

ZnSnO₃ 透明导电薄膜:溶胶-凝胶法制备及性能

季伶俐¹ 贺蕴秋^{*,1,2} 李 乐¹

(¹ 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

(² 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)过程和旋涂法制备了 Zn-Sn-O 系统薄膜。通过对干凝胶的热重-差示扫描同步热分析(TG-DSC), 研究了干凝胶在烧结过程中的反应历程。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、场发射扫描电镜(FE-SEM)以及紫外-可见透过率(UV-Vis)等表征了烧结后薄膜的晶相、晶格缺陷、微观形貌以及紫外-可见光透过率。本文还研究了烧结温度、N₂ 气氛热处理以及组成变化对薄膜电阻率的影响, 结果表明: 偏锡酸锌 ZnSnO₃ 晶体薄膜具有较低的电阻率; 当 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.3\text{at}\%$ 时, 薄膜的电阻率达极小值, 约为 $8.0\times 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ 。偏锡酸锌 ZnSnO₃ 晶体的导电机理研究表明: 晶格中间隙阳离子含量的增加有利于薄膜电阻率的降低, 而氧空位的形成则使其电阻率升高。薄膜的紫外-可见光透过率(UV-Vis)表明: 偏锡酸锌 ZnSnO₃ 晶体薄膜在 400~900 nm 的可见光波段透过率可达 80% 以上。

关键词: ZnSnO₃; 薄膜; 溶胶-凝胶法; 透明性; 导电材料

中图分类号: O614.24^{†1}; O614.43^{†2}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0437-08

Transparent and Conductive Properties of ZnSnO₃ Crystal Films Prepared by Sol-Gel Method

Ji Ling-Li¹ HE Yun-Qiu^{*,1,2} LI Le¹

(¹School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(²Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The Zn-Sn-O system thin films were fabricated by sol-gel process and spin coating technique on silica glasses. The reaction of dry gel during sintering was characterized by Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry synchronous thermal analysis (TG-DSC). And the crystalline phases, the defects, the morphology and the transmittance of films after sintering in air were characterized by XRD, XPS, FE-SEM and UV-Vis. The resistivity of the films is affected by the sintering temperature in air, the treatment in N₂ and the film composition. The ZnSnO₃ crystal has a low resistivity and the minimum resistivity (about $8.0\times 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$) is obtained when $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})$ is equal to 50.3at%. The electric property testing results also show that the defect of interstitial cations in ZnSnO₃ lattice is beneficial for a lower resistivity, meanwhile the oxygen vacancies in the lattice leads to an opposite result. The UV-Vis analysis indicates that the transmittance of ZnSnO₃ crystal films is more than 80% in the range of 400~900 nm.

Key words: ZnSnO₃; thin films; Sol-Gel process; transparency; conductive material

近年来, 透明导电氧化物(Transparent and Conductive Oxides, TCOs)薄膜因其良好的导电性和对可见光波段的高透明性引起了诸多关注。目前, 在

众多 TCO 薄膜中, 研究得最为成熟的当属 In_{2-x}Sn_xO₃ (ITO) 薄膜, 其最低电阻率可达 $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^{[1]}$ 。对可见光的透过率可达到 80% 以上, 现已进入商业化投产

收稿日期: 2011-08-16。收修改稿日期: 2011-10-31。

国家自然科学基金(No.50672066)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: heyunqiu@tongji.edu.cn, Tel: 021-69580293

阶段。以 ITO 为代表的 TCO 薄膜被广泛应用于太阳能电池的透明电极, 平板显示器, 气体传感器以及 Low-E 玻璃等领域^[2]。

尽管 ITO 薄膜有着如此优异的导电性和可见光透过率, 但在实际应用中还是存在不少问题。比如: ITO 薄膜在还原气氛热处理后会还原出金属 In, 这些金属 In 容易向器件中扩散, 影响器件的性能^[3]。同时 In 属于稀有元素, 价格昂贵, 这与市场对 ITO 薄膜的巨大需求形成尖锐的矛盾。因此寻找性价比更高的材料以满足市场需求是 TCO 薄膜研究的一个重要课题^[4]。

目前用作 TCO 薄膜的典型金属阳离子均具有 $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n=4$ 或 5) 外层电子构型, 这种金属阳离子的导带是由球型对称的 ns^0 轨道构成^[4]。一般来说, 阳离子间较短的距离以及合适的排布有利于各阳离子中散布的 ns^0 轨道的重叠, 从而形成较宽的导带, 以此获得较大的载流子迁移率^[2]。此外, 该构型离子中满层的 d 电子层可避免因电子的 $d-d$ 跃迁而产生对可见光的吸收, 使薄膜材料对可见光具有高透过率^[4]。理论上, 为保证对可见光的透明性, 薄膜材料的禁带宽度不应小于 3.1 eV ^[4]。目前, 用于研究 TCO 薄膜的金属阳离子大都满足这种电子构型, 如: Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 In^{3+} 和 Ga^{3+} 等等。

根据组分, TCO 薄膜可分为掺杂后的一元氧化物, 二元氧化物以及多元化合物系统。在过去的 30~40 年中, 研究得较多的是掺杂后的一元氧化物, 如 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ^[5,24]、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ ^[6]、 $\text{ZnO}:\text{Sn}$ ^[7-8]、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ ^[9] 和 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ^[10] 等。近年来发展的二元氧化物, 主要包括 Cd-Sn-O ^[11]、 Zn-In-O ^[12]、 Zn-Ga-O ^[13]、 Zn-Sn-O ^[11,14-18] 和 Ga-In-O ^[19] 等系统。为了达到 TCO 薄膜性能的多样性和可调性, 在二元氧化物基础上发展起来的多元化合物系统也逐渐受到关注, 包括: Cd-Sb-In-O ^[20]、 Zn-In-Ga-O ^[21]、 Zn-Sn-In-O ^[22] 等。

近年来, Zn-Sn-O 系统因其原料丰富廉价而受到重视。在 Zn-Sn-O 系统中存在两种重要的二元化合物: 锡酸锌 Zn_2SnO_4 和偏锡酸锌 ZnSnO_3 。关于锡酸锌 Zn_2SnO_4 薄膜的导电性能和导电机理已经有了不少研究。Jain 等^[14]将 ZnO 和 SnO_2 同时溅射到玻璃基底上, 得到了结晶较好的锡酸锌 Zn_2SnO_4 薄膜, 所得薄膜的最低电阻率 ρ 约为 $1.12 \times 10^{-3}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 。K·Kurz 等^[16-17]用 Sol-Gel 法制得了结晶良好的锡酸锌 Zn_2SnO_4 薄膜, 通过还原气氛热处理后的薄膜最低电阻率 ρ 为 $0.42\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 。锡酸锌 Zn_2SnO_4 晶体的导电机

理被广泛认为是基于晶格中的氧空位, 氧空位的形成提供了两个额外的高能量电子, 由此提高薄膜的导电性能。

目前关于偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体的研究虽较少, 但有研究指出 ZnSnO_3 晶体的导电性可优于锡酸锌 Zn_2SnO_4 晶体^[25]。至今得到的 ZnSnO_3 薄膜最佳电阻率 ρ 约为 $4 \times 10^{-3}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ ^[25], 略高于锡酸锌 Zn_2SnO_4 薄膜。值得一提的是, 偏锡酸锌 ZnSnO_3 薄膜多为溅射方法得到, 而采用溅射法得到的偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体常和其它晶相共生^[18], 因而缺少关于这种晶体导电机理的研究。另外, Minami 等^[23]的研究指出偏锡酸锌 ZnSnO_3 的功函数可达 5.3 eV , 高于 ITO 薄膜 (4.7 eV), 这一较高的功函数对用 TCO 薄膜研制的 P-N 型太阳能电池有着重要的意义。

本工作采用 Sol-Gel 法得到了单一晶相的偏锡酸锌 ZnSnO_3 薄膜, 通过导电性能的研究, 初步探讨了这一晶体薄膜的导电机理。

1 实验部分

1.1 原材料

溶剂乙二醇甲醚($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 前驱物二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和五水合四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 稳定剂单乙醇胺($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 简称 MEA), 均为分析纯(AR)。气氛处理薄膜时使用的 N_2 为高纯氮, 含量为 99.999%。薄膜的基底为购自上海石创石英玻璃有限公司的平板透明石英玻璃。

1.2 溶胶及干凝胶的制备

溶胶中阳离子总浓度 $c_{\text{Zn}}+c_{\text{Sn}}=0.4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 单乙醇胺(MEA)的浓度与阳离子总浓度的比值 $c_{\text{MEA}}/(c_{\text{Zn}}+c_{\text{Sn}})=0.9$ 。溶胶制备过程如下: 称取一定量 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 中, 室温下搅拌使溶液成白色悬浮液; 按比例加入 MEA, 溶液变为澄清透明后, 搅拌 15 min; 按比例加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 搅拌至溶液呈无色透明。将溶液置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中冷凝回流 4 h, 得浅黄色均匀透明的溶胶。从上述溶胶中取出部分, 置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干(约 24 h), 最后得到褐色透明的干凝胶。

1.3 薄膜的制备

将上述溶胶在室温下密封静置 1 d 后镀膜。实验中使用的基底为 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 超净石英玻璃。采用旋涂法镀膜, 转速为 $2\text{ }000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 每镀完一层后, 将薄膜在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 10 min。以上过程重复 10 次。然后将上述薄膜在空气气氛中烧结, 升温速率为

$2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温 6 h。部分空气气氛烧结后的薄膜在 450°C 的 N_2 气氛中保温 3 h。

1.4 样品的结构和性能表征

干凝胶的热分析采用热重-差示扫描同步热分析仪(TG-DSC, STA449C Jupiter); 薄膜的晶相分析采用全自动 X 射线衍射仪(XRD, D/max-rB 12 kW), 衍射源为铜靶 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 电流为 60 mA, 电压为 40 kV, 采用石墨单色器和闪烁计数器, 扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 薄膜样品中元素 Zn、Sn 和 O 状态的表征采用 X-射线光电子能谱仪(XPS, PHI 5000C ESCA System), 条件为 Mg 靶, 高压 14.0 kV, 功率 250 W; 薄膜样品的微观形貌观察采用场发射扫描电镜(FE-SEM, Quanta 200FEG 型); 薄膜样品的方块电阻测试采用四探针仪(RTS-8); 薄膜的紫外-可见光透过率测试采用紫外-可见吸收光谱仪(UV-22501PC), 测试范围为 200~900 nm。

2 结果与讨论

2.1 反应历程分析

图 1 是组成为 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 干凝胶的 TG-DSC 曲线, 图 2 为 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 薄膜在不同温度烧结后的 XRD 图。在图 1 干凝胶的 DSC 曲线中一共有 4 个放热峰, 前 3 个起始温度分别为 443°C 、 514°C 和 589°C , 图 1 中最后 1 个放热峰的峰顶温度为 869°C , 而其起始温度并不明显; 由薄膜的 XRD 图可以推知: 443°C 为六方纤锌矿 ZnO (PDF 36-1451) 的结晶温度; 514°C 为金红石相 SnO_2 (PDF 21-1250) 的结晶温度; 589°C 为 ZnO 和 SnO_2 反应生成立方尖晶石相 Zn_2SnO_4 (PDF 24-1470) 的温度; 峰顶温度为 869°C 的放热峰对应 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 反应生成 ZnSnO_3 (PDF 28-1486) 的热效应, 可以判断其起

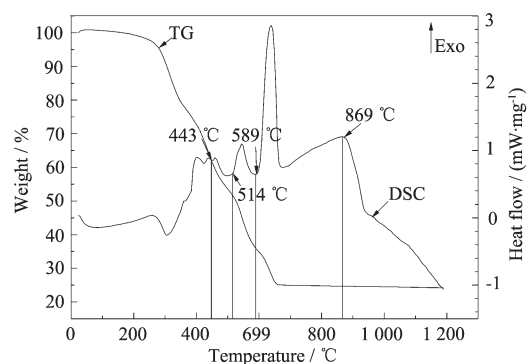


图 1 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 干凝胶的 TG-DSC 图
Fig.1 TG-DSC curves for the dry gel with $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$

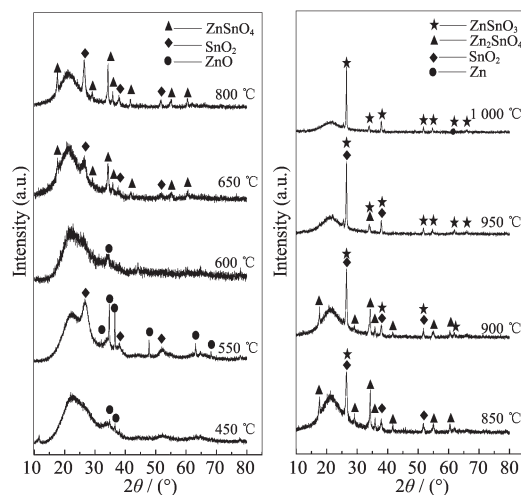
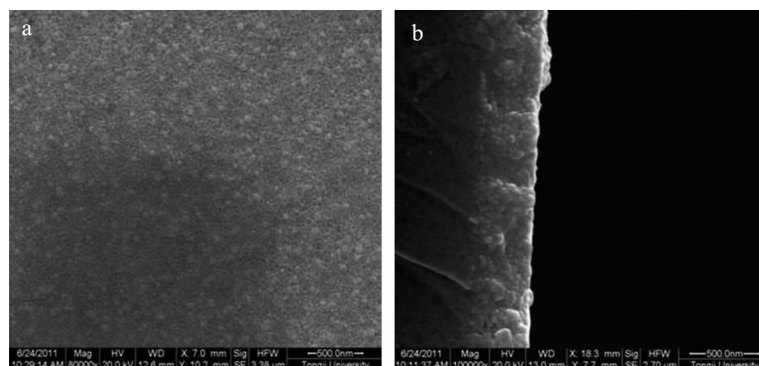


图 2 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 薄膜在不同温度烧结后的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns for the films with $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ heated at different temperatures in air

始反应温度为 800 到 850°C 之间的某个温度值。

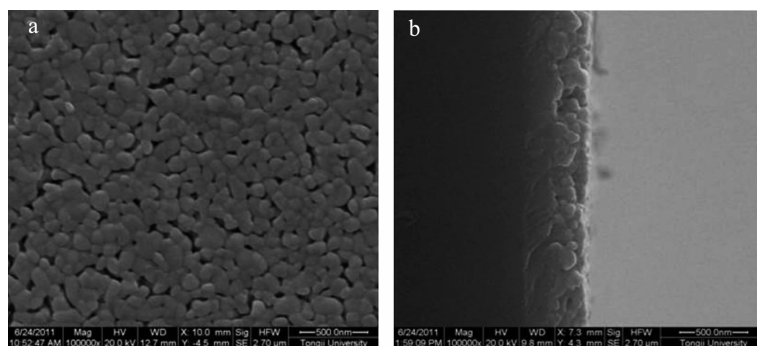
图 3 和图 4 分别为 800 和 1000°C 烧结后薄膜



(a) Surface FE-SEM image of the film; (b) Cross-sectional FE-SEM image of the film

图 3 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 的薄膜经 800°C 保温 6 h 后的 FE-SEM 图

Fig.3 FE-SEM images of the film with $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ heated at 800°C for 6 h



(a) Surface FE-SEM image of the film; (b) Cross-sectional FE-SEM image of the film

图 4 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 的薄膜经 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 6 h 后薄膜的 FE-SEM 图

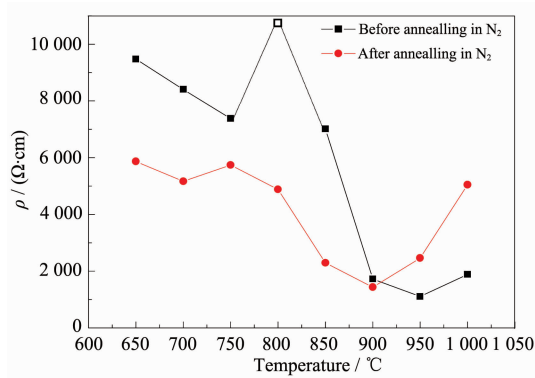
Fig.4 FE-SEM images of the film with $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ heated in $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 h

的表面(a)和断面(b)的形貌。根据图 2 的 XRD 分析结果, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的薄膜为锡酸锌 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 两种晶相的混合物, 其中晶粒较大的应为 SnO_2 , 晶粒较小的为 Zn_2SnO_4 ; 而 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的薄膜由偏锡酸锌 ZnSnO_3 单一晶相构成。以上两个温度烧结后薄膜的厚度均约为 410 nm 。

2.2 电性能分析

2.2.1 不同温度烧结后薄膜的电阻率

图 5 是组成为 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 薄膜经不同温度烧结以及烧结后再经 N_2 气氛热处理的电阻率。从 $650\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随着烧结温度的升高, 薄膜的晶相为含量逐渐增大的锡酸锌 Zn_2SnO_4 和含量逐渐减少的 SnO_2 。在这段温度区间内, N_2 气氛热处理后薄膜的电阻率相对于 N_2 气氛热处理之前有较明显的降低。



Resistivity of the film heated at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air for 6 h without annealing in N_2 was beyond the upper limit of four point probe, being greater than $10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$

图 5 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ 薄膜经不同温度烧结以及烧结后再经 N_2 气氛热处理后的电阻率

Fig.5 Resistivity of the films with $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$ heated at different temperatures in air for 6 h and followed by annealing in N_2

$800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结的薄膜, 在未经 N_2 气氛热处理的条件下, 其电阻率达极大值(因超出四探针仪的测量上限而无法给出测定值, 其电阻率应大于 $10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$), 而 N_2 气氛热处理后, 其电阻率较未经 N_2 气氛热处理的薄膜有大幅降低。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 随着烧结温度的升高, 未经 N_2 气氛热处理薄膜的电阻率大幅降低。当烧结温度高于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜的电阻率甚至低于 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后经 N_2 气氛热处理的薄膜电阻率。此时, 随着烧结温度的上升, 薄膜中偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体含量增加并且结晶趋于完整。因此, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 随着烧结温度的升高, 未经 N_2 气氛处理薄膜电阻率的下降可以归结为偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体较好的导电性能。

图 6 为较纯的 Zn_2SnO_4 晶体薄膜的 XRD 图(a)及其在 N_2 气氛热处理前后电阻率的变化(b)。从图中

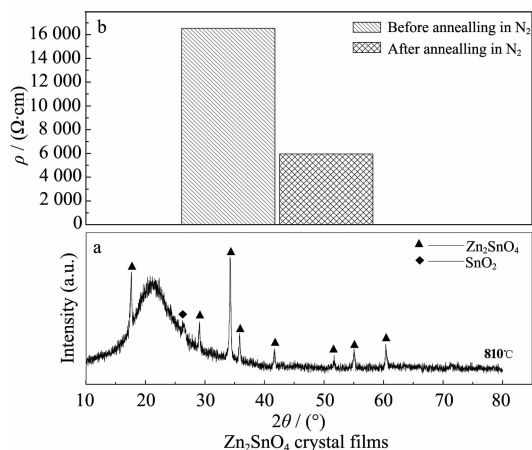


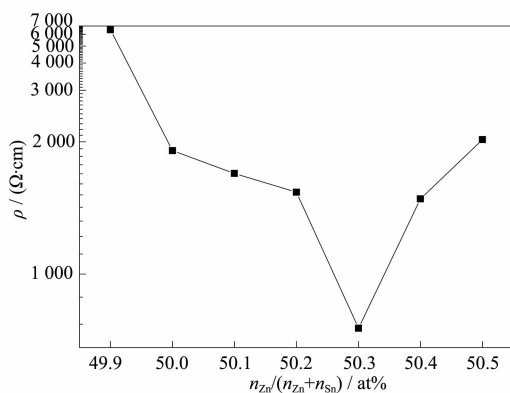
图 6 Zn_2SnO_4 晶体薄膜的 XRD 图(a)及其在 N_2 气氛热处理前后电阻率的变化(b)

Fig.6 XRD pattern for Zn_2SnO_4 crystal film (a) and the resistivity of the films before and after annealing treatment in N_2 (b)

可知, N_2 气氛热处理后 Zn_2SnO_4 薄膜的电阻率较气氛热处理前有大幅降低, 这与 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后得到的 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 混合晶相薄膜 N_2 气氛热处理前后的电阻率变化是一致的。值得注意的是, 经 N_2 气氛热处理后 Zn_2SnO_4 薄膜的电阻率低于未经 N_2 气氛处理薄膜的电阻率; 而烧结温度高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 经 N_2 气氛热处理后薄膜的电阻率要高于未经 N_2 气氛处理的薄膜。此现象显然源于温度高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后薄膜中的 ZnSnO_3 晶体。从 Zn_2SnO_4 晶体经 N_2 气氛热处理后电阻率下降和 ZnSnO_3 晶体经 N_2 气氛热处理后电阻率上升的截然不同的表现, 可以推测这两种晶体具有不同的导电机理。

2.2.2 不同组成薄膜的电阻率

图 7 是 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})$ 偏离 $50.0\text{at}\%$ 薄膜(不经 N_2 气氛热处理)的电阻率。可以看到, Sn 含量的增加不利于薄膜电阻率的降低(其中 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=49.5\text{at}\%$ 、 $49.6\text{at}\%$ 、 $49.7\text{at}\%$ 和 $49.8\text{at}\%$ 4 种薄膜的电阻率均超出四探针仪的测量上限, 其值大于 $10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$); 而适当提高 Zn 含量可使薄膜的电阻率有一定程度的下降: 在 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%\sim 50.5\text{at}\%$ 的组分区间中, 薄膜的电阻率先逐渐降低, 到 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.3\text{at}\%$ 时达到极小值, 约为 $8.0\times 10^2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 随后随着 Zn 含量的增加又逐渐上升。



Resistivity of the films with $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=49.5\text{at}\%$, $48.6\text{at}\%$, $49.7\text{at}\%$ and $49.8\text{at}\%$ were beyond the upper limit of four point probe, being greater than $10^4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$

图 7 不同组分的薄膜经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 6 h(未经 N_2 气氛热处理)后的电阻率

Fig.7 Resistivity of the films with different $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})$ ratios heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 6 h without annealing treatment in N_2

2.3 偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体导电机理的初步探讨

为了探讨偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体的导电机理, 我们用 XPS 分析了组成为 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.0\text{at}\%$, 在

$1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 2 个薄膜样品。其中一个样品为未经 N_2 气氛热处理的薄膜(Film-I), 另一个样品为 N_2 气氛热处理后的薄膜(Film-II)。同时还分析了组成 $n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Zn}}+n_{\text{Sn}})=50.3\text{at}\%$, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 未经 N_2 气氛热处理的薄膜(Film-III)。

图 8 为上述 3 种薄膜中 $\text{O}1s$ 区的 XPS 拟合谱。各状态 $\text{O}1s$ 轨道的结合能分别为: $529.60\pm 0.3\text{ eV}$, 被归结为与晶格中四配位的间隙金属阳离子相邻的氧的电子结合能^[12], 记为 O^{I} ; $530.45\pm 0.3\text{ eV}$, 被归结为源于正常格点位置的氧^[14], 记为 O^{II} ; $531.40\pm 0.3\text{ eV}$, 被归结为源于氧空位附近的氧^[14], 记为 O^{III} ; $532.40\pm 0.3\text{ eV}$, 被归结为是薄膜表面因吸附水蒸汽形成的 O-H 键中氧的电子结合能^[14], 记为 O^{IV} 。

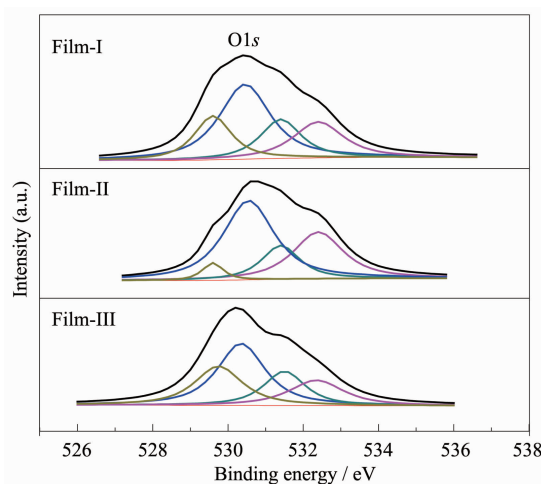


图 8 不同薄膜中 $\text{O}1s$ 区的 XPS 拟合谱

Fig.8 Peak fitting results of $\text{O}1s$ narrow XPS spectra for different films

表 1 为根据图 8 的拟合结果而得到的 4 种状态氧的电子结合能及其相对含量。表 1 显示: 正常格点位置的氧(O^{II})含量由未经 N_2 气氛热处理样品(Film-I)的 43.08% 上升至 N_2 气氛热处理后样品(Film-II)的 50.19% ; 与间隙阳离子相邻的氧(O^{I})含量由 Film-I 中的 18.52% 下降至 Film-II 的 4.54% ; 氧空位附近的氧(O^{III})含量则由 Film-I 的 18.03% 上升至 Film-II 的 19.01% ; N_2 气氛热处理后, 薄膜的表面氧(O^{IV})含量有所增加, 从 Film-I 的 20.37% 增加至 Film-II 的 26.26% 。

与此相反, 在未经 N_2 气氛热处理的条件下, 锌含量较高的样品(Film-III)中, 正常格点位置的氧(O^{II})含量比正常比例偏锡酸锌 (Film-I) 的样品有所减少, 由 Film-I 的 43.08% 减少至 Film-III 的 39.05% ; 与间隙阳离子相邻的氧(O^{I})含量则大大增加, 由

表 1 不同薄膜中 O1s 区的 XPS 拟合结果,包括 O 的各种状态的结合能和物质的量百分含量

Table 1 XPS data for O1s area of different films, including binding energies(eV) and relative area percentages(%)

	O ^I 1s	O ^{II} 1s	O ^{III} 1s	O ^{IV} 1s
Film- I	529.60 eV	530.45 eV	531.40 eV	532.40 eV
	18.52%	43.08%	18.03%	20.37%
Film- II	529.60 eV	530.55 eV	531.40 eV	532.40 eV
	4.54%	50.19%	19.01%	26.26%
Film- III	529.60 eV	530.40 eV	531.50 eV	532.40 eV
	24.53%	39.05%	17.62%	19.02%

Film- I 的 18.52%增加至 Film- III 的 24.53%;氧空位附近的氧(O^{III})含量略有减少,由 Film- I 的 18.03%减少至 Film- III 的 17.62%;薄膜的表面氧(O^{IV})含量也有所减少,由 Film- I 的 20.37%减少至 Film- III 的 19.02%。

图 9 为 3 种薄膜中 Sn3d 区的 XPS 拟合谱。各状态 Sn3d_{5/2} 轨道的结合能分别为:(485.55±0.3) eV (Sn^I), (486.30±0.3) eV(Sn^{II})和(487.20±0.3) eV(Sn^{III})。相应的 3d_{3/2} 轨道的结合能分别为:(493.85±0.3) eV (Sn^I)、(494.80±0.3) eV(Sn^{II})和(495.60±0.3) eV(Sn^{III})。Sn^I归属为间隙 Sn⁴⁺的电子结合能;Sn^{II}归属为正常格点位置上 Sn⁴⁺的电子结合能^[24];Sn^{III}归属为源于与氧空位相邻的 Sn⁴⁺^[14]。

表 2 为根据图 9 拟合结果得到的 3 种状态锡的电子结合能及其相对含量。表 2 显示:正常格点位置上 Sn⁴⁺(Sn^{II})含量由未经 N₂ 气氛处理样品(Film- I)的 57.98%上升至 N₂ 气氛热处理后样品 (Film- II) 的 60.28%;薄膜中的间隙 Sn⁴⁺(Sn^I) 含量由 Film- I 的 29.71%减少至 Film- II 的 11.25%;与氧空位相邻的 Sn⁴⁺(Sn^{III})含量则大大增加,由 Film- I 的 12.30%增加至 Film- II 的 28.47%。与 Film- II 相反,在未经 N₂ 气氛热处理的条件下,正常格点位置上的 Sn⁴⁺(Sn^{II})含量由正常比例偏锡酸锌(Film- I)中 57.98%降低至锌含量较高的样品 (Film- III) 的 55.25%;间隙 Sn⁴⁺

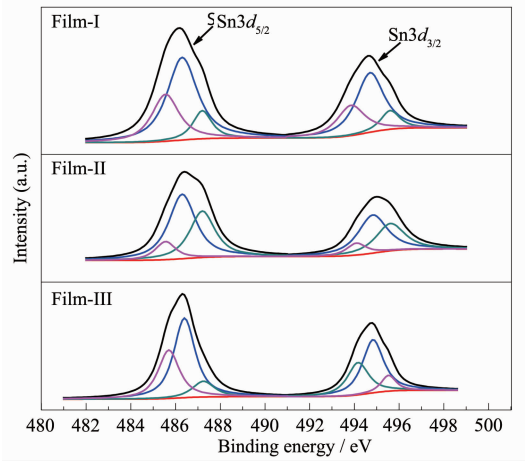


图 9 不同薄膜中 Sn3d 区的 XPS 拟合谱

Fig.9 Peak fitting results of Sn3d narrow XPS spectra for different films

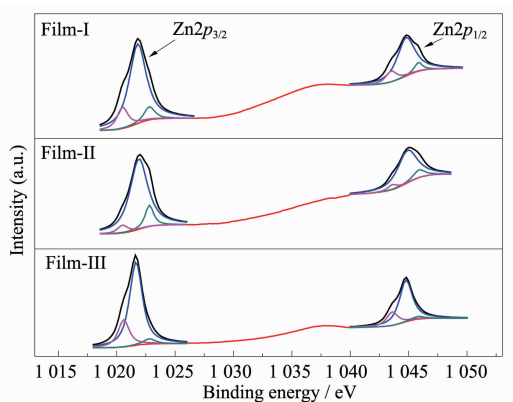
(Sn^I) 含量由 Film- I 的 29.71%增加至 Film- III 的 33.53%,增加了 3.82%;氧空位附近的 Sn⁴⁺(Sn^{III})含量略有下降,由 Film- I 的 12.30%下降至 Film- III 的 11.22%。这 3 种薄膜样品中,各状态锡的含量变化趋势与各状态氧含量的变化相符合。

图 10 为 3 种薄膜中 Zn2p 区的 XPS 拟合谱。各状态 Zn2p_{3/2} 轨道的结合能分别为:(1 020.50±0.3) eV(Zn^I), (1 021.80±0.3) eV(Zn^{II})和(1 022.80±0.3) eV (Zn^{III})。相应的 2p_{1/2} 轨道的电子结合能分别为

表 2 不同薄膜中 Sn3d 区的 XPS 拟合结果,包括 Sn 的各种状态的结合能和物质的量百分含量

Table 2 XPS data for Sn3d area of different films, including binding energies(eV) and relative area percentages(%)

	Sn ^I 3d _{5/2}	Sn ^{II} 3d _{5/2}	Sn ^{III} 3d _{5/2}	Sn ^I 3d _{3/2}	Sn ^{II} 3d _{3/2}	Sn ^{III} 3d _{3/2}
Film- I	485.55 eV	486.30 eV	487.20 eV	493.85 eV	494.70 eV	495.60 eV
	29.71%	57.98%	12.30%	29.71%	57.98%	12.30%
Film- II	485.55 eV	486.30 eV	487.20 eV	494.05 eV	494.80 eV	495.60 eV
	11.25%	60.28%	28.47%	11.25%	60.28%	28.47%
Film- III	485.70 eV	486.40 eV	487.25 eV	494.05 eV	494.83 eV	495.53 eV
	33.53%	55.25%	11.22%	33.53%	55.25%	11.22%

图10 不同薄膜中 $\text{Zn}2p$ 区的 XPS 拟合谱Fig.10 Peak fitting results of $\text{Zn}2p$ narrow XPS spectra for different films

1043.50 $\pm$ 0.3 eV (Zn^{I}), 1044.80 $\pm$ 0.3 eV (Zn^{II}) 和 1045.85 $\pm$ 0.3 eV (Zn^{III})。 Zn^{I} 可能源于进入间隙位置的 Zn^{2+} ; Zn^{II} 被归结为正常格点位置上 Zn^{2+} 的电子结

合能; Zn^{III} 被归结为源于与氧空位相邻的 Zn^{2+} 。

表3是根据图10的拟合结果而得到 Zn 的3种状态的电子结合能及其相对含量。表3显示: 正常格点位置上的 $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}^{\text{II}})$ 含量由未经 N_2 气氛处理样品(Film-I)的 78.33% 上升至 N_2 气氛热处理后样品(Film-II)的 82.91%; 薄膜中的间隙 $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}^{\text{I}})$ 含量大大下降, 由 Film-I 的 13.69% 下降至 Film-II 的 5.36%; 与氧空位相邻的 $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}^{\text{III}})$ 含量则增加, 由 Film-I 的 7.97% 增加至 Film-II 的 11.73%。与此相反, 在未经 N_2 气氛热处理的条件下, 正常格点处的 $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}^{\text{II}})$ 含量由正常比例偏锡酸锌薄膜(Film-I)的 78.33% 下降至锌含量较高样品(Film-III)的 74.33%; 薄膜中的间隙 $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}^{\text{I}})$ 含量则由 Film-I 的 13.69% 增加至 Film-III 的 21.37%, 增加了 7.68%; 与氧空位相邻的 $\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}^{\text{III}})$ 含量减少, 由 Film-I 的 7.97% 减少至 Film-III 的 4.30%。

表3 不同薄膜中 $\text{Zn}2p$ 区的 XPS 拟合结果, 包括 Zn 的各种状态的结合能和物质的量百分含量Table 3 XPS data of $\text{Zn}2p$ area for different films, including binding energies (eV) and relative area percentages(%)

	$\text{Zn}^{\text{I}}2p_{3/2}$	$\text{Zn}^{\text{II}}2p_{3/2}$	$\text{Zn}^{\text{III}}2p_{3/2}$	$\text{Zn}^{\text{I}}2p_{1/2}$	$\text{Zn}^{\text{II}}2p_{1/2}$	$\text{Zn}^{\text{III}}2p_{1/2}$
Film-I	1020.50 eV 13.69%	1021.80 eV 78.33%	1022.80 eV 7.97%	1043.50 eV 13.69%	1044.80 eV 78.33%	1045.85 eV 7.97%
Film-II	1020.50 eV 5.36%	1021.90 eV 82.91%	1022.80 eV 11.73%	1043.60 eV 5.36%	1044.90 eV 82.91%	1045.90 eV 11.73%
Film-III	1020.60 eV 21.37%	1021.65 eV 74.33%	1022.80 eV 4.30%	1043.60 eV 21.37%	1044.77 eV 74.33%	1045.80 eV 4.30%

以上3种薄膜样品中, 各状态锌含量变化与各状态锡含量的变化趋势完全一致。因此, 在 Film-II 中, 正常格点位置处 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 和 O^{2-} 含量相对于未经 N_2 气氛热处理的 Film-I 增加, 间隙阳离子 (间隙 Zn^{2+} 、间隙 Sn^{4+}) 以及与间隙阳离子相邻的氧含量有较大幅度的降低, 与氧空位相邻的 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 和 O^{2-} 含量有较大幅度的增加。说明 N_2 气氛处理的 Film-II 中氧空位含量大幅增加; 而在 Film-III 中, 正常格点位置处 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 和 O^{2-} 含量较 Film-I 均有所减少, 间隙阳离子 (间隙 Zn^{2+} 、间隙 Sn^{4+}) 以及与间隙阳离子相邻的氧含量均有较大幅度的增加, 并且间隙 Zn^{2+} 含量的增加较间隙 Sn^{4+} 更加显著 (间隙 Zn^{2+} 含量增加了 7.68% 而间隙 Sn^{4+} 含量只增加了 3.82%), 与氧空位相邻的 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 和 O^{2-} 含量有所减少但并不显著。说明当薄膜组成中锌含量略大于正常偏锡酸锌组成时, 间隙阳离子含量大幅增加, 并且间隙 Zn^{2+} 含量增加较间隙 Sn^{4+} 更加显著。

综合上述 ZnSnO_3 晶体的 XPS 分析结果和电阻率变化, 可以看出, 对于 ZnSnO_3 晶体, N_2 气氛热处理后薄膜中氧空位含量的增加是其电阻率上升的根本原因; 而在锌含量略高的 ZnSnO_3 晶体中, 间隙 Zn^{2+} 离子和间隙 Sn^{4+} 离子含量均有所增加, 其中以间隙 Zn^{2+} 含量增加更为显著, 无疑这是薄膜电阻率明显下降的原因。由此可以看出, ZnSnO_3 晶体中间隙阳离子的增加是提高其导电性能的关键, 而氧空位的形成则不利于提高导电性能。显然, 偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体的这一导电机理完全不同于锡酸锌 Zn_2SnO_4 晶体, 而进一步的细节有待更深入的研究。

2.4 薄膜紫外-可见透过率分析

图11为 800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结薄膜和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后薄膜的紫外-可见透过率曲线。两者在 400~900 nm 可见光波段的透过率均高于 80%。同时可以看到, 800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的锡酸锌 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 混合晶相薄膜在小于 480 和 500~700 nm 波段的透过率略优于

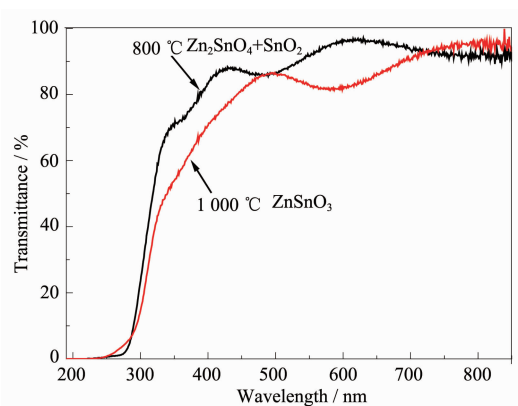


图 11 800 和 1 000 °C 烧结后薄膜的紫外-可见透射光谱

Fig.11 UV-Vis transmittance spectra for the films heated at 800 and 1 000 °C

1 000 °C 下烧结的偏锡酸锌 ZnSnO_3 薄膜。

3 结 论

(1) 采用 Sol-Gel 法, 以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱物, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 为溶剂, 所制凝胶膜在 1 000 °C 烧结 6 h 后得单一晶相的 ZnSnO_3 薄膜;

(2) 偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体具有较低的电阻率。偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶体的导电机理研究表明: 晶格中间隙阳离子含量的增加有助于降低其电阻率, 而氧空位的形成则使其电阻率升高;

(3) 偏锡酸锌 ZnSnO_3 晶相薄膜在 400~900 nm 的可见光波段有良好的透过率, 可达 80% 以上。

参考文献:

- [1] Parilla P A, Warmsingh C, Keyes B M, et al. *Thin Solid Films*, **2002**,**411**:152-160
- [2] Calnan S, Tiwari A N. *Thin Solid Films*, **2010**,**518**:1839-1849
- [3] HUANG Shu-Lai(黄树来), MA Jin(马瑾), LIU Xiao-Mei(刘晓梅), et al. *Chinese J. Semiconductors (Bandaoi Xuebao)*, **2004**,**25**:56-59
- [4] Hoel C A, Mason T O, Gaillard J F, et al. *Chem. Mater.*,

2010,**22**:3569-3579

- [5] Popovi J, Greta B, Tkalec E, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2011**,**176**:93-98
- [6] Nasr B, Dasgupta S, Wang D, et al. *J. Appl. Phys.*, **2010**,**108**:103721-1-103721-6
- [7] Tsay C H, Cheng H C, Tung Y T, et al. *Thin Solid Films*, **2008**,**517**:1032-1036
- [8] Ilican S, Caglar M, Caglar Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**256**:7204-7210
- [9] Moholkar A V, Pawar S M, Rajpure K Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**:9358-9364
- [10] Babar A R, Shinde S S, Moholkar A V, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**:3108-3115
- [11] Coutts T J, Young D L, Li X, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2000**,**18**(6):2646-2660
- [12] Jain V K, Kumar P, Bhandari D, et al. *Thin Solid Films*, **2010**,**519**:1082-1086
- [13] Lee Y E, Norton D P, Budai J D, et al. *J. Appl. Phys.*, **2001**,**90**:3863-3866
- [14] Jain V K, Kumar P, Kumar M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**:3541-3546
- [15] Hayashi Y, Kondo K, Murai K, et al. *Vacuum*, **2004**,**74**:607-611
- [16] Kurz A, Aegerter M A. *Thin Solid Films*, **2008**,**516**:4513-4518
- [17] Kurz A, Brakecha K, Puetz J, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**502**:212-218
- [18] Ko J H, Kim I H, Kim D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**,**253**:7398-7403
- [19] Knapp C E, Hyett G, Parkin I P, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**:1719-1726
- [20] Tetsuka H, Shan Y J, Tezuka K, et al. *Vacuum*, **2006**,**80**:1038-1041
- [21] Inoue K, Tominaga K, Tsuduki T, et al. *Vacuum*, **2009**,**83**:552-556
- [22] Minami T, Tsukada S, Minamino Y, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2005**,**23**(4):1128-1132
- [23] Minami T, Miyata T, Yamamoto T. *Surf. Coat. Technol.*, **1998**,**108-109**:583-587
- [24] Fan J C C, Goodenough J B. *J. Appl. Phys.*, **1977**,**48**:3524-3531
- [25] Minami T. *MRS Bull.*, **2000**,**25**:38-44