

# SnO<sub>2</sub> Sb 薄膜的制备和光致发光性质\*

王玉恒 马瑾 计峰 余旭浒 张锡健 马洪磊

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

**摘要:** 用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备出 SnO<sub>2</sub> Sb 薄膜. 制备样品为多晶薄膜, 具有纯氧化锡的四方金红石结构和(110)择优取向, Sb 离子以替位式掺杂的形式存在于 SnO<sub>2</sub> 晶格中. 室温条件下对样品进行光致发光测量, 在 392nm 附近观测到强的紫外-紫光发射, 发射强度随制备功率的增加而增强, 且样品退火后发射强度也明显增强. 紫外-紫光发射的起源被归于由 Sb 形成的施主能级和受主能级之间的电子跃迁.

**关键词:** SnO<sub>2</sub> Sb 薄膜; 射频磁控溅射; 光致发光

**PACC:** 6855; 8115C; 7855

**中图分类号:** TN304. 21

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)05-0922-05

## 1 前言

近年来, 由于对短波长发光器件的巨大市场需求, 人们越来越关注宽禁带半导体的研究. ZnO (带隙为 3.37eV, 激子束缚能为 60meV) 和 Mg 掺杂的 ZnO 一直是人们的研究热点<sup>[1~4]</sup>, 并已有相应的发光器件出现. 最近作为宽禁带半导体的 SnO<sub>2</sub> 也引起了人们的关注<sup>[5~7]</sup>. 与 ZnO 相比, SnO<sub>2</sub> 有着更为优越的特征, 首先是更宽的带隙和更高的激子束缚能, 室温下分别是 3.6eV 和 130meV<sup>[8]</sup>; 其次是较低的制备温度和更高的化学稳定性. 因此, SnO<sub>2</sub> 是一种很有前途的紫外和蓝光材料.

过去人们对 SnO<sub>2</sub> 及掺杂 SnO<sub>2</sub> 薄膜的研究主要集中在透明导电和气敏性质方面, 光学性质的研究多限于透射、反射和折射<sup>[9~13]</sup>, 有关其光致发光方面的报道非常少. 制备 SnO<sub>2</sub> 和掺杂 SnO<sub>2</sub> 薄膜材料有多种方法, 如化学气相沉积法 (CVD)<sup>[10]</sup>、溶胶凝胶法 (Sol-gel)<sup>[14,15]</sup>、脉冲激光淀积法 (PLD)<sup>[16]</sup> 和电子束蒸发法 (EBE)<sup>[17]</sup> 等. 本文采用射频磁控溅射方法制备出了锑掺杂的氧化锡薄膜 (SnO<sub>2</sub> Sb), 通过 Sb 的掺杂来改变 SnO<sub>2</sub> 的发光性质. 在室温条件下发现 SnO<sub>2</sub> Sb 在 392nm 附近存在强的紫外-紫

光发射, 研究了不同功率及退火对薄膜发光性质的影响, 并对 SnO<sub>2</sub> Sb 的光致发光机制进行了研究.

## 2 实验

采用 JPGF-450 型射频磁控溅射系统在玻璃衬底上制备 SnO<sub>2</sub> Sb 薄膜, 系统的本底真空度是 10<sup>-3</sup> Pa. 溅射所用陶瓷靶是由纯度为 99.99% SnO<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末经混合、球磨后压制成坯, 再经 1300 烧结而成, 靶中 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重量比是 4%. 用纯度为 99.99% 的氩气和氧气作为工作气体, 由可控制阀门分别控制气体的流量. 溅射过程中, 控制真空室内氩气压强为 1Pa, 氧分压为 1.5Pa, 靶与衬底间的距离是 5cm. 溅射功率分别是 100, 150 和 200W, 溅射时间是 25min, 衬底温度为 100 .

用 RIGAKU D/MAX-A 型 X 射线衍射仪 (CuK 辐射波长为 0.154178nm) 测试样品结构. 用 APM-0190 型原子力显微镜 (AFM) 获得样品的表面形貌. 用 MicrolabMK 型 X-射线光电子谱仪 (XPS) 对薄膜进行成分分析. 使用激发源为 325nm 的 He-Cd 激光器的光谱仪测量样品的室温光致发光谱.

\*国家自然科学基金(批准号:90401004), 教育部科学技术研究(批准号:02165)资助项目

王玉恒 男, 1980 年出生, 硕士研究生, 从事宽禁带半导体材料的研究.

马瑾 男, 1960 年出生, 博士, 教授, 从事宽禁带半导体材料的研究.

2004-07-04 收到, 2004-10-08 定稿

### 3 结果和讨论

图 1 给出了不同溅射功率下制备 SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜的 X 射线衍射谱. 可以看出, 制备薄膜为氧化锡四方金红石结构的多晶薄膜, 具有 (110) 方向的择优取向性. (110) 峰的强度随着制备功率的增加而增强, 其半高宽则相应减小. 通过 Scherrer 公式, 由 (110) 峰的半高宽计算得到谱线 a, b 和 c 所对应的晶粒尺寸分别是 22.2, 26.8 和 29.2 nm. 上述实验结果表明, 随着制备功率的增加, 薄膜的晶粒变大, 样品的结晶性变好.

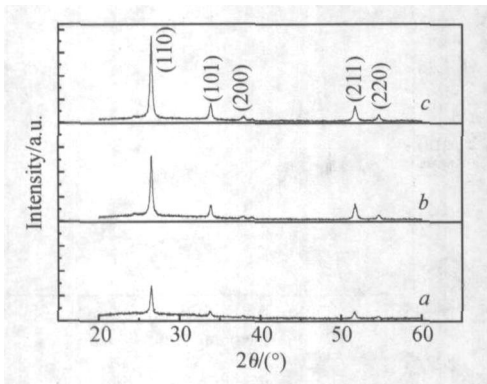
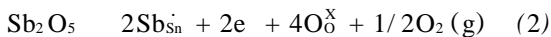


图 1 不同功率条件下制备样品 SnO<sub>2</sub>-Sb 的 XRD 谱 a: 100W; b: 150W; c: 200W

Fig.1 XRD spectra of deposited samples with different power a: 100W; b: 150W; c: 200W

SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜的 X 射线衍射未探测到 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相, 说明 Sb<sup>3+</sup> 和 Sb<sup>5+</sup> 离子占据了 Sn 离子的位置, 形成替位式掺杂, 分别起到施主和受主的作用<sup>[12, 18-20]</sup>. Sb 取代 Sn 位置这一过程可由下面两个反应方程表示<sup>[21]</sup>:



其中, Sb<sub>Sn</sub> 代表占据了 Sn 位置的 Sb, 且带有一个单位的负电荷; Sb<sub>Sn</sub><sup>+</sup> 也代表占据了 Sn 位置的 Sb, 但带有一个正电荷; V<sub>O</sub><sup>··</sup> 代表一个带有两个正电荷的氧空位; O<sub>O</sub><sup>×</sup> 则是不带有任何电荷的处于原来位置的氧元素. 从该方程中, 可以看出, Sb<sup>3+</sup> 占据 Sn<sup>4+</sup> 晶格位置形成一个受主能级; 而 Sb<sup>5+</sup> 占据 Sn<sup>4+</sup> 的晶格位置形成施主能级.

图 2 给出不同功率条件下制备 SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜的 AFM 立体图像, 图像 (a), (b) 和 (c) 对应的制备功率分别是 100, 150 和 200W. 从 (a), (b) 和 (c) 可

以看出, 所制备的样品是多晶薄膜, 随制备功率增加, 晶粒更加致密, 晶化程度变好, 晶粒尺寸变大, 这与 XRD 的实验结果是一致的.

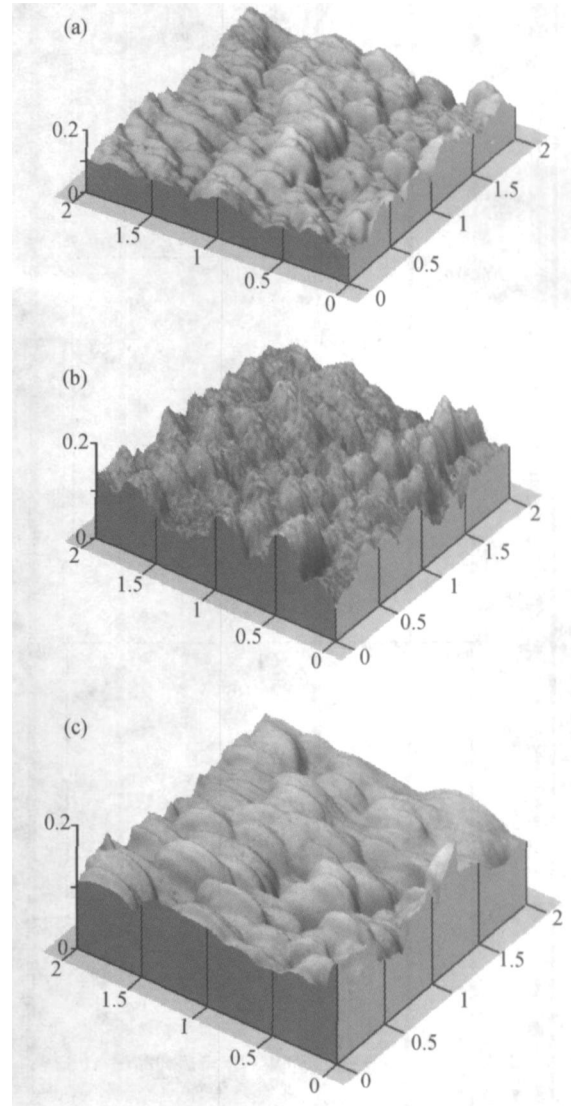


图 2 不同功率条件下制备样品 SnO<sub>2</sub>-Sb 的 AFM 立体图像 (单位: μm) (a) 100W; (b) 150W; (c) 200W

Fig.2 Three-dimensional AFM graph (unit: μm) of deposited samples with different powers (a) 100W; (b) 150W; (c) 200W

150W 功率条件下制备 SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜样品的 XPS 谱如图 3 所示, (a) 是全谱, (b) 和 (c) 分别对应 Sn 和 O 的 XPS 高分辨谱. 可以看出, Sn3d<sub>5/2</sub> 的结合能为 486.15eV, Sn3d<sub>3/2</sub> 的结合能为 494.6eV, O1s 的结合能为 530.45eV, 这些结果与其他文献报导的结果是一致的<sup>[22]</sup>. 但是因为 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中 Sb3d 的结合能为 530.3eV, 和 O1s 的位置非常接近, 所以谱中 Sb 的峰被 O1s 的峰掩盖了.

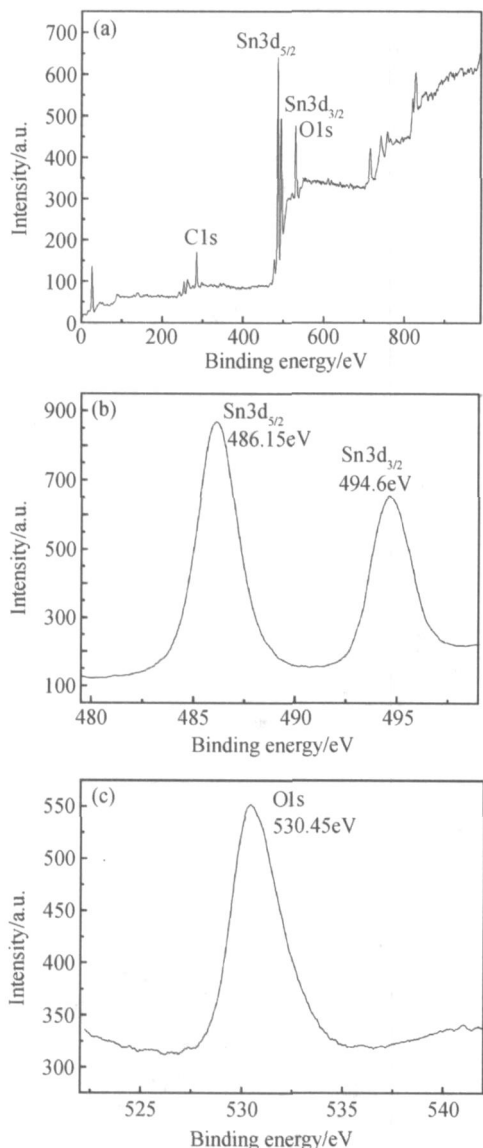


图 3 150W 功率条件下制备  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜样品的 XPS 谱  
(a) 全谱; (b)  $\text{Sn}3d_{5/2}$  和  $\text{Sn}3d_{3/2}$  的 XPS 谱; (c)  $\text{O}1s$  的 XPS 谱  
Fig. 3 XPS survey scan spectra of  $\text{SnO}_2$ -Sb films deposited with 150W power (a) Whole spectra; (b)  $\text{Sn}3d_{5/2}$  and  $\text{Sn}3d_{3/2}$  XPS; (c)  $\text{O}1s$  XPS

150W 条件下制备的  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜退火前和经 400 °C 退火后的光致发光谱如图 4 所示, 其中谱线 a 对应空气中退火后的样品, 谱线 b 是退火前样品的光致发光谱. 从图中看出, 在 392nm (3.18eV) 附近存在很强的紫外-紫光发射, 430nm (2.88eV) 处有一个肩部, 520nm (2.38eV) 附近还有一个很弱的宽峰; 另外可以看出退火后样品的紫外-紫光发射强度明显增加. 在多晶和纳米晶体氧化物中, 氧空位是最常见的施主缺陷, 一般在发光过程中起到重要作用. Kim<sup>[6]</sup> 等人在低温及常温下未掺杂  $\text{SnO}_2$  中观测

到位于 3.13eV 的强度较弱的宽峰, 并认为峰的起源和氧空位形成的施主能级有着密切关系. 由于我们采用磁控溅射法制备  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜, 薄膜样品中的氧空位是不可避免的; 而退火后氧空位数目减少<sup>[7]</sup>, 因此由氧空位形成的施主能级也相应减弱. 从图 4 中的光致发光谱强度变化可以看到, 退火后薄膜的紫外-紫光发射强度明显增强, 氧空位数目的减少并没有导致紫外-紫光发射强度相应减弱. 这一结果表明: 氧空位对  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜的紫外-紫光发射并不起关键作用.

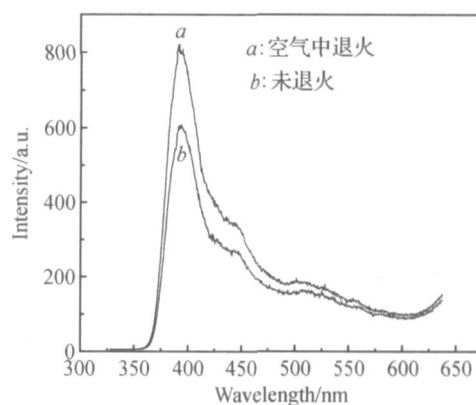


图 4 150W 功率下制备样品的退火光致发光谱

Fig. 4 Annealed PL spectra of the deposited  $\text{SnO}_2$ -Sb films with 150W

在 Sb 的替位式掺杂作用下,  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜中同时存在施主能级和受主能级, 紫外-紫光发射的主要起因被归于由 Sb 形成的施主能级与受主能级之间的电子跃迁.  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜在退火后, 一方面其结晶化变好, 缺陷态减少, 由缺陷态导致的非辐射复合减弱<sup>[23]</sup>; 另一方面 Sb 离子形成的替位式掺杂更加理想, 由  $\text{Sb}^{5+}$  形成的施主数目增加, 有更多的电子从施主能级跃迁到受主能级, 因此紫外-紫光发射强度增加.

不同功率条件下制备  $\text{SnO}_2$ -Sb 薄膜的室温光致发光谱如图 5 所示, 谱线 a, b, c 对应的制备功率分别是 200, 150, 100W. 三条谱线均有 392nm 附近的紫外-紫光发射及 430nm 附近的肩部; 另外谱线 a 和 b 在 520nm 附近还有一个较宽的弱峰; 随功率的增加, 紫外-紫光发射强度也相应增加, 在 200W 功率下生长薄膜的紫外-紫光发射最强, 150W 条件下的发光峰次之, 100W 的发光峰最弱. 由样品的 X 射线衍射谱及 AFM 图像可知, 当制备功率为 100W 时, (110) 衍射峰的强度较弱, 样品的晶粒较小, 结晶

度较差,这一方面导致了大量缺陷态的存在,使非辐射复合增强;另一方面影响了 Sb 的替位式掺杂的形成,从而使紫外-紫光发射强度较弱.当功率增大后,SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜的衍射峰强度增加,择优取向更加明显,说明样品的结晶性变好,缺陷态数目减少,相应的非辐射复合减弱;同时 Sb 的替位式掺杂更加理想,形成了较强的施主和受主能级,因此 SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜的紫外-紫光发射强度明显增大.

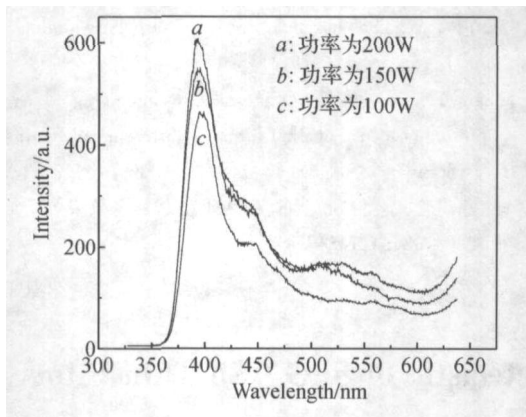


图5 不同功率条件下制备样品 SnO<sub>2</sub>-Sb 的光致发光谱  
Fig.5 PL spectra of deposited samples with different power

对于 SnO<sub>2</sub>-Sb 样品光致发光谱中 430nm 处的肩部及 500nm 以后的弱峰,可能起源于样品中固有缺陷导致的能级间发射,但目前具体的发光机制还不是很清楚,有待进一步的研究.

## 4 结论

采用射频磁控溅射方法在不同功率条件下分别在玻璃衬底上制备出了 SnO<sub>2</sub>-Sb 薄膜.制备的薄膜具有多晶氧化锡的四方金红石结构且在(110)择优取向.随制备功率的增加,薄膜的结晶化变好,晶粒变大,择优取向更加明显.X 射线衍射未探测到 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相和 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相的存在,Sb 离子以替位式掺杂的形式存在于 SnO<sub>2</sub> 晶格中.从样品的室温光致发光谱中,观测到 392nm 附近存在很强的紫外-紫光发射.紫外-紫光发射强度随功率的增加而增强,退火后样品的光致发光峰强度也明显增加.紫外-紫光发射的起源被归因于由 Sb 形成的施主能级和受主能级之间的电子跃迁.

## 参考文献

- [1] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, et al. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(4): 407
- [2] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(17): 2230
- [3] Zhao Dongxu, Liu Yichun, Shen Dezhen, et al. Photoluminescence properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloy thin films fabricated by the sol-gel deposition method. *J Appl Phys*, 2001, 90(11): 5561
- [4] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, et al. Optical and structural properties of epitaxial Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloys. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(21): 3327
- [5] Jeong J, Choi S P, Chang C I, et al. Photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> thin films grown by thermal CVD. *Solid State Commun*, 2003, 127(9): 595
- [6] Kim T W, Lee D U, Yoon Y S. Microstructural, electrical, and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices. *J Appl Phys*, 2000, 88(6): 3759
- [7] Gu Feng, Wang Shufen, Song Chunfeng et al. Synthesis and luminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chem Phys Lett*, 2003, 372(3/4): 451
- [8] Yu Baolong, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Exciton spectra of SnO<sub>2</sub> nanocrystals with surficial dipole layer. *Optical Materials*, 1997, 7(1/2): 15
- [9] Ma Jin, Hao Xiaotao, Ma Honglei, et al. Transparent conducting SnO<sub>2</sub>-Sb films deposited on organic substrates. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(6): 599 (in Chinese) [马瑾,郝晓涛,马洪磊,等.有机衬底 SnO<sub>2</sub>-Sb 透明导电膜的研究. *半导体学报*, 2002, 23(6): 599]
- [10] Ray S C, Karanjai M K, Dasgupta D. Preparation and study of doped undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique. *Thin Solid Films*, 1997, 307(2): 221
- [11] Wang Zhanhe, Wu Haixia, Jiang Yujing, et al. The crystal character of SnO<sub>2</sub> nanocrystal films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(supplement): 110 (in Chinese) [王占和,吴海霞,蒋煜婧,等.纳米晶 SnO<sub>2</sub> 薄膜的结晶特性. *半导体学报*, 2003, 24(增刊): 110]
- [12] Terrier C, Chatelon J P, Roger J A. Electrical and optical properties of Sb-SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the Sol-gel method. *Thin Solid Films*, 1997, 295(1): 95
- [13] Huang Shulai, Ma Jin, Liu Xiaomei, et al. Preparation in low temperature and character of transparent conducting ZnO-SnO<sub>2</sub> films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(1): 56 (in Chinese) [黄树来,马瑾,刘晓梅,等. ZnO-SnO<sub>2</sub> 透明导

- 电膜的低温制备及性质. 半导体学报, 2004, 25(1):56]
- [14] Gu Feng, Wang Shufen, Lü Mengkai, et al. Luminescence properties of  $Mn^{2+}$ -doped  $SnO_2$  nanoparticles. Inorganic Chemistry Communications, 2003, 6(7):882
- [15] Santos-Pena J, Brousse T, Sánchez L, et al. Antimony doping effect on the electrochemical behavior of  $SnO_2$  thin film electrodes. Journal of Power Sources, 2001, 97/98:232
- [16] Kimura H, Fukumura T, Koinum H, et al. Fabrication and characterization of Mn doped  $SnO_2$  thin films. Physica E, 2000, 10(1~3):265
- [17] Shokr E K, Wakkad M M, Abd El-Ghanny H A, et al. Sb-doping effects on optical and electrical parameters of  $SnO_2$  films. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61(1):75
- [18] Tan Junru, Shen Lazhen, Fu Xiansong, et al. Preparation of nanometer-sized  $(1-x)SnO_2 \cdot xSb_2O_3$  conductive pigment powders and the hydrolysis behavior of urea. Dyes and Pigments, 2004, 61(1):31
- [19] Reiche R, Dobler D, Holgado J P, et al. The Auger parameter and the study of chemical and electronic interactions at the  $Sb_2O_3/SnO_2$  and  $Sb_2O_3/Al_2O_3$  interfaces. Surf Sci, 2003, 537(1):228
- [20] Miao Hongyan, Ding Changsheng, Luo Hongjie, et al. Antimony-doped tin dioxide nanometer powders prepared by the hydrothermal method. Microelectron Eng, 2003, 66(1~4):142
- [21] Fayat J, Castro M S. Defect profile and microstructural development in  $SnO_2$ -based varistors. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(10):1591
- [22] Seto J Y W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. J Appl Phys, 1975, 46:5247
- [23] Zhang Deheng, Wang Qingpu, Xue Zhongying. Ultraviolet photoluminescence of ZnO films on different substrates. Acta Physica Sinica, 2003, 52(6):1484 (in Chinese) [张德恒, 王卿璞, 薛忠营. 不同衬底上的 ZnO 薄膜紫外光致发光. 物理学报, 2003, 52(6):1484]

## Preparation and Photoluminescence Characteristic of $SnO_2$ Sb Thin Films<sup>\*</sup>

Wang Yuheng, Ma Jin, Ji Feng, Yu Xuhu, Zhang Xijian, and Ma Honglei

(School of Physica and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** The  $SnO_2$  Sb films have been prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering method. The prepared samples are polycrystalline thin films with rutile structure of pure  $SnO_2$  and have orientation of (110) direction. The  $Sb_2O_3$  phase and  $Sb_2O_5$  phase are not found by XRD measurement and Sb ions exist in the lattices of  $SnO_2$  as a kind of substitution doping. The photoluminescence of the samples is measured at room temperature. An intensive UV-violet luminescence peak near 392nm is observed. The effects of different power and annealing to photoluminescence of the films are studied and the luminescence mechanism is tentatively investigated.

**Key words:**  $SnO_2$  Sb thin films; RF magnetron sputtering method; photoluminescence

**PACC:** 6855; 8115C; 7855

**Article ID:** 0253-4177(2005)05-0922-05

<sup>\*</sup> Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 90401004), Science & Technology Research of Chinese Ministry of Education Plan (No. 02165)

Wang Yuheng male, was born in 1980, master candidate. He is in the study of wide gap semiconductor materials.

Ma Jin male, was born in 1960, professor. He is engaged in the research on wide gap semiconductor materials.

Received 4 July 2004, revised manuscript received 8 October 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics