

氧化锡薄膜的光学性能及制备技术

唐平,黄晓霞

(中国兵器工业第五九研究所,重庆 400039)

摘要:对氧化锡薄膜的光学性能进行了详细分析与研究;采用 Wemple 和 DiDomenico(WD)关于介电函数的半经验模型进行了建模与仿真;描述了离子和共价固体带间吸收边沿下的介电函数;计算了含二氧化锡和一氧化锡共混物的折射率,以及有空隙二氧化锡的折射率;揭示了他们与薄膜成分、微观结构之间的关系,并对氧化物镀膜技术的现状与应用进行了简要概述。

关键词:薄膜;氧化锡;光学性能

中图分类号:TN304

文献标识码:A

文章编号:1006-0707(2012)12-0122-04

透明氧化锡薄膜在技术上的重要性激发了人们对其光学性能、成分和结构特征的研究。薄膜作为材料的特殊形态,其制备-结构-性质间的关系与对应的块体之间存在较大差异,因而使其获得了新的或者特殊的应用。然而,目前可供使用的光学薄膜虽有百余种之多,但就其光学、机械和化学性能全面考虑,真正有用的材料却并不多。本文就氧化锡薄膜的光学性能及应用进行分析。

1 氧化锡薄膜的光学性能

对于光学应用的薄膜,折射率是其关键的性能。此外,还有折射率与波长的关系、透明波段、微观结构对光学吸收和散射的影响等。然而,由于薄膜材料种类的限制,往往无法直接获得具有适当折射率的薄膜材料。

1.1 折射率

1.1.1 影响折射率的因素

折射率是描述光学薄膜性能的主要参数,是薄膜光学性能实现的重要参数条件。薄膜的折射率主要依赖于材料种类、波长、晶体结构等几个因素。

1) 材料种类

材料的折射率是由其价电子在电场作用下的性质决定的。若材料外层价电子很容易极化,则其折射率一定很高。随着元素原子量的增加,原子核中正电荷对外层电子的屏蔽作用也更强,结果表现为禁带宽度变窄而折射率增大。

2) 波长

折射率因波长而异的现象称为色散。正常色散位于透明区,而反常色散位于吸收带内。在电子论中把光的色散归结为材料原子中的电子在光波电场作用下发生迁移所致。

3) 晶体结构

不同晶体结构能得到不同的折射率。在一般的沉积条件下获得的 SnO_2 薄膜多为多晶的金红石结构。 SnO_2 对可见光基本不吸收,具有很高的可见光透过性能,达到 80% 以上,对可见光的折射率则为 1.8~2.0。

1.1.2 折射率取决于光子能量

二氧化锡的折射率取决于光子能量。任何一种材料的介电函数都定义了材料对电磁(EM)场的反应。在振荡电磁场情况下,介电函数取决于光子能量(E),或者波长(λ),波长表达为折射率(n)和消光系数 k 的函数。由于介电常数和折射率是光波频率的函数,折射率将随着波长而发生变化,故描述折射率与波长的关系可通过实验直接测量不同波长下的折射率值,以列表形式给出,用于光学膜系设计,但针对具体的薄膜材料可选合适的模型来分析。

为了进一步分析折射率与光子能量的关系、薄膜成分以及微观结构,选取以色列特拉维夫大学物理学及天文学学院基于可见光谱测量折射率著名模型的分析程序,并将其与 Wemple 和 DiDomenico^[1](WD)关于介电函数的半经验模型相结合,共同对氧化锡薄膜的光学性能进行分析与研究。这一模型描述了离子和共价固体带间吸收边沿下的介电函数,以及 Bruggeman^[2]的有效介质理论。该模型利用如下关系式来分析氧化锡的某些光学性能:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_r(E) - j\varepsilon_i(E) = (n(E) - jk(E))^2 \quad (1)$$

$$\varepsilon_r(\omega) - 1 = \frac{2}{n} \int_0^\omega \frac{\omega' \varepsilon_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = -\frac{2}{n} \omega \int_0^\omega \frac{\varepsilon_r(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

式中: $\omega = E/h$ 是 EM 场的径向频率。

WD 模型利用上述关系式表示了 n 对 E 的依赖性,即使分散函数形式化^[1],从而可推导出可见光中包含 2 个物理意义的参数 ε_r 的表达式。式(1)中,利用了单一量子振子模

型:价带和导带之间的平均能级距离 $-E_0$ 和分散能量参数 $-E_d$ 。对可见光中的 TCO 材料,式(1)中,通常 $k < 0.1, n > 1.5$, 获得的分散函数为

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (3)$$

经验表明,这种分散函数显著的特点是: E_0 和 E_d 与离子或共价氧化物材料的晶体结构和离子的联系简单而重要,并且发现参数 E_d 与化学键密切相关,同时取决于配位数和化学价,原子数量也极大影响 TCO 材料的光学性质^[1,3]。在包含 1 个单一阴离子种类的大量晶体中,发现 E_d 具有以下实证关系

$$E_d = \beta N_c Z_a N_c \quad (4)$$

式(4)中, N_c 是每个阴离子价电子的有效数量; N_c 是最近相邻阳离子的配位数; Z_a 是正式的阴离子价; β 参数是双值的; E_0 和 E_g 之间关系密切,式中 $E_g \approx 0.5 E_0$ 。用式(4)以及 E_g 和 E_0 间的比例,可近似估计出任何透明导电氧化物 TCO 薄膜的分散函数。Wemple 使用一些玻璃状和非晶体(如不规则固体)来显示同样的形式体系。然而,价电子体积密度的任何变化都有可能改变 E_d ^[3]。

1.1.3 氧化锡薄膜函数的建模与仿真^[4]

以色列大学为了进一步分析氧化锡薄膜折射率与波长的关系,对氧化锡的分散函数进行了建模与仿真。他们用有效介质模型建立了含 SnO 的 SnO₂ 薄膜或有空白部分的 SnO₂ 薄膜分散函数的模型。图 1 绘制出 SnO 薄膜可见光区域和晶形 SnO₂ 薄膜折射率与波长的关系。

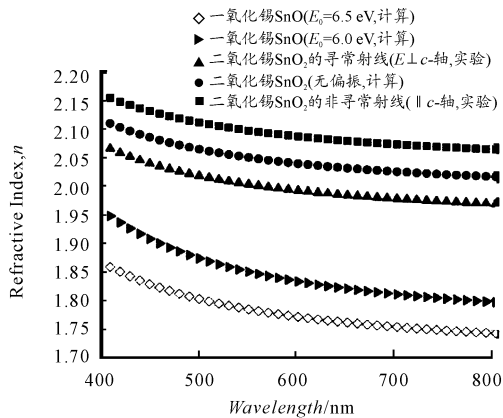


图 1 一氧化锡和二氧化锡晶体波长的函数

SnO 的 2 条曲线是 E_0 的 2 个估计值。预测 n 的下限和上限均由假定值 E_0 推导得来,而 E_d 按 WD 模型计算。图 1 还表示了 SnO₂ 的 n 分散,即一种单轴双折射晶体,取决于晶体的 C 轴相对的辐射偏振。

图 2 为 SnO₂ 和 SnO 薄膜且 SnO 体积分数 f 在 0~1 内 n 作为波长函数的图形。假定 SnO₂ 组分在薄膜中可随机取向,可以看出 $f=1$ (全 SnO) 获得的 n 值最低, $f=0$ 最高(全 SnO₂)。不同 f 值的 E_d 和 E_0 值列于表 1。 E_d 和 E_0 随 f 增加而下降。复合材料样品的 E_0 值与 $E_0 = fE_0(\text{SnO}) + (1 - F)E_0(\text{SnO}_2)$ 十分近似。式 $E_d = fE_d(\text{SnO}) + (1 - F)E_d(\text{SnO}_2)$

中,只具有复合材料的一个合理近似值。

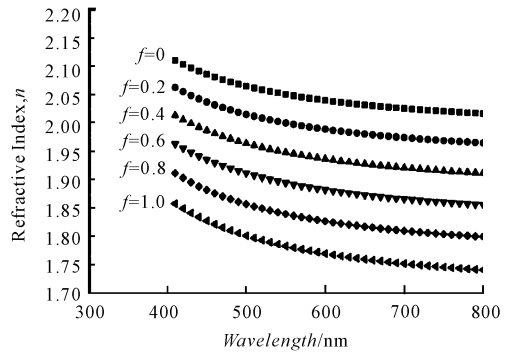


图 2 SnO₂ 和 SnO 薄膜的波长函数

图 2 中, n 作为 f 各种数值的波长函数, f 是 SnO₂ + SnO 样品中 SnO 的体积分数。上迹线, $f=0$, 下迹线 $f=1$ 。相邻迹线间 f 的变化为 0.1。

表 1 f 与 E_d 和 E_0 函数, SnO + SnO₂ 样品中的 SnO 分数密度

f	E_d/eV	E_0/eV
0	23.6	8.0
0.2	21.1	7.7
0.4	18.8	7.4
0.6	16.6	7.1
0.8	14.5	6.8
1	12.5	6.5

图 3 为含微孔或纳米空隙的 SnO₂ 薄膜的分散模拟图。用有效介质模型进行折射率计算,假定用以前获得的折射率计算无任何优先结晶方向的 1 个样本,预期应是非晶形或随机取向的多晶薄膜。由图 3 可以看出,在可见光区域中的每个波长, n 随空隙密度的增大而减少。在 $f=0.2$ 时, n 的下降非常明显,含有空隙的 SnO₂ 样品的 n 值比纯 SnO 预测的低。表 2 列出了这种情况下 E_d 和 E_0 具有代表性的一些数值。如 WD 模型所预测, E_d 随 f 的增加而明显减少,但是,不同薄膜若由 SnO₂ + SnO 组成的,则 E_0 随 f 增大而降低。

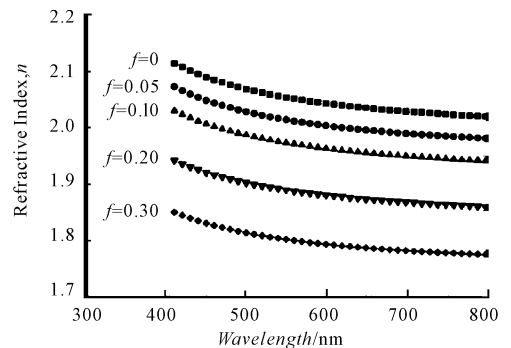


图 3 含微孔或纳米空隙的 SnO₂ 薄膜反射率随波长的变化

图 3 中, n 作为波长的函数,其中 f 是二氧化锡样本在 0

~0.3 时的空隙分数。

表2 二氧化锡样品的空隙分数密度

f	E_d/eV	E_0/eV
0.01	21.1	7.8
0.02	20.9	7.8
0.05	20.1	7.8
0.10	18.7	7.8
0.20	16.1	7.9
0.30	13.6	7.9

由表2可见,WD模型不仅适用于表征TCO薄膜可见光的光学特性,且在可见光区域中的每个波长,折射率随空隙密度的增大而减少。通过该模型计算了各种由二氧化锡和一氧化锡组成,含二氧化锡和一氧化锡的氧化锡样品的折射率,以及有空隙的二氧化锡的折射率,可以确定他们的结构和组分特点^[1],从而揭示他们与薄膜成分、微观结构之间的关系,即氧化锡薄膜光学性能与成分或微观结构特征密切相关。

2 氧化锡薄膜的制备技术

二氧化锡薄膜的导电性低于钢锡氧化物(ITO)薄膜,后者是应用最广的透明导电氧化物(TCO)薄膜。长期以来,ITO薄膜使得二氧化锡SnO₂薄膜未能得到很好的利用。然而,二氧化锡具有比ITO更好的热阻性,其薄膜比较硬^[5],具有良好的耐磨性和抗划伤性^[6]。随着TCO材料的进一步使用,特别是用于光电器件中的透明电极将由于钢的稀缺和价格昂贵而受到严重影响,将促使人们去寻找TCO的替代材料,以取代ITO。二氧化锡的性质及其相对较低的价格,使其能更好地应用于要求有玻璃导电层的场合。氧化锡薄膜的制备可采用各种方法,如用喷雾热解法^[7-8]、反应磁控管溅射法^[9]、溶胶-凝胶法等。

2.1 喷雾热分解法

透明导电薄膜材料的研究成为近代材料研究的一个热点。掺杂了SnO₂的薄膜,因为其具有力学强度高、耐腐蚀、耐高温等较好的物理化学性能,而逐渐成为透明导电薄膜的主要研究对象,国内外已有大量关于掺杂SnO₂薄膜制备的报道。其中采用喷雾热分解法(spray pyrolysis)制备氧化物薄膜是近来氧化物导电薄膜应用研究的热点,这是因为同其他方法相比,喷雾热分解法具有所需设备简单、成本低、掺杂容易实现,且可实现大面积成膜等优点。国外已有大量利用喷雾热分解法制备ITO、ATO、FTO和ZTO等薄膜并进行性能研究的报道,而我国在这方面的研究还不多,特别是利用喷雾热分解法制备FTO的研究至今还处于初级阶段。

2.2 磁控溅射法

磁控溅射沉积按工作电源的不同可分为直流磁控溅射沉积(DC)和射频磁控溅射沉积(RF)。本文中利用射频磁

控溅射法制备氧化锡薄膜,使用该方法主要是解决直流磁控溅射沉积绝缘介质薄膜时存在着液滴、异常放电等问题。制备过程中着重研究溅射过程氧分压对薄膜成分、微结构变化趋势及其光学性能的影响。即薄膜的光学带隙增大,薄膜的折射率随波长增加而减小,消光系数随波长增加而增大^[10],实现薄膜折射率在一定范围内连续可调变化,从而可获得较好性能的薄膜材料。

2.3 溶胶-凝胶法

对于氧化锡薄膜,采用溶胶-凝胶法来制备,如掺入锑(Sb)类的杂质可制得光学性能优异的导电SnO₂:Sb薄膜。所制得的薄膜具有一定的刻划硬度,薄膜属硬质膜。经过适当的掺杂可改善薄膜的光学性质。

用溶胶-凝胶法来制备TCO薄膜具有许多优越性:无需真空设备;适用于在大面积且形状复杂的基体上成膜,提拉法还可以双面镀膜^[11];易于实现多组分的均相掺杂,可在分子水平控制掺杂,纯度高;设备简单,成本低,能与半导体工艺兼容,适于产业化生产。但是溶胶-凝胶法也有不足之处,比如制备周期较长,原料成本较高,很难得到致密均匀的薄膜,薄膜不容易做厚,在热处理过程中易发生薄膜龟裂现象等等。

3 应用

3.1 气敏传感器^[5]

二氧化锡用做气敏元件具有许多优于其他材料的性能,如工作温度低、灵敏度高,因此被广泛应用于可燃气体的检测与报警中,并且还可采用MocVD技术沉积制备的SnO₂气敏薄膜。随着高新技术和信息科学的飞速发展,对气敏材料性能的要求也越来越高。对二氧化锡而言,要求探索新方法,制备一定厚度的薄膜和一定大小的粒子,使其灵敏度、响应和恢复时间等方面的性能进一步提高。以掺杂为主要修饰技术的研究是提高气敏元件检测能力的有效手段,使用合适的元素对二氧化锡进行掺杂可降低气敏传感器的工作温度,提高其灵敏度,以向实用化方向发展。

3.2 透明导电和红外反射材料

由于SnO₂薄膜的电阻率低,在可见光区的透过率高,宽的半导体带隙(室温下约为3.6 eV)在可见光谱(VIS)中具有高透明度^[6],使得SnO₂及其化合物薄膜在透明电极材料、薄膜电阻器、太阳能电池、液晶显示器、光电子器件、热反射镜等领域得到了广泛应用。SnO₂在红外波段有很高的反射率,这使得SnO₂成为一种很好的降低能量损耗的材料,可保持热能不流失。例如,SnO₂可作为窗户玻璃的涂层,使室内阳光充足,而不用担心冬季室内热量的散失和夏季高温进入室内,可有效降低能源的消耗。二氧化锡的性质及其相对较低的价格,还可更好地应用于要求有玻璃导电层的场合。

4 结束语

纯SnO₂理论上属于典型的绝缘体,SnO₂的掺杂氧化物

属于透明导电氧化物。通过其光学性能的分析研究,了解了其结晶结构和微观特性。经过掺杂的 SnO₂ 薄膜由于具有较高禁带宽度,在紫外截止、可见光高度透明,在红外区高度反射,且电阻率较低等特性,因此是 1 种实用的氧化物透明导电薄膜。目前,随着大屏幕、高清晰度液晶显示的快速普及,其需求量将不断增加,而世界性的能源匮乏和环境保护的需要也使太阳能电池具有了发展的空间,这就为透明导电氧化物提供了良好的机遇和发展前景。

参考文献:

- [1] Wemple S H, DiDomenico M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic Materials [J]. Phys Rev B, 1971, 3(4):1338.
- [2] Bruggeman D A G. Ann Phys (Leipzig) [J]. 1935(24):636-644.
- [3] Wemple S H. Optical oscillator strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules [J]. Chem J Phys, 1977, 67(5):2151.
- [4] Goldsmith S, Çetinörgü E, Boxman R L. Modeling the optical properties of tin oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2009 (517):5146-5150.

- [5] 董希. SnO₂ 纳米团簇、纳米管及其功能化的理论研究 [D]. 济南:山东大学, 2009.
- [6] Thangaraju B. Thin Solid films [J]. 2002(415):108-113.
- [7] Demiryont H, Nietering K E, Surowiec R, et al. Optical properties of spray-deposited tin oxide films [J]. Applied Optics. 1987, 26(18):3803-3810.
- [8] Shamala K S, Murthy L C, Narasimha Rao K. Studies on optical and dielectric properties of Al₂O₃ thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 27(3):295.
- [9] Hamzaoui S, Adnane M, Appl. Energy, 2000, 65:19.
- [10] 陈甲林, 赵青南, 张君. 射频磁控溅射法制备 SnO₂·Sb 透明导电薄膜的光电性能研究 [J]. 液晶与显示, 2005, 20(5):406-411.
- [11] Bae J H, Moon J M, Kang J W, et al. Transparent, low resistance, and flexible amorphous ZnO-doped In₂O₃ anode grown on a PES substrate [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(3):81-85.

(责任编辑 鲁进)

(上接第 119 页)

4 结束语

1) 通过试验,确定了 CR-39 径迹片的最佳蚀刻条件为 70℃, 6 mol/L 的 NaOH 溶液蚀刻 12 h;

2) 验证了影响 CR-39 径迹片蚀刻的主要因素:蚀刻剂浓度、蚀刻温度和蚀刻时间,但三者并非独立影响蚀刻效果。缩短蚀刻时间的同时,相应的加大蚀刻剂浓度或提高蚀刻温度,基本可以保持原有的蚀刻效果,但因素变化相对较大。

3) 在实验过程中还发现,CR-39 在高温条件下蚀刻,易造成过蚀刻,导致 CR-39 弯曲变形且部分径迹消失。

参考文献:

- [1] 朱润生. 固体径迹探测器的原理和应用 [M]. 北京:科学出版社, 1987.
- [2] 许伟, 李天柁, 马文彦, 等. 固体径迹探测器最佳蚀刻条件选择 [C] // 全国第十二届核电子学与核探测技术学术年会论文集. 北京:出版社不详, 2007:119-121.
- [3] 崔浣华, 吴日昇, 王世成. CR-39 塑料固体径迹探测器 [J]. 高能物理与核物理, 1982, 4(6):512-516.
- [4] 崔浣华, 王世成, 吴日昇. 一种高灵敏度的醋酸纤维素固体径迹探测器 [J]. 核化学与放射化学, 1980, 4(2):228-233.

(责任编辑 杨继森)