

氨处理溶胶-凝胶 SnO₂薄膜的光学性质

刘晓林 梁培辉 张伟清 顾铮无 李毛和
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备 SnO₂薄膜, 通过对薄膜的不同处理方式(热处理和氨处理)所获得的 SnO₂薄膜的比较, 研究了氨处理 SnO₂薄膜的光学性质。实验结果表明氨处理溶胶-凝胶 SnO₂薄膜不仅具有良好的增透特性, 同时也具有较好的机械强度和电学性能。

关键词 SnO₂薄膜, 溶胶-凝胶工艺, 氨处理, 光学性质。

1 引 言

二氧化锡薄膜是一种在光电子器件、微电子、和太阳能电池的光热转换器等领域已得到广泛应用的半导体薄膜材料, 其制备方法主要有: 磁控溅射^[1]、喷涂热分解^[2]、化学气相沉积(CVD)^[3]和溶胶-凝胶^[4, 5]等。各种制备方法对薄膜的性质影响较大, 由于溶胶-凝胶方法制备薄膜具有其独特的优点, 如合成温度低、易于精确地控制掺杂组分、工艺简单、所需设备便宜, 因而目前已得到广泛的使用, 而且溶胶-凝胶制备的 SnO₂薄膜具有多孔结构, 因而薄膜提供了较大的比表面积, 此种结构有利于薄膜在气敏器件上的应用。一般采用溶胶-凝胶法制备 SnO₂薄膜主要以锡的烷氧基化合物为起始原料, 但是用有机金属化合物为起始原料来制备, 由于在热处理后有碳残留在材料内, 引起所得薄膜的比电阻高, 影响它作为气敏半导体材料的使用。同样, 由于较高的热处理温度, 所获得膜层的折射率较高(约2.0)^[6], 这在作为太阳能电池中的增透膜时, 难以与基底的硅半导体材料匹配(其折射率约为3.4), 通常只得在其上再沉积一层低折射率的氧化物薄膜, 以达到较好的增透效果^[7]。再者, 作为透明导电的 SnO₂薄膜, 较高的热处理温度也容易引起玻璃衬底中碱金属离子的扩散, 从而影响薄膜的性能^[7]。

本文以 SnCl₂·2H₂O 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 SnO₂薄膜, 通过对两种不同后处理方法(热处理和氨处理)所获得的 SnO₂薄膜的比较, 研究了氨处理 SnO₂薄膜的光学性质。

2 实 验

实验使用分析纯的二氯化锡(SnCl₂·2H₂O)为起始原料, 无水乙醇为溶剂, 溶于适量的无水乙醇中配成0.45 mol/L 浓度的均匀溶液。先将溶液电力搅拌并在80℃恒温下回流2h, 再在30℃恒温下老化24 h, 得到均匀透明的涂膜溶液, 其工艺流程如图1所示。溶液的稳定性与

SnCl₂·2H₂O 的浓度密切相关。

薄膜制备是在防震台上的密封手套箱中进行, 以避免液面扰动和空气流动造成膜层的不均匀, 同时也便于控制成膜气氛(蒸发速率)。制备时将清洁基片垂直浸泡在涂膜溶液中, 然后匀速地将它从溶液中移出, 便得到湿膜, 膜层的厚度可以通过提拉速率的改变来控制, 湿膜在空气中通过不断蒸发水分之后干燥而变成干凝胶膜。将干凝胶膜分别进行处理: 1) 置入马福炉中, 在450℃温度下热处理30 min, 便得到 SnO₂薄膜; 2) 在盛有氨水(在去离子水中加入适量的分析纯氨水)的密闭容器中放置几分钟, 得到氨处理的 SnO₂薄膜。实验中所用基片为 $\phi 35$ mm 的平板石英玻璃、K9玻璃和单晶硅片。对未处理、氨处理和热处理等三种薄膜样品分别进行了透明胶带试验, 红外光谱、透射光谱和吸收谱的测量。红外谱用 SPEX 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)测定, 透射谱和吸收谱用 UV/VIS/NIR Perkin-Elmer Lambda 9型光谱仪测定。薄膜的折射率用国产椭偏仪进行了测量, 它的工作波长为632.8 nm。在三种薄膜样品的表面上镀制两平行 Au 电极(间距2 mm, 面积20 mm²), 采用 Pt 引线。用一数字电表测量薄膜表面电阻。

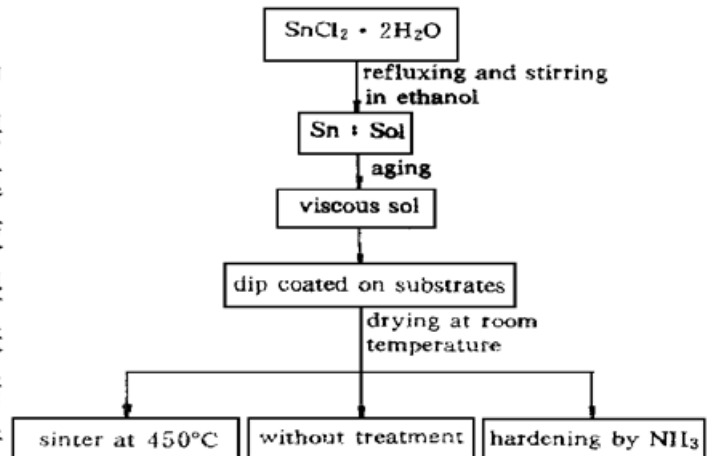


Fig. 1 Flow chart for the preparation of sol-gel derived SnO₂ thin films

3 结果和讨论

与未处理的样品比较, 氨处理后膜层的机械强度明显提高。透明胶带试验表明, 在光学显微镜下($\times 10$), 氨处理膜层未见有损坏, 而未处理膜层用肉眼就能看到膜层有大面积脱落。这是由于 SnO₂粒子表面结合的 OH 基团, 通过碱性条件下的 OH⁻ 的去质子作用, 缩聚反应进一步进行, 脱水形成 Sn-O⁻, 使得邻近 SnO₂微粒之间产生部分键合, 并形成氢键, 从而膜层的机械强度得以提高, 粒径增大。红外光谱的结果证实了这一结论。

图2为相同提拉速率(10 cm/min), 提拉两次制备的三种不同处理方式样品的傅里叶红外光谱。从图2可以看出, 所有样品中都未含有吸附或残存的氨离子和乙氧基团。在波数为3000~3700 cm⁻¹区域的吸收峰为 OH 基团的伸缩振动所致, 在1630 cm⁻¹左右处的吸收峰为物理吸附的 O-H 键的变形振动吸收峰, 500~700 cm⁻¹处是 SnO₂的 Sn-O 键的振动吸收峰。与未处理的样品相比, 氨处理导致了薄膜中 OH 基团密度的增加(对应3000~3700 cm⁻¹区域的吸收峰增强), 这是由于 OH⁻ 的去质子作用而生成的化学吸附 H₂O。1630 cm⁻¹处吸收峰的消失, 说明 Sn-O 基团的进一步聚合, 减少了 SnO₂粒子表面结合的 OH 基团, 形成网络交联结构, 从而增强了膜层的机械强度。

图3为相同提拉速率(10 cm/min)制备的三种不同处理方式样品的透射谱。显然, 氨处理样品的透过率大于热处理样品的。椭偏仪的测量结果表明, 未处理、氨处理和热处理的 SnO₂膜层的折射率分别约为1.826、1.875、2.037。可见, 与热处理薄膜的折射率相比, 氨处理薄膜的折射率减小, 这在作为太阳能电池中的增透膜时, 更易于与基底的半导体匹配, 得到更好的增透效果。同时, 也避免了由于高温热处理所引起的基底中杂质离子的扩散所导致的对薄膜的性能影响。

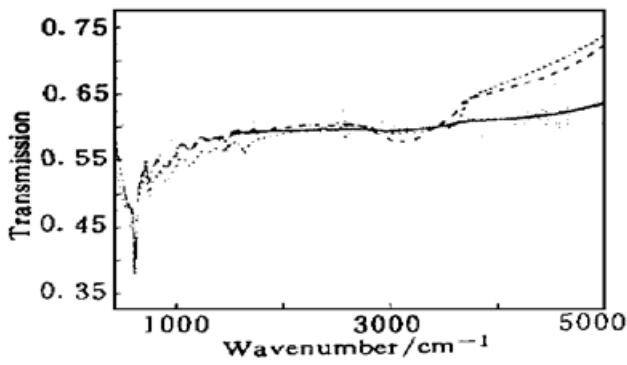


Fig. 2 FTIR spectra of the films on the silicon substrates with different treatment (dot line: no treatment, dash line: ammonia treatment, solid line: anneal at 400°C)

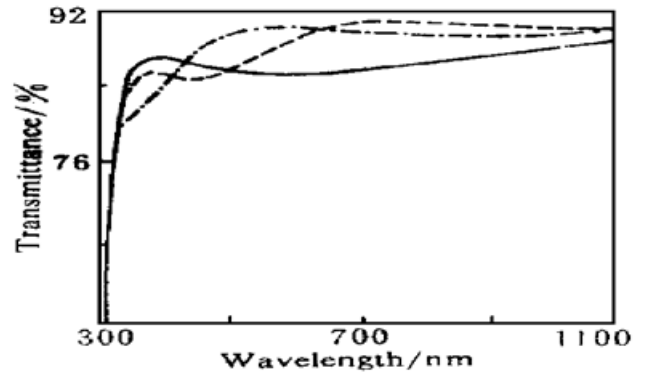


Fig. 3 The transmission spectra of thin films on K9 glass substrates (dot line: no treatment, dash line: ammonia treatment, solid line: heat treatment)

图4为室温下样品的吸收光谱。半导体 SnO₂的紫外吸收是由电子从价带跃迁到导带所引起的，吸收系数与光子能量的关系为

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$$

式中 α 为膜层的吸收系数， $h\nu$ 为光子能量， E_g 为光学吸收带边。以 $\alpha^{1/2}$ 和 $h\nu$ 作图，如图5所示，得到热处理、氨处理和未处理等三种样品的吸收带边分别为 3.40 eV、4.24 eV 和 4.47 eV。可见光吸收带边有蓝移现象，这是由于未处理样品中所存在的 SnO₂ 微粒很小，而通过氨处理的样品 SnO₂ 微粒长大，即随着膜层中 SnO₂ 颗粒的减小，光吸收带边向高能端移动，这与文献 [8] 的结论一致。经过热处理 (450°C, 30 min) 的样品已成多晶^[9]。

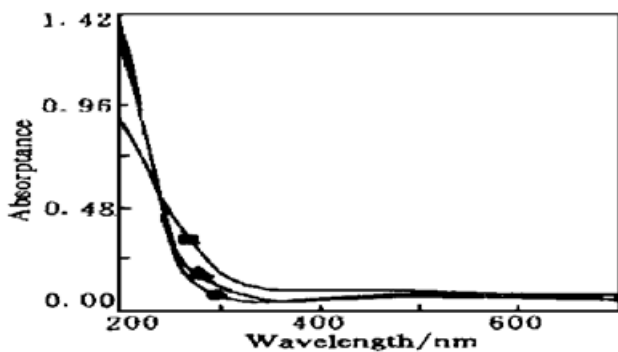


Fig. 4 The absorption spectra of SnO₂ thin films on fused silica substrates. (■ heat treatment, ▲ no treatment, ● ammonia treatment)

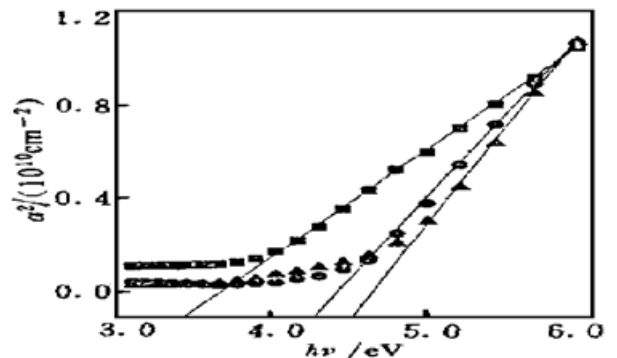


Fig. 5 $\alpha^{1/2}$ versus photon energy. (■ heat treatment, ● ammonia treatment, ▲ no treatment)

氨处理、热处理和未处理的 SnO₂ 薄膜表面电阻分别为：4.5 MΩ、2.7 MΩ 和 153.4 MΩ。显然，氨处理 SnO₂ 薄膜的表面电阻和热处理 SnO₂ 薄膜的表面电阻为同一数量级，而未处理 SnO₂ 薄膜的表面电阻要比氨处理 SnO₂ 薄膜的要大二个数量级。这说明氨处理 SnO₂ 薄膜亦具有较好的导电性能。

结 论 综上所述，氨处理溶胶-凝胶 SnO₂ 薄膜克服了热处理所导致的一些缺陷，它不仅具有较好的增透特性，同时也具有较好的机械强度和导电性能。通过工艺的改进，其增透效果和电学性能将会得到进一步改善。薄膜的电学性能和气敏特性有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Karasawa T, Miyata Y. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d. c. reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 1993, **223**(1) ·135~ 139
- [2] Shanthi E, Dutta V, Banerjee A *et al.*. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(12) ·6243~ 6251
- [3] Tarey R D, Raju T A. A method for the deposition of transparent conducting thin films of tin oxide. *Thin Solid Films*, 1985, **128**(3-4) ·181~ 189
- [4] Chatelon J P, Terrier C, Bernstein E *et al.*. Morphology of SnO₂ thin films obtained by the sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 1994, **247**(2) ·162~ 168
- [5] Racheva T M, Critchlow G W. SnO₂ thin films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 1997, **292**(1) ·299~ 302
- [6] Kim H, Laitinen H A. Composition and conductivity of tin oxide films prepared by pyrohydrolytic decomposition of tin (IV) compounds. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, **58**(1-2) ·23~ 25
- [7] Chopra K L, Major S, Pandya D K. Transparent conductors —— a status review. *Thin Solid Films*, 1983, **102**(1) ·1~ 46
- [8] Chestnoy N, Harris T D, Hull R *et al.*. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic state. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(15) ·3393~ 3399
- [9] Park S S, Mackenzie J D. Sol-gel-derived tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, 1995, **258**(1-2) ·268~ 273

Optical Properties of the Sol-Gel Derived SnO₂ Films by Ammonia Treatment

Liu Xiaolin Liang Peihui Zhang Weiqing Gu Zhengtian Li Maohe
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(Received 19 January 1998; revised 23 March 1998)

Abstract The optical properties of NH₃-treatment SnO₂ films, prepared by sol-gel technique are investigated. It is found that the films have a good antireflective performance, and also have good electrical and mechanical performance.

Key words SnO₂ films, sol-gel technique, ammonia treatment, optical properties.