DOI:10.20038/j.cnki.mra.2022.000304

# 溶液法制备透明 SnO₂薄膜微观结构和光电性能研究

张旭, 宁洪龙, 邹文昕, 吴振宇, 张康平, 郭晨潇, 刘丁荣, 侯明玥, 姚日晖\*, 彭俊彪 (华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料与器件研究所, 广东广州 510641)

摘要:氧化锡由于其优异的透明性和半导体性能及成本低廉、绿色环保等特点,逐渐成为透明氧化物半导体材料研究的热点。使用异丙醇((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH)和乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)为溶剂、二水合氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)为前驱体,通过旋涂法制备低成本且环保的透明SnO<sub>2</sub>薄膜。采用同步热分析仪(TG-DSC)、激光共聚焦显微镜和霍尔效应测试仪等设备,对SnO<sub>2</sub>薄膜的化学组分、微观结构和光电性能进行表征,探究溶剂和退火温度对透明SnO<sub>2</sub>薄膜的影响及相关机制。研究结果表明:Sn<sup>2+</sup>在乙醇中的溶解性好,相应前驱体溶液的成膜质量高,薄膜致密平整;提高退火温度,薄膜内部杂质逐渐去除(215.6°C@CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),经过400℃退火后SnO<sub>2</sub>由非晶态向结晶态转变,且SnO<sub>2</sub>的结晶度随着温度升高而逐渐增加;基于不同温度制备的SnO<sub>2</sub>薄膜在可见光波段(390—780 nm)具备优异的透明性,在波长为390 nm时不同温度下的透射率分别为96.55%(250℃)、96.21%(300℃)、95.14%(350℃)、96.44%(400℃)和93.31%(500℃);随着退火温度升高,SnO<sub>2</sub>薄膜的霍尔迁移率先增大后减小,薄膜载流子浓度先降低后增大,优化后的SnO<sub>2</sub>薄膜(@350℃)的霍尔迁移率最高可达19.54 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,而可控载流子浓度低至7.47×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>。通过优化溶剂成分和退火温度,最终制备了表面平整、高度透明且具备优良半导体性能的SnO<sub>2</sub>薄膜,其在透明电子应用方面具有巨大的潜力。

关键词:旋涂法;透明SnO<sub>2</sub>;薄膜;退火温度;光电性能
 中图分类号:O484
 文献标志码:A
 文章编号:1673-9981(2022)03-0369-07

**引文格式:**张旭,宁洪龙,邹文昕,等. 溶液法制备透明SnO<sub>2</sub>薄膜微观结构和光电性能研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(3): 369-375.

ZHANG Xu, NING Honglong, ZOU Wenxin, et al. Microstructures and Photoelectric Properties of Transparent SnO<sub>2</sub> Film Prepared by Solution Method[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 369-375.

近年来,由于透明金属氧化物半导体 (Transparent metal oxide semiconductor, TMOS)具 备高迁移率、高度透明、均匀性好、可低温制备、兼容 柔性工艺等优点,被广泛应用于新型显示、传感器 件、透明器件、可穿戴设备、太阳能电池等方面<sup>[16]</sup>。 目前,主流的TMOS材料主要包括铟基氧化物、锌 基氧化物、锡基氧化物及其衍生物。其中,In元素储 量有限(地壳中的含量仅 0.000 025% 且价格昂贵 (750元·kg<sup>-1</sup>)<sup>[7]</sup>,同时 In 元素存在毒性,不利于消费 电子产品朝低成本化、绿色环保方向发展。氧化锌 (ZnO)在制备过程中通常以多晶的结构出现,晶界 散射和晶界缺陷的存在导致 ZnO 在大尺度上的均 匀性较差<sup>[8]</sup>,同时 ZnO 不耐酸碱腐蚀,湿法刻蚀工艺 容易损伤 ZnO 的结构和性能。Sn 元素的电子结构

收稿日期:2022-05-05

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2021YFB3600604);国家自然科学基金项目(62174057,62074059,22090024);广东省基础与应 用基础研究重大项目(No. 2019B030302007);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2020ZYGXZR060);2021年广东省科 技创新战略专项资金("大专项+任务清单")项目(No. 210908174533730);2021年广东大学生科技创新培育专项资金项目 (pdjh2021b0036);大学生创新创业训练计划项目(No. S202110561184);季华实验室自主立项项目(X190221TF191)

作者简介:张旭(1997-),男,贵州盘州人,硕士研究生,主要从事光电材料与器件方面的研究,E-mail: 3080537540@ qq.com。

通信作者:姚日晖(1981-),男,湖南娄底人,副教授,主要从事光电材料与器件、新型显示技术等方向的研究工作,E-mail: yaorihui@scut. edu. cn。

为 $4d^{10}5s^2$ ,球形对称的s轨道交叠可以形成电子的有效传输通道,使得氧化锡(SnO<sub>2</sub>)具备高迁移率<sup>[9]</sup>。同时,SnO<sub>2</sub>还具备优异的透明性,在可见光波段的透射率超过 $80\%^{[10-11]}$ 。此外,Sn元素储量丰富(0.000220%),价格低廉( $15 \pi \cdot kg^{-1}$ )<sup>[7]</sup>,可以大幅降低材料成本。并且SnO<sub>2</sub>的化学性质稳定,具备很强的抗酸碱腐蚀能力<sup>[12]</sup>。因此,SnO<sub>2</sub>成为当前TMOS材料研究的新热点。

透明 SnO<sub>2</sub>薄膜的制备工艺包括磁控溅射<sup>[13-14]</sup>、 化学气相沉积<sup>[15]</sup>等真空成膜技术、以及旋涂法<sup>[16-17]</sup>、 喷雾热解法<sup>[18]</sup>等溶液成膜技术,其中真空成膜技术 存在设备成本高昂、依赖真空环境、能耗高、工艺流 程繁杂等缺点,逐渐无法适应低成本化、快速高效的 工业生产发展趋势。相较传统的真空成膜技术,溶 液法工艺简单、成膜速度快、绿色环保、成本低廉,以 及可以实现大面积、大规模的薄膜制备,上述特点使 溶液法成膜技术在现代大面积、大规模、低成本的微 电子电路生产方面具备极大潜力。

基于溶液法制备的薄膜的成膜质量、化学组分、 微观结构、光电性能受到溶剂种类、溶质组分、退火 温度等多重因素的影响<sup>[19]</sup>,其中溶剂和退火温度会 显著影响薄膜的杂质去除和结构重组,从而影响薄 膜的光电性能<sup>[20-23]</sup>。本文分别使用乙醇(Ethyl Alcohol, EA)和异丙醇(Isopropyl Alcohol, IA)配 制的 SnO<sub>2</sub>前驱体溶液旋涂制备透明 SnO<sub>2</sub>薄膜,对 溶剂种类和退火温度对 SnO<sub>2</sub>成膜质量、化学组分、 微观结构及光电性能的影响进行了研究,并对相关 机理进行了探究。

### 1 实验与表征

#### 1.1 前驱体溶液配制

将 0. 2256 g 的二水合氯化亚锡 (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 纯度  $\geq$  99. 99%)分别溶于 10 mL 的乙醇 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> OH,纯度  $\geq$  99. 9%)和异丙醇((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH,纯度  $\geq$  99. 9%)中,制得浓度为 0. 1 mol·L<sup>-1</sup>的 SnO<sub>2</sub>前驱 体溶液,然后置于磁力搅拌器搅拌 12 h,使其混合 均匀。

#### 1.2 透明 SnO<sub>2</sub>薄膜的制备

使用口径 0.22  $\mu$ m 的滤头滤去 SnO<sub>2</sub>前驱体溶 液中的不溶杂质,再对溶液超声 10 min 以去除内部 气泡。使用无碱玻璃基板用于制备 SnO<sub>2</sub>薄膜,基板 尺寸为 10 mm×10 mm。取 40  $\mu$ L 的 SnO<sub>2</sub>前驱体溶 液涂抹于经过 60 W 氧气等离子处理 10 min 的玻璃 基板表面,然后立刻开启匀胶机以5000 r•min<sup>-1</sup>的速 率旋涂30 s制备湿膜。然后将湿膜置于80℃的退 火台上预退火10 min,完成后将薄膜分别转移到 250—500℃的退火台上退火处理1h,以去除薄膜内 部的杂质,促进SnO<sub>2</sub>的物质转化,该退火处理在空 气中进行。

#### 1.3 表征手段

使用 DZ-TGA101 型热重分析仪(TG)和 DZ-DSC300C型差示扫描量热仪(DSC),表征前驱体溶 液的热学特性。使用 SHIMADZU IR Prestige-21 型傅氏转换红外光谱分析仪(FT-IR),表征薄膜的 化学组分。使用 OLS5100 型激光共聚焦显微镜和 BY3000 型原子力显微镜(AFM),表征薄膜的表面 形貌。使用 PANalytical Empyrean DY1577 型X射 线衍射仪(XRD),表征薄膜的微观结构。使用岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计,表征薄膜的光学 特性。使用 HMS 5300 型霍尔(Hall)效应测试仪, 测试薄膜的电学性能。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 溶剂种类对 SnO2成膜性的影响

图1为使用不同溶剂配制的SnO2前驱体溶液。 从图1可见:SnCl2·2H2O在乙醇(EA)中溶解性很好,溶液均匀透明;SnCl2·2H2O在异丙醇(IA)中的溶解性相对较差,经过6h搅拌后,溶液由浑浊态变为澄清。



**图 1** 基于不同溶剂配制的SnO<sub>2</sub>前驱体溶液 Figure 1 SnO<sub>2</sub> precursor solutions prepared with different solvents

使用乙醇和异丙醇溶液旋涂制备SnO<sub>2</sub>薄膜,通 过激光共聚焦显微镜对基于不同溶剂制备的SnO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌进行表征,测试结果如图2所示。 从图2可见:基于乙醇制备的SnO<sub>2</sub>薄膜表面平整光





Figure 2 The surface morphology of SnO<sub>2</sub> thin films prepared with ethyl alcohol and isopropyl alcohol

滑,无裂纹、孔洞等缺陷,成膜质量较优;基于异丙醇 制备的SnO<sub>2</sub>薄膜表面出现明显的颗粒析出,这可能 是由于Sn<sup>2+</sup>在异丙醇中的溶解性较差,导致Sn<sup>2+</sup>在 基板上分布不均匀,局部区域Sn<sup>2+</sup>浓度过高造成颗 粒析出。因此,选择成膜性较优的乙醇用于制备 SnO<sub>2</sub>薄膜。

#### 2.2 退火温度对SnO2薄膜形貌的影响

使用乙醇配制的前驱体溶液旋涂制备 SnO<sub>2</sub>薄 膜,并通过 AFM 表征退火温度对 SnO<sub>2</sub>薄膜表面形 貌的影响,测试结果如图 3 所示。从图 3 可见:基于 乙醇制备的 SnO<sub>2</sub>薄膜表面平整,无明显的孔洞、裂 纹等物理缺陷;退火温度对 SnO<sub>2</sub>薄膜的表面粗糙度  $(R_q)$ 影响较大,不同温度下制备的 SnO<sub>2</sub>薄膜的表面 粗糙度分别为 2.73 nm(250 ℃)、3.33 nm(300 ℃)、 1.88 nm(350 ℃)、2.53 nm(400 ℃)和 3.17 nm (500 ℃)。



图 3 不同温度退火处理的 SnO<sub>2</sub>薄膜的 AFM 图像 Figure 3 AFM images of SnO<sub>2</sub> films prepared at different temperatures

#### 2.3 退火温度对SnO2薄膜化学组分的影响

通过TG-DSC测试,探究退火温度对SnO<sub>2</sub>化学 组分的影响,以及有效去除杂质及SnO<sub>2</sub>制备的温度 区间。

图 4 为基于乙醇配制的 SnO<sub>2</sub>前驱体溶液的 TG-DSC测试曲线。从图 4 可见:随着加热温度以 10 ℃·min<sup>-1</sup>的速率从 26.2 ℃增大至 87.4 ℃,溶液的 质量急剧减少至 84.6%,且在 86.7 ℃处出现较大的 热吸收峰,这主要是乙醇吸热蒸发导致的(乙醇沸点 温度 78.9 ℃),有机溶剂大量蒸发可以降低薄膜中 C杂质的残留量,有利于提高薄膜光电性能,同时有 机溶剂的蒸发过程还伴随着 Sn<sup>2+</sup>的水解反应<sup>[24]</sup>, Sn<sup>2+</sup>向 Sn(OH)<sub>4</sub>转变(式(1)—(2));当加热温度从 87.4 ℃增大至 215.6 ℃时,溶液的质量缓慢减少了 8.0%,同时在 180.8 ℃处出现较小的吸收峰,该阶 段主要是 C杂质逐渐去除,Sn(OH)<sub>4</sub>分解生成 SnO<sub>2</sub> (式(3));当加热温度超过 215.6 ℃后,溶液的质量 不再变化,说明 SnO<sub>2</sub>已完全转化,而在 407.1 ℃处 出现的放热峰,可能是 SnO<sub>2</sub>结晶导致。



图 4 基于乙醇配制的SnO<sub>2</sub>前驱体溶液的TG-DSC曲线Figure 4 TG-DSC curves of SnO<sub>2</sub> precursor solution prepared with ethyl alcohol

$$SnCl_{2} \cdot 2H_{2}O + 2CH_{3}CH_{2}OH \longrightarrow$$

$$Sn(OCH_{2}CH_{3})_{2} + 2H_{2}O + 2HCl \uparrow (1)$$

$$2Sn(OCH_{2}CH_{3})_{2} + 6H_{2}O + O_{2} \longrightarrow$$

$$2\mathrm{Sn}(\mathrm{OH})_4 + 4\mathrm{CH}_3\mathrm{CH}_2\mathrm{OH}$$
 (2)

$$\operatorname{Sn}(\operatorname{OH})_4 \longrightarrow \operatorname{SnO}_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} \uparrow$$
 (3)

通过FT-IR分析,研究SnO₂薄膜的化学组分随 退火温度的变化情况,结果如图5所示。从图5可 见:经过250℃退火的薄膜样品在495 cm<sup>-1</sup>处出现 O—Sn—O伸缩振动特征峰<sup>[25]</sup>,说明250℃退火即 可去除有机杂质且生成SnO₂,该结论与TG-DSC测 试结果一致;随着退火温度持续升高至500℃, O—Sn—O特征峰的相对强度增强,说明高温退火 使得有机杂质进一步去除且SnO₂含量增加。





# 图 6 为基于乙醇制备的 SnO<sub>2</sub>经过不同温度退火

后的 XRD 谱。从图 6 可见:当退火温度低于 400 ℃ 时, SnO<sub>2</sub>为非晶结构;当退火温度升高至 400 ℃时, 在 26.78 和 33.83 °处分别出现 SnO<sub>2</sub>的(110)、(101) 晶面的特征峰,说明 SnO<sub>2</sub>结晶,这与 TG-DSC 测试 结果一致;当温度继续升高至 500 ℃, SnO<sub>2</sub>的(110) 和(101)晶面对应衍射峰的半峰宽变窄,且在 37.88、 51.68、62.18 和 65.78 °处出现新的衍射峰,分别对 应 SnO<sub>2</sub>的(200)、(211)、(221)和(301)晶面,说明 500 ℃高温退火使得 SnO<sub>2</sub>的结晶度显著增强。

2.4 退火温度对SnO2薄膜微观结构的影响



#### 2.5 退火温度对SnO2薄膜光学性能的影响

通过紫外可见分光光度计,测试不同温度下基 于乙醇制备的SnO<sub>2</sub>薄膜的透射光谱,测试结果如图 7所示。从图7可见,不同温度下制备的SnO<sub>2</sub>薄膜 在可见光波段(390—780 nm)具备优异的透明性, 在 390 nm 的 透射 率 分 别 为 96.55%(250 ℃)、 96.21%(300 ℃)、95.14%(350 ℃)、96.44% (400 ℃)和93.31%(500 ℃)。

通过 Tauc 公式<sup>[26]</sup>(*ahv*)<sup>2</sup> =  $A(hv - E_g)$ 可以计 算得到 SnO<sub>2</sub>薄膜的光学带隙,式中 *a* 是吸收系数、*h* 是普朗克常数、*v* 是光的频率、*A* 为常数、*E*<sub>g</sub>为光学 带隙,(*ahv*)<sup>2</sup>-*hv*关系曲线如图 8 所示。经计算,不同 退火温度下制备的 SnO<sub>2</sub>薄膜的光学带隙分别为 4.07 eV(250 ℃)、4.05 eV(300 ℃)、3.99 eV (350℃)、4.00 eV(400 ℃)和3.98 eV(500 ℃)。



图7 不同温度退火处理的SnO<sub>2</sub>薄膜的透射光谱

Figure 7 Transmission spectra of SnO<sub>2</sub> films prepared at different temperatures



图8 不同温度退火处理的 SnO<sub>2</sub>薄膜的(*ahv*)<sup>2</sup>-*hv*关系曲线

Figure 8 The  $(\alpha h v)^{2}$ -hv relationship curve of SnO<sub>2</sub> thin films prepared at different temperatures

#### 2.6 退火温度对SnO2薄膜电学性能的影响

使用 Hall 效应测试仪表征基于不同温度制备的 SnO<sub>2</sub>薄膜的载流子浓度和 Hall 迁移率,测试结果如图 9 所示。从图 9 可见,随着退火温度从 300 ℃增大至 500 ℃, SnO<sub>2</sub>薄膜的载流子浓度先降低后升高,而 Hall 迁移率先增大后减小。当退火温度为 350 ℃时, SnO<sub>2</sub> 薄膜的载流子浓度最低为 7.47×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>,而 Hall 迁移率达最大值为 19.54 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>; 当退火温度为 500 ℃时, SnO<sub>2</sub>薄膜的载流子浓度最高为  $1.50 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>,而 Hall 迁移率最小为 0.27 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>。



- 图9 不同温度退火处理的SnO₂薄膜的载流子浓度和 Hall迁移率
- Figure 9 Sheet carrier concentration and Hall mobility of SnO<sub>2</sub> thin films prepared at different temperatures

退火温度对 SnO<sub>2</sub>的 Hall 迁移率的影响,在较低 温度下通过溶液法制备的 SnO<sub>2</sub>结构为无序,缺陷密 度较高从而阻碍了载流子的迁移,随着退火温度的 升高,SnO<sub>2</sub>获得了足够的能量,其结构由无序向有 序转变,从而使内部缺陷密度降低,SnO<sub>2</sub>的 Hall 迁 移率增大。随着退火温度持续升高至 400 ℃,SnO<sub>2</sub> 由非晶态向结晶态转变,晶粒间存在晶界,而晶界的 散射会导致 SnO<sub>2</sub>的 Hall 迁移率降低<sup>[27]</sup>。

### 3 结论

通过溶液法制备了透明SnO<sub>2</sub>薄膜,并研究了溶 剂种类和退火温度对SnO<sub>2</sub>薄膜的成膜质量、化学组 分、微观结构和光电性能的影响。研究发现基于乙 醇配制的SnO<sub>2</sub>前驱体溶液的成膜性优于异丙醇,可 以实现低温溶液法制备SnO<sub>2</sub>薄膜;基于乙醇制备的 SnO<sub>2</sub>薄膜致密平整,优化的SnO<sub>2</sub>薄膜(350 °C)表面 粗糙度可以低至1.88 nm;随着退火温度升高,SnO<sub>2</sub> 由非晶态向结晶态转变(400 °C);基于乙醇制备的 SnO<sub>2</sub>薄膜在可见光波段(390 nm)具备优异的透明 性,SnO<sub>2</sub>薄膜的最高透射率可达96.55%(250 °C); 随着退火温度升高,SnO<sub>2</sub>薄膜的面载流子浓度先降 低后升高,而Hall迁移率先增大后减小。

#### 参考文献:

- [1] YU X, MARKS T J, FACCHETTI A. Metal oxides for optoelectronic applications [J]. Nature Materials, 2016, 15(4): 383-396.
- [2] PETTI L, MÜNZENRIEDER N, VOGT C, et al. Metal oxide semiconductor thin-film transistors for

flexible electronics[J]. Applied Physics Reviews, 2016, 3(2): 21303.

- [3] SHIN H J, CHOI S H, KIM D M, et al. A novel 88 inch 8K OLED display for premium large size TVs[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2021, 52 (1): 611-614.
- [4] WANG B, THUKRAL A, XIE Z, et al. Flexible and stretchable metal oxide nanofiber networks for multimodal and monolithically integrated wearable electronics[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2405.
- [5] KIMURA M. Emerging applications using metal-oxide semiconductor thin-film devices[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2019, 58(9): 90503.
- [6] XIONG L, GUO Y, WEN J, et al. Review on the application of SnO<sub>2</sub> in perovskite solar cells [J]. Advanced functional materials, 2018, 28(35): 1802757.
- [7] JENIFER K, ARULKUMAR S, PARTHIBAN S, et al. A review on the recent advancements in tin oxidebased thin-film transistors for large-area electronics [J]. Journal of electronic materials, 2020, 49, 7098-7111
- [8] SHI J, ZHANG J, YANG L, et al. Wide bandgap oxide semiconductors: From materials physics to optoelectronic devices [J]. Advanced Materials, 2021, 33(50): 2006230.
- [9] BATZILL M, DIEBOLD U. The surface and materials science of tin oxide [J]. Progress in Surface Science, 2005, 79(2-4): 47-154.
- [10] FANG F, ZHANG Y, WU X, et al. Electrical and optical properties of nitrogen doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited on flexible substrates by magnetron sputtering
   [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 68: 240-244.
- [11] BOURAS K, SCHMERBER G, BAZYLEWSKI P, et al. Structural, optical and electrical properties of Nddoped SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 145(2): 134-141.
- [12] WAGER J F. Oxide TFTs: A Progress Report[C]. (USA:Wiley-Blackwell)2016: 16-21.
- Saji K J, Mary A P R. Tin oxide based P and N-type thin film transistors developed by RF sputtering [J].
   ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(9): Q101.
- [14] MATSUDA T, UMEDA K, KATO Y, et al. Raremetal-free high-performance Ga-Sn-O thin film transistor[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-7.
- [15] BAE J, PARK J, KIM H Y, et al. Facile route to the controlled synthesis of tetragonal and orthorhombic SnO<sub>2</sub> films by mist chemical vapor deposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(22): 12074-

12079.

- [16] REN J, LI K, YANG J, et al. Solution-processed amorphous gallium-tin oxide thin film for low-voltage, high-performance transistors [J]. Science China Materials, 2019, 62(6): 803-812.
- [17] KIM H, KIM D, LEE W, et al. Improved negative bias stress stability of sol-gel-processed Li-doped SnO<sub>2</sub> thin film transistors [J]. Electronics, 2021, 10 (14): 1629.
- [18] ZHANG X, ZHAI J, YU X, et al. Effect of annealing temperature on the performance of SnO<sub>2</sub> thin film transistors prepared by spray pyrolysis [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(8): 6183-6187.
- [19] 吴宝仔,廖荣,刘玉荣.溶液法制备金属氧化物薄膜晶体管的研究进展[J].半导体技术,2018,43(5): 321-334.
- [20] DEVA ARUN KUMAR K, GANESH V, SHKIR M, et al. Effect of different solvents on the key structural, optical and electronic properties of sol-gel dip coated AZO nanostructured thin films for optoelectronic applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(2): 887-897.
- [21] BEKKARI R, JABER B, LABRIM H, et al. Effect of solvents and stabilizer molar ratio on the growth orientation of sol-gel-derived ZnO thin films [J]. International Journal of Photoenergy, 2019, 2019(1): 1-7.
- [22] DOĞAN Ü, SARCAN F, KOÇ K K, et al. Effects of annealing temperature on a ZnO thin film-based ultraviolet photodetector [J]. Physica scripta, 2022, 97 (1): 15803.
- [23] CAHYONO Y, RAMADHANTI S, FATIMAH S, et al. Structure and optical properties study of annealed CuO films for development of perovskite-based solar cells [J]. Journal of physics. Conference series, 2021, 1816(1): 12061.
- [24] PRABHUMIRASHI L S, KHOJE J K. TGA and DTA studies on en and tmn complexes of Cu (II) chloride, nitrate, sulphate, acetate and oxalate [J]. Thermochimica acta, 2002, 383(1-2): 109-118.
- [25] ZHANG B, TIAN Y, ZHANG J X, et al. The FTIR studies of SnO<sub>2</sub>: Sb (ATO) films deposited by spray pyrolysis [J]. Materials Letters, 2011, 65 (8) : 1204-1206.
- [26] TAUC J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Physica Status Solidi, 1966, 3(1): 37-46.
- [27] 王立坤,郁建元,王丽,等.掺杂对二氧化锡薄膜光电 性能的影响[J].硅酸盐学报,2018,46(4):590-597.

# Microstructures and Photoelectric Properties of Transparent SnO<sub>2</sub> Film Prepared by Solution Method

ZHANG Xu, NING Honglong, ZOU Wenxin, WU Zhenyu, ZHANG Kangping, GUO Chenxiao, LIU Dingrong, HOU Mingyue, YAO Rihui<sup>\*</sup>, PENG Junbiao

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract:  $SnO_2$  has gradually become a hot research topic of transparent oxide semiconductor materials due to its excellent transparency and semiconductor performance and low cost, green and other characteristics. In this paper, low cost and environmentally friendly transparent SnO<sub>2</sub> films were prepared by spin-coating method using isopropyl alcohol and ethyl alcohol as solvents and SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as precursor. The chemical compositions, microstructures, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films were characterized by synchronous thermal analyzer (TG-DSC), laser confocal microscope and Hall effect tester and so on. The effects of solvent and annealing temperature on the transparent SnO<sub>2</sub> thin films and related mechanisms were explored. The results showed that the solubility of  $Sn^{2+}$  in ethyl alcohol was good, which was beneficial to improve the quality of the film, and the film prepared with the corresponding precursor solution is compact and smooth. With increasing the annealing temperature, the impurity in the film was gradually removed (215.6 °C@CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). The SnO<sub>2</sub> film crystallized after annealing at 400 °C, and the crystallinity of SnO<sub>2</sub> increased with increasing the annealing temperature. The SnO<sub>2</sub> films prepared at different temperatures had excellent transparency in the visible band (390-780 nm), and their transmittances at 390 nm were as follows: 96.55% (250 °C), 96.21% (300 °C), 95.14% (350 °C), 96.44% (400 °C), 93.31% (500 °C). With the increase of annealing temperature, the Hall mobility of SnO<sub>2</sub> films increased first and then decreased, and the sheet carrier concentration decreased first and then increased. The Hall mobility of the optimized SnO<sub>2</sub> film (annealed at @350°C) was up to 19.54 cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>, while the sheet carrier concentration was as low as 7.47 $\times$ 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>. By optimizing solvent composition and annealing temperature,  $SnO_2$  films with smooth surface, high transparency and excellent semiconductor properties have been prepared in this study, which have a great potential in transparent electronic applications.

Keywords: spin coating; transparent SnO<sub>2</sub>; thin film; annealing temperature; photoelectric property

(学术编辑:孙文)