

Preparation and Transparent Conductivity of Antimony-Doped Tin Oxide Thin Film by Sol-gel Method

Wei Cai^{1,2*}, Chun-lin Fu¹, Jia-cheng Gao², Xue Chen¹, Xiao-ling Deng¹

¹ School of Metallurgical and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing, China

² College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing, China

Email: caiwei_cqu@163.com

Abstract: Antimony-doped tin oxide thin films were prepared by sol-gel spin coating and using inorganic metallic salt precursors of tin chloride and antimony trichloride. Crystal structure, surface morphology, optical properties and conductivity of antimony-doped tin oxide have been investigated. It is indicated that pure tin oxide and antimony-doped tin oxide thin films are single phase tetragonal rutile structure. The lattice constant (a and c) and optical bandgap decrease with the increasing of antimony content. When antimony content is 10 at.%, the sheet resistance of the film is the lowest.

Keywords: sol-gel; tin oxide; antimony; optical properties; conductivity

Sb 掺杂 SnO₂ 薄膜溶胶-凝胶法制备及透明导电性研究

蔡苇^{1,2*}, 符春林¹, 高家诚², 陈雪¹, 邓小玲¹

¹ 重庆科技学院冶金与材料工程学院, 重庆, 中国, 401331

² 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆, 中国, 400044

Email: caiwei_cqu@163.com

摘要: 以金属无机盐 SnCl₂·2H₂O 和 SbCl₃ 为原料, 采用溶胶-凝胶旋涂法制备掺锑氧化锡薄膜, 对其晶体结构、表面形貌、光学性质和导电性进行了研究。结果表明: 纯氧化锡和掺锑氧化锡薄膜均为单相四方金红石结构; 氧化锡薄膜的晶格常数 (a 和 c) 和光学带隙均随锑量增加而减小; 当锑量为 10 at.% 时, 薄膜的方块电阻最低。

关键词: 溶胶-凝胶; 氧化锡; 锑; 光学性质; 导电性

1 引言

SnO₂ 是 n 型宽带隙半导体 ($E_g=3.6$ eV~4.0 eV), 因其具有优良的光电性, 可用于光电器件、气敏元件、薄膜电阻、平板液晶显示器、透明电极、电致发光等领域^[1-4]。由于纯的 SnO₂ 薄膜电阻率高, 其载流子浓度由氧空位决定, 很难控制。通过掺杂可以使 SnO₂ 薄膜在保持可见光区高透射率的同时, 改善其导电性, 常见的掺杂物有 Sb^[5]、F^[6-7]、In^[8]、Ga^[9]、Nb^[10] 等。

SnO₂ 薄膜常见的制备方法有: 磁控溅射法、喷雾热解法、脉冲激光沉积法 (PLD)、化学气相沉积法 (CVD)、溶胶-凝胶法 (Sol-gel)^[1-13], 其中溶胶-凝胶法具有易于制备大面积高纯薄膜、掺杂量可严格控制、成本低等优点而受到青睐。本文采用无机金属盐为原料, 以石英玻

璃基片为衬底, 采用溶胶-凝胶旋涂法制备 SnO₂:Sb (简称 ATO) 薄膜, 研究 Sb 掺量对薄膜微结构、光学性质和导电性的影响。

2 实验过程

2.1 样品制备

溶胶的配制: 将 0.1mol 的 SnCl₂·2H₂O (纯度 >98.0%, 成都科龙) 溶于 200ml 无水乙醇中, 超声波振荡 10 分钟全部溶解后置于 80℃ 恒温水浴锅中回流 4 小时, 然后经 30℃ 恒温水浴 48 小时陈化得到澄清的 SnO₂ 溶胶。

将 0.25mol 的 SnCl₂·2H₂O 溶于 500ml 无水乙醇中, 超声波振荡 10 分钟全部溶解后置于 80℃ 恒温水浴锅中加热 4 小时, 将溶液平均分成 3 份, 在 3 份溶液中分别加入 5ml 盐酸, 得到 Sn 前驱液。将 0.1mol 的 SbCl₃ (纯度 >99.0%, 成都科龙) 溶于 200ml 无水

资助信息: 重庆市高校优秀人才项目; 教育部“春晖计划” (Z2007-1-63013)

乙醇中，超声波振荡 10 分钟全部溶解后置于 80℃ 恒温水浴锅中加热 4 小时得到 Sb 乙醇溶液，将 Sb 乙醇溶液按一定摩尔比（5%、10%、15%）滴加到配好的 Sn 乙醇溶液中，经 80℃ 恒温水浴锅中加热 4 小时后再经 30℃ 恒温水浴 48 小时得到 Sb 掺杂 SnO₂ 溶胶。

薄膜的制备：将纯 SnO₂ 溶胶和不同 Sb 掺杂量的 SnO₂ 溶胶分别滴在已清洗的石英玻璃基片上采用台式匀胶机（KW-4A，鑫有研）分别在低速（500 转/分）下和高速（3000 转/分）下旋涂 15 秒和 20 秒，然后在 100℃ 下保温 10 分钟，如此反复，得到所需的厚度（本实验薄膜均为 10 层，经台阶仪测试膜厚为 800~850 nm）。最后放入管式气氛炉在 550℃ 下热处理 1 小时，得到纯 SnO₂ 薄膜和 ATO 薄膜。

2.2 结构分析及性能测试

结构分析：采用丹东方圆的 D-2700 型 X 射线衍射仪分析薄膜的物相结构（Cu 靶，管电压：35kV，管电流：20mA，扫描速度：0.05°）。用奥林巴斯 GX71 金相显微镜观察薄膜表面形貌。用美国维易科公司的 Dektak 150 型台阶仪测薄膜的厚度。

性能测试：采用广州半导体材料研究所 SDY-5 型双电测四探针测试仪测量薄膜方阻。用北京普析 UV-1750 型紫外可见分光光度计测量薄膜的透射谱（扫描范围：200~1100 nm，步宽 1 nm）。

3 结果与讨论

3.1 微结构

3.1.1 晶体结构

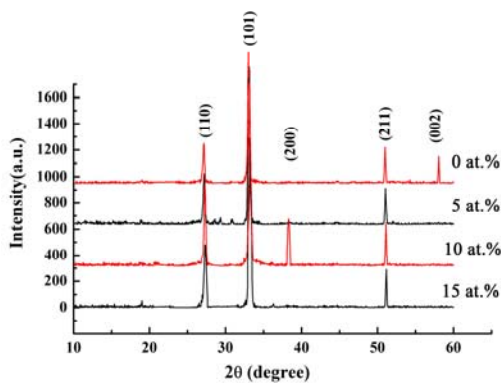


Figure 1. XRD patterns of tin oxide thin films with different Sb contents

图 1. 不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱

图 1 为不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出，纯 SnO₂ 和 ATO 薄膜均为单相四方金红石结构（与 PDF no. 41-1445 卡片对应），未观察到第二相的存在，说明 Sb 已进入 SnO₂ 晶胞。纯 SnO₂ 和 ATO 薄膜的衍射峰既强而尖锐，说明结晶程度很高。从图中还看出，随着 Sb 量增加，薄膜的衍射峰向高角度区移动，说明 SnO₂ 薄膜的晶面间距随着 Sb 量增加而减小。同时，还发现随着 Sb 量增大，衍射峰逐渐宽化，根据谢乐公式可计算出薄膜的晶粒尺寸分别为：26.2 nm（0 at.%）、17.3 nm（5 at.%）、16.5 nm（10 at.%）和 14.3 nm（15 at.%），即薄膜晶粒尺寸随 Sb 量增大而减小。这是由于 Sb 量增大，薄膜的晶格畸变加剧，阻碍了晶粒的生长所致^[14]。

图 2 为根据图 1 的数据计算得到的 SnO₂ 薄膜晶格常数与 Sb 掺杂量的关系图。从图中可以看出，四方金红石结构的 SnO₂ 薄膜的 *a* 和 *c* 均随着 Sb 量增加而减小，这是因为 Sb³⁺ 在掺杂过程中，由于薄膜的热处理过程使 Sb³⁺ 转变为 Sb⁵⁺，而 Sb⁵⁺ 的离子半径和电负性分别为 0.062nm 和 1.9，接近于 Sn⁴⁺（离子半径为 0.071nm，电负性为 1.8），离子半径较小的 Sb⁵⁺ 取代晶格中离子半径较大的 Sn⁴⁺，从而引起 SnO₂ 薄膜晶格常数的减小。

3.1.2 表面形貌

在光学显微镜下对溶胶-凝胶法制备的 ATO 薄膜的表面形貌进行观察，发现制得的薄膜表面无裂纹，且较为均匀。图 3 为掺 10at.%Sb 的 SnO₂ 薄膜的表面形貌图。

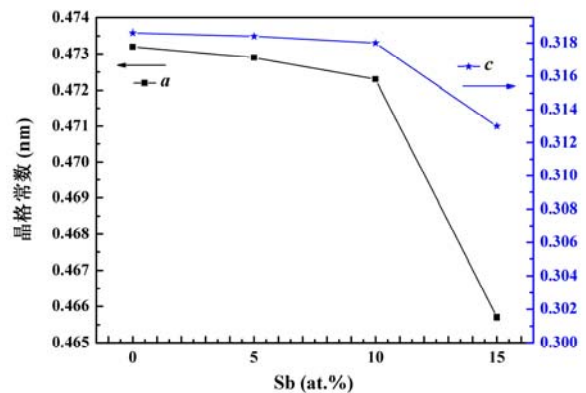


Figure 2. Lattice constant of tin oxide thin films with different Sb contents

图 2. SnO₂ 薄膜晶格常数与 Sb 掺杂量的关系

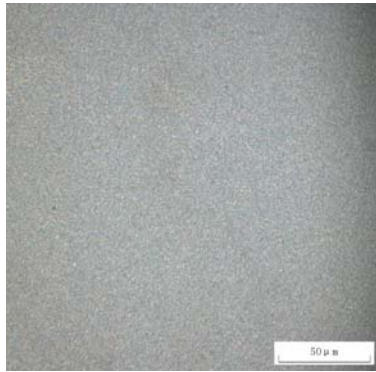


Figure 3. Surface morphology of antimony-doped tin oxide thin films

图 3. 掺 Sb 的 SnO₂ 薄膜的表面形貌

3.2 光学性质

3.2.1 紫外-可见光透过率

图 4 为不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的透射谱。从图中可以看出，在可见光区（波长：390 nm~760 nm），SnO₂ 薄膜的透过率随着 Sb 量增加而减小。当 Sb 量为 0~10 at.% 时，可见光透过率均大于 80%；当 Sb 量为 15 at.% 时，可见光透过率有较大程度下降，波长在 390~620 nm 范围内的可见光透过率小于 80%，说明 Sb 掺量到一定程度会引起可见光透光性变差。此外，从图中还可以明显看出，SnO₂ 薄膜的吸收边随着 Sb 量增加向长波段区移动（红移）。

3.2.2 光学带隙

对于直接带隙半导体，光学带隙（也称光学禁带宽度）可以由 Tauc 方程^[15]：

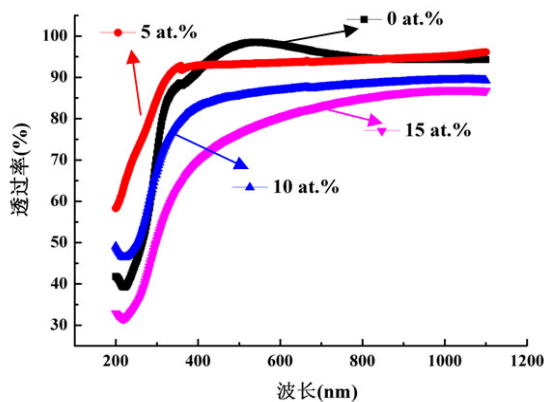


Figure 4. Transmission spectrum of tin oxide thin films with different Sb contents

图 4. 不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的透射谱

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (1)$$

式中： A 为与材料性质有关的常数， α 为吸收系数（单位为 cm^{-2} ）， hv 为光子能量（单位为 eV）。通过作 $(\alpha hv)^2 - hv$ 的关系曲线，并由外推法作曲线的切线，切线与横坐标的交点（ $\alpha=0$ ）即为薄膜的光学禁带宽度。

$$\text{吸收系数 } \alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

式中： T 为薄膜在不同波长的透过率， t 为薄膜的厚度，根据薄膜的紫外-可见光的透射谱以及薄膜的厚度即可计算出薄膜在不同波长处的吸收系数。

图 5 为不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的 $(\alpha hv)^2 - hv$ 曲线。通过对曲线作线性拟合后延长至 X 轴，找出了纯 SnO₂ 薄膜和 ATO 薄膜的光学带隙分别是 4.06 eV（0 at.%）、4.03 eV（5 at.%）、3.91 eV（10 at.%）和 3.87 eV（15 at.%），即 ATO 薄膜的光学带隙随着 Sb 量增加而减小，这主要是因为 Sb⁵⁺ 取代 Sn⁴⁺，在靠近导带底部形成施主杂质能级，使得导带底部下移，引起禁带变窄。

3.3 导电性

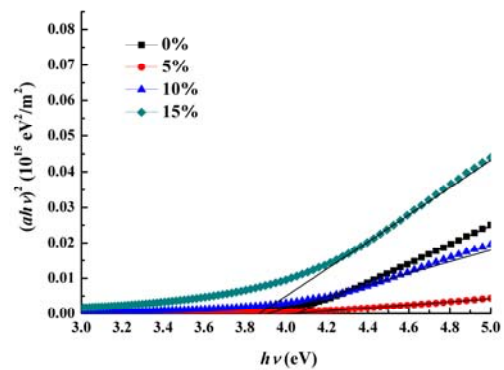


Figure 5. $(\alpha hv)^2 - hv$ curve of tin oxide thin films with different Sb contents

图 5. 不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的 $(\alpha hv)^2 - hv$ 曲线

Table 1. Sheet resistance of tin oxide thin films with different Sb contents

表 1. 不同 Sb 量的 SnO₂ 薄膜的方块电阻

Sb 掺量(at.%)	平均方块电阻 Ω/\square
0	电阻过大，仪器无法测出
5	731.73
10	334.24
15	428.40

从表 1 中可以看出, 纯 SnO_2 薄膜的方块电阻采用 SDY-5 型四探针测试仪无法测出, 这说明其电阻过大, 超过了四探针测试仪的量程。随着 Sb 掺量增加, ATO 薄膜的方块电阻逐渐减小; 当 Sb 量为 10 at.% 时, 达到最小值; 当 Sb 量进一步增大, ATO 薄膜的方块电阻逐渐增大。这是因为 Sb 离子主要以 Sb^{5+} 形式存在, 当 Sb^{5+} 掺杂取代晶格中 Sn^{4+} 离子位置, 产生多余的电子, 这种电子受到的束缚作用较弱, 能够在晶体中自由移动, 成为自由载流子。随着 Sb 量增大, 自由载流子浓度增大, 导电性提高, 方块电阻降低。当 Sb 掺量继续增大, 由于 Sb^{5+} 离子在晶格中的溶解度是有限的 (虽然经 XRD 分析 (如图 1 所示) 未发现第二相, 但 XRD 是存在检测极限的), 而且掺杂离子本身也是一种晶格缺陷, 对电子有较强的散射作用, 当浓度过高时, 会因为散射而影响载流子的迁移率, 从而使导电性变差。

4 结论

以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 为原料, 采用溶胶-凝胶旋涂法制备了无裂纹、表面均匀的 SnO_2 : Sb 透明导电薄膜, 研究了 Sb 量与薄膜晶体结构、光学性质和导电性的关系, 得出如下结论:

(1) ATO 薄膜仍为四方金红石结构, 薄膜的晶格常数 a 和 c 随着 Sb 量增加而减小。

(2) 当 Sb 量为 0~10 at.% 时, ATO 薄膜在可见光区具有大于 80% 的透过率, 但当 Sb 量为 15 at.% 时, 薄膜在可见光区的透过率有较大程度下降。

(3) ATO 薄膜的光学带隙随着 Sb 量的增加而减小。

(4) 随着 Sb 掺量增加, ATO 薄膜的方块电阻逐渐减小, 当 Sb 量为 10 at.% 时, 达到最小值, 当 Sb 量进一步增大, ATO 薄膜的方块电阻逐渐增大。

综合考虑, 当 Sb 量为 10 at.% 时, ATO 薄膜具有良好的透明导电性。

References (参考文献)

[1] A. Y. El-Etre, S. M. Reda. Characterization of nanocrystalline

- SnO_2 thin film fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22): 6601-6606.
- [2] Lingyi Kong, Jin Ma, Zhen Zhu, et al. Synthesis of orthorhombic structure epitaxial tin oxide film [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(12): 1350-1353.
- [3] Zhen Jin, Guangtao Fei, Xueli Cao, et al. Fabrication and optical properties of mesoporous SnO_2 nanowire arrays [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(8): 5471-5474.
- [4] Massimiliano D'Arienzo, Lidia Armelao, Adriana Cacciamani, et al. One-step preparation of SnO_2 and Pt-doped SnO_2 as inverse opal thin films for gas sensing [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(13): 4083-4089.
- [5] Jing Kong, Hongmei Deng, Pingxiong Yang, et al. Synthesis and properties of pure and antimony-doped tin dioxide thin films fabricated by sol-gel technique on silicon wafer [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2-3): 854-859.
- [6] V Bilgin, I Akyuz, E Ketenci, et al. Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22): 6586-6591.
- [7] Xiaoming Huang, Zhexun Yu, Shuqing Huang, et al. Preparation of fluorine-doped tin oxide (SnO_2 : F) film on polyethylene terephthalate (PET) substrate [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(15): 1701-1703.
- [8] V Senthikumar, P Vickraman, M Jayachandran, et al. Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation [J]. *Vacuum*, 2010, 84(6): 864-869.
- [9] Tieying Yang, Xiubo Qin, Huanhua Wang, et al. Preparation and application in p-n homojunction diode of p-type transparent conducting Ga-doped SnO_2 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(19): 5542-5545.
- [10] DR Leite, IO Mazali, EC Aguiar, et al. The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(19): 6256-6259.
- [11] Jin Ma, Xiaomei Liu, Shiyong Zhang, et al. Structure and electronic properties for SnO_2 : Sb films prepared at lower substrate temperature by R.F magnetron sputtering [J]. *Acta Energetica Solaris Sinca*, 2004, 25(2): 148-151 (Ch).
马瑾, 刘晓梅, 张士勇, 等. 低温磁控溅射 SnO_2 : Sb 透明导电膜结构与导电性能 [J]. *太阳能学报*, 2004, 25(2): 148-151 (Ch).
- [12] Jiamiao Ni, Xiujian Zhao, Xiaolin Zheng, et al. Latest progress of P-type SnO_2 transparent conducting oxide films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(5): 531-535 (Ch).
倪佳苗, 赵修建, 郑小林, 等. P 型透明导电 SnO_2 薄膜的研究进展 [J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(5): 531-535.
- [13] Xiang Zhou, Qingnan Zhao, Peng Wang, et al. Preparation of SnO_2 : Sb films on SiO_2 -coated soda-lime glass by chemical vapor deposition method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(5): 600-605 (Ch).
周祥, 赵青南, 王鹏, 等. 镀 SiO_2 膜玻璃基片上化学气相沉积法制备 SnO_2 : Sb 薄膜 [J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(5): 600-605.
- [14] C Xu, J Tamaki, N Miura, et al. Stabilization of SnO_2 ultrafine particles by additives [J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(4): 963-971.
- [15] J Tauc. Amorphous and liquid semiconductor [M]. New York: plenum Press, 1974, 159.