

文章编号: 1001 - 9014(2008)02 - 0101 - 04

# 快速热退火对纳米晶粒 $\text{SnO}_2$ 薄膜性质的影响

秦苏梅<sup>1</sup>, 童梓洋<sup>1</sup>, 邓红梅<sup>2</sup>, 杨平雄<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学 信息学院, 上海 200241; 2 上海大学 分析测试中心, 上海 200444)

**摘要:**以  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及无水乙醇为原料, 利用溶胶-凝胶法在快速热退火下制备了  $\text{SnO}_2$  纳米薄膜, 研究了快速热退火 (RTA) 对  $\text{SnO}_2$  薄膜性质的影响. 采用 X 射线衍射谱 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM), 研究了薄膜的晶粒尺寸、微结构、表面形貌与快速热退火条件的关联, 用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和光致发光研究了薄膜的光学性质. 结果表明, 快速热退火 (RTA) 温度对薄膜的光学性质、晶粒尺寸和薄膜的结构形态均有较大的影响.

**关键词:** 纳米二氧化锡; 溶胶-凝胶法 (sol-gel); 快速热退火 (RTA)

中图分类号: O4 47 文献标识码: A

## EFFECT OF RAPID THERMAL ANNEALING ON PROPERTY OF NANO- $\text{SnO}_2$ THIN FILM

Q N Su-Mei<sup>1</sup>, TONG Zi-Yang<sup>1</sup>, GUO Ming<sup>1</sup>, DENG Hong-Mei<sup>2</sup>, YANG Ping-Xiong<sup>1</sup>

(1. Department of electronics, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Instrumental Analysis & Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** By using  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as main materials and ethanol as solvent, nano- $\text{SnO}_2$  thin films were prepared by sol-gel technique with rapid thermal annealing (RTA). The effect of rapid thermal annealing (RTA) on property of nano- $\text{SnO}_2$  thin film was explored. The size of grains, the microstructure, the morphology and the optical properties of nano- $\text{SnO}_2$  thin films were characterized by XRD, SEM, PL and FT-IR. The results indicate that the optical property and the grain-size, the microstructure, and the morphology of the samples change evidently with different temperature of RTA.

**Key words:**  $\text{SnO}_2$ ; sol-gel; rapid thermal annealing (RTA)

### 引言

$\text{SnO}_2$  纳米薄膜具有独特的多功能特性, 使得它在许多领域得到了广泛的应用, 如作为太阳能电池的窗口材料, 气敏传感器的敏感材料, 锂离子电池负极材料等. 薄膜的制备方法通常包括溅射法 (sputtering)、化学气相沉积 (CVD)、溶胶-凝胶法 (sol-gel) 等<sup>[1-4]</sup>. 近年来, 改进的溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法作为一种全新薄膜制备工艺, 具有许多优点. 例如, 设备简单、操作方便、成本低廉、易于掺杂、沉积温度不需很高、能控制薄膜厚度, 薄膜中各组分分布均匀一致等. Sol-Gel 法制备薄膜通常包括溶胶的制备, 溶胶-凝胶的转变以及退火 3 个过程, 其中退火过程十分关键, 对薄膜的结构形态有很大的影响. 采用 Sol-

Gel 方法制备  $\text{SnO}_2$  薄膜, 探索了快速热退火 (RTA) 对薄膜结构和性质的影响. 用 X 射线衍射谱 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和光致发光研究了薄膜的晶相结构、晶粒尺寸、表面形貌和光学特性与快速热处理条件的相互关系.

### 1 实验

将  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  缓慢置入无水乙醇中, 使用型号为 HO I-1B 数显恒温磁力搅拌器, 以 500 r/min, 80 恒温磁力搅拌、回流 3h, 之后再陈化 24h, 无色透明的溶液最后变成淡黄色  $\text{SnO}_2$  溶胶. 以电阻率为 8 - 13  $\cdot \text{cm}$ , 厚度为 380  $\pm 10 \mu\text{m}$ , (111) 方向的硅片为衬底, 在 KW-4A 型台式匀胶机上以

收稿日期: 2007 - 04 - 20, 修回日期: 2007 - 10 - 17

Received date: 2007 - 04 - 20, revised date: 2007 - 10 - 17

基金项目: 上海市教委科研基金 (2006AZ113)、上海市教委优秀青年教师科研专项基金和国家自然科学基金 (60677022) 和上海重点学科建设项目 (B411) 资助项目

作者简介: 秦苏梅 (1982-), 女, 江苏通州人, 华东师范大学电子系研究生, 主要从事微电子材料研究.

3000 r/min 匀胶 30 s 分别在 300、350、500、600、750、800、900 和 1100 °C 下快速热退火 (RTA) 25 s, 加热速率为 180 °C/s 为得到足够厚的膜, 匀胶和退火 2 个步骤重复循环 6 次, 制得 SnO<sub>2</sub> 纳米薄膜。

采用 Rigaku D/max-2550 X 射线衍射仪进行物相鉴定。以波长为 0.154056 nm 的 Cu K $\alpha$  作为辐射源, 衍射角度  $2\theta$  从 10 到 70 °; 扫描速度为 2 °/min, 衍射电压为 30 kV, 电流为 100 mA。用日本电子公司生产的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测薄膜的表面形貌。通过法国 Jobin Yvon 公司生产的 LabRam HR 800UV 型拉曼/发光光谱仪测得快速热退火温度对薄膜光学性能的影响。利用美国 Nicolet 公司 5DX 型 FT-R 红外光谱仪对 SnO<sub>2</sub> 纳米薄膜进行红外吸收光谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SnO<sub>2</sub> 的 XRD 分析

图 1(a) 是 SnO<sub>2</sub> 薄膜在 350 ~ 1100 °C 经 25 s 快速热退火处理后的 X 射线衍射图。从 XRD 谱图上显示的主要特征峰可以认定二氧化锡薄膜是金

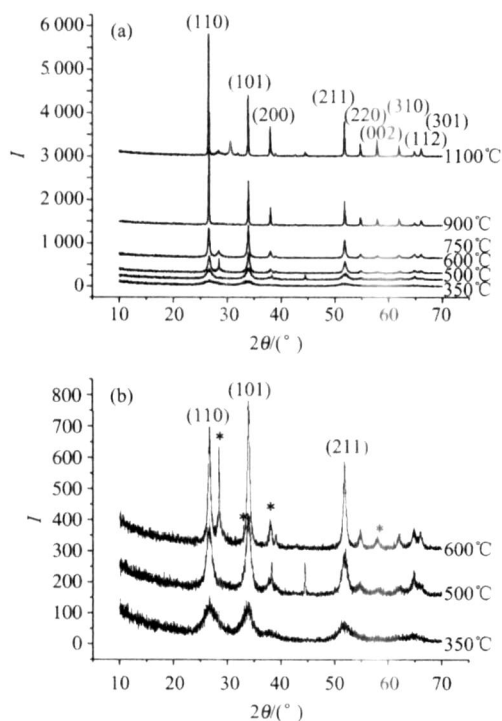


图 1 (a) 不同温度快速热退火下 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱 (b) 空气中 350 ~ 600 °C 下快速热退火 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱  
Fig 1 (a) X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub> films prepared at different temperature (b) X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub> films prepared at 350 °C, 500 °C and 600 °C in air

红石结构。由图可见, SnO<sub>2</sub> 的晶相结构随热处理温度的升高逐渐变化, 当热处理温度低至 350 °C 时, 谱峰较宽, 只能看到 (110)、(101)、(211) 极弱的峰, 这表明此时的薄膜尚处于非晶或不完全晶化状态。当热处理温度提高到 500 °C 时, 各衍射峰开始出现突起, 但衍射峰相对强度不够尖锐, 表明薄膜开始晶化, 但未晶化完全。当温度上升到 600 °C, 特征峰变得相对尖锐, 除 (110)、(101)、(211) 之外, 还可以看到 (200)、(220)、(002)、(310)、(112) 和 (301) 方向上也出现衍射峰, 但强度较弱, 表明 SnO<sub>2</sub> 已基本晶化, 值得注意的是, 此时位于  $2\theta$  为 29.9 °、33.4 °、37.2 ° 和 57.4 ° 处出现 SnO 晶体衍射峰 (29.9 ° 处很明显, 33.4 ° 处和 SnO<sub>2</sub> 峰有所相叠, 37.2 °、57.4 ° 较弱), 表明样品中有微量的 SnO 晶体存在。为了能更清楚地辨析, 仅把 350 °C、500 °C 和 750 °C 列出 (图 1(b))。可以看到当温度升高到 750 °C 时, SnO<sub>2</sub> 的各个方向上的衍射峰都增大, 而此时又发现 SnO 的衍射峰明显减小, SnO<sub>2</sub> (110) 方向特征峰的强度开始超过 (101) 的特征峰强度, 出现 (110) 方向的择优取向, 说明 SnO<sub>2</sub> 晶化更加完全并且晶粒开始长大。而当温度到达 900 °C 时, SnO<sub>2</sub> 的衍射峰尖锐程度进一步增强, SnO 的衍射峰消失。这表明 750 °C 时 SnO 仅部分转化成 SnO<sub>2</sub>, 而温度升高到 900 °C 时, SnO 已被氧化成 SnO<sub>2</sub>。从图还可看到除 SnO 的特征峰之外, 几乎没有其它如 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 等杂峰的出现。当温度升到 1100 °C 时各衍射峰变得十分尖锐, 说明 SnO<sub>2</sub> 晶粒已很大, 与标准图谱对比, 薄膜仍为四方相金红石结构。表 1 是根据 Scherrer 公式:  $D = 0.89 \lambda / (\cos \theta)$  ( $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为衍射峰半高宽,  $\theta$  为衍射角), 通过不同衍射指数峰的 FWHM 估算的在不同热处理温度下 SnO<sub>2</sub> 薄膜的晶粒尺寸, 所得的尺寸基本一致, 能够排除应力的影响。

表 1 不同快速热退火温度下纳米 SnO<sub>2</sub> 薄膜的粒径  
Table 1 The grains diameter of nano-SnO<sub>2</sub> thin films annealed at different temperature

快速热退火温度 (°C)	半高峰宽 (°/rad)	粒径 (分别由 XRD/ SEM 测得 (nm))
350	221260/0.0386	3.65086/—
500	097137/0.01695	8.31599/8—10
600	0.49096/0.00856	16.45328/14—17
750	0.31274/0.00546	25.82945/23—28
900	0.13571/0.00237	59.52327/—
1100	0.12346/0.00215	65.42931/—

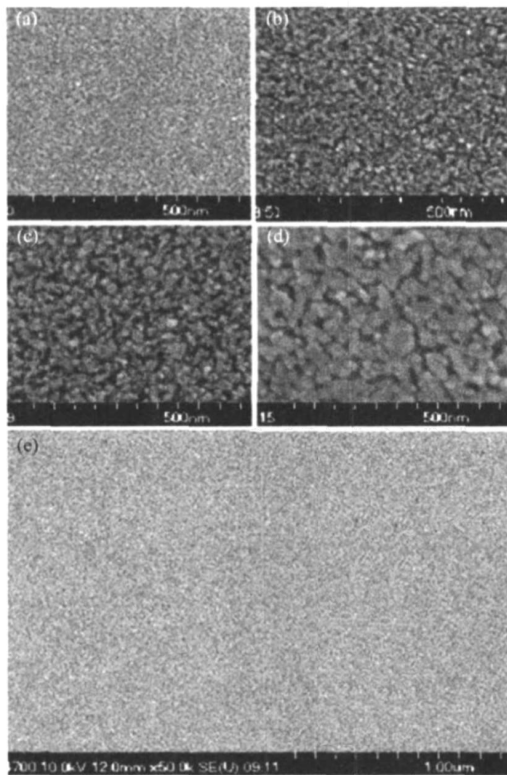


图2 硅衬底上经 350 (a)、500 (b)、600 (c)、750 (d) (放大 10 万倍)、350 (放大 5 万倍) 快速热退火 25s 后纳米 SnO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 图

Fig 2 SEM images of SnO<sub>2</sub> film on Si substrates at 350 (a)、500 (b)、600 (c)、750 (d) (magnify 100000 times) and 350 (e) (magnify 50000 times)

## 2.2 SnO<sub>2</sub>薄膜的 SEM 形貌

图 2 是 SnO<sub>2</sub> 薄膜在不同温度 RTA 处理后的 SEM 晶粒形貌。350 快速热退火后的样品, SnO<sub>2</sub> 尚处于非晶状态, 看不出晶粒形状见图 2 (a)。随着温度升高, 在 SnO<sub>2</sub> 结晶度逐渐提高的同时, 晶粒轮廓变得清晰可见, 晶粒尺寸也随之增大, 500 时可较清晰估计出晶粒尺寸约为 8 ~ 10nm 见图 2 (b); 600 时 SnO<sub>2</sub> 的平均晶粒尺寸为 14 ~ 17nm 图 2 (c); 在 750 时 SnO<sub>2</sub> 的平均晶粒尺寸为 21 ~ 28nm 图 2 (d), 上述晶粒尺寸与根据 XRD 测得结果所计算出来的值基本一致, 如表 1 所列。图 2 (e) 是经 350 快速热退火后, 样品仅放大 5 万倍的 SEM 图, 可见薄膜在大范围内细致均匀。SnO<sub>2</sub> 晶粒尺寸与其对气体的响应密切相关, 晶粒尺寸越小, 灵敏度则越大 [3], 因此, 为了得到灵敏度较高的 SnO<sub>2</sub> 气敏薄膜, 应尽可能使其具有较小晶粒尺寸。降低热退火温度, 是有利于减小薄膜的晶粒尺寸的可行方法, 但是, 当快速热处理 (RTP) 温度低于薄膜的晶化温度 (350 左右) 时, 薄膜处于非晶或不完全晶化状态,

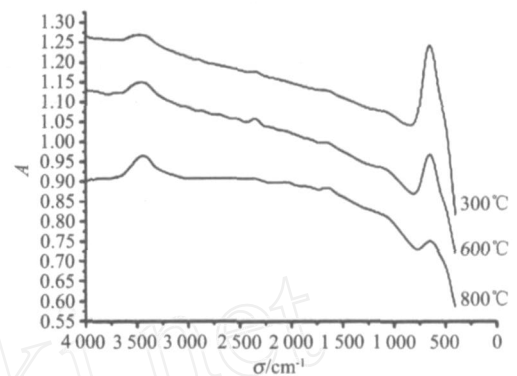


图3 SnO<sub>2</sub> 薄膜的红外分析图 (a) 经 300 快速热退火 (b) 经 600 快速热退火 (c) 经 800 快速热退火

Fig 3 FT-R spectra of tin oxide film (a) film annealed at 300 (b) film annealed at 600 (c) film annealed at 800

薄膜器件的性能会不稳定甚至无响应, 所以在制作 SnO<sub>2</sub> 薄膜时应选择合适的热处理温度。从实验结果来看 500 时还未完全晶化, 而 600 时, 已经完全晶化, 且平均粒径不大, 在 14 ~ 18nm 左右, 因此, 此温度为制作 SnO<sub>2</sub> 薄膜的最优选择。

## 2.3 光学性质

对 sol-gel 方法在不同的快速热退火温度下制备的 SnO<sub>2</sub> 薄膜进行了红外光谱分析。图 3 是 (300 ~ 800) 制备的薄膜的 FT-R 谱。四方金红石结构的 SnO<sub>2</sub> 薄膜, 具有 D4h 对称结构, 该点群推算出 SnO<sub>2</sub> 红外活性 (偶极矩) 的选律 (即振动自由度) A<sub>2u</sub> + 3E<sub>u</sub> 应有 4 条 Sn - O 振动谱带 [4], 而图 3 中实际观测到的 500 ~ 700cm<sup>-1</sup> 之间只存在一个宽而强的吸收谱带, 可能是因为 4 条谱峰波数相接近, 合并在一起而形成的, 这说明形成的 SnO<sub>2</sub> 薄膜晶体比较理想。500 ~ 700cm<sup>-1</sup> 处是 SnO<sub>2</sub> 的 Sn - O 键的振动吸收峰, 其强度随着温度升高明显增大, 说明结晶逐步趋于完整, 这与 XRD, SEM 的结果相一致。900 ~ 1300cm<sup>-1</sup> 对应 Sn - OH 振动模式, 随着温度升高强度逐渐减小, 说明样品逐步脱水。3450cm<sup>-1</sup> 和 1650cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰分别为 OH 基的伸缩振动吸收峰和物理吸附水 H<sub>2</sub>O 的 OH<sup>-</sup> 的变形振动吸收峰, 3450cm<sup>-1</sup> 处的吸收带宽而强, 说明溶胶凝胶法制备的 SnO<sub>2</sub> 对水分有较强的吸收性, 在相同的氮气氛下, 发现随着热处理温度升高, 1650cm<sup>-1</sup> 处表面吸附水分子的变形振动峰基本消失, 但在 3450cm<sup>-1</sup> 附近的 OH 基的伸缩振动峰仍有一定吸收强度, 这说明小尺寸的 SnO<sub>2</sub> 纳米薄膜具有大量的活性表面, 极易吸附氧而形成 OH, 这有利于提高氧化锡半导体材料的催化和气敏传感特性 [5-7]。

最后,薄膜的光致发光谱已被测试,结果表明随着快速热退火温度升高,发光性能有明显改变,这正是由于退火温度升高,使得晶粒尺寸增大,氧缺陷显著减少,故而使光强减弱。

### 3 结语

采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{SnO}_2$  纳米薄膜,根据不同的快速热退火温度得到不同粒径  $\text{SnO}_2$  薄膜样品.发现随退火温度的提高,晶粒尺寸增大,当退火温度达到 600 时,已经基本晶化完全,且平均粒径 14~17nm,是薄膜合成的最佳退火温度.对样品红外光谱的研究发现,500~700 $\text{cm}^{-1}$ 处存在  $\text{SnO}_2$  的 Sn-O 键的振动吸收峰,强度随着温度升高明显增大,说明结晶逐步趋于完整,这与 XRD, SEM 的结果相一致.当温度升高至 800 时位于 3450 $\text{cm}^{-1}$  处的 OH 基的伸缩振动吸收带仍然存在,说明小尺寸的  $\text{SnO}_2$  纳米薄膜具有大量的活性表面,易吸附氧而形成 OH,这有利于提高氧化锡半导体材料的催化和气敏传感特性。

### REFERENCES

- [1] SHEN Nan, LI Yi, YI Xi-Jian Preparation of  $\text{VO}_2$  films with nanostructure and improvement on its visible transmittance [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (沈楠,李毅,易新建. 纳米  $\text{VO}_2$  薄膜的制备及其可见光透过率的改善. 红外与毫米波学报), 2006, 25(3): 199—202.
- [2] ZHANG Heng, HAO Tian-Liang, SHI Cheng-Ru, et al Low-temperature growth of ultra-thin nano-crystalline diamond films by HFCVE in a  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  mixture [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (张衡,郝天亮,石成儒,等. 热丝化学气相沉积法在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  混合气体中低温生长超薄纳米金刚石. 红外与毫米波学报), 2006, 25(2): 81—85.
- [3] Jaswinder Kaur, Somnath C Roy, Bhatnagar M C Highly sensitive  $\text{SnO}_2$  thin film  $\text{NO}_2$  gas sensor operating at low temperature [J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, 123(2): 1090—1095.
- [4] SHI Juan Synthesis and testing of gas sensing property of  $\text{SnO}_2$  prepared through hydrothermal method [J]. *J. Tianjin Polytechnic University* (石娟. 溶胶水热法制备纳米  $\text{SnO}_2$  气敏材料的研究. 天津工业大学学报), 2004, 23(3): 39—41.
- [5] LI Wei The research and production of the gas sensor for methane detecting [D]. (李巍. 基于检测甲烷气敏传感器的制备和研究. 中国优秀硕博学位论文库), 2006.
- [6] PAN Qin-Yi, ZHANG Jian-Ping, DONG Xiao-Wen, et al Preparation of  $\text{SnO}_2$  thin films by Sol-Gel method [J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society* (潘庆谊,董晓雯,张剑平,等. 溶胶-凝胶法制备二氧化锡薄膜. 硅酸盐学报), 2001, 20(1): 6—7.
- [7] ZHAO Jie, ZHAO Jing-Gui, GAO Shan, et al Study on R spectrum of nanosized stannic oxide powder [J]. *Chinese Journal of Light Scattering* (赵杰,赵经贵,高山,等. 二氧化锡气敏纳米粉体的红外光谱研究. 光散射学报), 2004, 16(3): 234—236.