

Preparation and Photoelectric Properties of SnO₂:Nb Composite Thin Films

Ruiying He, Changping Wei*, Jing San

School of Chemistry and Environment Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin
Email: 522296890@qq.com, *changpingwei@hotmail.com

Received: Jan. 27th, 2016; accepted: Feb. 13th, 2016; published: Feb. 16th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

By using sol-gel method, SnO₂:Nb gel was prepared, and spin coating method was used to coat on glass substrates, which dried and calcined to obtain a homogeneous SnO₂:Nb composite films. Under the same experimental conditions, the different doping amount of niobium, calcination temperature on the structure and morphology of SnO₂:Nb film were discussed. By using XRD, XPS, SEM and other testing methods, the structure and morphology of SnO₂:Nb composite film were characterized. At 500°C, the film particle had high crystallization and small size, and the surface of the film was well-distributed. Its optical and electrical properties were tested by the ultraviolet-visible spectrophotometer and four-probe resistivity meter. UV-Vis spectra showed that SnO₂:Nb film absorbance in the near ultraviolet region had increased significantly, but the absorbance showed a downward trend with the increasing amount of Nb⁵⁺ doped; Conductivity analysis showed that Nb⁵⁺ doping amount of 8% (the amount of material), the conductivity of SnO₂:Nb composite films was best.

Keywords

SnO₂:Nb, Sol-Gel, Composite Thin Films, Functional Materials

SnO₂:Nb复合薄膜的制备及光电性能研究

何瑞英, 魏长平*, 伞靖

长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春

*通讯作者。

Email: 522296890@qq.com, *changpingwei@hotmail.com

收稿日期: 2016年1月27日; 录用日期: 2016年2月13日; 发布日期: 2016年2月16日

摘要

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合溶胶, 使用旋涂法将其镀于普通玻璃片上, 经干燥、热处理制得均匀的 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜, 其它条件不变, 探究不同Nb掺杂量、热处理温度对样品薄膜结构、形貌以及光学、电学性质的影响。采用XRD、XPS、SEM等技术手段对所制得的薄膜进行表征。结果表明: 煅烧温度为 500°C 时, $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 薄膜微粒的结晶度较高, 粒径小, 膜层分布均匀; 用紫外-可见分光光度计和四探针电阻仪对其进行光学、电学性能测试, UV-Vis光谱表明, $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 薄膜在近紫外光区吸光度有明显的增加, 但随着 Nb^{5+} 掺杂量的增加, 薄膜吸光度呈现下降的趋势; 电导率测试结果表明: Nb^{5+} 掺杂量为8% (物质的量)时, $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜的导电性最好。

关键词

$\text{SnO}_2:\text{Nb}$, 溶胶-凝胶, 复合薄膜, 功能材料

1. 引言

二氧化锡(SnO_2)作为一种良好的 n 型半导体材料, 在显示器、光学玻璃、太阳能电池以及气敏元件方面有着重要的应用[1]-[3]。但纯的 SnO_2 材料导电性较差, 所以通过向其掺杂其它元素, 来获得集多种元素优点于一身的复合材料薄膜。目前对氧化铟锡(ITO)、氧化锌铝(AZO)、氧化锡铋(ATO)等氧化物透明导电薄膜的研究较为成熟。掺杂元素进入二氧化锡晶胞, 形成替位原子, 引起二氧化锡的带隙变化, 有助于光生电子和空穴的分离, 增强了薄膜的光透过性和导电性能[4]-[6]。

本文选用与 Sn^{4+} 半径相近的 Nb^{5+} 进行掺杂, 采用溶胶-凝胶法以及旋涂技术制备出 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜, 并对其光学、电学性能进行了测试。目前, 国内外对 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 薄膜研究较少, 2013年李明超等[7]制备出晶粒分布均匀的 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 透明导电薄膜, 并对其表面形态进行了研究。2013年Brion Bob等[8]制备出粒径为2~4 nm的 SnO_2 薄膜, 该薄膜光学性能良好, 可用于太阳能电池等方面。2015年殷馨等[9]制备出铋掺杂氧化锡纳米粉体, 对不同工艺条件下制备出的粉体结构与形貌进行分析。掺杂元素 Nb 的氧化物颜色比 Sb 氧化物颜色浅, 所以更有助于获得透光度高复合薄膜, 使得本文研究具有一定的新颖性。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂与仪器

本实验中应用到的主要实验试剂见表1, 实验过程中使用的主要仪器见表2。

2.2. 实验方法

称取一定量的氯化亚锡置于烧杯中, 加入适量的无水乙醇, 在 80°C 的恒温水浴下制得 SnO_2 溶胶, 分别向其中加入物质的量分数为5%、6%、8%、10%的Nb溶胶, 将混合后的溶胶磁力搅拌4 h, 最终得到浅黄色的 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 溶胶。保鲜膜密封后, 放入真空干燥箱静置陈化24 h, 得到浅黄色透明 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 凝胶。

采用匀胶机, 在低转速下将湿凝胶滴加在预处理后的玻璃基片上, 高转速下得到湿的凝胶膜, 将膜

Table 1. Experimental reagents

表 1. 实验主要试剂

试剂名称	分子式	纯度	产地
氯化亚锡	SnCl ₂ ·2H ₂ O	AR	广东汕头西陇化工厂
五氯化铌	NbCl ₅	GR	上海至信化工有限公司
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	AR	北京化工厂
草酸	C ₂ H ₄ O ₄ ·2H ₂ O	AR	北京化工厂
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	AR	北京化工厂

Table 2. Experimental instruments

表 2. 实验主要仪器

实验仪器	型号	产地
磁力搅拌器	78-1	北京科伟永兴仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-1AS	北京科伟永兴仪器有限公司
台式匀胶机	KW-4A	中国科学院微电子研究所
循环式多用真空泵	SHB-3	郑州合众仪器有限公司
电子恒温不锈钢水浴锅	XMTD-600	上海精科实业有限公司

片放入真空干燥箱, 烘干 30 min, 放入马弗炉中分别以 200℃、300℃、400℃、500℃煅烧 2 h, 制得 SnO₂:Nb 复合薄膜。

2.3. 样品表征

采用日本 SmartLab 智能 X 射线衍射仪分析样品结构, 辐射源为 Cu 靶, 工作条件为 40 Kv, 30 mA; 日本 JSM-6701F 型扫描电子显微镜观察复合薄膜的表面形貌; 英国 VG 公司的 ESCALAB-250 型 X 射线光谱仪对薄膜样品的掺杂元素含量、掺杂元素价态进行测定。

采用日本 UV-2600 紫外-可见分光光度计测定薄膜的紫外光吸收率, 其光波范围是 200~900 nm。RTS-9 型双电测四探针测试仪测定薄膜的电阻。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 是在不同热处理温度下 SnO₂ 薄膜样品的 XRD 谱图。从图中可以看出: 200℃煅烧后, 无特征峰出现, 样品成无定型态。煅烧温度升高后(110)、(101)、(200)、(211)四个晶面出现明显的衍射峰, 且强度越来越大。400℃煅烧后, (110)、(101)两晶面的衍射峰较宽, 这种衍射峰宽化现象是由于晶体颗粒界面上的原子排列较为无序, 存在着大量的氧空位和晶格缺陷。提高温度至 500℃, 得到了锋型尖锐, 峰值较高的 SnO₂ 薄膜。衍射图谱与 SnO₂ 的标准卡片(PDF#41-1445)的主要谱线基本一致, 表明生成了四方金红石型 SnO₂ 多晶结构薄膜。由此可见, 煅烧温度越高, 越有利于晶粒的生长。

图 2 是热处理温度为 500℃, Nb⁵⁺掺杂量分别为 0%、5%、6%、8%、10%的 SnO₂:Nb 薄膜的 XRD 图谱。整体来看, 图中衍射峰较为尖锐, 晶化程度较高, 结晶度好。与未掺杂的 SnO₂ 对比, 谱图中没有新的衍射峰, 说明无新相产生, Sn⁴⁺, Nb⁵⁺的离子半径分别为 0.071 nm, 0.064 nm, Nb⁵⁺以替代原子的形式进入 SnO₂ 晶胞。峰值整体略向低角度偏移, 随着 Nb⁵⁺掺杂量的增加, 主峰值有所升高, Nb⁵⁺取代 Sn⁴⁺

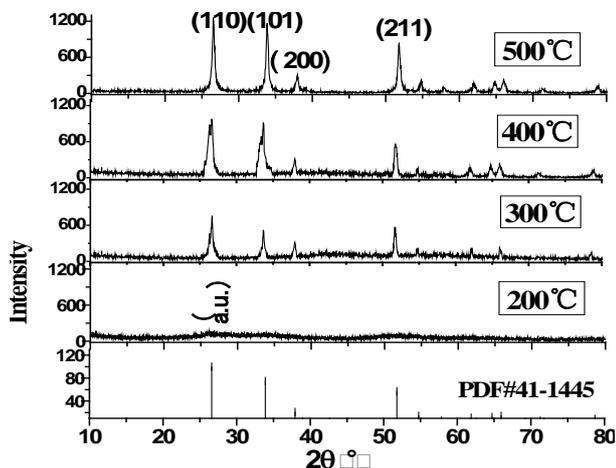


Figure 1. XRD patterns of SnO₂ thin films calcined at different temperature

图 1. 不同温度煅烧下 SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱

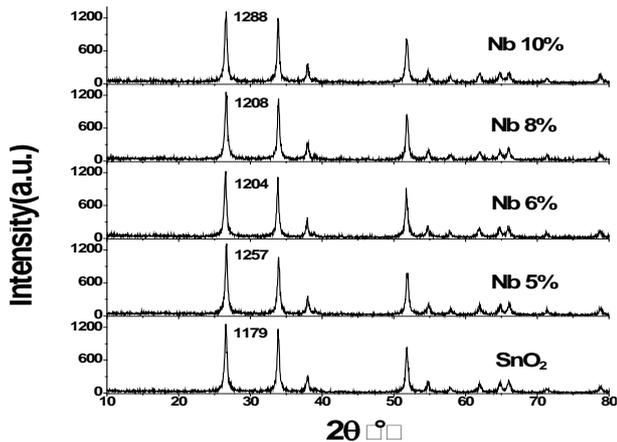


Figure 2. XRD patterns of SnO₂:Nb composite films

图 2. SnO₂:Nb 复合薄膜的 XRD 图谱

的位置使得晶胞体积减小，晶格密度增大，掺杂量超过 8% 后，过多的 Nb⁵⁺ 使得 SnO₂ 内部缺陷增多，晶格发生畸变。

3.2. SEM 分析

图 3 为 SnO₂:Nb (Nb⁵⁺ 掺杂量为 8%) 复合薄膜的 SEM 图。在放大 5 万倍的情况下，薄膜表面较为平整，无明显的裂痕，有球状颗粒生成。左图为热处理温度为 300°C 的薄膜表面形貌图，可以看出生成的颗粒粒径分布不均匀，有团聚现象，温度升高到 500°C (右图)，薄膜表面颗粒分布的更加均匀，粒径较小，更为规整，约为 10 nm 左右。通过 XRD 和 SEM 图谱的综合分析，烧结温度在 500°C 较为合适。

3.3. XPS 分析

图 4 为 Nb 掺杂量为 8% 的 SnO₂:Nb 薄膜的 X 射线光电子谱图，从图中可以看到 530.1 eV 处是 O1s 的特征峰，486.3 eV 处是 Sn3d 的特征峰，206.78 eV 处是 Nb3d 的特征峰。实验数据显示 Nb 的掺杂量为 6.85%，相较于理论值也有明显的损失，在实验过程中，pH 值对铌溶胶的形成有很大的影响，pH 值接近中性时铌溶胶容易以沉淀的形式析出，当 Nb 的掺杂量过大时，溶液中也有沉淀析出导致原料损失。

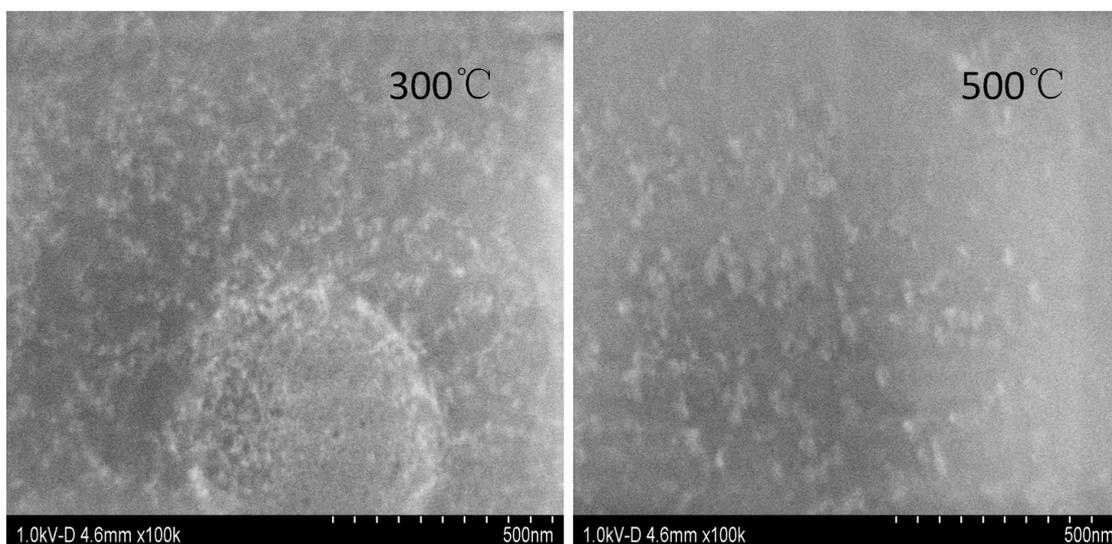


Figure 3. SEM photographs of SnO₂:Nb composite films

图 3. SnO₂:Nb 复合薄膜的 SEM 照片

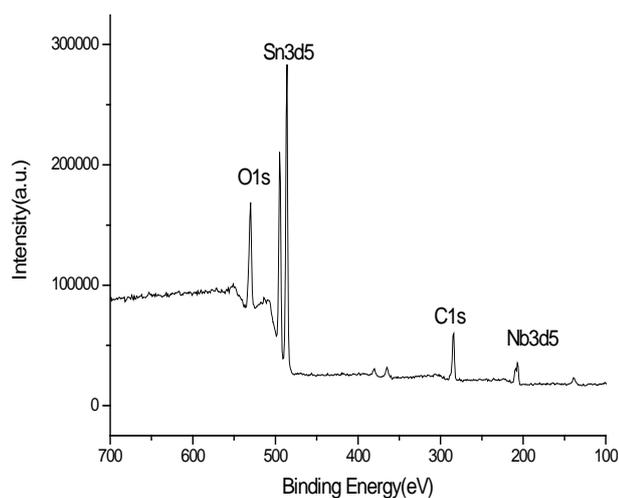


Figure 4. X-ray photoelectron energy spectrum of SnO₂:Nb composite films

图 4. SnO₂:Nb 复合薄膜的 X 射线光电子能谱图

在图中 280 eV 处有杂质 C1s 的特征峰，主要是热处理时燃烧不充分导致的 C 残余和薄膜对含 C 有机物的吸附，可通过实验条件的改善来避免该特征峰的产生。

3.4. UV-Vis 光谱分析

图 5 是 Nb 掺杂量分别为 5%、6%、8%、10% 的 SnO₂:Nb 复合薄膜的 UV-Vis 谱图，根据图 5 的曲线可以看出掺杂过后的 SnO₂ 复合薄膜对波长 400 nm 以下的光有显著的吸收，其在可见光 400~800 nm 范围内几乎不吸收，表明 SnO₂ 复合薄膜对紫外光利用率较高。当 Nb 掺杂量为 5% 时，复合薄膜在紫外 - 可见光区基本无吸收，当掺杂量逐渐增加，薄膜对紫外光的吸收程度有了明显的增强，吸收曲线也随之产生了蓝移现象。这是由于 Nb⁵⁺ 的掺杂使 SnO₂ 的费米能级向导带移动。掺杂 Nb⁵⁺ 的量越多，SnO₂ 的带隙就拓展的越宽，就能允许更高能量的光子通过，透过率增强。

3.5. 四探针电阻分析

将厚度约为 0.05 mm 的复合薄膜放入探针平均间距为 1.00 mm 的电阻仪中进行测试，测试结果取平均值记录到表 3 之中。薄膜的电导率随 Nb^{5+} 掺杂量的增加而变化见图 6。当掺杂量为 5% 时，薄膜的电导率较低，掺杂量为 8% 时，薄膜电导率有明显的升高。因为 Nb^{5+} 代替 Sn^{4+} 进入晶格中，占据了金属离子点阵，为了保持整体的电中性，需要进入更多数量的 Nb^{5+} ，释放出更多的电子，这些电子的受到的束缚

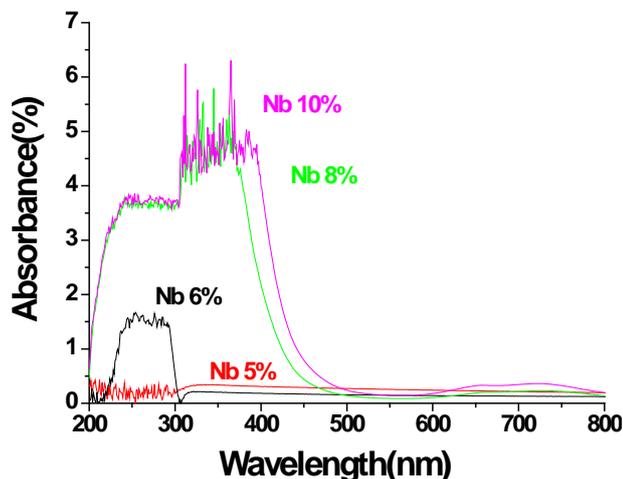


Figure 5. UV-Vis Spectrum of $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ composite films

图 5. $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜的 UV-Vis 谱图

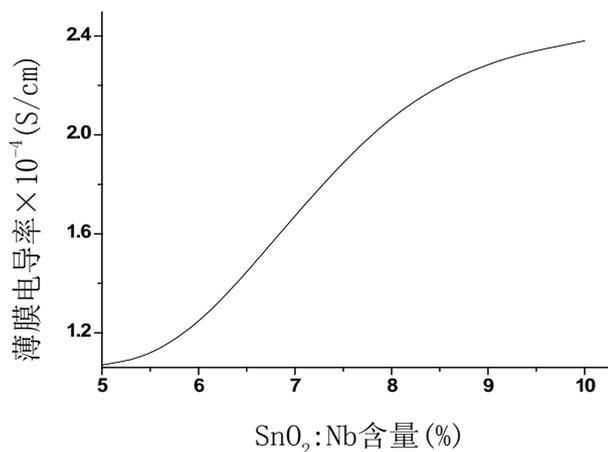


Figure 6. Electric conductivity $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ composite films with different content Nb-Doped

图 6. 不同 Nb 掺杂量的 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜的电导率

Table 3. Resistance measurement of $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ composite films with different content Nb-Doped
表 3. 不同 Nb 掺杂量 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜的电阻测定

样品	正向电压(mV)	反向电压(mV)	电阻率($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$)	电导率(S/cm)
5% Nb/ SnO_2	36.95	15.49	9.372	1.07×10^{-4}
6% Nb/ SnO_2	80.32	94.95	8.764	1.14×10^{-4}
8% Nb/ SnO_2	85.2	48.3	4.502	2.22×10^{-4}
10% Nb/ SnO_2	71.86	12.13	4.206	2.38×10^{-4}

作用很小，可以在晶体中自由移动，提高了薄膜的导电性能。

从图 6 的曲线中可以看出，当 Nb^{5+} 掺杂量从 8% 增加到 10% 时，电导率没有明显的增加，这是由于 Nb^{5+} 含量的增加，势必会导致 SnO_2 晶格发生畸变，使得掺杂离子散射增强和内部缺陷增多，导致载流子的迁移率下降，复合薄膜的导电性能没有明显的提升。

4. 结论

采用溶胶 - 凝胶法以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NbCl_5 为原料，制备出 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 透明导电薄膜，通过 XRD、XPS 两种测试手段，从定性和定量两个方面证明 Nb^{5+} 以替代原子形式掺杂进 SnO_2 晶胞中。

热处理温度为 500°C ，制得粒径为 10 nm 左右的 $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜，通过扫描电子显微镜观察到薄膜表面平整，颗粒分布均匀。通过结构测试分析得出： Nb 掺杂量达到 8%，晶型较好，结晶度高，掺杂超过 8% 晶格发生畸变。

由样品的紫外 - 可见光吸收光谱可以看出复合薄膜在紫外区有较强吸收，随着 Nb^{5+} 的掺杂量增加薄膜对紫外光的吸收强度增强。薄膜的电导率随着 Nb^{5+} 的掺杂量增加而增强。 Nb^{5+} 掺杂量为 8% $\text{SnO}_2:\text{Nb}$ 复合薄膜具有较好的紫外吸收率及可见光透过率并且导电性能最好。

基金项目

吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目：吉教科合字[2013]第 36 号。

参考文献 (References)

- [1] Dou, M.L., Hou, M., Wang, F., *et al.* (2014) Sb-Doped SnO_2 Supported Platinum Catalyst with High Stability for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, 1231-1236. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0761412jes>
- [2] Kar, A. and Patra, A. (2013) Recent Advances of Doping of SnO_2 Nanocrystals for Their Potential Applications. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **72**, 89-99. <http://dx.doi.org/10.1080/0371750X.2013.828990>
- [3] Sujatha Lekshmy, S. and Joy, K. (2013) SnO_2 Thin Films Doped Indium Prepared by the Sol-Gel Method: Structure, Electrical and Photoluminescence Properties. *Original Paper*, **67**, 29-38.
- [4] Lee, J. (2008) Effects of Oxygen Concentration on the Properties of Sputtered $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Films Deposited Films at Low Temperature. *Thin Solid*, **516**, 1386-1390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.027>
- [5] Muller, V., Rasp, M., Rathousky, J., *et al.* (2010) Transparent Conducting Films of Antimony-Doped Tin oxide with Uniform Mesostructure Assembled from Preformed Nanocrystals. *Small*, **6**, 633-637. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200901887>
- [6] Banerjee, D., Nawn, D. and Chattopadhyay, K.K. (2013) Synthesis of SnO_2 Functionalized Amorphous Carbon Nanotube for Efficient Electron Field Emission Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **572**, 49-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.244>
- [7] 李明超, 张毅. 溶胶 - 凝胶法在玻璃纤维表面制备铈掺杂二氧化锡薄膜的工艺[J]. 纺织学报, 2013, 34(11): 11-14.
- [8] Bob, B., Song, T.-B., Chen, C.-C., *et al.* (2013) Nanoscale Dispersions of Gelled SnO_2 : Material Properties and Device Applications. *Chemistry of Materials*, **25**, 4725-4730. <http://dx.doi.org/10.1021/cm402462m>
- [9] 殷馨, 任红鑫, 王晨飞. 新型铈掺杂二氧化锡纳米颗粒的水热合成[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(1): 27-32.