溶液法制备氧化锡薄膜及光学特性研究

王佳良**,刘贤哲,邓宇熹,袁炜键,周尚雄,张啸尘,姚日晖*,宁洪龙,彭俊彪 华南理工大学材料科学与工程学院高分子光电材料与器件研究所发光材料与器件国家重点实验室,广东广州 510640

摘要采用五水合氯化锡配制前驱体溶液,通过旋涂法在玻璃基底上制备了一种可见光平均透射率在 90%以上的 氧化锡透明薄膜。研究发现,对玻璃基底进行等离子预处理有助于改善氧化锡薄膜的表面质量。当等离子处理功 率为 25 W 时,薄膜表面质量最佳。在低于 500 ℃下,升高退火温度不仅可减少薄膜中的有机成分残留,而且可在 不改变薄膜物相的情况下增大薄膜的光学带隙。退火温度为 500 ℃时,薄膜开始发生由非晶到多晶的转变。 关键词 薄膜;氧化锡薄膜;溶液法;等离子表面处理;退火温度;光学带隙 中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201838.1031001

Fabrication and Optical Properties of Tin Oxide Thin Films by Solution Process

Wang Jialiang^{**}, Liu Xianzhe, Deng Yuxi, Yuan Weijian, Zhou Shangxiong, Zhang Xiaochen, Yao Rihui^{*}, Ning Honglong, Peng Junbiao

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, School of Material Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract The transparent tin oxide thin films with an average transmissivity larger than 90% are fabricated on the glass substrates by the spin-coating method with $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ as the source material of the precursor solution. The research results show that, the plasma pre-treatment to glass substrates is helpful to improve the surface quality of the tin oxide films and the best surface quality is obtained when the plasma treatment power is 25 W. The increase of the annealing temperature kept below 500 °C can not only reduce the residue of organic components but also increase the thin film band gap under the condition that the thin film phase compositions do not change. When the annealing temperature increases to 500 °C, the thin film phase composition changes from non-crystalline to polycrystalline. **Key words** thin films; tin oxide thin film; solution method; plasma surface treatment; annealing temperature; optical band gap **OCIS codes** 310.6870; 310.6860; 310.1860

1 引 言

近年来,透明金属氧化物半导体材料受到了 广泛的关注^[1]。相比于传统的硅基材料,金属氧 化物材料一般为非晶或微晶结构,其大面积制备 难度远低于单晶硅和多晶硅材料^[2-4],而载流子迁 移率 $(1 \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{[5-8]}$ 则高于非晶硅的 $(1.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1});$ 更重要的是,金属氧化物的禁 带宽度通常大于硅的(1.1 eV),这使得金属氧化物 半导体材料的光电稳定性远大于硅基材料的。 氧化锡是一种传统的氧化物半导体材料^[9],具 有高透明度,高化学、光电稳定性^[10-11],这些特点使 得它在透明电极、传感器、薄膜晶体管等方面具有较 高的应用潜力^[12-16]。相比于氧化铟锡(ITO)、氧化 铟镓锌(IGZO)和氧化铟锌(IZO)等几种含稀土金 属铟的透明金属氧化物材料^[5-8],锡在地壳内储量丰 富,故有必要对氧化锡薄膜制备工艺和光学特性开 展研究。金属氧化物薄膜的制备主要采用磁控溅射 工艺^[13],溶液法以其简单的工艺和低廉的价格受到 了广泛关注^[17-21]。本文采用溶液法制备了一种氧化

收稿日期: 2018-04-04; 修回日期: 2018-05-07; 录用日期: 2018-05-15

* E-mail: yaorihui@scut.edu.cn; ** E-mail: 302664468@qq.com

基金项目:国家重点研发计划(2016YFF0203600)、国家级大学生创新创业训练计划(201710561056)、国家自然科学基金(51771074,51521002,U1601651)、国家重点基础研究发展计划(2015CB655004)、广东省自然科学基金(2016A030313459, 2017A030310028)、广东省科技计划项目(2016B090907001,2016A040403037,2016B090906002,2017A050503002)、广州科技计划(201804020033)

锡薄膜,通过对基底进行等离子前处理,优化了薄膜 形貌,此基础上研究了不同退火温度下氧化锡薄膜 的物相组成与光学特性。

2 实 验

2.1 薄膜制备

将五水合氯化锡晶体溶于乙二醇甲醚溶剂中 24 h,制得浓度为 0.5 mol·L⁻¹的氧化锡前驱体溶 液。使用前,将前驱体溶液在 45 ℃下活化搅拌 10 min;过滤后,超声 15 min 静置待用。在玻璃基 底上滴加 60 μ L 前驱体溶液,先以 500 r/min 的转 速旋涂 6 s,然后以 5000 r/min 的转速旋涂 20 s;旋 涂完成后,将薄膜在 100 ℃下进行 5 min 预退火,然 后再在不同温度下退火 1 h。

2.2 表征

使用美国 Veeco 公司生产的 WYKO NT9300 型白光干涉仪和北京本原纳米仪器有限公司生产的 CSPM5500 型原子力显微镜观察薄膜表面形貌;使 用达因笔标定玻璃基底的表面张力;使用荷兰 PANalytical公司生产的Empyrean型X射线衍射 (XRD)仪表征氧化锡薄膜的物相;使用日本岛津公 司生产的IRPrestige-21型傅里叶变换红外光谱仪 表征薄膜中有机溶剂的残留情况;使用日本岛津公 司生产的UV-2600型紫外-可见分光光度计测定薄 膜的透射光谱。

3 结果与分析

3.1 基底等离子处理对薄膜表面形貌的影响

使用德国 Diener electronic 公司生产的 Atto 型等离子发生仪对玻璃基底进行表面处理,时间为 10 min,功率范围为 0~50 W,间隔为 12.5 W,然后 在其上制备薄膜。各薄膜边缘处均出现了不同程度 的沉积现象,如图 1 所示。随着等离子处理功率的 增加,薄膜边缘的不均匀性(沉积峰与基底表面高度 差 Z)先降低再增加,等离子处理功率为 25 W 时边 缘沉积峰高度 Z 有极小值 71 nm。



图 1 不同功率等离子处理基底的氧化锡薄膜白光干涉仪成像图(边缘)。(a)未处理;(b) 12.5 W;(c) 25.0 W;(d) 37.5 W;(e) 50.0 W Fig. 1 White light interference images of tin oxide films with substrates treated by plasma with different powers (edge). (a) Untreated; (b) 12.5 W; (c) 25.0 W; (d) 37.5 W; (e) 50.0 W

使用达因笔快速标定不同功率等离子处理的玻 璃基底的表面张力。边缘沉积峰高度 Z 和基底表 面张力随等离子处理功率的变化如图 2 所示。





由图 2 可知,随着等离子处理功率的升高,基底 表面张力先增大后减小。这是因为当功率较低时, 等离子体轰击玻璃表面,清除了吸附的污染,并产生 悬挂键,增大了基底的表面张力^[22];当功率较高时, 等离子体将玻璃基底表面部分原子溅射出来,同时 多余的能量使表面其他原子发生重排,降低了表面 能,使得基底表面张力随处理功率的升高而减小。

对比图 2 中两曲线可以发现,基底表面张力与 边缘沉积峰高度 Z 有明显的负相关关系。这是由 于基底表面张力的增大可以增加前驱体溶液对基底 的浸润性与黏附力^[22],旋涂过程中前驱体溶液不易 被甩至有限基底边缘而产生聚集^[23],旋涂薄膜的边 缘沉积现象减弱。

薄膜的中央区域表面形貌如图 3 所示。可以看出,基底的等离子处理对薄膜表面粗糙度 R_q同样有优化效果,处理功率为 25 W时,薄膜表面均方根粗糙度有最小值 0.40 nm。



图 3 不同功率等离子处理基底的氧化锡薄膜表面形貌(中央)。(a) 未处理; (b) 12.5 W; (c) 25.0 W; (d) 37.5 W; (e) 50.0 W Fig. 3 Surface morphologies of tin oxide films with substrates treated by plasma with different powers (center). (a) Untreated; (b) 12.5 W; (c) 25.0 W; (d) 37.5 W; (e) 50.0 W

3.2 薄膜成分组成

不同退火温度下的氧化锡薄膜的傅里叶变换红 外光谱(FTIR)如图 4 所示。





波数 $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为氢氧键的 伸缩振动吸收峰^[24],来源于薄膜中的锡前驱物质 $[\text{Sn}(\text{OH})_x]^{(4-x)+};这一成分来自前驱体溶液中的$ 反应^[21]:

 $\operatorname{Sn}^{4+} + x \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow [\operatorname{Sn}(\operatorname{OH})_x]^{(4-x)+} + x \operatorname{H}^+,$ (1)

式中 x 为化学计量数。波数 1470~1360 cm⁻¹ 处的吸收峰和 1250~1030 cm⁻¹处的吸收峰为 sp³杂化碳原子上的碳氢键弯曲振动和碳氧键弯 曲振动所致^[21],来源于薄膜中的锡前驱物质 [Sn(OCH₂CH₂OCH₃)_y]^{(4-y)+},这一成分来自前驱 体溶液中的反应^[21]:

 $Sn^{4+} + yCH_3OCH_2CH_2OH \longrightarrow$

[Sn (OCH₂CH₂OCH₃)_y]^{(4-y)+} + yH⁺, (2) 式中 y 为化学计量数。

由图 4 可知,未退火的薄膜有三处强度较大的 吸收峰,说明未退火的薄膜中仍有大量前驱物质尚 未分解。在 300 ℃下退火 1 h 后,三处吸收峰强度 显著减弱,表明热退火过程中,前驱物质发生分解反 应,碳、氢元素从体系中脱离。当退火温度升高到 400 ℃时,三处吸收峰的强度进一步减弱;500 ℃下 退火的薄膜中有三个吸收峰的强度与 400 ℃下退火 的薄膜接近,这表明在 400 ℃退火温度下,薄膜中的 前驱物质已经充分分解,因此随着温度进一步升高, 薄膜的红外吸收光谱不再发生显著改变。

图 5 所示为不同退火温度下氧化锡薄膜的 XRD图谱。未退火、300 ℃、400 ℃下退火的薄膜的 XRD 图谱中没有出现明显的衍射峰;而当退火温度 上升到 500 ℃时,XRD 图谱中出现了(110),(101) 晶面衍射峰。这表明当退火温度在 500 ℃以下时, 薄膜均处于非晶态;当退火温度升高到 500 ℃时,薄 膜才开始出现非晶向多晶相的转变。这是由于退火 温度低于 400 ℃时,薄膜中尚未分解的前驱物质作 为杂质会抑制氧化锡的结晶转变^[14];400 ℃时薄膜 中的前驱物质基本去除,升高温度会使薄膜向晶态 转变。以上结果表明,溶液法制备的氧化锡薄膜可 以在较大的工艺温度范围内保持非晶形态,有利于 维持薄膜的光学勾质性与光电稳定性^[25]。



图 5 不同温度退火的氧化锡薄膜的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of tin oxide films under different annealing temperatures

3.3 退火温度对薄膜表面形貌的影响

不同温度下退火的氧化锡薄膜的表面形貌如 图 6 所示。由图 6 可知,退火后随着前驱物质的分 解,薄膜表面的细密颗粒逐渐消除,粗糙度减小;高 温下薄膜表面产生片状的皲裂,导致薄膜表面粗糙 度增大。

3.4 光学性质

不同温度下退火的氧化锡薄膜的紫外-可见光透(UV-Vis)射光谱如图 7 所示。经换算可以得到不同退火温度的氧化锡薄膜的光学带隙拟合图(Tauc plot)^[25],如图 8 所示。从 Tauc plot 近紫外区线性段拟合出氧化锡薄膜的光学带隙:

 $K(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g),$ (3) 式中 α 为光学吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; E_g 为材料 的光学带隙;K 为与入射光频率无关的常数。

图 9 所示为氧化锡薄膜在可见光波段(340~ 760 nm)的平均透射率和光学带隙随退火温度的变 化。由图 9 可知,经过退火后,各薄膜的平均透射率 均在 90%以上,具有良好的透明性。随退火温度的 上升,薄膜透射率先增大后减小。结合薄膜 FTIR 测试结果可知,未退火的薄膜中存在大量未分解的



图 6 不同退火温度的氧化锡薄膜的表面形貌。(a) 未处理;(b) 300 ℃;(c) 400 ℃;(d) 500 ℃ Fig. 6 Surface morphologies of tin oxide films under different annealing temperatures. (a) Untreated; (b) 300 ℃; (c) 400 ℃; (d) 500 ℃





前驱物质和有机杂质,杂质成分的存在会增加薄膜 对入射光的散射和吸收,因此透射率较小^[26]。经退 火后,薄膜中的杂质成分被除去,因此透射率增大。 根据 XRD 测试结果,在 500 ℃下退火的薄膜为多 晶结构,晶界的存在加大了薄膜对入射光的散射^[27], 因此在 500 ℃下退火的薄膜透射率反而减小。

各薄膜光学带隙的拟合值与早先报道的值 (3.4~4.6 eV)^[28]均符合较好,且随着退火温度的升 高,薄膜光学带隙增大。这是因为在退火过程中,薄 膜中的杂质分子被烧结除去,局域态密度减小,增加 了价带顶附近的电子向上跃迁需要吸收的光子平均 能量,使薄膜的光学带隙增大^[29-30]。并且各温度下



(c) 400 ℃; (d) 500 ℃

退火的氧化锡薄膜的光学带隙均大于可见光最大光 子能量(约3.65 eV),有利于提高薄膜在可见光波段 的光电稳定性。

4 结 论

以五水合氯化锡为原料配置前驱体溶液,旋涂 制备了可见光波段平均透射率 90%以上的透明氧



随退火温度的变化



化锡薄膜。采用等离子发生仪对玻璃基底进行表面 处理,研究了等离子处理基底对薄膜形貌的影响。 当处理功率为0~50 W时,随处理功率的上升,基 底表面张力先增大后减小,薄膜边缘沉积峰高度先 减小后增大;当处理功率为25 W时,基底表面张力 为6.4×10⁻⁴ N·cm⁻¹,薄膜边缘沉积峰高度减小至 71 nm,表面粗糙度减小至0.40 nm,整体形貌达到 最佳。在不同温度下对薄膜进行1h退火,研究了 薄膜的物相成分以及光学特性。结果表明,随着退 火温度的增高,薄膜中的有机成分减少,光学带隙逐 渐增大;且当退火温度低于500℃时,薄膜均处于非 晶形态,当退火温度上升到500℃时才开始出现微 弱的结晶现象。

参考文献

- [1] Fortunato E, Barquinha P, Martins R. Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances[J]. Advanced Materials, 2012, 24(22): 2945-2986.
- [2] Depp S W, Juliana A, Huth B G. Polysilicon FET devices for large area input/output applications [C]. International electron devices meeting, 1980: 703-706.
- [3] Yuan Z J, Lou Q H, Zhou J, et al. Flat-top green laser crystallization of amorphous silicon thin film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(1): 205-209. 袁志军, 楼祺洪, 周军,等.平顶绿光晶化制备多晶 硅薄膜[J]. 中国激光, 2009, 36(1): 205-209.
- [4] Yin G Y, You L B, Wang Q S, et al. Line beam shaping system for preparation of low temperature poly-silicon[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(9): 0906002.
 尹广玥,游利兵,王庆胜,等,用于低温多晶硅制备

尹广玥,游利兵,王庆胜,等.用于低温多晶硅制备的线光束整形系统[J].中国激光,2017,44(9):

0906002.

- [5] Hosono H, Yasukawa M, Kawazoe H. Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 203: 334-344.
- [6] Hoffman R L, Norris B J, Wager J F. ZnO-based transparent thin-film transistors[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(5): 733-735.
- [7] Choi H S, Jeon S, Kim H, et al. The impact of active layer thickness on low-frequency noise characteristics in InZnO thin-film transistors with high mobility[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(17): 173501.
- [8] Li X F. Stability of low temperature and transparent amorphous InGaZnO thin film transistor under illumination[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(10): 956-959.
- [9] Ji Z G, He Z J, Song Y L. Preparation and characterization of in_doped p-type SnO₂ thin films by sol-gel dip-coating [J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(12): 4330-4333.
 季振国,何振杰,宋永梁.p型导电掺 In 的 SnO2 薄膜的制备及表征 [J].物理学报, 2004, 53(12): 4330-4333.
- [10] Racheva T M, Critchlow G W. SnO₂, thin films prepared by the sol-gel process[J]. Thin Solid Films, 1997, 292(1/2): 299-302.
- [11] Furusaki T, Takahashi J, Takaha H, et al. Formation process of SnO₂ thin films by sol-gel method[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, 101(1172): 451-455.
- [12] Murali Babu B, Vadivel S. High performance humidity sensing properties of indium tin oxide (ITO) thin films by sol-gel spin coating method[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(3): 2442-2447.
- Kadhim I H, Hassan H A. Room temperature hydrogen gas sensor based on nanocrystalline SnO₂, thin film using sol-gel spin coating technique[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(5): 4356-4362.
- [14] Liu X Z, Ning H L, Chen J Q, et al. Highperformance back-channel-etched thin-film transistors with amorphous Si-incorporated SnO₂ active layer[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(11): 1245-1246.
- [15] Zhao M J, Lan L F, Xu H, et al. Wet-etch method for patterning metal electrodes directly on amorphous oxide semiconductor films[J]. ECS Solid State Letters, 2012, 1(5): P82-P84.
- [16] Luo D X, Zhao M J, Xu M, *et al*. Damage-free back channel wet-etch process in amorphous indium-zinc-

0331001.

oxide thin-film transistors using a carbon-nanofilm barrier layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14): 11318-11325.

- [17] Norris B J, Anderson J, Wager J F, et al. Spin-coated zinc oxide transparent transistors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, 36(20): L105-L107.
- [18] Niederberger M, Garnweitner G, Buha J, et al. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006, 40(2/3): 259-266.
- [19] Smith J, Zeng L, Khanal R, et al. Cation size effects on the electronic and structural properties of solutionprocessed in-X-O thin films[J]. Advanced Electronic Materials, 2015, 1(7): 1500146.
- [20] Jan H E, Hoang H, Nakamura T, et al. Amorphous in-Si-O films fabricated via solution processing [J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(6): 3610-3614.
- [21] Park S, Kim C H, Lee W J, et al. Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2017, 114: 1-22.
- [22] Xiao D Q, Zhu J G, Zhu J L, et al. Thin film physics and devices [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.
 肖定全,朱建国,朱基亮,等. 薄膜物理与器件[M].
 北京:国防工业出版社, 2011.
- [23] Liu N L, Ai N, Hu D G, et al. Effect of spincoating process on the performance of passive-matrix organic light-emitting display[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(8): 679-684.
 刘南柳, 艾娜, 胡典钢, 等. 旋涂方式对有机发光显 示屏发光均匀性及性能的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(8): 679-684.
- [24] Zhang W Q, Zhen Y, Ma N, et al. Organic chemistry[M]. Shanghai: Higher Education Press, 2011.

张文勤,郑艳,马宁,等.有机化学[M].上海:高等 教育出版社,2011.

- [25] Yao R H, Zheng Z K, Zeng Y, et al. Preparation of Al₂O₃ dielectric layers at room temperature based on flexible displays[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(3): 0331001.
 姚日晖,郑泽科,曾勇,等.基于柔性显示器件的氧化铝介电层室温制备[J].光学学报, 2017, 37(3):
- [26] Hou H H, Zhang T, Wang B, et al. Effects of annealing time on the structure and optical properties of aluminum-doped zinc oxide thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(s1): s131001.
 侯海虹,张涛,王斌,等.退火时间对 AZO 薄膜结构及光学性质的影响[J].光学学报, 2015, 35(s1): s131001.
- [27] Sun X L, Chen P H, Zhou L, et al. Effect of polyethylene glycol on microstructure and self-cleaning properties of titanium dioxide films[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(1): 0116001.
 孙喜莲,陈鹏辉,周浪,等.聚乙二醇对二氧化钛薄 膜结构及其自清洁性能的影响[J].光学学报, 2018, 38(1): 0116001.
- [28] Akgul F A, Gumus C, Er A O, et al. Structural and electronic properties of SnO₂ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 579: 50-56.
- [29] Tang M, Li Y N, Yin B, et al. Influence of hydrogen peroxide on optical properties of a-IGZO thin films by solution process[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2016, 31(12): 1124-1130.
 汤猛,李勇男,殷波,等.H₂O₂对溶液法制备 a-

IGZO 薄膜光学特性的影响[J].液晶与显示,2016, 31(12):1124-1130.

[30] Wang J, Wang Z, Huang B, et al. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4024.