

不同氟源对 FTO 薄膜性能影响 及其作用机理

Effect of Different Fluorine Sources on Properties of the
FTO Films and Its Mechanism of Action

樊 琳,许珂敬,史晓慧,贾雨辉,张 衡,魏春城

(山东理工大学 材料科学与工程学院,山东 淄博 255091)

FAN Lin,XU Ke-jing,SHI Xiao-hui,JIA Yu-hui,ZHANG Heng,

WEI Chun-cheng

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University
of Technology, Zibo 255091, Shandong,China)

摘要:以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为锡源,以不同氟的化合物如 CF_3COOH , HF 和 SnF_2 为氟源,采用溶胶-凝胶-蒸镀法制备不同氟源掺杂的 SnO_2 (Fluorine-doped Tin Oxide,FTO)薄膜,主要研究 CF_3COOH , HF 和 SnF_2 不同氟源的掺入对薄膜的表面形貌、结构以及光电性能的影响,系统地探讨了其作用机制。结果表明:3 种氟源制备的 FTO 薄膜表面形貌分别为不规则多边形、棒状以及金字塔状,且均呈四方金红石型结构。3 种氟源中,以 SnF_2 为氟源的 SnO_2 薄膜综合性能较佳,其方块电阻为 $14.7\Omega/\square$,红外反射率为 86.1%。不同氟源的掺杂机制主要是 F^- 和 SnO_2 晶粒间的键合方式不同,或生成氟锡化合物的难易程度不同,一次掺杂的氟源(SnF_2)制备的 FTO 薄膜性能优于二次掺杂的(HF)以及间接性掺杂的氟源(CF_3COOH)。

关键词: 氟源;FTO 薄膜;光电性能;作用机理

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001250

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)09-0059-06

Abstract: Fluorine-doped tin oxide (FTO) films were deposited onto glass substrates by the sol-gel-evaporation method with $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as a tin source, and CF_3COOH , HF or SnF_2 as a fluorine source, respectively. The effect of different fluorine sources on the surface morphology, structure and photoelectric properties of SnO_2 thin films was investigated, and the mechanism of the impact on properties of FTO film was systematically discussed. The results show that all the particles in the FTO films present a tetragonal rutile phase. The surface morphologies of the FTO films correspond to irregular polygonal shape, rod-shaped and pyramid-shaped for fluorine sources CF_3COOH , HF and SnF_2 . For the optimized sample the values of sheet resistance and IR reflectivity are $14.7\Omega/\square$ and 86.1%, respectively. The doping mechanism of three different fluorine sources is the different bonding forms between F^- ion and the growing SnO_2 grains, or is different in forming tin fluorine compound. The performance of FTO films prepared by one time doping SnF_2 is superior to secondary doping HF and indirect doping fluorine source CF_3COOH .

Key words: fluorine source;fluorine doped tin oxide film;photoelectric property;mechanism of action

本征 SnO_2 是一种绝缘半导体,而实际 SnO_2 晶体中存在氧空位,在禁带内形成施主能级,故 SnO_2 薄膜也是一种 n-型半导体膜^[1],其广泛应用于太阳能电池、薄膜电阻器、气敏传感器以及发光电子器件等^[2-3]。

近年来, SnO_2 掺杂工艺及机制的研究备受国内外专家学者的广泛关注。按掺杂类型的不同, SnO_2 的掺杂方式可分为 p-型掺杂和 n-型掺杂两种。由于 SnO_2

薄膜的 p-型化比较困难,因而研究甚少。

n-型掺杂主要以研究 V A 族和 VII A 族元素掺杂形成 n-型 SnO_2 半导体为主。而 V A 族中的 Sb 与 Sn 元素是位于同一周期的相邻原子,因此掺 Sb 不会引起晶格结构的明显变化,且 Sb 掺杂 SnO_2 薄膜具有优良的光学和电学性能,同时还具有成本低、热稳定性良好、硬度高等优点,在光电领域得到了广泛的应用^[4-5]。

但 Sb 易腐蚀且有毒,制备过程易污染环境。随着人们环保意识的逐步提升,越来越多的研究者开始致力于无毒环保的卤族元素的掺杂研究。ⅦA 族元素掺杂主要是 F, Cl 和 Br 等元素(记为 Y 元素)替代 SnO_2 中的 O 元素形成 $\text{SnO}_{2-x}\text{Y}_x$ 晶体结构^[6-7]。虽然卤族元素的掺杂均属于浅能级掺杂,但由于 Cl^- ($R_{\text{Cl}}^- = 0.181\text{nm}$) 和 Br^- ($R_{\text{Br}}^- = 0.196\text{nm}$) 的离子半径远大于 O^{2-} ($R_{\text{O}}^{2-} = 0.140\text{nm}$) 的离子半径,半径越大,引起的晶格畸变就越大,载流子复合也越多,使电子浓度减小,表面电阻增加。而 F^- ($R_{\text{F}}^- = 0.133\text{nm}$) 与 O^{2-} 的离子半径相近,大量 F^- 的引入不会明显改变 SnO_2 的晶格结构,且可通过控制 F 的掺杂量来有效调节 SnO_2 的禁带宽度,从而得到光电性能优异的 F 掺杂 SnO_2 (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) 薄膜。因此, F 成为制备 SnO_2 透明导电薄膜的首选掺杂元素。

目前,对于 FTO 薄膜掺杂的氟源物质种类很多,主要有 NH_4F , HF , CF_3COOH , SnF_2 , H_2SiF_6 , $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ 等。选择掺杂氟源的依据主要是 FTO 薄膜的制备工艺。FTO 薄膜的制备工艺主要有溶胶-凝胶法、喷雾热解法、化学气相沉积(CVD)法以及磁控溅射法。据报道^[8],采用溶胶-凝胶法制备 FTO 薄膜时,掺杂源 NH_4F 中的 F 不能对 SnO_2 进行有效掺杂。采用溶胶-凝胶-水热法^[9]时,FTO 薄膜表面电阻高达 $110\Omega/\square$,即使 NH_4F 的掺杂是有效的,但 FTO 薄膜的性能也不理想。而以 NH_4F 为氟源采用喷雾热解法^[10]时,薄膜表面电阻仅为 $3.42\Omega/\square$,这说明 NH_4F 适合于反应物系为气相的环境进行掺杂。以 H_2SiF_6 , $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ 为氟源的研究报道甚少,已有的相关报道呈现的 FTO 薄膜的导电性能较差^[11-12],且 $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ 会破坏大气臭氧层,已限制使用。

Chowdhury 等^[3]和 Bhachu 等^[13]以 CF_3COOH 和 HF 为氟源采用 CVD 法制得了表面电阻分别为 $3\Omega/\square$ 和 $8.8\Omega/\square$ 性能优越的 FTO 薄膜,但对不同氟源的作用机理并未作系统研究。而 SnF_2 既可用于气相反应法也可用于液相反应法。Morris 等^[14]以 SnF_2 为氟源采用喷雾热解法制得表面电阻为 $6.2\Omega/\square$ 的 FTO 薄膜;Tran 等^[15]采用溶胶-凝胶-浸涂法,以 SnF_2 为氟源制得表面电阻为 $14.5\Omega/\square$ 的 FTO 薄膜,但该工艺的缺点是在膜的制备过程中极易出现膜龟裂,不宜进行大面积生产。

本研究采用溶胶-凝胶-蒸镀法^[16],即通过溶胶-凝胶法制得 FTO 薄膜的前驱体,再通过蒸镀法在玻璃基板上镀膜。该蒸镀法镀膜工艺取代了浸渍提拉或旋涂法的镀膜过程和膜的热处理过程,即在烧结过程中完成镀膜。这既避免了溶胶-凝胶镀膜工艺中膜易出

现龟裂的缺点,又简化了制备工艺,极大地降低了制备成本。近年来,FTO 薄膜的研究主要集中于制备工艺的优化与氟源的选择,而不同氟源对 SnO_2 薄膜的掺杂机理研究尚未报道。本工作通过研究不同氟源对 SnO_2 薄膜表面形貌、结构性能及光电性能的影响,系统地探讨不同氟源对溶胶-凝胶-蒸镀法制备 SnO_2 薄膜的掺杂机制。

1 实验

1.1 FTO 前驱体的制备

称一定量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶解于 50mL 的溶剂为甲醇、分散剂为单乙醇胺和催化剂为氨水的混合溶液中,于 50°C 下磁力搅拌至溶液呈无色透明状,制得 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 透明溶胶。选择 CF_3COOH , HF 和 SnF_2 为氟源,根据前期研究,将 F 的掺杂比(F/Sn)分别定为 9:10, 5:10 和 1.4:10。将 3 种掺杂剂分别加入上述溶胶中,继续搅拌 3h,制得淡黄色的掺 F 的 SnO_2 溶胶。将溶胶置于 20°C 下陈化 2d,形成带有规则晶体的淡黄色的掺 F 的 SnO_2 溶胶,再置于 150°C 的鼓风干燥箱中干燥 15min,得到 F- SnO_2 湿凝胶。

1.2 FTO 薄膜的制备

将 F- SnO_2 湿凝胶置于大坩埚的底部,在凝胶上方 $(3.5 \pm 0.5)\text{mm}$ 处放置 $2.5\text{cm} \times 3.5\text{cm}$ 的普通浮法玻片,置于马弗炉中 600°C 蒸镀 2h,制得 FTO 薄膜样品。

1.3 性能表征

FTO 薄膜的表面电阻由 KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪测试。薄膜在可见光区的透射率采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测试。薄膜表面的形貌结构用 Sirion 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察和分析。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析薄膜的物相及结晶度。不同氟源的 FTO 薄膜的直接光学带隙(E_g)可由托克公式($ah\nu$)² = $A(h\nu - E_g)$ 来计算。式中: A 为带宽系数; α 为光学吸收因子,可由公式 $T = e^{-\alpha t}$ ^[17] 推导出 $\alpha = \ln[(1/T)/t]$ 得到, t 为薄膜厚度; T 为透过率; E_g 为光学能带隙。 E_g 可通过线性拟合 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 曲线上的 $\alpha = 0$ 点得到。

透明性和导电性是 FTO 薄膜的两个基本特征,但透明性和导电性矛盾性的存在使得二者的最优性能不能兼得。为了评估 FTO 薄膜的综合性能,Fraser 等^[18]定义了综合性能指数为 F_{TC} ,后来由 Haacke 等^[19]将 F_{TC} 修正为 $\Phi_{\text{TC}} = T^{10}/R_{\text{sh}}$,式中: T 为透过率; R_{sh} 为薄膜方块电阻。 Φ_{TC} 越大意味着 FTO 薄膜综合光

电性能越好。此外,FTO 薄膜的保温性能可由薄膜的中远红外反射率 R_{IR} 来衡量^[20]。中远红外反射率 $R_{\text{IR}} = (1 + 0.0053R_{\text{sh}})^{-2}$, R_{IR} 越大,表明热辐射性能越好。

2 结果与分析

2.1 不同氟源对 FTO 薄膜表面形貌的影响

未掺杂的 SnO₂ 薄膜和不同氟源制备的 FTO 薄膜的表面形貌如图 1 所示。图 1(a)是未掺杂的 SnO₂ 薄膜的 SEM 图,可以看出颗粒呈棒状,分布均匀。图 1(b)是以 CF₃COOH 为氟源的表面形貌图,颗粒呈不规则的多边形状;与未掺杂的 SnO₂ 薄膜相比颗粒细小且分布均匀致密。图 1(c)中,HF 为氟源

的薄膜样品的颗粒形状与未掺杂的 SnO₂ 薄膜的颗粒形状很相似,FTO 薄膜的颗粒直径较小,形状较圆润,排列更致密。图 1(d)为以 SnF₂ 为氟源的薄膜样品的表面形貌,晶粒呈金字塔状且棱角清晰,颗粒尺寸相比以 HF 和 CF₃COOH 为氟源的样品要大 2~3 倍。不同氟源的 FTO 薄膜的表面形貌不同可能是因为 SnO₂ 的晶型呈四方金红石相,且沿(110)晶面有择优取向,同时不同氟源的 F 的有效性掺杂效果不同使得 SnO₂ 的晶型发育不同。Smith 等^[21]和 Wang 等^[22]研究小组发现沿(110)晶面有择优取向的晶型发育完全后呈金字塔状。这说明氟源的不同使得氟的有效性掺杂不同,进而影响 FTO 薄膜的表面形貌。

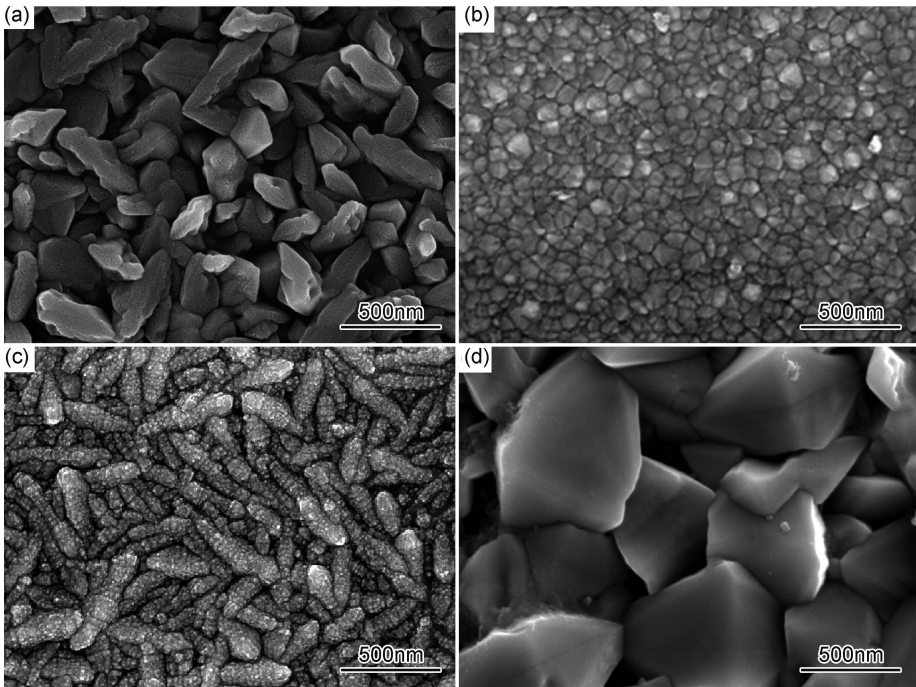


图 1 未掺杂 SnO₂ 薄膜及不同氟源制备的 FTO 薄膜样品的 SEM 图
(a)未掺杂;(b)HF;(c)CF₃COOH;(d)SnF₂

Fig. 1 SEM images of SnO₂ films prepared with different fluorine sources (a)undoped;(b)HF;(c)CF₃COOH;(d)SnF₂

2.2 不同氟源对 FTO 薄膜结构的影响

图 2 显示了以 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 为氟源合成 FTO 薄膜和未掺杂 SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱。

图 2 中不同氟源的引入并未生成其他的相,这表明 F 元素代替了部分 O 元素的正常晶格位置。此外,XRD 图谱的半峰宽也发生了明显的变化,按 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 的顺序,半峰宽明显窄化,根据谢乐公式 $D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta}$ (K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为实测样品衍射峰半高宽度; θ 为衍射角; γ 为 X 射线波长),意味着 FTO

薄膜表面的晶粒直径逐渐变大。

表 1 为 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 3 种氟源的 FTO 薄膜以及未掺杂的 SnO₂ 薄膜的各晶胞参数。从表 1 中可看出,按 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 的顺序,掺 F 后的 FTO 薄膜的晶格常数依次增大,但与未掺杂的 SnO₂ 薄膜的晶格常数($a_0 = b_0 = 0.474\text{nm}$, $c_0 = 0.319\text{nm}$)相比,均有所减小。这是因为半径较小的 F⁻ 取代 O²⁻ 进入 SnO₂ 晶格,使得晶格收缩,晶格常数和体积均减小。3 种氟源 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 的 FTO 薄膜的晶格常数依次增大,说明样品的结晶质量依次提升,

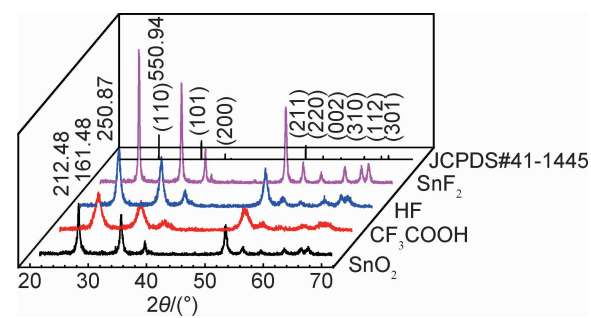


图 2 未掺杂的 SnO₂ 膜和不同氟源制备的 FTO 膜 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of undoped SnO₂ and FTO films prepared with different fluorine sources

这和表 1 晶粒直径的计算结果是一致的。这进一步表明以 SnF₂ 为氟源时,可对 SnO₂ 晶格进行更有效的掺杂。

表 1 未掺杂的 SnO₂ 膜和不同氟源制备 FTO 膜的晶胞参数

Table 1 Various parameters of undoped SnO₂ and FTO films prepared with different fluorine sources

F source	<i>a</i> = <i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³	<i>D</i> _{hkl} /nm
Undoped SnO ₂	0.474	0.319	0.072	14.600
CF ₃ COOH	0.471	0.317	0.070	6.600
HF	0.471	0.317	0.071	10.200
SnF ₂	0.473	0.317	0.071	22.980

2.3 不同氟源对 FTO 薄膜光电性能的影响

表 2 为由 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 3 种氟源制备的 FTO 薄膜样品的性能。图 3 为不同氟源制备的 FTO 薄膜在可见光范围内的透射率光谱。所有样品的性能测试结果均是在膜厚为 1.22μm 时测得。

由表 2 和图 3 可以看出,掺 F 后样品的透射率比

表 2 不同氟源制备 FTO 薄膜光电性能

Table 2 Photoelectric performance of FTO thin films prepared with different fluorine sources

F source	<i>n</i> (F): <i>n</i> (Sn)	Transmittance/%	<i>E_g</i> /eV	<i>R_{sh}</i> /(Ω·□ ⁻¹)	Φ _{TC} /×10 ⁻⁴ Ω ⁻¹	<i>R_{IR}</i> /%
Undoped SnO ₂	0	92.0	3.67	450.0	9.65	8.7
CF ₃ COOH	9:10	77.9	3.70	80.5	10.20	49.1
HF	5:10	78.6	3.86	18.3	49.20	83.1
SnF ₂	1.4:10	79.2	3.97	14.7	66.10	86.1

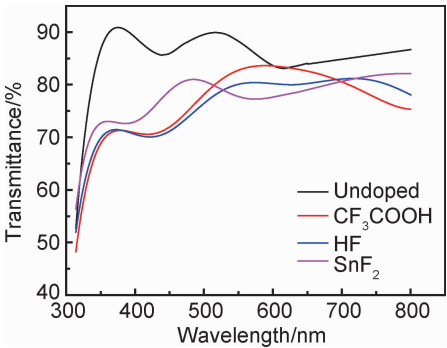


图 3 不同氟源制备的 FTO 薄膜可见光透射率光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of FTO thin films prepared with different fluorine sources

未掺杂的 SnO₂ 薄膜的透射率低,这可能是 F 的存在,薄膜中自由载流子浓度增加,使得光子对自由载流子吸收增加,导致透射率减小。3 种氟源的薄膜的可见光平均透射率相差不大,均接近 80%,说明氟源种类对薄膜的透射率影响不大。

为了评估不同氟源对薄膜的光学带隙的影响,图 4 展示了不同氟源制备的 FTO 薄膜和未掺杂的 SnO₂ 薄膜的 (αhν)²-hν 曲线图,明显可知,掺杂后的薄膜的光学带隙值相比未掺杂的 SnO₂ 薄膜的光学带隙值均变大,这可能是 F 替位 SnO₂ 晶格中的 O²⁻,在薄膜

中引入额外载流子,使得导带的最低能级被大量载流子占满引起的 Burstein-Moss 效应,即费米能级进入导带所致。以 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 分别为氟源时,FTO 薄膜的光学带隙值依次为 3.70, 3.86eV 和 3.97eV。引起不同氟源光学带隙宽窄的主要原因可能与晶格中有效散射机构有关,带隙变窄的程度主要由电子与杂质离子之间的碰撞散射率来确定,散射越大,禁带宽度的变窄程度就越大。

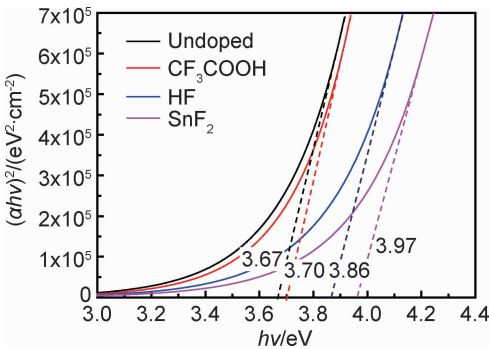


图 4 不同氟源制备的 FTO 薄膜的 (αhν)²-hν 曲线

Fig. 4 (αhν)²-hν curves of FTO thin film prepared with different fluorine sources

随着氟源的改变,表 2 中薄膜的方块电阻值发生了改变。以 CF₃COOH, HF 和 SnF₂ 分别为氟源时,

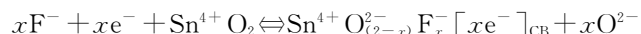
FTO 薄膜方块电阻值依次为 80.5 、 $18.3 \Omega/\square$ 和 $14.7 \Omega/\square$ 。引起 3 种氟源导电性能不同的原因可以归结为以下两个方面:首先是不同 F 源的掺杂效能是不同的,而引起的晶格缺陷程度就不同;其次,F 元素的掺入使得晶格中的有效散射机构增加,导致电阻率较大。当以 CF_3COOH 为氟源时,未能达到国标要求,表明有机氟源 CF_3COOH 在溶胶-凝胶-蒸镀法中掺杂效果较差,可能是由于有机氟源 CF_3COOH 易挥发造成的。以 HF 和 SnF_2 为氟源时,中远红外反射率可达 83.1% 和 86.1% ,均高于低辐射镀膜玻璃国家标准(GB/T18915.2—2013)中对中远红外反射率的要求。二者的综合性能指数 Φ_{TC} 值分别为 $49.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 和 $66.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$,显然以 SnF_2 为氟源时,综合性能指数为最大,也就是说 SnF_2 为氟源时 FTO 薄膜的综合光电性能最优。

2.4 不同氟源掺杂机制的探讨

根据以上分析,采用溶胶-凝胶-蒸镀法制备 FTO 薄膜过程中,不同氟源的掺入会影响 SnO_2 薄膜的表面形貌、结构性能以及光电性能。在 SnO_2 中掺入 -1 价的 F^- 过程中,当 F^- 在 SnO_2 晶格中替换晶格点阵上的 O^{2-} 或以间隙离子存在时,会在半导体导带底的附近引入施主能级,从而向导带提供电子,增强半导体的导电能力。但由于 FTO 薄膜中施主能级的存在,使得光子入射时易产生内光电效应,导致 FTO 薄膜的可见光透射率(图 3)与未掺杂的 SnO_2 薄膜相比有所降低。

SnO_2 晶型为四方金红石型结构。图 5 为 Sn 原子(黑色)和 O 原子(红色)构成的类似于正八面体的配位结构。根据图 2 的 XRD 可知,掺杂 F 元素后仍然保持未掺杂的 SnO_2 薄膜的金红石型结构。在 SnO_2 晶型结构中,每个 Sn 原子与周围 6 个 O 原子成键;每个 O 原子则与邻近的 3 个 Sn 原子成键。从图 5 可以看出,半径较小的 F^- (绿色)取代 O^{2-} 进入 SnO_2 晶格。从图 1 可以看出,不同氟源的掺杂,形成的 $\text{SnO}_{(2-x)}\text{F}_x$ 粒子的形貌和大小是不同的,因而使得晶格收缩的程度不同。在宏观上表现为 FTO 薄膜的表面形貌不同,掺杂机制也不同。

当 HF 为氟源时(图 1(b)), $\text{SnO}_{(2-x)}\text{F}_x$ 颗粒形貌接近于立方体形,其粒径较小,约为 100nm 。因 HF 具有较强的腐蚀性,其中的 F 元素会与刚刚形核和正在长大的 SnO_2 晶粒发生化学反应,生成锡氟化合物 SnF_2 或成键形成 $\text{SnO}_{(2-x)}\text{F}_x$,称其为二次掺杂。具体反应^[23]如下:



其中 $[\text{x}\text{e}^-]_{\text{CB}}$ 表示导带中产生的电子的浓度。当 CF_3COOH 为氟源时,薄膜表面呈现成簇的团聚颗粒,

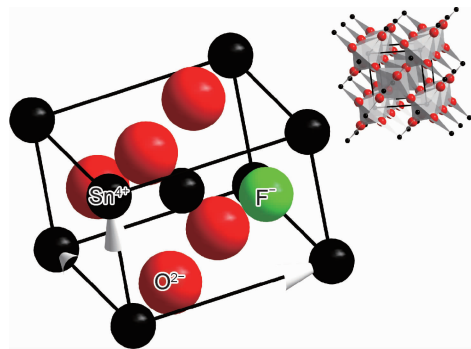


图 5 SnO_2 单胞结构

Fig. 5 Single-crystal structure of SnO_2

致使薄膜表面粗糙度明显增加,薄膜表面的连续性遭到破坏,形成如同“势垒”一样的结,载流子在迁移的过程中因“势垒”而使能量衰减,使得透射率降低,方块电阻增大,有机物 CF_3COOH 会与 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 发生脱水缩聚反应,成键形成 $(\text{CF}_3\text{COO})_4\text{Sn}$,高温下再形成 $\text{SnO}_{(2-x)}\text{F}_x$,属于间接性掺杂。

以 SnF_2 为掺杂剂时,形成 $\text{SnO}_{(2-x)}\text{F}_x$ 颗粒呈金字塔状,这种形态有助于光子散射,提高光子吸收率,增强光电转换率,因散射粒子尺寸会影响散射系数大小,当光的波长与散射粒子的直径相当时,会出现散射峰值,对于可见光而言,薄膜表面颗粒粒径在 $400 \sim 700\text{nm}$ 之间时,粒径与波长相匹配。而以 SnF_2 为氟源的样品中颗粒平均粒径约为 600nm ,因而其对可见光散射能力最强,光电利用率最高。

综上所述,在不同的掺杂源情况下,氟源的有效性掺杂表现如下。氟锡化合物 SnF_2 中的 Sn^{2+} 被氧化为 Sn^{4+} 的过程中, F^- 能有效掺入 SnO_2 的晶格结构中替代 O^{2-} ,称其为直接地一次性掺杂。且这时的 SnF_2 ,既作氟源也作锡源,它的掺入,没有带入任何杂质元素。以 FTO 薄膜的综合性能指数 Φ_{TC} 和热辐射性能指数 R_{IR} 为指标,直接一次性掺杂氟源的 FTO 薄膜性能要优于二次掺杂以及间接性掺杂的氟源。

3 结论

(1) 3 种氟源制备的 FTO 薄膜均呈现出四方金红石型晶体结构,以 CF_3COOH , HF 或 SnF_2 为氟源对应的 FTO 薄膜的表面形貌分别为不规则多边形、棒状以及金字塔状。当光子入射 FTO 薄膜表面时,颗粒呈金字塔状有利于提高光子的利用率。

(2) 以 CF_3COOH , HF 或 SnF_2 为氟源时,FTO 薄膜的结构性能表现为沿(110)晶面均有择优取向且没有杂相生成。由 XRD 中得到的晶格常数 a , b , c , 按 CF_3COOH , HF 或 SnF_2 为氟源的顺序,依次减小

且均小于未掺杂的 SnO_2 薄膜的晶格常数。

(3)按 CF_3COOH , HF 或 SnF_2 为氟源的顺序, FTO 薄膜的综合光电性能指数 Φ_{TC} 值依次为 10.2×10^{-4} , $49.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 和 $66.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$, 热辐射性能指数 R_{IR} 值依次为 49.1%, 83.1% 和 86.1%, 很明显, 以 SnF_2 为氟源时, FTO 薄膜的综合光电性能最优, 热辐射性能最优。

(4)不同氟源的掺杂机制主要是 F^- 和 SnO_2 晶粒间的键合方式不同, 或生成氟锡化合物的难易程度不同。 SnF_2 自身为锡氟化合物, 作为氟源的同时也作为锡源, 可进行一次性有效掺杂; 而 HF 属于二次性掺杂, 且 HF 对 SnO_2 晶粒有较强的腐蚀作用; 而 CF_3COOH 属于间接掺杂。 SnF_2 的直接一次性掺杂优于 HF 二次性掺杂和 CF_3COOH 间接性掺杂。

参考文献

- [1] MATTI A, MAKI J, TAPIO T. Theoretical study of oxygen-deficient SnO_2 (110) surfaces[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(24):245428-245436.
- [2] 赵文杰, 王俊勃, 王瑞娟, 等. 掺杂对 Cu/SnO_2 电触头材料的性能影响[J]. *航空材料学报*, 2015, 35(6):60-64.
ZHAO W J, WANG J B, WANG R J, et al. Influence of doping on properties of Cu/SnO_2 contact materials[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2015, 35(6):60-64.
- [3] CHOWDHURY A, KANG D W, ISSHIKL M, et al. Effect of textured glass substrates coated with LPCVD-deposited SnO_2 :F on amorphous silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 140:126-133.
- [4] ZHENG H R, LI L X, SUN Z, et al. Preferential orientation, microstructure and functional properties of SnO_2 : Sb thin film: the effect of post-growth annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362:230-236.
- [5] 郭玉忠, 王剑华, 黄瑞安, 等. 掺杂 SnO_2 透明导电薄膜电学及光学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(1):131-138.
GUO Y Z, WANG J H, HUANG R A, et al. Electrical and optical properties of transparent and conductive Sb-doped SnO_2 films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 17(1):131-138.
- [6] NOOR N, PARKIN I P. Halide doping effects on transparent conducting oxides formed by aerosol assisted chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 532(15):26-30.
- [7] 殷顺湖, 王民权. 卤素掺杂透明导电膜电导特性研究[J]. *硅酸盐通报*, 1999(3):48-52.
YIN S H, WANG M Q. Study on conducting property of halogen-doped transparent conductive films[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 1999(3):48-52.
- [8] 张兴旺. 氧化物透明导电薄膜的溶胶-凝胶法制备[D]. 西安: 西安理工大学, 2002.
ZHANG X W. Transparent conductive oxide films prepared by sol-gel method[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2002.
- [9] WU S S, YUAN S, SHI L Y, et al. Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nano-crystals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 346(1):12-16.
- [10] MOHOLKAR A V, PAWAR S M, RAJPURE K Y, et al. Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(23):9358-9364.
- [11] 陈云霞, 施玮, 王克亮. F 掺杂对 SnO_2 薄膜组成、结构与光学性能的影响[J]. *中国陶瓷*, 2011, 47(11):24-27.
CHEN Y X, SHI W, WANG K L. Effect of F doping on compositions, microstructures and optics properties of SnO_2 thin film[J]. *China Ceramics*, 2011, 47(11):24-27.
- [12] BELANGER D, DODELET J P, LOMBOS B A, et al. Thickness dependence of transport properties of doped polycrystalline tin oxide films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132(132):1398-1405.
- [13] BHACHU D S, WAUGH M R, ZEISSLER K, et al. Textured fluorine-doped tin dioxide films formed by chemical vapour deposition[J]. *Chemistry*, 2011, 17(41):11613-11621.
- [14] MORRIS G C, MCELNEA A E. Fluorine doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solutions[J]. *Applied Surface Science*, 1996, 92(2):167-170.
- [15] TRAN Q P, FANG J S, CHIN T S. Properties of fluorine-doped SnO_2 thin films by a green sol-gel method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 40:664-669.
- [16] SHI X H, XU K J. 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] BEENA D, LETHY K J, VINODKUMAR R, et al. 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.
- [18] FRASER D B, COOK H D. Highly conductive transparent films of sputtered $\text{In}_{(2-x)}\text{Sn}_x\text{O}_{(3-y)}$ [J]. *The Electrochemical Society*, 1972, 119:1368-1374.
- [19] HAACKE G. New figure of merit for transparent conductors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47:4086-4089.
- [20] FRANK G, KAUER E, KOSTLIN H. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors[J]. *Thin Solid Films*, 1981, 77(1/3):107-117.
- [21] SMITH A, LAURENT J M, SMITH D S, et al. Relation between solution chemistry and morphology of SnO_2 -based thin films deposited by a pyrosol process[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 266(1):20-30.
- [22] WANG J T, SHI X L, LIU W W, et al. Influence of preferred orientation on the electrical conductivity of fluorine-doped tin oxide films[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(4):1-9.
- [23] ANGELINA G, ODILE B, BERNARD J, et al. Conductive F-doped tin dioxide sol-gel materials from fluorinated β -diketonate tin(IV) complexes, characterization and thermolytic behavior[J]. *Chemistry of Materials*, 2000(12):3419-3426.

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014JL032, ZR2012EM045)

收稿日期: 2017-10-09; 修订日期: 2018-05-23

通讯作者: 许珂敬(1961—), 女, 教授, 硕士, 研究方向: 无机功能材料、半导体纳米材料, 联系地址: 山东省淄博市张店区新村西路 266 号山东理工大学材料科学与工程学院(255091), E-mail: xukj@sdu.edu.cn

(本文责编: 杨 雪)