



掺杂剂对 SnO₂ 基导电膜性能的影响

樊琳, 许珂敬, 张衡, 魏春城

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255000)

摘要: 以 SnCl₄·5H₂O 和 SnCl₂·2H₂O 为 Sn 源, 分别以 SnF₂、SbCl₃ 和 La(NO₃)₃·6H₂O 为掺杂剂, 采用溶胶-凝胶-气相沉积法制备了 SnO₂ 基导电膜, 主要研究掺杂剂的掺入对薄膜的表面形貌、微观晶体结构及光电性能的影响, 探讨其掺杂机理。通过四探针电阻率/方阻测试仪、双光束紫外可见分光光度计、扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射仪和 X 射线光电子能谱分析系统等设备对 SnO₂ 基导电膜进行测试分析。结果表明: 采用 3 种掺杂剂制备的 SnO₂ 基导电膜均为四方金红石结构, 其表面形貌分别为金字塔状、贝壳状以及不规则多面体状。其中 SnO₂:Sb 导电膜的性能最好, 当以掺杂量为 12%(摩尔比)的 SbCl₃ 为掺杂剂时, SnO₂ 基导电膜的电阻率为 $1.36 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 透射率为 78.9%, 综合光电性能指数为 $61.87 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 。另外, 不同掺杂元素的掺杂类型不同, 对能级结构、晶胞结构、表面形貌、综合光电性能的影响也不同, 且 n 型掺杂剂改性效果优于 p 型掺杂剂。

关键词: SnO₂ 基导电膜; 光电性能; 掺杂剂; 掺杂机理

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2648-10

中图分类号: TB34

文献标志码: A

透明导电薄膜因其广泛的应用, 越来越受到人们的关注。透明导电薄膜可分为透明导电金属薄膜、透明导电氧化物(Transparent conductive oxide, TCO)薄膜、非氧化物透明导电化合物薄膜和导电性颗粒分散介质体等。其中, 透明导电氧化物薄膜具有良好的耐磨性、较为稳定的物理化学性质和较好的附着性^[1], 在太阳能电池^[2]、光电器件^[3]的制备等领域有较好的发展前景, 故而受到广泛的关注。

目前, TCO 薄膜主要有三大体系, 即 SnO₂ 基薄膜、In₂O₃ 基薄膜和 ZnO 基薄膜。其中, 工业生产最成熟的是 In₂O₃ 基薄膜, 但因其化学稳定性差^[4], In 元素昂贵且有毒, 现已被限制使用; ZnO 基薄膜在制备时需严格控制镀膜环境, 工业制备不成熟^[5]; SnO₂ 基薄膜成本低廉、易制备, 且有优良的化学稳定性能, 但其导电性能较差。有研究发现, 通过掺杂可以提高 SnO₂ 基薄膜导电性^[6-12], 使其成为 In₂O₃ 基薄膜最好的替代品。

SnO₂ 的掺杂方式有 n 型掺杂和 p 型掺杂两种。掺杂后在禁带上方靠近导带底附近引入施主能级, 施主能级中的电子跃迁到导带中, 成为电子载流子, 这类掺杂为 n 型掺杂; 掺杂后在禁带下方靠近价带顶附近引入受主能级, 价带中的电子易激发到受主能级上填

补空位, 而在价带中留下一个空位, 成为空穴载流子, 这类掺杂为 p 型掺杂。

n 型掺杂剂有 Fe、F 和 Sb^[6-12]等, 其中以非金属元素 F 和类金属元素 Sb 为主。ZHU 等^[7]以 SnF₂ 为掺杂剂, 采用磁控溅射法所制备的 SnO₂:F 薄膜电阻率约为 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 而 TRAN 等^[8]和史晓慧等^[9]采用溶胶-凝胶法制备出电阻率仅为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 SnO₂:F 薄膜, 这说明使用 SnF₂ 掺杂在液相反应中制备的 SnO₂ 薄膜电阻率更低。WANG 等^[10]以 SbCl₃ 为掺杂剂, 采用 CVD 法制备的 SnO₂:Sb 薄膜电阻率为 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。KESKENLER 等^[11]采用溶胶-凝胶法制备的 SnO₂:Sb 薄膜电阻率为 $3.44 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 而 YU 等^[12]采用磁控溅射法制备的 SnO₂:Sb 薄膜电阻率仅为 $8.23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。显然, 制备方法不同, SnO₂ 薄膜电阻率就不同, 说明制备方法对 SnO₂:Sb 薄膜性能的影响较大。

本研究以 F 为非金属元素代表、以 Sb 为类金属元素代表和以 La 为稀土金属元素代表作为掺杂剂, 采用自主创新的溶胶-凝胶-气相沉积法制备不同掺杂剂掺杂的 SnO₂ 导电膜, 探讨不同种类掺杂剂对 SnO₂ 导电性能的影响, 旨在系统研究不同掺杂剂的掺杂对 SnO₂ 的膜性能影响的规律及机制。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51872174)

收稿日期: 2019-09-23; 修订日期: 2020-05-10

通信作者: 许珂敬, 教授; 电话: 13589594475; E-mail: xukj@sdut.edu.cn

1 实验

1.1 SnO₂:F 前驱体的制备

将 CH₃OH(溶剂,分析纯≥99.5%,天津致远化学试剂有限公司)、HO(CH₂)₂NH₂(分散剂,分析纯≥99.0%,天津大茂化学试剂厂)和 NH₃·H₂O(催化剂,25%~28%(质量分数),烟台双双化工有限公司)按照(摩尔比)34:1:1.89 的混合,在 50 °C 下搅拌 10 min,加入 24.54g SnCl₄·5H₂O(分析纯>99.0%,天津大茂化学试剂厂),继续搅拌至溶液呈无色透明,加入适量($n(F)/n(Sn)=6\% \sim 22\%$)的 SnF₂(分析纯>98.5%,上海萨恩化学技术有限公司)作为 F 源,在 50 °C 下继续搅拌 5 h,陈化 2 d,得到 SnO₂:F 前驱体。

1.2 SnO₂:Sb 前驱体和 SnO₂:La 前驱体的制备

以摩尔比 1:50 配比将 SnCl₂·2H₂O 溶解在 C₂H₅OH 中,在 80 °C 下回流搅拌 4 h,得到 SnO₂ 溶胶;加入适量($n(Sb)/n(Sn)=10\% \sim 14\%$)的 SbCl₃(分析纯>99.0%,上海麦克林生化科技有限公司)作为 Sb 源,继续回流搅拌 4 h,在 30 °C 下水浴陈化 2 d,得到 SnO₂:Sb 前驱体。以上述相同方式加入适量($n(La)/n(Sn)=1\% \sim 5\%$)的 La(NO₃)₃·6H₂O(分析纯>99.0%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)作为 La 源,得到 SnO₂:La 前驱体。

1.3 不同掺杂的 SnO₂ 基导电膜的制备

将上述前驱体置于坩埚中,把预处理过的玻璃基片(镀有 SnO₂ 基膜 6 mm 厚的浮法玻璃,金晶(集团)有限公司生产)置于前驱体上方约 1.5 cm 处,于马弗炉中,在 500 °C 下气相沉积 120 min,制得不同掺杂剂掺杂的 SnO₂ 基导电膜样品。

1.4 性能表征

采用 FT-330 型四探针电阻率/方阻测试仪测试薄膜电阻率;采用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测试薄膜在可见光区的透射率;采用 Quanta 250 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面的形貌结构;采用 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析薄膜的物相及结晶度;采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析薄膜表面化学性质(元素组成、元素化学态),用 C 1s 的结合能 284.8 eV 作为能量的标定。

一般地,SnO₂ 基导电膜的光学性能和电学性能是对立的,即透射率高的样品其电阻率高,电阻率低的样品其透射率也低。为了表征 TCO 薄膜的综合光电性

能,采用 HAACKE 等^[13]定义的综合光电性能指数 $\Phi_{TC} = T^{10} / R_{sh} = T^{10} \cdot t / \rho$ 为计算公式。其中: T 为薄膜透射率; R_{sh} 为薄膜的方块电阻; t 为薄膜厚度; ρ 为薄膜的电阻率。 Φ_{TC} 数值越大,薄膜的综合光电性能越好。

不同掺杂剂的 SnO₂ 膜的禁带宽度值(E_g)根据 Kubelka-Munk 公式^[14] $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$ 给出,其中: A 为一个比例常数; α 为吸收系数,可由 $T = e^{-\alpha t}$ ^[15] 推导为 $\alpha = \ln[(1/T)/t]$; hv 为光子能量。 E_g 可通过延长 $(\alpha hv)^2 - hv$ 曲线的线性部分至 $\alpha = 0$ 处得出。

所有样品的性能测试在膜厚为 0.9 μm 时测得。

2 结果与讨论

2.1 不同掺杂剂对导电膜光电性能的影响

2.1.1 F 掺杂对 SnO₂ 膜光电性能的影响

表 1 所列为不同 F 掺杂量 SnO₂ 膜的光电性能。很显然,F 掺杂量在 6%~14%(摩尔比)的范围内,随着 F 掺杂量的增加,SnO₂:F 膜的透射率逐渐降低,这是因为薄膜中的载流子浓度增大,对光子的吸收增强。但在 F 掺杂量>14%后薄膜电阻率开始升高,这是因为当 F 掺杂量较低时,F 取代 SnO₂ 中 O 的位置,F⁻ 的掺入有效调节 SnO₂ 的禁带宽度^[16],使载流子浓度增加,薄膜电阻率降低;当 F 掺杂量>14%时,载流子浓度高,F 不再取代 O 的位置,而是以间隙离子的形式存在,此时薄膜中会自发地出现具有相反电荷的缺陷中心以补偿自由载流子,即引发了离子化合物的自补偿效应^[17],导致自由电子密度和迁移率降低,从而使得 SnO₂ 膜电阻率升高,导电性能降低。当 F 掺杂量为 14%时,其综合光电性能最好, Φ_{TC} 值为 $49.44 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 。

表 1 不同 F 掺杂量的 SnO₂:F 膜的光电性能

Table 1 Photoelectric performance of SnO₂:F films prepared with F doping contents

$[n(F)/n(Sn)]/$ %	Transmittance/ %	$E_g/$ eV	$\rho/$ ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)	$\Phi_{TC}/$ $10^{-4} \Omega^{-1}$
0	94.3	3.77	54.90	9.12
6	89.0	3.83	19.87	19.15
10	85.3	3.84	13.18	18.88
14	79.3	3.82	1.79	49.44
18	62.1	3.83	2.04	5.10
22	59.9	3.82	2.78	2.61

2.1.2 Sb 掺杂对 SnO₂ 膜光电性能的影响

表2所列为不同Sb掺杂量的SnO₂:Sb膜的光电性能。由表2可知,掺杂量在10%~14%的范围内,随着Sb掺杂量的增加,SnO₂:Sb膜的透射率降低,其电阻率先降低后增高趋势。由于Sb³⁺易被氧化成Sb⁵⁺,在SnO₂:Sb膜中,Sb以Sb³⁺和Sb⁵⁺两种价态存在^[18],Sb⁵⁺对SnO₂为n型掺杂,Sb³⁺则为p型掺杂,这两种离子之间的相互作用会降低SnO₂:Sb膜的电学性能^[19]。掺杂量较少时,Sb⁵⁺为主导,随着Sb⁵⁺含量的增加,薄膜中载流子浓度增加,其电阻率降低;当Sb掺杂量增加至大于12%以后,固溶在SnO₂中的Sb⁵⁺达到饱和,Sb³⁺含量逐渐增多,薄膜电阻率呈现增高趋势。当Sb掺杂量为12%时,其综合光电性能指数 Φ_{TC} 最大,即综合光电性能最好。

表2 不同Sb掺杂量的SnO₂:Sb膜的光电性能

Table 2 Photoelectric performance of SnO₂:Sb films prepared with Sb doping contents

$[n(\text{Sb})/n(\text{Sn})]/\%$	Transmittance/ %	E_g/eV	$\rho/(\text{10}^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm})$	$\Phi_{TC}/10^{-4}\ \Omega^{-1}$
0	94.3	3.77	54.90	9.12
10	84.1	3.82	2.84	56.09
11	81.9	3.84	2.13	57.37
12	78.9	3.84	1.36	61.87
13	73.4	3.83	1.92	21.28
14	72.9	3.72	2.90	13.16

2.1.3 La 掺杂对 SnO₂ 膜光电性能的影响

表3所列为不同La掺杂量的SnO₂:La膜光电性能。很明显,La掺杂量在1%~5%范围内时,随着La掺杂量的增加,SnO₂:La膜的透射率和电阻率均呈下降趋势,当La掺杂量达到5%时,其透射率下降到70.6%,电阻率减小至 $1.70\times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。较高的La掺杂量使载流子浓度增大,在电阻率减小的同时,载流子浓度对光子的吸收增强,也导致透射率的不断下降。当La掺杂量为4%时,其综合光电性能较好,为 $19.6\times 10^{-4}\ \Omega^{-1}$ 。

表3 不同La掺杂量的SnO₂:La膜的光电性能

Table 3 Photoelectric performance of SnO₂:La films prepared with La doping contents

表3 不同La掺杂量的SnO₂:La膜的光电性能

Table 3 Photoelectric performance of SnO₂:La films prepared with La doping contents

$[n(\text{La})/n(\text{Sn})]/\%$	Transmittance/ %	E_g/eV	$\rho/(\text{10}^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm})$	$\Phi_{TC}/10^{-4}\ \Omega^{-1}$
0	94.3	3.77	54.90	9.12
1	75.2	3.81	3.20	16.27
2	74.9	3.83	3.00	16.67
3	74.6	3.85	2.64	18.20
4	72.8	3.86	1.92	19.60
5	70.6	3.87	1.70	16.29

2.1.4 不同掺杂剂制备的 SnO₂ 基导电膜光电性能的比较

表4所列为以SnF₂、SbCl₃和La(NO₃)₃·6H₂O为掺杂剂的SnO₂膜样品光电性能比较。图1所示为不同掺杂剂制备的SnO₂膜在可见光范围内的透射率光谱。

由表4和图1可看出,掺杂样品的透射率均有所降低,但均大于70%。其中SnO₂:F和SnO₂:Sb膜透射率在79%左右,而SnO₂:La膜透射率为72.8%,这可能是由不同掺杂剂制备SnO₂膜的载流子浓度差异造成的。

由表4可知,未掺杂SnO₂膜具有很高的电阻率为 $54.90\times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。以SnF₂、SbCl₃、La(NO₃)₃·6H₂O为掺杂剂均可大幅降低SnO₂膜的电阻率,分别为 1.79×10^{-3} 、 1.36×10^{-3} 和 $1.92\times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。当以SbCl₃为掺杂剂,掺杂浓度为12%时,所制得的SnO₂膜的综合光电性能指数 $\Phi_{TC}=61.87\times 10^{-4}\ \Omega^{-1}$ 最大,即其综合光电性能最优。

图2所示为不同掺杂剂制备的SnO₂膜的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线,未掺杂SnO₂膜的禁带宽度为3.77 eV,而F、Sb和La掺杂的SnO₂膜的禁带宽度分别为3.82、3.85和3.86 eV。掺杂膜的禁带宽度明显窄于未掺杂膜的禁带宽度,这是因为薄膜中的载流子浓度较高时,引起了Burstein-Moss效应^[20],即n型重掺杂时,费米能级进入导带中;p型重掺杂时,费米能级进入价带中,使得禁带宽度变大。

表4 不同掺杂剂SnO₂膜的光电性能

Table 4 Photoelectric performance of SnO₂ films prepared with different dopants

Dopant	Dopant content/%	Transmittance/%	E_g/eV	$\rho/(\text{10}^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm})$	$\Phi_{TC}/10^{-4}\ \Omega^{-1}$
Undoped	0	94.3	3.77	54.90	9.12
SnF ₂	14	79.3	3.82	1.79	49.44
SbCl ₃	12	78.9	3.85	1.36	61.87
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4	72.8	3.86	1.92	19.60

2.2 不同掺杂剂对导电膜表面形貌的影响

不同掺杂剂制备的 SnO₂ 膜的表面形貌如图 3 所示。很明显, 未掺杂的 SnO₂ 膜内颗粒呈棒状且分布均匀(见图 3(a))。SnO₂:F 膜内颗粒呈金字塔状且棱角清晰, 其颗粒尺寸在 400 nm 左右(见图 3(b))。SnO₂:Sb 膜内颗粒呈贝壳状且棱角清晰, 颗粒尺寸较细小约为 100~200 nm, 排列更为致密(见图 3(c))。相比其他样品, SnO₂:La 膜内颗粒较为圆润, 呈不规则多面体状, 其颗粒尺寸与 SnO₂:Sb 相当(见图 3(d))。

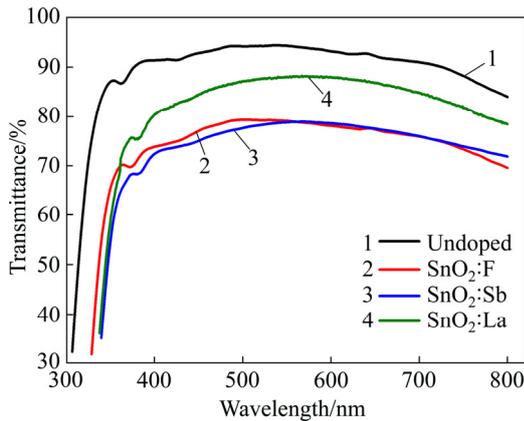


图 1 不同掺杂剂制备的 SnO₂ 膜的透射率光谱
Fig. 1 Transmittance spectra of SnO₂ films prepared with different dopants

不同掺杂剂制备的 SnO₂ 膜的表面形貌可能与替代离子与被替代离子半径差有关, 半径差相差较小掺杂剂制备的 SnO₂:F 和 SnO₂:Sb 膜内颗粒形状相似, 且都有清晰的棱角, 而半径差相差较大掺杂剂制备的 SnO₂:La 薄膜颗粒较圆润, 无清晰棱角。结合表 4 可发现, 膜内颗粒棱角较清晰的样品比颗粒圆滑的样品综合光电性能好, 可能是因为这些棱角有利于光子散射, 提高光子吸收率, 增强光电转换率。

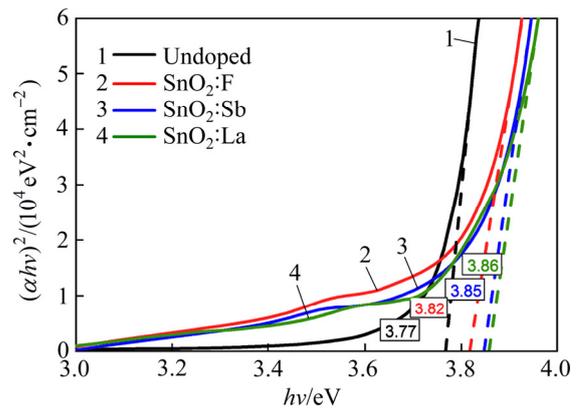


图 2 不同掺杂剂制备的 SnO₂ 膜的 $(\alpha hv)^2 - hv$ 曲线
Fig. 2 $(\alpha hv)^2 - hv$ curves of SnO₂-based conductive films prepared with different dopants

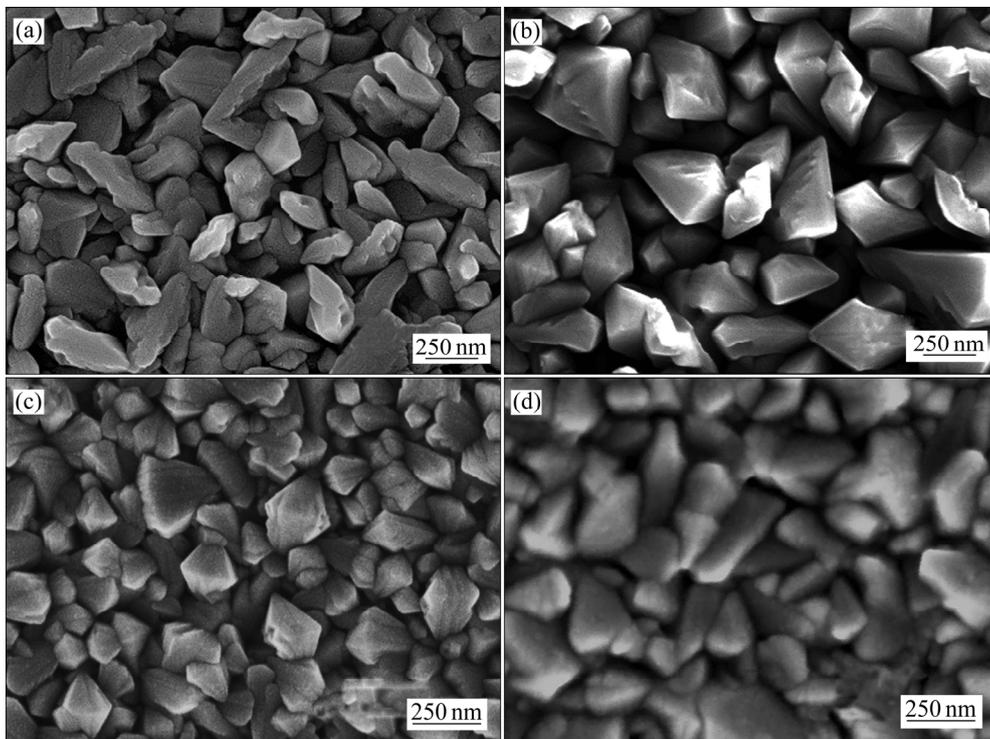


图 3 不同掺杂剂制备的 SnO₂ 膜的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of SnO₂-based conductive films prepared with different dopants: (a) Undoped; (b) 14% SnF₂; (c) 12% SbCl₃; (d) 4% La(NO₃)₃·6H₂O

2.3 不同掺杂剂对导电膜微观晶体结构的影响

图4所示为不同掺杂剂制备 SnO₂ 膜的 XRD 谱。由图4可见,所有的样品均为四方金红石型结构,这表明以 SnF₂ 为掺杂剂时, F 元素进行 O 位掺杂,以 SbCl₃ 和 La(NO₃)₃·6H₂O 为掺杂剂时, Sb 元素和 La 元素进行 Sn 位掺杂,也就是说掺杂剂的掺入没有生成其他相。另外,图4中的半峰宽发生明显变化,按 SnO₂:F、SnO₂:La、SnO₂:Sb 的顺序逐渐增大,根据谢乐公式,其晶粒尺寸逐渐变小。

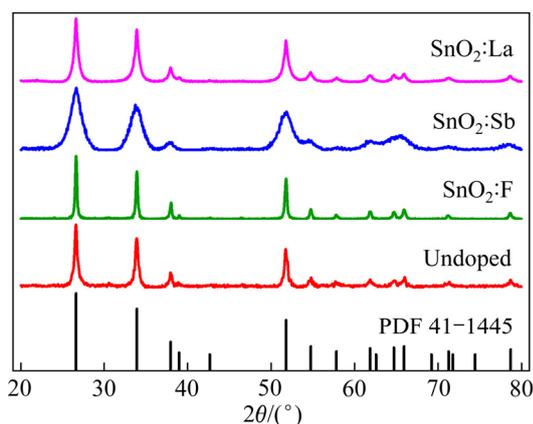


图4 不同掺杂剂制备的 SnO₂ 基导电膜 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of SnO₂-based conductive films prepared with different dopants

表5所列分别为分别掺杂 F、Sb 和 La 的 SnO₂ 膜和未掺杂 SnO₂ 薄膜的晶胞参数。当以 SnF₂ 为掺杂剂时, F⁻ ($R_{F^-} = 1.33 \text{ \AA}$) 的离子半径较小, 取代 O²⁻ ($R_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$) 时引起 SnO₂ 晶格收缩, 导致晶格常数和晶胞体积减小。当以 SbCl₃ 或 La(NO₃)₃·6H₂O 为掺杂剂时, 离子半径较大的 Sb⁵⁺ ($R_{Sb^{5+}} = 0.94 \text{ \AA}$) 或 La³⁺ ($R_{La^{3+}} = 1.06 \text{ \AA}$) 取代 Sn⁴⁺ ($R_{Sn^{4+}} = 0.75 \text{ \AA}$) 位置; 引起晶格膨胀, 导致晶格常数和晶胞体积增大。

表5 不同掺杂剂 SnO₂ 基导电膜的晶胞参数

Table 5 Various parameters of SnO₂-based films prepared with different dopants

Dopant	$a=b/\text{nm}$	c/nm	V/nm^3	FWHM/(°)
Undoped SnO ₂	0.474	0.319	0.0716	0.421
SnF ₂	0.473	0.317	0.0709	0.269
SbCl ₃	0.474	0.320	0.0719	0.878
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.474	0.320	0.0719	0.471

2.4 不同掺杂剂对 SnO₂ 基薄膜掺杂机理的分析

采用溶胶-凝胶-气相沉积法制备 SnO₂ 基导电膜的过程中, 不同掺杂剂的掺入会影响其光电性能、表

面形貌和微观结构。掺杂类型是 SnO₂ 基薄膜性能的主要影响因素, 不同元素的掺杂类型可由其在 SnO₂ 基薄膜中的价态判断。

图5所示为 14% SnF₂ 掺杂的 SnO₂ 薄膜 XPS 谱。从样品全谱图(图5(a))可观察到 Sn, O, F 和 C 元素的特征峰, 表明样品中只含有这 4 种元素。图5(b)所示为 F 1s 谱, 位于 675.9、679.6、681.1 和 683.8 eV 的峰均对应于 F 元素的 1s 轨道。说明样品中的 F 元素均以 F⁻ 形式存在, 替代 O²⁻ 的位置, 为 n 型掺杂。图5(d)所示为 Sn 3d 谱, 位于 486.97 和 495.39 eV 的峰分别对应于 Sn 元素的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道, 表明样品中的 Sn 为 Sn⁴⁺[21]。

图6所示为 12% SbCl₃ 掺杂的 SnO₂ 薄膜的 XPS 谱。图6(b)所示为 Sb 3d 轨道谱, 其中位于 529.71 和 538.97 eV 处的峰为 Sb⁵⁺ 的特征峰, 位于 530.41 eV 处的峰为 Sb³⁺ 的特征峰[22], 样品中的 Sb 元素以 Sb⁵⁺ 和 Sb³⁺ 的形式存在, Sb⁵⁺ 和 Sb³⁺ 在掺杂时均替代 Sn⁴⁺ 的位置, Sb⁵⁺ 对 SnO₂ 为 n 型掺杂, Sb³⁺ 则为 p 型掺杂, Sb⁵⁺ 和 Sb³⁺ 之间的相互作用会降低 SnO₂:Sb 薄膜的综合光电性能。图6(d)中位于 486.97 和 495.39 eV 的峰分别对应于 Sn 元素的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 轨道, 表明样品中的 Sn 为 Sn⁴⁺[23]。

图7所示为 4% La(NO₃)₃·6H₂O 掺杂的 SnO₂ 薄膜的 XPS 谱。从全谱图(见图7(a))可看出样品中只含有 Sn、La、O 和 C 4 种元素。图7(b)所示为 La 3d 谱, 位于 835.30 和 839.25 eV 的峰均与 La 3d_{5/2} 轨道相对应, 为 La³⁺ 的特征峰。掺杂时 La³⁺ 取代 Sn⁴⁺ 的位置, 为 p 型掺杂。图7(d)所示为 Sn 3d 谱。其中位于 486.80 和 487.48 eV 处的峰对应于 Sn 3d_{5/2} 轨道, 而 495.25 eV 处的峰对应于 Sn 3d_{3/2} 轨道, 均为 Sn⁴⁺ 的特征峰。

综上所述, 当以 SnF₂ 和 SbCl₃ 为掺杂剂时, F⁻ 取代 SnO₂ 中的 O²⁻、Sb⁵⁺ 取代 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺, 均为 n 型掺杂, 在禁带上方靠近导带底附近引入了施主能级。当以 La(NO₃)₃·6H₂O 为掺杂剂时, La³⁺ 取代 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺, 为 p 型掺杂, 在禁带下方靠近价带顶附近引入受主能级。施主能级和受主能级的引入均可有效改变 SnO₂ 的禁带宽度, 同时引发光电效应, 使其电阻率和在可见光区的透射率均有所降低。由于 n 型掺杂的多子为电子, p 型掺杂的多子为空穴, 而本征 SnO₂ 属于 n 型半导体, 所以 n 型掺杂剂改性效果优于 p 型掺杂剂。

掺杂引起的晶格结构变化是 SnO₂ 基薄膜性能的次要影响因素。SnO₂ 为四方金红石型结构, 每个 Sn 原子与临近的 6 个 O 原子成键, 每个 O 原子与临近的 3 个 Sn 原子成键, 构成类似正八面体结构。SnO₂ 的掺杂模型如图8所示, 当以 SnF₂ 为掺杂剂时, F⁻ 进行

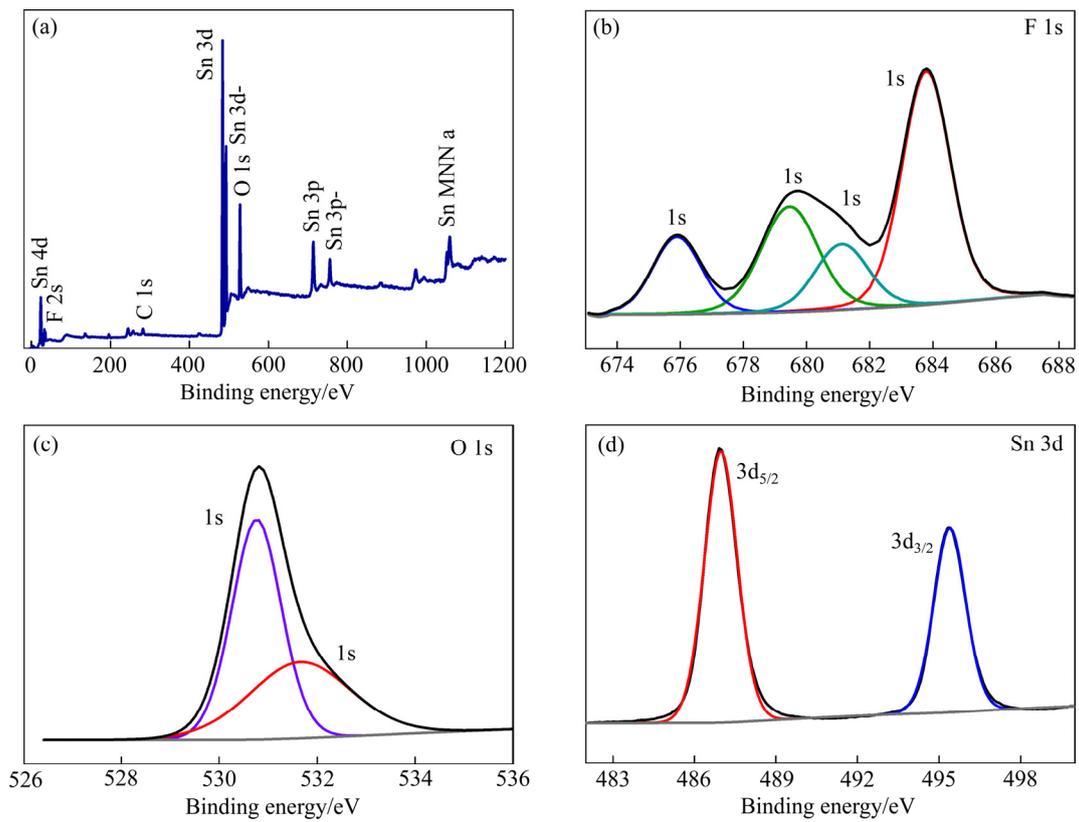


图 5 SnO₂:F 薄膜的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of SnO₂:F films: (a) Full range spectrum; (b) F 1s; (c) O 1s; (d) Sn 3d

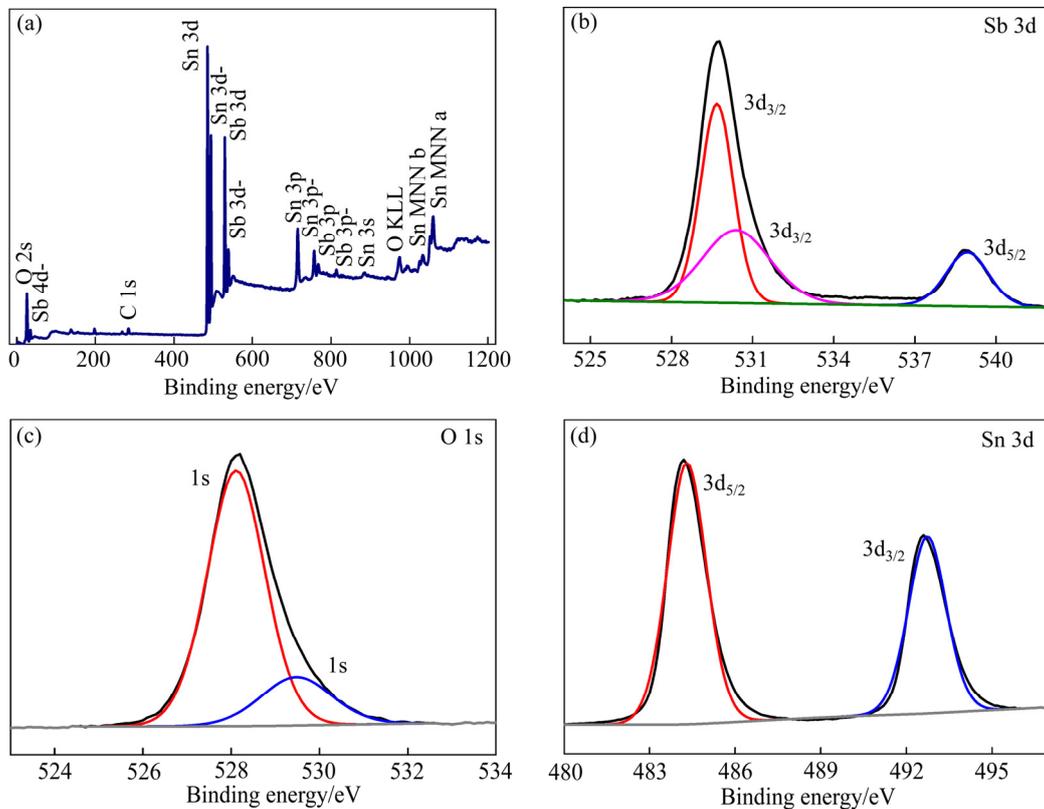
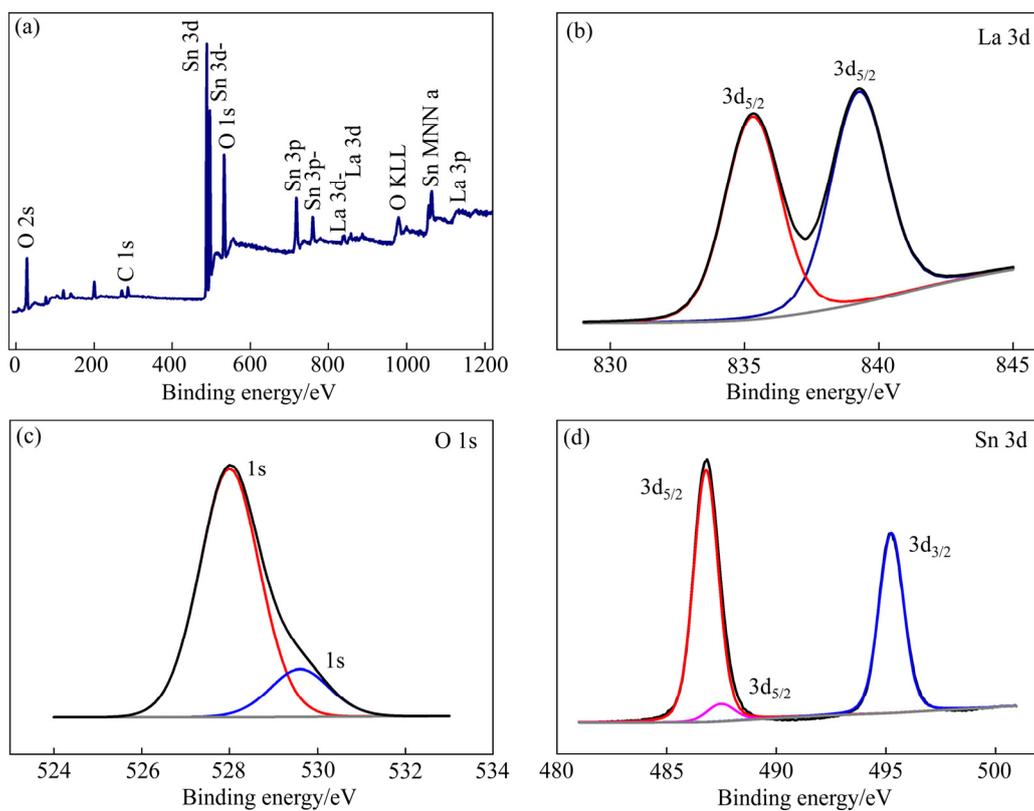
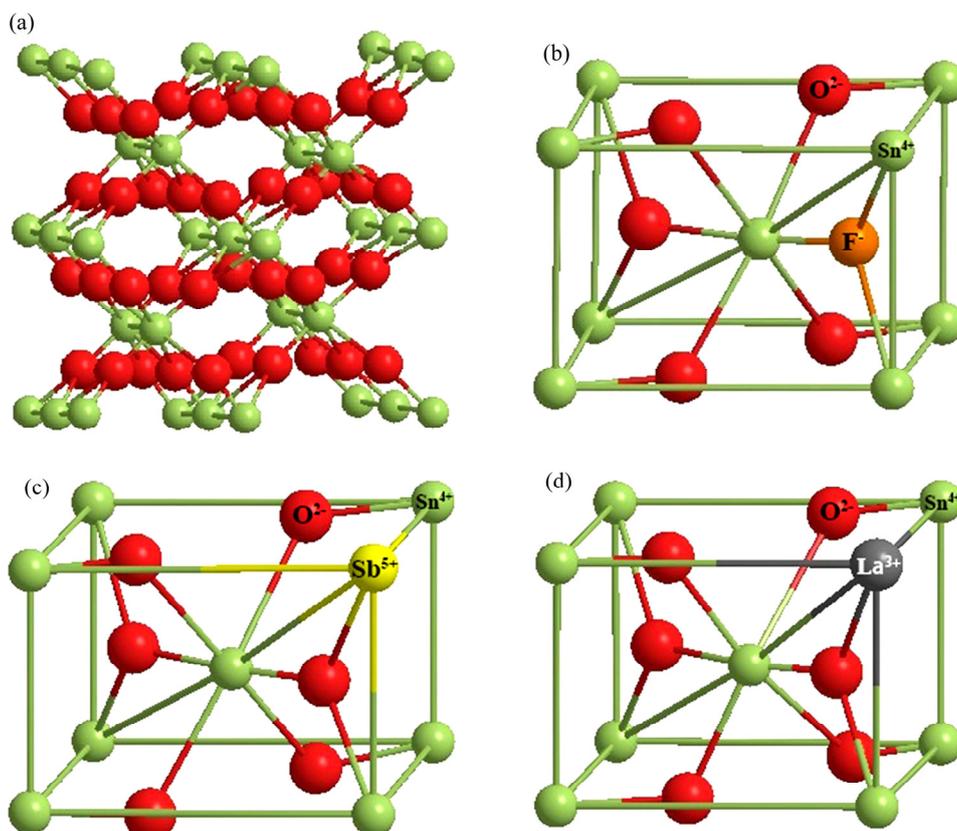


图 6 SnO₂:Sb 薄膜的 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of SnO₂:Sb films: (a) Full range spectrum; (b) Sb 3d; (c) O 1s; (d) Sn 3d

图7 SnO₂:La 薄膜的 XPS 谱Fig. 7 XPS spectra of SnO₂:La films: (a) Full range spectrum; (b) Sb 3d; (c) O 1s; (d) Sn 3d图8 SnO₂ 掺杂模型示意图Fig. 8 Schematic diagrams of crystal structure model of SnO₂(a), SnO₂:F(b), SnO₂:Sb(c) and SnO₂:La(d)

O位掺杂;而以SbCl₃和La(NO₃)₃·6H₂O为掺杂剂时,Sb⁵⁺和La³⁺为Sn位掺杂,在取代过程中会产生不同程度的晶格收缩或膨胀,在宏观上表现为表面形貌的差异。

3 结论

1) 以掺杂量14%的SnF₂为掺杂剂时,SnO₂:F薄膜透过率为79.3%,电阻率为 $1.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,综合光电性能指数为 $49.44 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$;以SbCl₃为掺杂剂,随着掺杂量的增加,SnO₂:Sb薄膜的综合光电性能指数先升高后降低,在掺杂量为12%时达到最大,为 $61.87 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$;而以La(NO₃)₃·6H₂O为掺杂剂,掺杂量为4%时,其综合光电性能指数为 $19.60 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 。显然,以SbCl₃为掺杂剂的SnO₂基薄膜的综合光电性能较好。

2) 不同掺杂剂制备的SnO₂膜均为四方金红石相结构,以SnF₂、SbCl₃和La(NO₃)₃·6H₂O为掺杂剂时,SnO₂膜的表面形貌分别为金字塔状、贝壳状和不规则多面体状。SnO₂:F和SnO₂:Sb薄膜内颗粒具有清晰棱角,对光子的利用率较高,其综合光电性能较好。

3) 3种掺杂剂的掺杂均可提高SnO₂薄膜的光电性能,其作用机理主要是通过掺杂剂的掺入,在禁带中引入了施主能级或受主能级,有效改变了SnO₂的禁带宽度,改善其电学性能,同时引发了光电效应,使其在可见光区的透射率有所降低。

4) 不同掺杂剂的SnO₂薄膜光电性能具有差异,主要原因是不同掺杂元素的掺杂类型不同,其导电机理也不同,n型掺杂以电子为多子,p型掺杂以空穴为多子。不同掺杂剂对SnO₂能级结构的改变不同,进而影响其晶胞结构、表面形貌及综合光电性能。此外,不同掺杂剂的掺杂位置不同,取代离子与被取代离子半径之间存在一定差距,引起不同程度的晶格畸变,对SnO₂薄膜微观结构、表面形貌和光电性能也有一定的影响。

REFERENCES

[1] 刘宏燕,颜悦,望咏林,伍建华,张官理,厉蕾.透明导电氧化物薄膜材料研究进展[J].航空材料学报,2015,35(4):63-82.
LIU Hong-yan, YAN Yue, WANG Yong-lin, WU Jian-hua,

ZHANG Guan-li, LI Lei. Recent progress in study of transparent conducting oxide films[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(4): 63-82.

- [2] JUNG K H, SEO J Y, LEE S, SHIN H, PARK N G. Solution-processed SnO₂ thin film for a hysteresis-free planar perovskite solar cell with a power conversion efficiency of 19.2%[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(47): 24790-24803.
- [3] HUANG Li-ke, SUN Xiao-xiang, LI Chang, XU Jie, XU Rui, DU Yang-yang, NI Jian, CAI Hong-kun, LI Juan, HU Zi-yang, ZHANG Jian-jun. UV-sintered low-temperature solution-processed SnO₂ as robust electron transport layer for efficient planar heterojunction perovskite solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(26): 21909-21920.
- [4] 邱阳,陈玉峰,祖成奎,金扬利. ITO薄膜的研究进展[J].现代技术陶瓷,2016,37(5):303-324.
QIU Yang, CHEN Yu-feng, ZU Cheng-kui, JIN Yang-li. Research progress of ITO thin films[J]. Advanced Ceramics, 2016, 37(5): 303-324.
- [5] 王祺,程江,王睿璇,崔丽莎,谢州,龙章文,谭显银,张洪涛.低温喷雾热解制备ZnO薄膜的研究现状及进展[J].材料导报,2015,29(S1):57-61.
WANG Qi, CHENG Jiang, WANG Rui-xuan, CUI Li-sha, XIE Zhou, LONG Zhang-wen, TAN Xian-yin, ZHANG Hong-tao. Present status and development trend of ZnO thin film preparation by low temperature spray pyrolysis[J]. Materials Reports, 2015, 29(S1): 57-61.
- [6] OTHMEN W B H, HAMED Z B, SIEBER B, ADDAD A, ELHOUCHEH H, BOUKHERROUB R. Structural and optical characterization of p-type highly Fe-doped SnO₂ thin films and tunneling transport on SnO₂:Fe/p-Si heterojunction[J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 879-890.
- [7] ZHU B L, YANG Y T, HU W C, WU J, GAN Z H, LIU J, ZENG D W, XIE C S. Transparent conductive F-doped SnO₂ films prepared by RF reactive magnetron sputtering at low substrate temperature[J]. Applied Physics A, 2017, 123(4): 217.
- [8] TRAN Q P, FANG J S, CHIN T S. Properties of fluorine-doped SnO₂ thin films by a green sol-gel method[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 40: 664-669.
- [9] COSTA I M, BERNARDO E P, MARANGONI B S, LEITE

- E R, CHIQUITO A J. Metal to insulator transition in Sb doped SnO₂ monocrystalline nanowires thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(22): 225109-1-6.
- [10] WANG Y, BREZESINSKI T, ANTONIETTI M, SMARSLY B. Ordered mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(6): 1373-1378.
- [11] KESKENLER E F, TURGUT G, AYDIN S, DOĞAN S. W doped SnO₂ growth via sol-gel routes and characterization: Nanocubes. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2013, 124(21): 4827-4831.
- [12] YU Shi-hui, ZHENG Hao-ran, LI Ling-xia, CHEN Si-liang. Highly conducting and transparent antimony doped tin oxide thin films: the role of sputtering power density[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(7): 5654-5660.
- [13] HAACKE G. New figure of merit for transparent conductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(9): 4086-4089.
- [14] KUBELKA P, MUNK F. An article on optics of paint layers[J]. *Tech Z Phys*, 1931, 12: 593-609.
- [15] BEENA D, LETHY K J, VINODKUMAR R, MAHADEVAN PILLAI V P, GANESAN V, PHASE D M, SUDHEER S K. Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of pulsed laser ablated nanostructured indium oxide films[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(20): 8334-8342.
- [16] SHI Xiao-hui, XU Ke-jing. Properties of fluorine-doped tin oxide films prepared by an improved sol-gel process[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 58: 1-7.
- [17] SWALLOW J E N, WILLIAMSON B A D, WHITTLES T J, BIRKETT M, FEATHERSTONE T J, PENG N, ABBOTT A, FARNWORTH M, CHEETHAM K J, WARREN P, SCANLON D O, DHANAK V R, VEAL T. Self-compensation in transparent conducting F-doped SnO₂[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(4): 1701900.
- [18] 史金涛. 溶胶凝胶法 Sb 掺杂 SnO₂ 薄膜的制备、性能及新型节能镀膜玻璃的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- SHI Jin-tao. Sol-gel preparation and properties of Sb doped SnO₂ thin films and research of novel energy saving coating glass[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002.
- [19] TERRIER C, CHATELON J P, BERJOAN R, ROGER J A. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 263(1): 37-41.
- [20] BURSTEIN E. Anomalous optical absorption limit in InSb[J]. *Physical Review*, 1954, 93(3): 632-633.
- [21] CHOI W K, JUNG H J, KOH S K. Chemical shifts and optical properties of tin oxide films grown by a reactive ion assisted deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum Surfaces & Films)*, 1996, 14(2): 359-366.
- [22] MORGAN W E, STEC W J, WAZER J R V. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds[J]. *Inorganic Chemistry*, 1973, 12(4): 953-955.
- [23] ANSELL R O, DICKINSON T, POVEY A F, SHERWOOD P M A. Quantitative use of the angular variation technique in studies of tin by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1977, 11(3): 301-313.

Effects of different dopants on properties of SnO₂-based conductive films

FAN Lin, XU Ke-jing, ZHANG Heng, WEI Chun-cheng

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: The SnO₂-based films were prepared by a self-innovative sol-gel-vapor deposition method, taking F, Sb and La as the dopant of the representative of non-metallic, metalloid, and rare earth elements, respectively. SnO₂-based films were tested and analyzed using four-probe resistivity/square resistance tester, dual-beam ultraviolet-visible spectrophotometer, scanning electron microscopy, X-ray powder diffractometer, and X-ray photoelectron spectroscopy. The surface morphology, microcrystalline structure and photoelectric properties of SnO₂-based films with different dopants were studied, and their mechanism was discussed. The results show that the doped SnO₂ films all are tetragonal rutile phase, and the surface morphologies of the SnO₂ films with SnF₂, SbCl₃ and La(NO₃)₃·6H₂O doped are pyramidal, shell-like and irregular polyhedrons, respectively. The resistivity of SnO₂-based film is $1.36 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, the transmittance is 78.9%, and the comprehensive photoelectric property is $61.87 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ when the dopant is 12% (mole ratio) SbCl₃, and its properties are the best of all samples. The difference in energy level structure, microstructure, surface morphology and photoelectric properties of SnO₂-based films is mainly attributed to the different doping types of different dopants. And the modification effect of n-type dopants is better than that of p-type dopants.

Key words: SnO₂-based conductive films; photoelectric property; dopants; doping mechanism

Foundation item: Project(51872174) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-09-23; **Accepted date:** 2020-05-10

Corresponding author: XU Ke-jing; Tel: +86-13589594475; E-mail: xukj@sdut.edu.cn

(编辑 龙怀中)