant Nos. pdjh2019a0028, pdjh2019b0041), National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (Grant Nos. 201910561005, 201910561007), and the South China University of Technology BaiBu Ladder Climbing Program Research Project (Grant Nos. j2tw201902475, j2tw201902203).

† Corresponding author. E-mail: tao.h@scut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ninghl@scut.edu.cn