

纳米晶 SnO_2 薄膜的结晶特性

王占和 吴海霞 蒋煜婧 邢懋腾 詹 杰

(北京理工大学电子工程系, 北京 100081)

摘要: 采用磁控溅射技术, 使用混合气体 Ar 和 O_2 , 在衬底温度为 $150\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的耐热玻璃基片上制备了纳米晶 $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ 透明导电薄膜, 通过测定 X 射线衍射谱, 表明薄膜择优取向为 $[110]$ 和 $[211]$ 方向. 测量了 $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ 薄膜的结晶特性随衬底温度变化以及纳米晶 SnO_2 薄膜 FE-SEM 表面及断面形貌.

关键词: 磁控溅射; 纳米晶; SnO_2 薄膜; 结晶特性; FE-SEM

EEACC: 7360F; 8120

中图分类号: O484; TN305.92

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0110-04

1 引言

SnO_2 薄膜是研究历史较长的薄膜材料之一, 由于它具有接近金属的电导率, 在可见光范围的高透射比、红外反射比及其半导体特性, 主要应用于太阳能电池的窗口材料、液晶显示器、气敏元件、半导体/绝缘体/半导体 (SIS) 异质结等电子器件, 也可以用于面发热体、薄膜电阻、抗静电涂层.

就金属氧化物薄膜透明导电性而言, ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) 薄膜已得到了广泛的应用. 它具有良好的透明导电性, 是较理想的透明电极材料. 然而 In 资源缺乏, 材料昂贵是它的不足之处, 此外 ITO 用于太阳能电池 a-Si : H 材料中会发生氢内扩散, 所以价格低廉、性能优良的 SnO_2 薄膜受到人们的关注.

二氧化锡 (SnO_2) 是一种宽带半导体材料, 其能隙 $E_g = 3.5\text{ eV}$, SnO_2 透明导电薄膜是一种重要的光电信息材料^[1~4], 符合作为透明电极和光电材料的要求. 它不但硬度大、耐化学腐蚀、光学透过率和导电率高且安全性好, 是一种价格低廉, 性能优良的氧化物半导体薄膜材料, 它在气敏材料中的应用已实用化^[5].

近年来, 由于纳米半导体低维材料存在着显著的量子尺寸效应, 因此对纳米半导体薄膜的物理及化学特性研究迅速成为目前最活跃的研究领域之

一, 其中纳米氧化物薄膜因具有良好的光电特性倍受关注^[6~10]. 纳米晶 SnO_2 薄膜在高效再生锂电池等方面的成功应用, 使得对纳米晶 SnO_2 薄膜的研究成为热点之一.

2 实验

纳米晶 SnO_2 薄膜的制备方法有磁控溅射法、喷射法、化学沉积法、CVD 法、溶胶-凝胶法以及真空蒸发法等. 不同的制造工艺制备的薄膜会有一些的区别, 与其它方法相比, 磁控溅射法工艺成熟、成膜条件及膜厚易于控制、工艺简单、成本低, 再加上纳米级氧化物半导体粉体材料的产业化, 使得靶材制作也容易实现.

靶材用高纯度 SnO_2 纳米微粒材料掺 5% 质量百分比的 Sb 烧结而成, 衬底用 0.5mm 厚的硼硅酸耐热玻璃衬底, 温度在 $150\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 溅射功率为 30W, 放电气体 Ar, 反应气体 O_2 , 放电时间 30min, 氧分压为 $2.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$. 薄膜的生长率约为 $17\sim 25\text{ nm/min}$, 用 X 光衍射谱研究样品的结构, 用 FE-SEM 测定了薄膜的表面及断面形貌.

3 测试仪器

本实验用的 X 射线谱测试仪器为日本理学电机制造的 RAD-RA (12kW), 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$, 加

速电压为 40kV, 电流为 100mA, 衍射角在 20~80° 范围. 表面及断面分析用日立制作所的扫描电子显微镜 S-4100, 分辨率可达 1.5nm, 加速电压为 30kV, 倍率为 20~300,000.

4 结果和讨论

图 1 给出了相同制备条件下, 衬底温度从 150~400 C SnO₂ 薄膜的 X 射线衍射谱, 薄膜的氧分压流量比 Ar : O₂ 为 0.5, 薄膜的最佳取向为 [110] 方向, 衍射角为 $2\theta = 26.58^\circ$. 从衍射谱可以看出, 衬底温度在 300 C 左右时衍射峰的半高宽明显增大. 利用 Scherrer 公式 $D = K\lambda/B_0\cos\theta$, 可计算出晶粒的大小为 13~41nm, 其中 B_0 为衍射峰的半高宽, λ 为 X 射线波长, K 是与 B_0 和 D 有关的系数, D 为结晶粒径, θ 为衍射角.

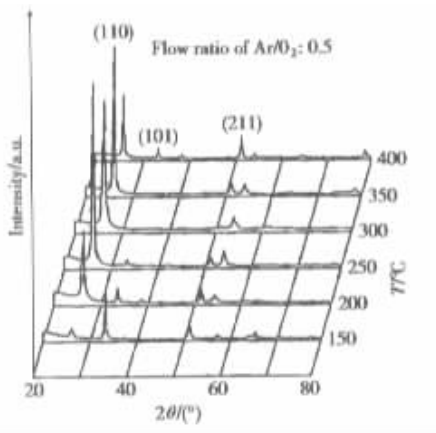


图 1 SnO₂ 薄膜在衬底温度为 150~400 C 时的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectra of SnO₂ film at 150~400 C

图 2 给出了氧分压比 Ar : O₂ 为 0.5 时, 纳米 SnO₂ 薄膜 (110) 面的结晶粒径随衬底温度的变化. 尽管这种测量方法会有误差, 但结晶粒径随衬底温度的增大而增大趋势明显. 热处理对成膜后的晶粒尺寸影响不大, 高于 300 C 几乎没有发现晶粒尺寸的明显变化.

图 3 显示纳米晶 SnO₂ 薄膜在氧分压 Ar : O₂ 为 0.5 时的表面形貌, 衬底温度在 150 C 时, 表面晶粒尺寸小而密. 当衬底温度上升到 250 C 时, 结晶粒径有增大趋势, 但晶粒大小不均匀, 结晶面取向不太明显. 衬底温度为 350 C 时, 结晶粒径明显增大, 结晶面取向明显, 晶界清晰.

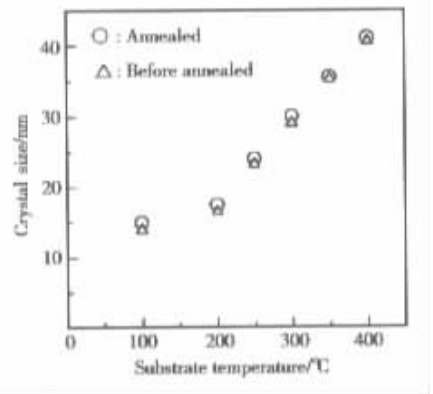


图 2 SnO₂ 薄膜的结晶粒径随衬底温度的变化

Fig. 2 Dependence of the grain size of SnO₂ films on the substrate temperature

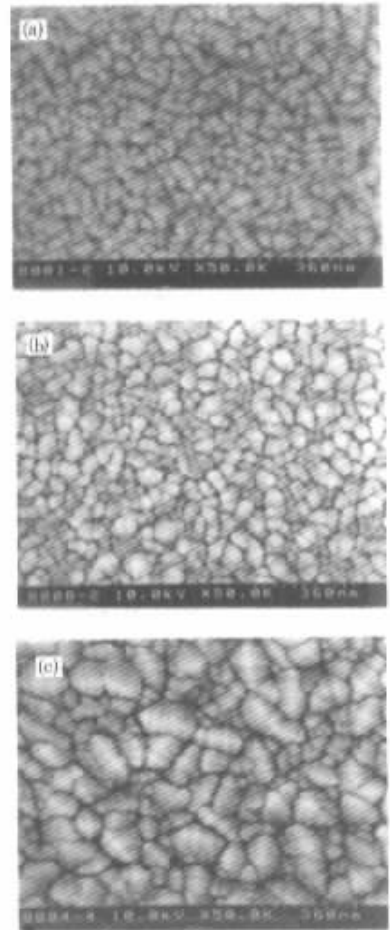


图 3 SnO₂ 薄膜的表面 FE-SEM 照片 (a) 衬底温度为 150 C; (b) 衬底温度为 250 C; (c) 衬底温度为 350 C

Fig. 3 FE-SEM micrographs on the surface of SnO₂ films Substrate temperature: (a) 150 C; (b) 250 C; (c) 350 C

图 4 给出了纳米 SnO_2 的断面 FE-SEM 照片, 在衬底温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 结晶状态为致密针状结构.

在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时结晶状态成柱状且粗大, 这与图 3 的结果一致.

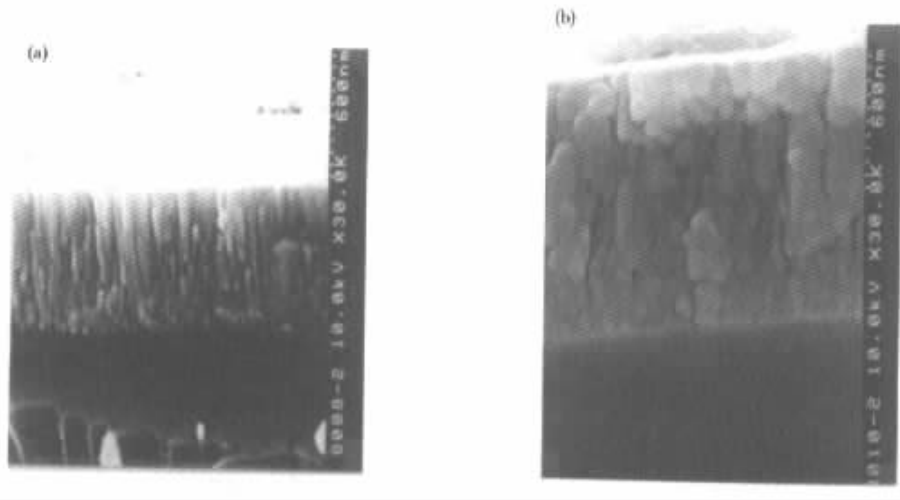


图 4 SnO_2 薄膜的断面 FE-SEM 照片 (a)衬底温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$; (b)衬底温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 4 FE-SEM micrographs of the section of SnO_2 films Substrate temperature: (a) $150\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $350\text{ }^\circ\text{C}$

5 结论

用直流磁控溅射技术, 氧分压在 $2\sim 5\times 10^{-3}$ Pa, 衬底温度为 $100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 溅射高纯度 SnO_2 , 掺 $5\%\text{Sb}$. 可在耐热玻璃衬底上制出高质量的 SnO_2 纳米晶透明导电薄膜, 该薄膜具有 $[110]$ 择优取向, 结晶粒径为 $13\sim 41\text{nm}$, 随衬底温度增高而增大, FE-SEM 表面及断面分析也直接证实了衬底温度对结晶粒径的影响.

参考文献

- [1] Yasutaka Takahashi, Yukihiisa Wada. Dip-coating of Sb-doped SnO_2 by ethanalamine-alkoxide. *Electrochem Soc*, 1990, 137(1): 267
- [2] Messad A, Bruneaux J, Cachet H, et al. Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO_2 films. *J Matr Sci*, 1994, 29: 5095
- [3] Park Sung-soon, Mackenzie John Douglas. Microstructure effects in multidipped tin oxide films. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(10): 2669
- [4] Ma Jin, Hao Xiaotao, Ma Honglei, et al. Transparent

conducting SnO_2 : Sb films deposited on organic substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(6): 599 (in Chinese)[马瑾, 郝晓涛, 马洪磊, 等. 有机衬底 SnO_2 : Sb 透明导电膜的研究. *半导体学报*, 2002, 23(6): 599]

- [5] Demarne V, Grisel A, Sanjines R, et al. Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO_2 films sensors. *Sensor and Actuators*, 1992, B7: 704
- [6] Suo Hui, Xiang Siqing, Zhu Yumei, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline SnO_2 thin film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(3): 774 (in Chinese)[索辉, 向思清, 朱玉梅, 等. 纳米晶 SnO_2 气敏薄膜的制备与表征. *半导体学报*, 2002, 21(3): 774]
- [7] Wang Zhanhe, Hao Qun, Zhu Kan. Study of nanocrystalline SnO_2 transparent conducting film. *Optical Techinque*, 2001, 27(1): 22 (in Chinese)[王占和, 郝群, 祝侃. 纳米晶氧化锡薄膜的研制. *光学技术*, 2001, 27(1): 22]
- [8] Wang Zhanhe, Hao Qun, Zhu Kan, et al. Contact properties of nanometer SnO_2 thin films. *Optical Technique*, 2001, 27(4): 346 (in Chinese)[王占和, 郝群, 祝侃, 等. 纳米晶氧化锡薄膜的接触特性. *光学技术*, 2001, 27(4): 346]
- [9] Onuma Yoshiharu, Wang Zhanhe, Ito Hironolu, et al. Preparation and piezoresistive properties of polycrystalline SnO_2 films. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37(3A): 963
- [10] Kaminura Kiichi, Wang Zhanhe, Onuma Yoshiharu. Contact resistance of SnO_2 films determined by the transmission line model method. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37(6A): 963

Crystalline Properties of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films

Wang Zhanhe, Wu Haixia, Jiang Yujing, Xing Maoteng and Zhan Jie

(Department of Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nanocrystalline tin oxide transparent conducting thin films are prepared by the method of the direct current magnetron sputtering in a mixture gas of Ar and O₂, and at substrate temperature 150~400 C. The films show preferred orientation in [110] and [211] plane by X-ray diffraction. The crystalline properties of nanocrystalline SnO₂ : Sb thin films depends on the substrate temperature. The surface and section morphology are obtained at low and high substrate temperature by FE-SEM.

Key words: magnetron sputtering; nanocrystalline; SnO₂ thin films; crystalline properties; FE-SEM

EEACC: 7360F; 8120

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0110-04