第 48 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 4
2020 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190527

膜厚与紫外光辐照对反应溅射法制备的 F 掺杂 SnO_2 薄膜结构与光电性能的影响

祝柏林，宋肖肖，陶　冶，易昌鸿，吴　隽

(武汉科技大学，省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室，武汉 430081)

摘　要：以 Sn+SnF_2 为靶材，在衬底温度为 150 和 300 ℃通过反应磁控溅射法制备了厚度为 20~400 nm 的 F 掺杂 SnO_2(FTO)薄膜，并通过紫外光(UV)辐照对 2 种厚度(20 和 240 nm)的样品进行了后处理，研究了膜厚和 UV 辐照时间对薄膜结构与透明导电性能的影响。结果表明：随着膜厚或衬底温度的增加，FTO 薄膜结晶度提高，但择优取向保持为(211)面；与此同时，薄膜中压应力增大，而导电性能下降。随着膜厚的增加，薄膜透光性先降低后增加，而其禁带宽度(E_g)先明显增加后趋于稳定。增大衬底温度可增大薄膜的透光性和 E_g。UV 辐照可明显提高薄膜的载流子浓度，从而增强薄膜的导电性能，但对薄膜的透光性无明显改变。另外，讨论了膜厚引起 FTO 薄膜结构及光电性能变化的相关机制，分析了 UV 辐照对 FTO 薄膜光电性能的改善机理。

关键词：反应溅射；氟掺杂氧化锡薄膜；透明导电性能；紫外光辐照
中图分类号：TN304　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0491–08
网络出版时间：2019–12–25



Effects of Thickness and Ultraviolet Irradiation on Structural, Optical and Electrical Properties of F-doped SnO_2 Films Prepared by Reactive Sputtering

ZHU Bailin, *SONG Xiaoxiao*, *TAO Ye*, *YI Changhong*, *WU Jun*
(State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: F-doped SnO_2 (FTO) thin films with the thickness of 20–400 nm were prepared *via* reactive magnetron sputtering at 150–300 ℃ using Sn+SnF_2 as a target, and the prepared FTO films were further treated by ultraviolet (UV) irradiation. The effects of film thickness and UV irradiation time on the structural, optical and electrical properties of FTO films were investigated. The results show that the crystallinity of FTO films improves and the preferred orientation remains (211) plane with the increase of film thickness or substrate temperature. Meanwhile, the compressive stress existed in the films increases and the conductive properties of films degrade. The transmittance of the films firstly decreases and then increases, and their energy gap (E_g) firstly increases and then becomes stable when the film thickness increases. Increasing substrate temperature can increase the transmittance and E_g of the films. UV irradiation can increase the carrier concentration of the films, thus enhancing the conductive properties of the film, but it has little effect on the transmittance of the film. In addition, the influence of film thickness on the structural, optical and electrical properties of FTO films was discussed, and the mechanism of improving the optical and electrical properties of FTO film by UV irradiation was analyzed. This study could provide a reference for the preparation of FTO thin films by magnetron sputtering technology and the improvement of their properties.

Keywords: reactive sputtering; fluorine-doped stannic oxide film; transparent conductive properties; ultraviolet irradiation

F 掺杂的 SnO_2 薄膜(FTO)具有高的透明导电性能，而且其成本低廉、对玻璃和陶瓷附着力强、化学和热稳定性好、抗化学腐蚀能力极强，因此在太阳能电池、发光二极管等各种光电器件中极具

收稿日期：2019–07–23。　修订日期：2019–11–06。
基金项目：湖北省大学生创新创业训练计划项目(201610488042)。
第一作者：祝柏林(1977—)，男，教授。

Received date: 2019–07–23.　**Revised date:** 2019–11–06.
First author: ZHU Bailin (1977–), male, Professor.
E-mail: blzhu@wust.edu.cn

应用潜力[1–3]。FTO 薄膜的主要制备方法有喷雾热解法[4]、化学气相沉积(CVD)法[5]、溶胶–凝胶法[6]，但这 3 类方法均需要在较高的衬底温度下才能制备出高性能的透明导电薄膜。与这 3 类方法相比，磁控溅射技术制备 FTO 薄膜的报道相对较少。目前，磁控溅射技术制备 FTO 薄膜的方法主要是在含 F 气氛中溅射 Sn 靶或者在 Ar+O_2 气氛下溅射含 F 的 SnO_2 靶材[7–13]。这些方法存在含 F 气体对环境污染，或者致密靶材难以制备，或者仍需要在较高的衬底温度下沉积等问题。

磁控溅射技术制备 FTO 薄膜的性能与溅射过程中的衬底温度、功率、气压等工艺参数密切相关。其中研究较多的影响参数是衬底温度与气氛中含 F 气体或 O_2 含量，对沉积时间即膜厚对 FTO 薄膜结构与透明导电性能的影响还鲜见系统报道。而喷雾热解等方法制备 FTO 薄膜的研究表明：膜厚对 FTO 薄膜的结构与性能有极大的影响[14–15]。除了制备过程，对 FTO 薄膜进行后退火处理也是提高薄膜性能的有效方法[10–11]。后退火处理往往需要在较高的温度下进行，这在能源消耗和器件制作方面是不利的。近年来，一些特殊的后处理手段也被用于进一步提高 FTO 或 SnO_2 基薄膜的性能，如微波处理[16]、激光退火处理[17]。研究发现，紫外光(UV)辐照可影响 AZO 薄膜的结构与透明导电性能[18]，但 UV 辐照对 SnO_2 基薄膜光电性能的影响还未见报道。

在前期研究中，采用 Sn+SnF_2 为靶材，在 Ar+O_2 气氛下制备 FTO 薄膜，解决了含 F 气体环境污染和靶材不致密等问题[19–20]。而且，研究表明，当衬底温度为 150 ℃时可得到最优的透明导电性能。在该研究中，在 2 种衬底温度下(150 和 300 ℃)，固定 O_2 流量，通过变化沉积时间，得到了一系列不同膜厚的 FTO 薄膜，研究了膜厚对其结构和透明导电性能的影响。更进一步地，选取了 2 种厚度的 FTO 薄膜，研究 UV 辐照处理对 FTO 薄膜透明导电性能的影响。本工作的研究进一步完善了磁控溅射工艺参数对 FTO 薄膜结构与性能的影响规律，而且为进一步提高 FTO 薄膜的性能提供了参考。

1 实验

采用沈阳慧宇真空技术有限公司制造的 FJL500 型高真空多功能磁控溅射系统制备 FTO 薄膜。溅射靶材使用的原材料为 Sn 粉和 SnF_2 粉末，其纯度均为 99.99% (质量分数)。制备靶材时，首先称量 85 g Sn 和 15 g SnF_2 的粉末并混合均匀，随后在 100 MPa 压制成型，最后在真空干燥箱中升温至 110 ℃后保温 12 h。烧结后的靶材直径为 60 mm，厚度为 5 mm，相对密度为 95%。镀膜前对靶材预溅射 10 min，使靶面保持清洁。衬底为 30 mm×30 mm×1 mm 钙钠玻璃片，溅射前分别用乙醇和丙酮对玻璃基片超声波清洗 15 min，吹干后放入溅射室中备用。

溅射制备薄膜时，衬底与靶材之间的距离为 60 mm，本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa，工作气压为 0.3 Pa，衬底温度为 150 和 300 ℃，溅射功率为 30 W，沉积时间为 100～2 000 s；溅射气体为 99.999%的高纯 Ar 和 O_2，其中 Ar 流量为 60.0 mL/min，O_2 流量为 8.0 mL/min。UV 辐照处理样品时，使用的光源为 125 W 的飞利浦紫外灯泡，发射的 UV 波长为 365 nm，样品距离灯泡的距离为 4 cm。为研究 UV 辐照时间的影响，同一样品被辐照一定时间后取出，测量相关性能后继续辐照处理。

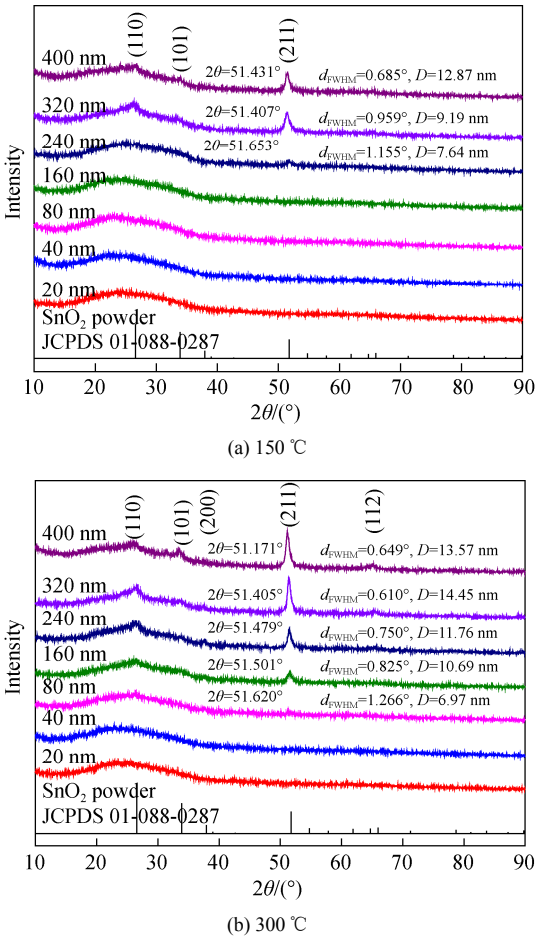
采用 SC57-6JA 型干涉显微镜测量薄膜厚度。用 X 射线衍射仪(Xpertpro 型，Philips)分析薄膜的晶体结构和生长取向。用原子力显微镜(AFM；SPM 5500 型，Agilent)分析薄膜的表面粗糙度。使用霍尔效应仪(HALL8800 型，Super solutions & services Co. Ltd)测量薄膜电阻率、方块电阻、载流子浓度及霍尔迁移率。采用紫外-可见分光光度计(UV-2012PC 型，Unico)检测薄膜的透射光谱，检测波长范围为 300～1 100 nm。

2 结果与讨论

2.1 FTO 薄膜的结构分析

首先，对制备样品的膜厚进行了测试，结果发现，2 种衬底温度(150 和 300 ℃)下沉积 FTO 薄膜的沉积速率基本一致(约 0.2 nm/s)，薄膜的厚度范围为 20～400 nm。150 和 300 ℃制备的不同膜厚的 FTO 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示。由图 1 可以看出，衬底温度为 150 ℃时，当膜厚增加到 240 nm 时，薄膜中才检测到微弱的 SnO_2 (211)衍射峰；随膜厚进一步增加，(211)衍射峰增强，同时还检测到微弱的 SnO_2 (110)和(101)衍射峰。衬底温度为 300 ℃时，当膜厚增加到 80 nm 时，薄膜中开始检测到微弱的 SnO_2 (211)衍射峰；之后，随膜厚增加，(211)衍射峰增强，同时还检测到微弱的 SnO_2 (110)、(101)和(200)衍射峰。随着膜厚增加，即沉积时间延长，衬底表面沉积的粒子有充足的时间在衬底表面迁移，从而薄膜的结晶度增强，薄膜中检测到衍射峰且衍射峰强度增强。与 150 ℃相比，300 ℃制备 FTO

薄膜时，衬底表面沉积粒子的迁移能力增加，更有利于结晶，从而在较薄的膜厚时就检测到衍射峰，而且在相同的膜厚时，其衍射峰强度更强。进一步地通过 Highscore 软件分析了(211)衍射峰的位置(2θ)和半高宽(d_{FWHM})，并通过 Scherrer 公式计算了薄膜的晶粒尺寸(D)，结果如图 1 所示。计算的结果进一步证实了 FTO 薄膜的结晶度随膜厚或衬底温度增大而增大。



(a) 150 ℃

(b) 300 ℃

D represents the grain size of the film; d_{FWHM} is full width at half maximum.

图 1　衬底温度为 150 和 300 ℃制备的不同膜厚的 FTO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of F doped SnO_2 (FTO) films with different film thicknesses deposited at substrate temperature of 150 and 300 ℃

与 SnO_2 粉末材料的 XRD 谱相比，制备的 FTO 薄膜呈现出强的(211)衍射峰，这表明薄膜择优生长取向为(211)面。先前的研究表明：以金属 Sn 或者 Sn–Sb 等合金为靶材时，随着 O_2 流量的增加，薄膜的择优位向从(101)面转化到(110)面[21–22]。该实验结果与(101)和(110)晶面表面能随氧化学势变化的理论计算结果是一致的，即(101)晶面富集 Sn^{2+}，因此在欠氧环境(低 O_2 流量)下是稳定的；而(110)晶面富集 Sn^{4+}，因此在富氧环境(高 O_2 流量)下是稳定的[23]。虽然(211)晶面表面能随氧化学势变化还有待研究，但考虑到(211)晶面位向是位于(101)和(110)晶面位向之间，因此当 O_2 流量处于中间范围时，薄膜中也观察到(211)择优取向[19, 22–23]。当前制备的 FTO 薄膜表现为(211)择优取向，这说明制备时通入的 O_2 流量是合适。合适的 O_2 流量可避免薄膜中生成 SnO 相而影响其透明导电性能，又可以获得较高数量的氧空位(V_O)而得到较好的导电性能。

与 SnO_2 粉末材料的(211)衍射峰的 2θ (51.777 °)相比，FTO 薄膜的 2θ值降低，而且，2θ值随膜厚的增加呈下降的趋势，尤其是当衬底温度为 300 ℃时。(211)衍射峰 2θ的降低表明了薄膜中存在压应力。应力的存在一方面与薄膜中存在晶格畸变有关，另一方面与衬底和薄膜热膨胀系数的不同导致热应力有关。随着衬底温度升高和膜厚增加，原子有足够的能量和时间调整位置而降低晶格畸变，从而薄膜中应力应降低。然而，当前的研究表明，薄膜中应力随衬底温度或膜厚增大而增大，这说明晶格畸变不是导致薄膜应力的主要原因。已知 SnO_2 的热膨胀系数(3.5×10^{-6} ℃$^{-1}$)低于玻璃的热膨胀系数(9×10^{-6} ℃$^{-1}$)[24–25]，根据热应力的产生机制可知，薄膜中将产生压应力，而且制备时衬底温度越高，冷却到室温后薄膜中压应力越大。当薄膜较薄时，薄膜的致密度相对较低，其热膨胀系数较大，即与玻璃的热膨胀系数差值降低，从而产生的压应力较小。随着膜厚的增加，薄膜的致密度增大，其热膨胀系数与体相 SnO_2 材料的热膨胀系数接近，即与玻璃的热膨胀系数差值增大，从而产生的压应力增大。总之，热应力是导致薄膜中存在压应力的主要原因。

表 1 为衬底温度为 150 和 300 ℃时，不同厚度 FTO 薄膜表面均方根粗糙度。从表 1 可见，随着膜厚增加，2 种衬底温度下制备的薄膜表面粗糙度均呈现先下降后增加的趋势。由于薄膜在衬底表面以岛状生长模式生长，所以当沉积时间短，即薄膜较薄时，岛与岛之间尚存在一些沟壑、孔洞而导致薄膜表面粗糙度较高。随着沉积时间的延长，薄膜厚度增加，沉积粒子可进一步填充沟壑、孔洞，从而表面粗糙度降低[26]。表面粗糙度开始明显下降对应的厚度当衬底温度为 150 ℃时为 160 nm，而当衬底温度为 300 ℃时为 40 nm，这与前述的高衬底温度导致表面沉积粒子的迁移能力增强有关。进一步延长沉积时间，薄膜表面可形成更大的颗粒，此时，薄膜表面粗糙度表现为随薄膜厚度增加而增大。

表 1 衬底温度为 150 和 300 ℃制备的不同膜厚的 FTO 薄膜表面的均方根粗糙度

Table 1 Root mean square roughness of FTO films with different film thicknesses deposited at 150 and 300 ℃

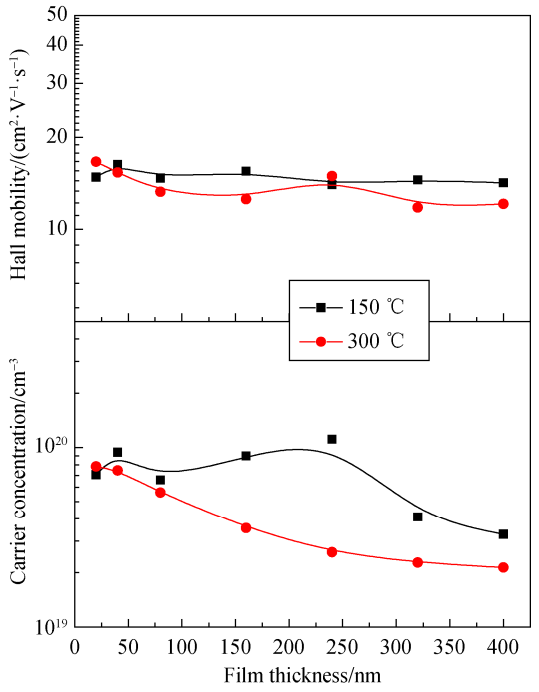
Substrate temperature/℃	Root mean square roughness/nm						
	d (20)	*d* (40)	*d* (80)	*d* (160)	*d* (240)	*d* (320)	*d* (400)
150	0.65	0.71	0.63	0.52	0.38	0.67	0.82
300	0.62	0.70	0.36	0.55	0.46	0.68	0.69

d is film thickness.

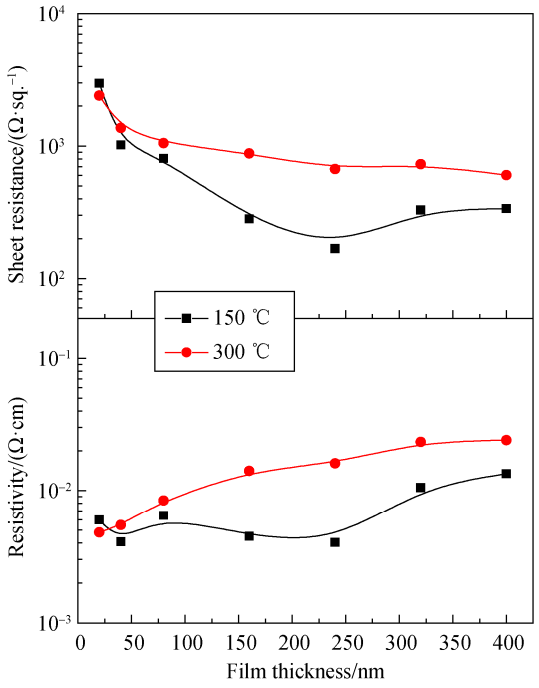
2.2 FTO 薄膜的电学性质

图 2a 为衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 FTO 薄膜的载流子浓度和迁移率随薄膜厚度的变化。从图 2a 可见，对于 150 ℃制备的 FTO 薄膜，当膜厚从 20 nm 增加到 240 nm 时，载流子浓度基本不变，当膜厚进一步增加到 400 nm 时，载流子浓度下降；迁移率随膜厚的增加略有降低。对于 300 ℃制备的 FTO 薄膜，随膜厚增加，其载流子浓度和迁移率均下降，尤其是载流子的下降更为明显。图 2b 为衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 FTO 薄膜的电阻率和方块电阻随膜厚的变化。由图 2b 可以看出，对于 150 ℃制备的 FTO 薄膜，当膜厚从 20 nm 增加到 240 nm 时，其电阻率基本不变而方块电阻下降，当膜厚增加到 400 nm 时，其电阻率和方块电阻均增加。300 ℃制备的 FTO 薄膜，当膜厚从 20 nm 增加到 400 nm 时，薄膜的电阻率增加，而方块电阻先快速下降后趋于稳定。总的来看，相对于 150 和 300 ℃制备的 FTO 薄膜的载流子浓度和迁移率较低，而电阻率和方块电阻较高。

氧化物薄膜随膜厚增加，薄膜的结晶度增强导致其载流子浓度和迁移率增加，从而薄膜的电阻率和方块电阻降低[27–28]。在本研究中，FTO 薄膜载流子浓度随膜厚增加而降低，这与 Brousseau 等[24]、Minami 等[29]和 Bansal 等[30]以 SnO_2 或 Sn 为靶材，在 O_2 气氛下制备 SnO_2 薄膜的研究结果相似。值得注意的是：O_2 反应气氛下制备 SnO_2 或 FTO 薄膜时，薄膜的载流子浓度与 V_O 的数量有极大的关系。随着沉积时间的延长，沉积到衬底表面的 Sn 粒子有更充足的时间被氧化，从而导致薄膜中的 V_O 数量降低，其载流子浓度下降。相对于衬底温度为 300 ℃，当衬底温度为 150 ℃时，Sn 与 O 的反应相对较弱，因此薄膜的载流子浓度随膜厚的增加先保持不变后下降，而且其载流子浓度高于衬底温度为 300 ℃时制备的薄膜。另外，300 ℃制备的 FTO 薄膜的载流子浓度较低可能也与高的衬底温度导致 F 的溢出而降低了 F 替代 O(F_O)的数量有关[20]。FTO 薄膜的载流子迁移率随膜厚变化的结果表明：当薄膜较薄时，迁移率较大，但根据 XRD 测试结果，此时薄膜处



(a) Carrier concentration and Hall mobility



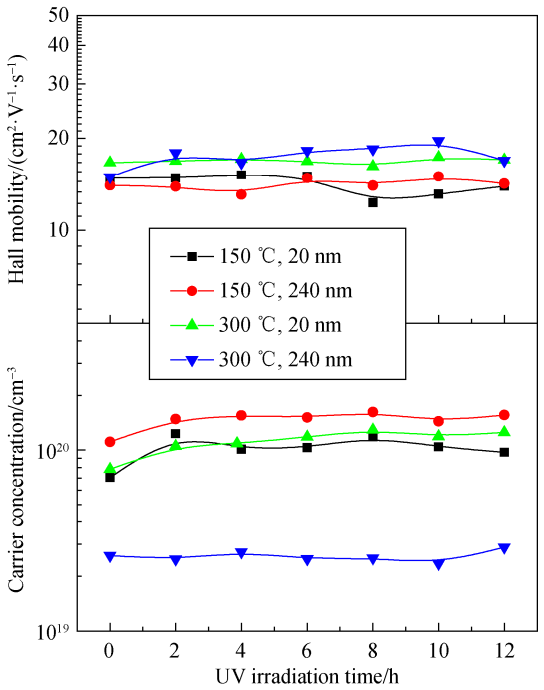
(b) Resistivity and sheet resistance

图 2 衬底温度为 150 和 300 ℃下制备的 FTO 薄膜的载流子浓度、Hall 迁移率与电阻率、方块电阻随薄膜厚度的变化

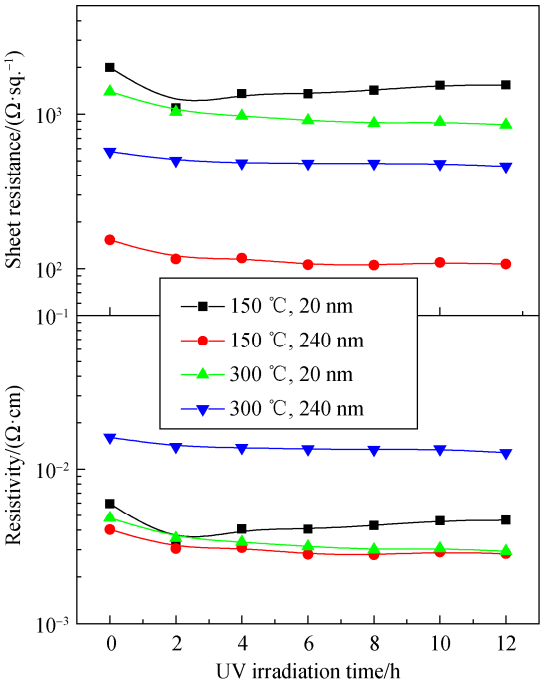
Fig. 2 Carrier concentration, Hall mobility, resistivity and sheet resistance of FTO films prepared at substrate temperature of 150 and 300 ℃ as a function of film thickness

于非晶态。非晶态金属氧化物薄膜表现出高的迁移率与金属离子具有$(n-1)d^{10}ns^0$(其中 n 为主量子数且≥4，Sn 为离子时 n=5；s 和 d 为电子亚层)电子结构有关，即球形对称的 ns^0 轨道重叠导致了导电通道的形成[31–32]。对较厚的 FTO 薄膜而言，尽管薄膜已晶化，且晶粒尺寸随膜厚的增加而增大，但薄膜的载流子浓度下降且表面粗糙度增大导致其迁移率随膜厚的增加而降低[30–31]。

图 3 为衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 2 种膜厚的 FTO 薄膜的电学性能随 UV 辐照时间的变化。由图 3 可见，300 ℃制备的 240 nm 的 FTO 薄膜载流子浓度随 UV 辐照时间延长基本不变；其它 3 种 FTO 薄膜的载流子浓度当辐照时间为 2 h 时明显增加，之后随辐照时间的进一步增加而基本不变。随辐照时间的延长，FTO 薄膜的载流子迁移率在一定范围内波动变化。300 ℃制备的 240 nm 的 FTO 薄膜电阻率和方块电阻随辐照时间的延长略有降低；其它 3 种 FTO 薄膜的电阻率和方块电阻当辐照时间为 2 h 时明显降低，之后随辐照时间的进一步增加而略有下降或有所增加。上述结果表明，UV 辐照 2 h 可增加 FTO 薄膜的载流子浓度，从而降低薄膜的电阻率和方块电阻。而且，UV 辐照 2 h 后的样品放置在大气中 36 h 后，其电阻率基本不变，这说明 UV 辐照导致 FTO 薄膜的低电阻率能在较长的时间内维持。先前研究表明：SnO_2 薄膜处于大气环境下时，UV 辐照可增加薄膜导电性能，但是一旦停止辐射，薄膜的导电性能往往很快回复到初始水平[33–34]。但是，持久光导现象(persistent photoconductivity)，即辐照停止后薄膜仍长时间保持高导电性，在 SnO_2 薄膜也观察到[36]。这种持久光导可归结为[35–36]：首先 O_2 被吸附到薄膜颗粒表面形成带负电的 O^{2-}；当 UV 辐照时，光生空穴被迁移到带负电的颗粒表面，而光生电子保留在颗粒内，从而实现了光生电子-空穴的空间分离；一旦 UV 辐照停止，光生电子–空穴的空间分离大大降低了两者的快速复合，从而延长了光生载流子的寿命，因此薄膜保持持久的高导电性。300 ℃制备的 240 nm 的 FTO 薄膜的导电性能随辐照时间的延长基本不变，说明了在该薄膜中没有出现持久光电现象。可能的原因是：该 FTO 薄膜的载流子浓度相对较低且颗粒较大，从而颗粒表面吸附的 O_2 较少。尽管波长为 365 nm 的 UV 对应的光子能量(3.397 eV)低于膜厚为 240 nm 的 FTO 薄膜禁带宽度(3.6～3.8 eV)，但薄膜能带中缺陷能级仍可导致持久光导现象的出现[35]。由于辐照 2 h 后薄膜中光生电子–空穴已经达到饱和，所以 UV 辐照时间达到 4～12 h 时，薄膜导电性能未见显著变化。



(a) Carrier concentration and Hall mobility



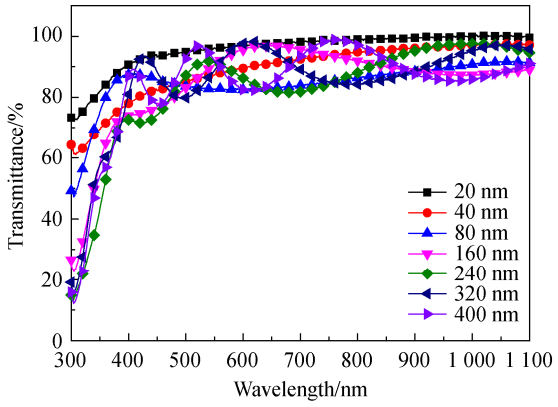
(b) Resistivity and sheet resistance

图 3　衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 2 种膜厚的 FTO 薄膜的载流子浓度、Hall 迁移率与电阻率、方块电阻随 UV 辐照时间的变化

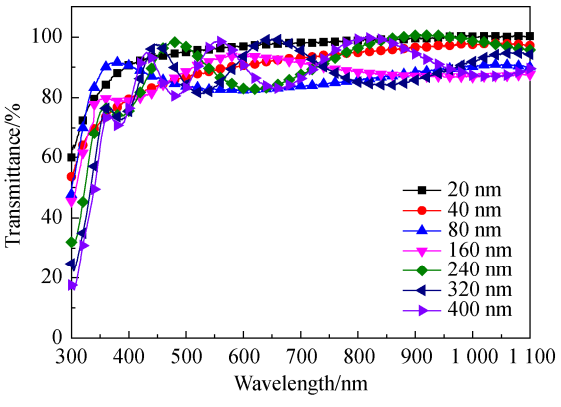
Fig. 3　Carrier concentration, Hall mobility, resistivity and sheet resistance of FTO films with two thicknesses prepared at substrate temperatures of 150 and 300 ℃ as a function of ultraviolate (UV) irradiation time

2.3 FTO 薄膜的光学性质

图 4 为衬底温度为 150 和 300 ℃制备的不同膜厚 FTO 薄膜的透射光谱。由图 4 可见，薄膜在较短波长处存在吸收边；当薄膜较薄时在可见光范围内透射曲线较为平坦，当薄膜厚度增加则呈现波浪形。通过透射曲线，计算了薄膜在 400～800 nm 范围内的平均透光率，结果如图 5a 所示。从图 5a 可见，随着薄膜厚度的增加，其平均透光率先明显下降后略有增加；当薄膜厚度为 80 nm 时，平均透光率最低。整体来看，300 ℃制备的 FTO 薄膜透光率略微高于 150 ℃制备的 FTO 薄膜透光率。一般地，随着薄膜厚度的增加，薄膜对可见光的吸收增加，从而透光率逐渐降低[26–28]。然而，本研究中，当薄膜厚度大于 80 nm 后，其透光性随膜厚的增加而增大，这可能与膜厚增加导致薄膜的结晶度提高、V_O 数量降低有关。进一步地，通过薄膜的透射光谱可得到薄膜的禁带宽度(E_g)[27]，结果如图 5b 所示。从图 5b 可以看出，当厚度从 20 nm 增加到 80 nm 时，2 种衬底温度下制备的 FTO 薄膜的 E_g 值显著增加；进一步增加薄膜厚度，E_g 值略有增加或者下降。在相同厚度下，300 ℃制备薄膜的 E_g 值明显高于 150 ℃制备薄膜的 E_g 值。先前的研究表明：随着膜厚的增加，薄膜载流子浓度增加；而载流子浓度的增加引起 Burstein-Moss(BM)效应，从而薄膜 E_g 值增加[26–27]。在电学性能中，FTO 薄膜的载流子浓度随膜厚的增加而降低，而且 300 ℃制备薄膜的载流子浓度低于 150 ℃制备薄膜的载流子浓度。可见，当前制备的 FTO 薄膜的 E_g 随膜厚的增加而增大不能归结为 BM 效应。除了 BM 效应，研究还发现当薄膜中存在压应力时，可导致薄膜 E_g 宽化[37]；当薄膜缺陷降低、结晶度提高，则薄膜的 E_g 提高[21]。如前文所述，制备的 FTO 薄膜中存在压应力，且压应力随薄膜厚度或衬底温度的增大而增大；随膜厚



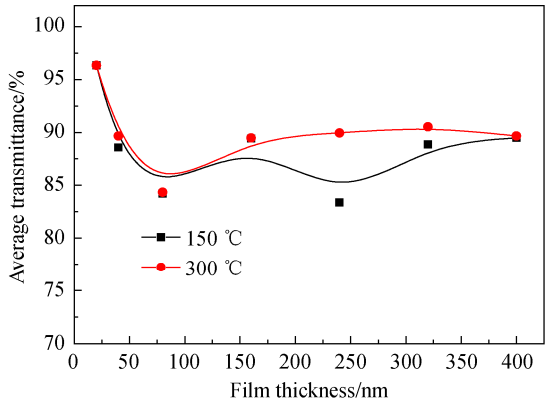
(a) 150 ℃



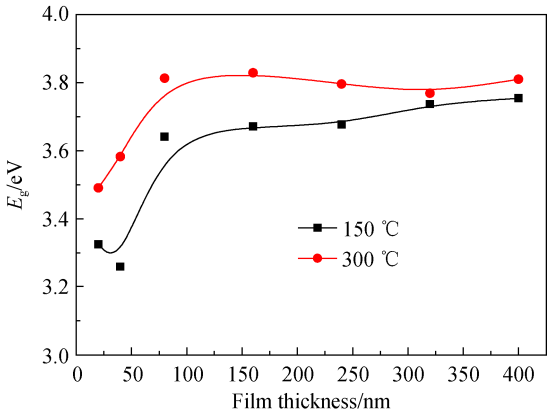
(b) 300 ℃

图 4 衬底温度为 150 和 300 ℃时制备的不同膜厚 FTO 薄膜的透射光谱

Fig. 4 Transmission spectra of FTO films with different film thicknesses deposited at substrate temperature of 150 and 300 ℃



(a) Average transmittance



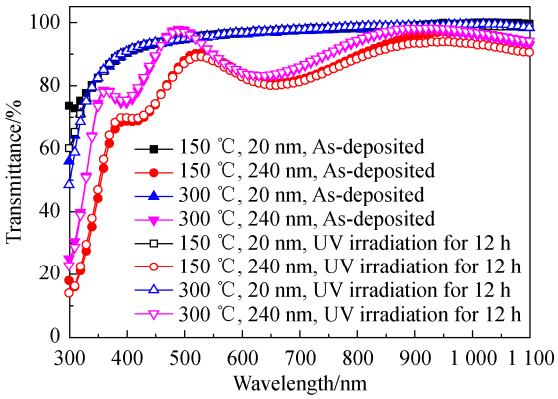
(b) E_g

图 5 衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 FTO 薄膜的可见光平均透过率和禁带宽度(E_g)随膜厚的变化

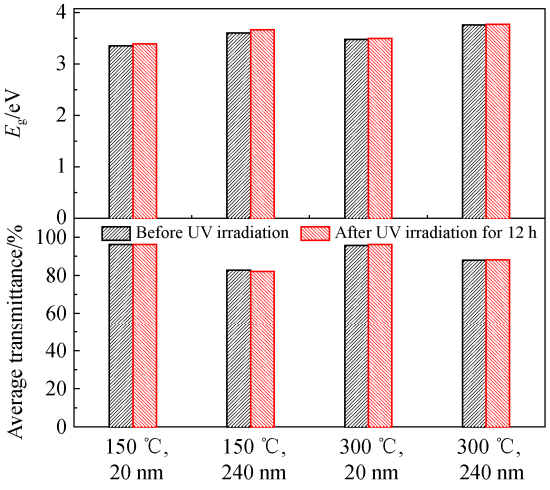
Fig. 5 Average transmittance in visible light range and forbidden band width (E_g) of FTO films deposited at substrate temperatures of 150 and 300 ℃ as a function of film thickness

或衬底温度的增大，FTO 薄膜的 V_O 降低，且薄膜结晶度提高。因此，FTO 薄膜 E_g 随膜厚和衬底温度的变化趋势可归结为薄膜应力、缺陷和结晶度的变化。

图 6a 为衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 2 种膜厚的 FTO 薄膜在 UV 辐照前后的透射光谱。从图 6a 可以看出，UV 辐照前后，同一样品的透射光谱几乎是重叠的。为了更仔细的分析 UV 辐照对薄膜光学性能的影响，计算了薄膜的可见光平均透光率和 E_g，结果如图 6b 所示。从图 6b 可见，薄膜经 UV 辐照 12 h 后，其透光率几乎不变，而 E_g 有所增加。UV 辐照后，E_g 值的增加可归结为薄膜载流子浓度增加引起 BM 效应所致。



(a) Transmission spectra



(b) Average transmittance in visible light range and E_g

图 6　衬底温度为 150 和 300 ℃制备的 2 种膜厚的 FTO 薄膜在 UV 辐照前后的透射光谱及可见光平均透过率和 E_g

Fig. 6　Transmission spectra and average transmittance in visible light range and E_g of FTO thin films with two thicknesses prepared at substrate temperatures of 150 and 300 ℃ before and after UV irradiation

3　结论

随着膜厚或衬底温度的增加，FTO 薄膜的结晶度增大，但保持(211)择优取向。由于热应力的影响，薄膜中存在压应力且压应力随膜厚或衬底温度增大而增大。2 种衬底温度下制备的 FTO 薄膜表面粗糙度随膜厚增加均表现为先下降后增加的趋势。150 ℃制备的 FTO 薄膜的导电性能随着膜厚增加先基本不变后降低。当衬底温度增加到 300 ℃，薄膜的导电性能下降，且随膜厚的增加而降低。UV 辐照可明显提高薄膜的载流子浓度，从而增强薄膜的导电性能。薄膜导电性能随膜厚和衬底温度的变化与薄膜中 V_O 数量的变化有关，而 UV 辐照提高薄膜的导电性能可通过持久光导机制解释。随着膜厚增加，2 种衬底温度下制备的 FTO 薄膜的透光性先降低后增加，而禁带宽度(E_g)先明显增加后趋于平稳。增大衬底温度可增大薄膜的透光性和 E_g。E_g 的变化规律与薄膜中存在的应力、缺陷和结晶度的变化有关。UV 辐照对薄膜的透光性无明显影响，但由于 BM 效应可导致 E_g 增加。

参考文献:

[1] LEE K M, HOU M Y, SURYANARAYANAN V, et al. Sequential preparation of dual-layer fluorine-doped tin oxide films for highly efficient perovskite solar cells[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11: 3234–3242.

[2] YU X, YU X, ZHANG J, et al. Efficient inverted polymer solar cells based on surface modified FTO transparent electrodes [J]. Sol Energ Mater Sol C, 2015, 136: 142–147.

[3] OUERFELLI J, DJOBO S O, BERNEDE J C, et al. Organic light emitting diodes using fluorine doped tin oxide thin films deposited by chemical spray pyrolysis as anode[J]. Mater Chem Phys, 2008, 112(1): 198–201.

[4] YU J Y, WANG L K, NIU X Y, et al. Effect of hydrogen peroxide on photoelectric properties of high-transmittance FTO films prepared by spray pyrolysis[J]. Surf Coat Technol, 2019, 361: 308–313.

[5] 林威豪, 马晔城, 陈胜男, 等. AACVD方法制备FTO薄膜及其结构与光电性能研究[J]. 燕山大学学报, 2018, 42(3): 234–239.
LIN Weihao, MA Yecheng, CHEN Shengnan, et al. J Yanshan Univ(in Chinese), 2018, 42(3): 234–239.

[6] 史晓慧, 许珂敬. 溶胶–凝胶–蒸镀法制备高性能FTO薄膜[J]. 物理学报, 2016, 65(13): 138101(1–10).
SHI Xiaohui, XU Kejing. Acta Phys Sin(in Chinese), 2016, 65(13): 138101(1–10).

[7] WU F Y, TONG X R, ZHAO Z, et al. Oxygen-controlled structures and properties of transparent conductive SnO_2:F films[J]. J Alloy Compd, 2017, 695: 765–770.

[8] BANYAMIN Z Y, KELLY P J, WEST G, et al. Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Coatings, 2014, 4(4): 732–746.

[9] MARUYAMA T, AKAGI H, Fluorine-doped tin dioxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 283–287.

[10] LIAO B H, KUO C C, CHEN P J, et al. Fluorine-doped tin oxide films grown by pulsed direct current magnetron sputtering with an Sn target[J]. Appl Opt, 2011, 50 (9): C106–C110.

[11] JAGER T, BISSIG B, DOBELI M, et al. Thin films of SnO_2:F by reactive magnetron sputtering with rapid thermal post-annealing[J]. Thin Solid Films, 2014, 553: 21–25.

[12] MIENTUS R, ELLMER K. Structural, electrical and optical properties of SnO_{2-x}:F-layers deposited by DC-reactive magnetron-sputtering from a metallic target in Ar-O_2/CF_4 mixtures[J]. Surf Coat Technol, 1998, 98 (1–3): 1267–1271.

[13] STJERNA B, OLSSON E, GRANQVIST C G, Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo[J]. J Appl Phys, 1994, 76(6): 3797–3817.

[14] CONSONNI V, REY G, ROUSSEL H, et al. Thickness effects on the texture development of fluorine-doped SnO_2 thin films: The role of surface and strain energy[J]. J Appl Phys, 2012, 111(3): 033523–033529.

[15] ELANGOVAN E, SINGH M P, RAMAMURTHI K, Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO_2:F thin films as a function of film thickness[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 113(2): 143–148.

[16] BANG J H, LEE N, MIRZAEI A, et al. Effect of microwave irradiation on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 7723–7729.

[17] LI B J, WANG Y Y, HUANG L J, et al. Influences of ultrasonic vibration on morphology and photoelectric properties of F-doped SnO_2 thin films during laser annealing[J]. Appl Surf Sci, 2018, 458: 940–948.

[18] WANG X J, ZHANG Y, The effects of UV radiation on the structure and properties of AZO thin films deposited on quartz glass by magnetron sputtering[J]. Mater Lett, 2017, 188: 257–259.

[19] 杨玉婷, 祝柏林, 谢挺, 等. 射频反应磁控溅射制备的SnO_2及SnO_2:F薄膜结构与透明导电性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(4): 472–477.
YANG Yuting, ZHU Bailin, XIE Ting, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(4): 472–477.

[20] ZHU B L, ZHAO X, HU W C, et al. Structural, electrical, and optical properties of F-doped SnO or SnO_2 films prepared by RF reactive magnetron sputtering at different substrate temperatures and O_2 fluxes[J]. J Alloy Compd, 2017, 719: 429–437.

[21] BANSAL S, PANDYA D K, KASHYAP S C, et al. Growth ambient dependence of defects, structural disorder and photoluminescence in SnO_2 films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. J Alloy Compd, 2014, 583: 186–190.

[22] MONTERO J, GUILLEN C, GRANQVIST C G, et al. Preferential orientation and surface oxidation control in reactively sputter deposited nanocrystalline SnO_2:Sb films-electrochemical and optical results[J]. ECS J Solid State Sc, 2014, 3(11): N151–N153.

[23] KORBER C, SUFFNER J, KLEIN A. Surface energy controlled preferential orientation of thin films[J]. J Phys D: Appl Phys, 2010, 43(5): 055301–055304.

[24] BROUSSEAU J L, BOURQUE H, TESSIER A, et al. Electrical properties and topography of SnO_2 thin films prepared by reactive sputtering[J]. Appl Surf Sci, 1997, 108(3): 351–358.

[25] ZHANG S Y, LI H L, ZHOU S H, et al. Estimation thermal expansion coefficient from lattice energy for inorganic crystals[J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45(11): 8801–8804.

[26] KIM H, HORWITZ J S, KUSHTO G, et al. Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films[J]. J Appl Phys, 2000, 88(10): 6021–6025.

[27] ZHU B L, WANG J, ZHU S J, et al. Thickness study of AZO films by RF sputtering in Ar+H_2 atmosphere at room temperature[J]. Phys Status Solidi A, 2012, 209(7): 1251–1258.

[28] MA H L, HAO X T, MA J, et al. Thickness dependence of properties of SnO_2:Sb films deposited on flexible substrates[J]. Appl Surf Sci, 2002, 191(1/4): 313–318.

[29] MINAMI T, NANTO H, TAKATA S. Highly conducting and transparent SnO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering on low-temperature substrates[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(3): L287–L289.

[30] BANSAL S, PANDYA D K, KASHYAP S C. Electron transport and defect structure in highly conducting reactively sputtered ultrathin tin oxide films[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(8): 082108–082111.

[31] KO J H, KIM I H, KIM D, et al. Effects of ZnO addition on electrical and structural properties of amorphous SnO_2 thin films[J]. Thin Solid Films, 20016, 494 (1/2): 42–46.

[32] LIU C P, HO C Y, KWOK C K, et al. High mobility transparent amorphous CdO-In_2O_3 alloy films synthesized at room temperature[J]. Appl Phys Lett, 2017, 111(7): 072108–072111.

[33] MURAOKA Y, TAKUBO N, HIROI Z, Photoinduced conductivity in tin dioxide thin films[J]. J Appl Phys, 2009, 105(10): 103702–103708.

[34] DJAMIL R, AICHA K, SOUIFI A, et al. Effect of annealing time on the performance of tin oxide thin films ultraviolet photodetectors[J]. Thin Solid Films, 2017, 623: 1–7.

[35] TIERNEY P, ENNIS T J, ALLEN A, et al. The role of mid-band gap defect levels in persistent photoconductivity in RF sputtered SnO_2 thin films[J]. Thin Solid Films, 2016, 603: 50–55.

[36] BRINZARI V, Mechanism of band gap persistent photoconductivity (PPC) in SnO_2 nanoscrystalline films: Nature of local states, simulation of PPC and comparison with experiment[J]. Appl Surf Sci, 2017, 411: 437–448.

[37] HERKLOTZ A, RUS S F, WARD T Z. Continuously controlled optical band gap in oxide semiconductor thin films[J]. Nano Lett. 2016, 16: 1782–1786.