

红外灯辅助喷雾热解法制备可控锑掺杂氧化锡 透明热反射薄膜*

吴文泽^{1,2,3,4}, 付一飞^{1,2,3,4}, 凌春雷^{1,2,3,4}, 庄发委^{1,2,3,4},
梁柱荣^{1,2,3,5}, 徐德华^{1,2,3}, 徐雪青^{1,2,3,5†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642;
5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文以乙二醇为溶剂及配位剂, 以冰乙酸为酸性催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备均一稳定的具有不同锑掺杂浓度的二氧化锡 (SnO_2) 溶胶, 再通过红外灯辅助喷雾热解法制备性能优异的可控锑掺杂 SnO_2 薄膜, 并对薄膜微结构、光电性能进行表征。结果表明: 薄膜以四方金红石结构存在, 结晶完全; 方阻值随锑掺杂浓度和成膜厚度的增加而降低; 薄膜在可见光区的平均透过率可达 79% 左右, 且在中远红外光区的平均反射率可达 80% 左右。此外, 通过改变锑掺杂浓度和成膜厚度, 能够有效地调节薄膜的红外反射率与反射起点波长, 从而满足不同气候条件对热反射和热发射的不同要求。

关键词: 锑掺杂 SnO_2 薄膜; 溶胶-凝胶法; 红外灯辅助喷雾热解法; 热反射薄膜

中图分类号: TK519; O614

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.03.012

Fabrication of Transparent Heat Reflective Sb Controllable Doped SnO_2 Thin Film via a Facile Infrared Lamp-assisted Spray Pyrolysis Method

WU Wen-ze^{1,2,3,4}, FU Yi-fei^{1,2,3,4}, LING Chun-lei^{1,2,3,4}, ZHUANG Fa-wei^{1,2,3,4},
LIANG Zhu-rong^{1,2,3,5}, XU De-hua^{1,2,3}, XU Xue-qing^{1,2,3,5}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China; 4. College of Material and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 5. University of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Antimony-doped tin oxide (ATO) sol was prepared by using glacial acetic acid as acidic catalyst and ethylene glycol as ligand and solvent via sol-gel method, which was further utilized to fabricate high-quality Sb controllable doped ATO thin films using spray pyrolysis with an infrared lamp as the assistant heater. The structures, electrical and optical properties of these ATO thin films were systematically investigated. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the ATO thin films retained the tetragonal rutile structure with high crystallinity. The resistance of these thin films decreased with the increase of Sb doping level and film thickness. The average transmittance for the ATO thin films in visible range was about 79 %, and the average reflectance in the infrared range was about 80%. Furthermore, the infrared reflectance and emissivity of the thin film can be effectively adjusted by varying the Sb doping concentration and film thickness, which can meet the needs of different climatic conditions.

Key words: antimony-doped tin oxide; sol-gel method; infrared lamp-assisted spray pyrolysis; heat reflective thin film

0 引言

近几年来, 锑掺杂氧化锡 (antimony-doped tin oxide, ATO) 薄膜作为一种重要的透明导电薄膜受到

人们的广泛重视, 其具有莫氏硬度高、可见光透过率高、电阻率低、化学稳定性好以及热稳定性好^[1-2]等特点, 目前已广泛应用于液晶显示器、太阳能电池等领域。ATO 薄膜作为透明导电薄膜的另一个显

* 收稿日期: 2015-12-08

修订日期: 2016-01-21

基金项目: 佛山市院市合作项目 (2013HK100411); 广东省重大科技专项 (2013A011401010)

† 通信作者: 徐雪青, E-mail: xuxq@ms.giec.ac.cn

著特性是红外波段的高反射率^[3]，故可应用于热反射镜、节能视窗、玻璃幕墙等场合^[4-6]。

ATO 薄膜的制备方法通常采用磁控溅射法^[7]、脉冲激光沉积法、化学气相沉积法^[8]、喷雾热解法^[9-10]以及溶胶-凝胶法^[11-12]。其中，溶胶-凝胶法具有成本低廉、工艺简单、不需要真空设备、容易操作等优点。该方法通常利用金属醇盐或金属盐的水解缩合过程制备溶胶。其中金属醇盐水解缩合工艺的原料成本较高、毒性较大，而金属盐水解缩合工艺成本相对较低。金属盐水解缩合工艺的原料主要包括金属盐前驱体、催化剂、络合稳定剂和溶剂。通常以醋酸盐、硝酸盐为原料，以乙醇、甲醇和乙二醇甲醚等为溶剂，以盐酸、醋酸等为酸性催化剂，以乙醇胺、乙酰丙酮等为溶胶稳定剂，在一定温度下反应得到稳定的溶胶。然后采用提拉涂膜法、旋转涂膜法或喷雾热解法成膜，并通过热处理将有机组分燃烧除去从而得到具有一定晶体结构的氧化物薄膜。

目前报道的方法主要是以 SnCl_2 和 SbCl_3 为原料，采用喷雾热解技术制备 ATO 薄膜。如张聚宝等^[13]在掺杂浓度为 11at%、基片温度为 500°C 条件下，制备所得薄膜的可见光透射率达到 80%，电阻率为 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。虽然该方法制备的 ATO 薄膜性能优异，但在制备过程中存在以下缺点：①铈极易水解产生沉淀，不利于铈的掺杂，使得铈的掺杂量难以控制；②涂膜液制备过程中产生的沉淀过多，从而影响溶液中 Sn 的浓度；③使用喷雾热解技术容易受热不均，基底温度不够。针对以上不足，本研究加入大量的冰乙酸，用乙二醇替代乙醇作为溶剂，在喷雾热解法制备 ATO 薄膜过程中采用红外灯辅助加热；制备不同铈掺杂浓度、不同成膜厚度的薄膜并分析铈掺杂浓度和成膜厚度对薄膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 薄膜制备

1.1.1 ATO 溶胶的制备

ATO 溶胶的制备流程如图 1 所示。取 22.570 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 体积比为 1:1 的乙二醇和冰乙酸混合溶液中，加入少量单乙醇胺，采用磁力搅拌器在 70°C 下搅拌 2 h；取 2.511 g SbCl_3 溶于 60 mL 体积比为 1:1 乙二醇和冰乙酸混合溶液中，用磁力

搅拌器搅拌 2 h；然后将 SbCl_3 溶液与 SnCl_2 溶液混合均匀， 70°C 下搅拌 2 h，陈化 24 h 后将溶液离心分离，上清液为铈掺杂氧化锡溶胶^[11]，其中 Sb 的掺杂浓度为 11at%。另取 1.826 g SbCl_3 重复以上步骤得到 Sb 的掺杂浓度为 8at% 的铈掺杂氧化锡溶胶。

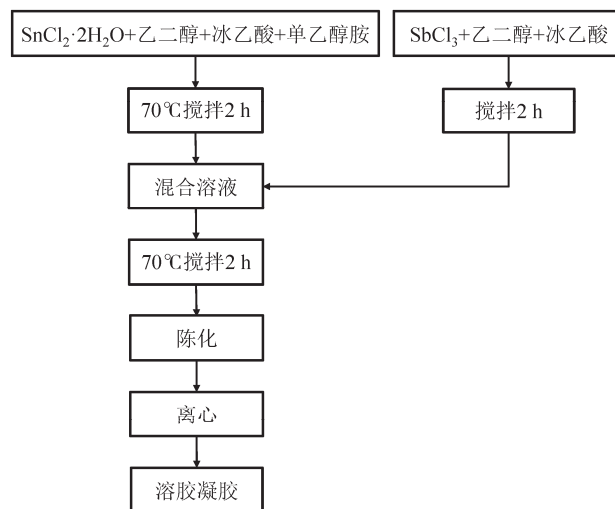


图 1 ATO 溶胶的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of the synthetic process of ATO sol

1.1.2 ATO 薄膜的制备

如图 2 所示，以硼硅玻璃为基底，在红外加热台和红外灯共同预热一段时间后，基底温度达到 450°C ，用喷枪来回扫描均匀喷涂 ATO 溶胶，得到所需的透明导电 ATO 薄膜。

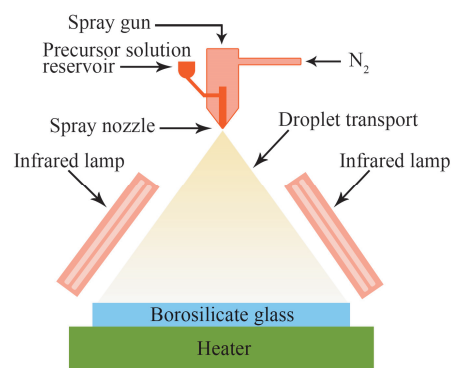


图 2 红外灯辅助喷雾热解法制备 ATO 薄膜的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the infrared lamp-assisted spray pyrolysis for ATO thin film fabrication

1.2 性能表征

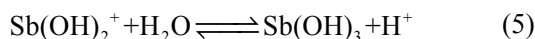
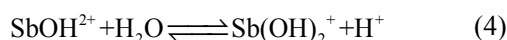
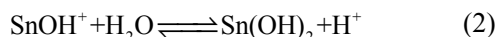
采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌和截面形貌；采用荷兰帕纳科公司的 X'pert pro MPD X-ray 衍射仪 (XRD)

表征薄膜的结晶性能；采用中国昆德科技有限公司的 KDY-1 型四探针电阻率/方阻测试仪测试薄膜的方阻；采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda750 紫外-可见-近红外分光光度计测量薄膜的透射和反射性能；采用德国 Bruker 公司的 Tensor 27 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 测试薄膜的红外反射特性。

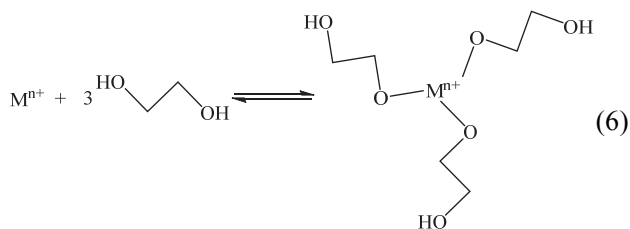
2 结果与讨论

2.1 溶胶的合成

ATO 溶胶的制备主要是通过 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 在醇溶液中的水解。其中 Sn^{2+} 和 Sb^{3+} 的水解过程如下^[14]：



由此可见, Sn^{2+} 和 Sb^{3+} 在溶液中以金属阳离子和羟基化合物的形式存在。其中羟基化合物的结构主要通过羟基或氧桥进行连接, 形成 SnO_2 和 Sb_2O_3 溶胶。另外, 由于 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数非常小, 分别为 1.4×10^{-28} 和 4×10^{-42} , 因此在溶胶中很容易产生沉淀。为了抑制 Sn^{2+} 和 Sb^{3+} 的水解, 本方法加入冰乙酸作为酸性催化剂, 有效地减少沉淀的生成, 此外乙二醇能与金属离子有效地配位形成配位化合物 (如式 (6)), 使沉淀溶解平衡向溶解方向移动, 减少沉淀的生成, 增大金属离子在溶胶中的浓度并确保 Sb^{3+} 掺杂浓度的稳定。



2.2 薄膜微结构

2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 3 为不同成膜厚度、铟掺杂浓度的 ATO 薄膜的表面和截面 SEM 图。从图中可以看出制备所得的 ATO 薄膜都具有均一规整的形貌, 结晶良好。其中,

膜层较厚的 ATO 薄膜与膜层较薄的 ATO 薄膜相比, 具有更大的晶粒尺寸。

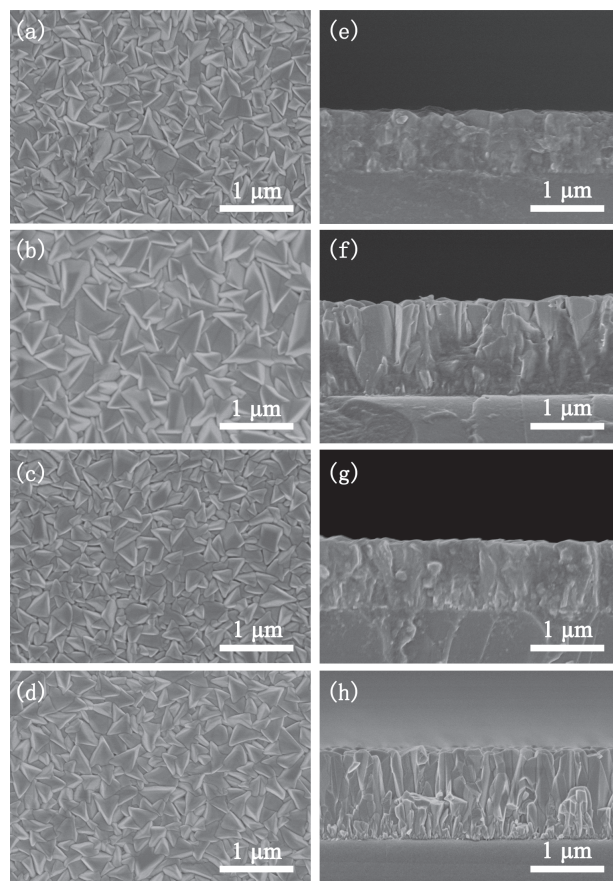


图 3 不同成膜厚度、铟掺杂浓度的 ATO 薄膜 SEM 表面形貌 (a~d) 和截面形貌 (e~h)

图 3 不同成膜厚度、铟掺杂浓度的 ATO 薄膜 SEM 表面形貌 (a~d) 和截面形貌 (e~h)

Fig. 3 Surface (a~d) and cross sectional (e~h) SEM images of the ATO thin films with different thickness and Sb-doped concentration

2.2.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 4 为铟掺杂浓度为 11at% 的 ATO 薄膜的 XRD 图。由图可知, 薄膜为金红石结构的四方相多晶

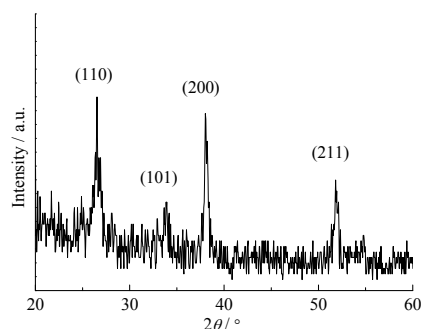


图 4 铟掺杂浓度为 11at% 的 ATO 薄膜的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the Sb-doped SnO_2 (11at%) films

SnO_2 (PDF 01-072-1147), 主要衍射峰为 (211)、(200)、(110) 和 (101), 其中 (200) 为晶体的择优生长方向。锑的掺杂并没有破坏 SnO_2 的晶体结构, 说明在掺杂过程中 Sb 原子只是替换了四方相 SnO_2 中的 Sn 原子。

2.3 薄膜电学性能

表 1 为不同成膜厚度、锑掺杂浓度的 ATO 薄膜的方阻值表。从表中可以看出, 随着锑掺杂浓度的增大, 薄膜的方阻减小, 这是因为锑的掺杂能提高薄膜中载流子的浓度, 从而有效地降低电阻; 另外, 薄膜的方阻随着膜厚的增加而减小, 这是因为膜厚的增加使得同等宽度的薄膜的截面积增大, 从而使电阻降低。

表 1 不同成膜厚度、锑掺杂浓度的 ATO 薄膜的方阻值表
Table 1 The square resistance of ATO thin films with different thicknesses and Sb-doped concentration

Antimony-doped concentration /at%	Thickness / nm	Square resistance / (Ω/\square)
11	850	12.8
	1 300	7.3
8	920	14.0
	1 260	9.8

2.4 薄膜光学性能

2.4.1 锑掺杂浓度的影响

图 5 为成膜厚度约为 900 nm、锑掺杂浓度分别为 11at% 和 8at% 的 ATO 薄膜的紫外-可见-近红外透过谱。由图可知, 两者在可见光区 (400 ~ 800 nm) 的平均透过率分别为 79.44% 和 78.75%, 说明锑掺杂浓度对可见光透过率的影响不大; 而在近红外光区 (800 ~ 2 500 nm), 两者透过率均随波长的增加而迅速降低, 其平均透过率分别为 44.85% 和 53.68%, 说明 ATO 薄膜在近红外光区的透过率随锑掺杂浓度的增加而降低。

图 6 为成膜厚度约为 900 nm、锑掺杂浓度分别反射谱。由图可知, 两者在中远红外光区 (2 500 ~ 25 000 nm) 的平均反射率分别为 80.11% 和 74.33%。且从图中可以看出, 锑掺杂浓度为 11at% 的薄膜的反射起点明显蓝移, 并具有更高的反射率, 这主要是因为较高的锑掺杂浓度会具有较高的载流子浓度。前者的反射起点约为 1 800 nm, 可望用作高热反射涂层; 后者的反射起点约为 2 300 nm, 可望用作低热反射涂层。

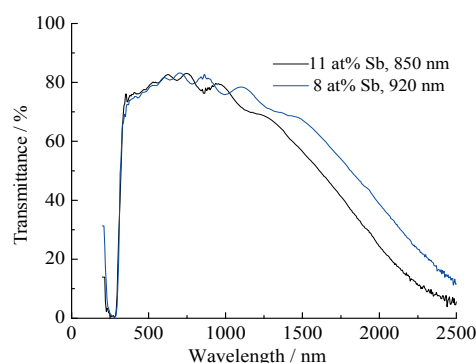


图 5 不同锑掺杂浓度的 ATO 薄膜的紫外-可见-近红外透过谱

Fig. 5 UV-vis-near IR transmission spectra of the ATO thin films with different Sb-doped concentrations

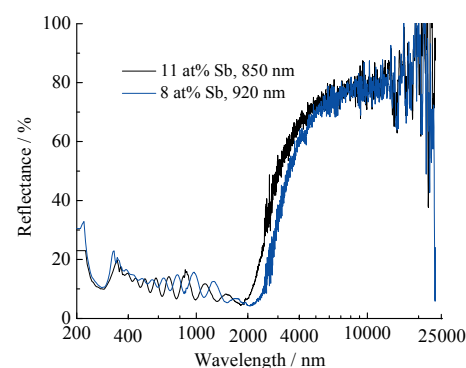


图 6 不同锑掺杂浓度的 ATO 薄膜的紫外-可见-红外反射谱
Fig. 6 UV-vis-IR reflection spectra of the ATO thin films with different Sb-doped concentrations

2.4.2 成膜厚度的影响

图 7 为锑掺杂浓度为 8at%、成膜厚度分别为 920 nm 和 1 260 nm 的 ATO 薄膜的紫外-可见-近红外透过谱。由图可知, 两者在可见光区 (400 ~ 800 nm) 的平均透过率分别为 78.75% 和 77.70%, 这是因为随着成膜厚度的增加, SnO_2 的本底吸收也增加 (其理论禁带宽度为 3.6 eV, 对应的基础光学吸收在 350 nm 左右), 但成膜厚度对薄膜透过率的影响并不明显。而在近红外光区 (800 ~ 2 500 nm), 两者的透过率均随波长的增加而迅速降低, 其平均透过率分别为 53.68% 和 48.18%, 说明 ATO 薄膜在近红外光区的透过率随成膜厚度的增加而降低。

图 8 为具有不同厚度、锑掺杂浓度为 8at% 的 ATO 薄膜样品的紫外-可见-红外反射谱。由图可知, 两者在中远红外光区 (2 500 ~ 25 000 nm) 的平均反射率分别为 74.33% 和 77.62%。说明增加成膜厚度可以提高薄膜的反射率。从图中还可看出, 两者的红外反射起点均在 2 300 nm 附近。

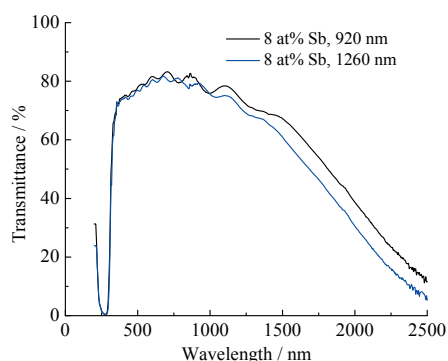


图 7 不同厚度的锑掺杂 ATO 薄膜的紫外-可见-近红外透过谱

Fig. 7 UV-Vis-near IR transmission spectra of the Sb-doped ATO thin films with different thicknesses

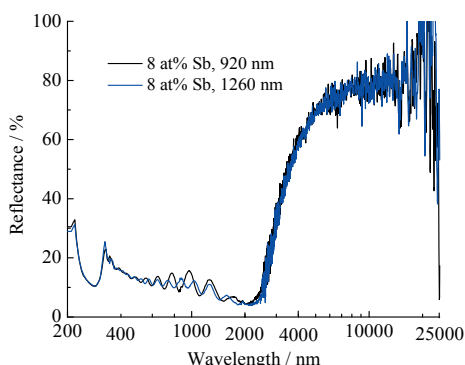


图 8 不同厚度的锑掺杂 ATO 薄膜的紫外-可见-红外反射谱

Fig. 8 UV-Vis-IR reflection spectra of the Sb-doped ATO thin films with different thicknesses

2.4.3 红外发射率的计算

ATO 薄膜在 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 波长范围内的红外发射率 ε 可根据公式 (7) [14] 进行估算:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\int_{2.5}^{25} \rho(\lambda) E_b(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{25} E_b(\lambda) d\lambda} \quad (7)$$

式中, $\rho(\lambda)$ 、 $E_b(\lambda)$ 分别为波长 λ 时的反射率和黑体单位波长的辐射能。计算结果表明, 成膜厚度约为 900 nm、锑掺杂浓度为 11at% 和 8at% 的 ATO 薄膜在 25℃ 下的 ε 分别为 0.195 和 0.219; 当掺杂浓度为 8at% 时, 厚度为 920 nm 和 1260 nm 的 ATO 薄膜的 ε 分别为 0.219 和 0.207。可见, 锑掺杂浓度越高、膜层厚度越大时, ATO 薄膜的红外发射率越小。因此, 通过改变锑掺杂浓度以及薄膜厚度, 能够有效地调节 ATO 薄膜的红外反射率, 进而调节热发射率, 从而满足不同气候条件对热发射的不同要求。

3 结 论

本文以 SnCl_2 和 SbCl_3 为原料、乙二醇为溶剂及配位剂, 采用溶胶-凝胶法制备均一稳定的具有不同锑掺杂浓度的 SnO_2 溶胶, 再用红外灯辅助喷雾热解法制备可控锑掺杂 SnO_2 薄膜。通过 SEM、XRD、UV、FTIR 等手段对薄膜的性能进行表征。结论如下:

(1) 在溶胶-凝胶法制备 ATO 溶胶时加入冰乙酸作为酸性催化剂能有效抑制锑的水解, 减少沉淀的生成; 以乙二醇替代乙醇作为溶剂, 能与金属离子形成配位化合物, 增大金属离子在溶胶中的浓度并确保锑掺杂浓度的稳定;

(2) 在喷雾热解法制备 ATO 薄膜过程中, 采用红外灯辅助加热, 不仅操作简单、升温速度快, 而且可获得高效率、高均匀性的加热效果, 明显改善成膜质量及薄膜光电性能;

(3) 对 ATO 薄膜进行光电性能研究发现, 随着薄膜中锑掺杂浓度的增大, 电阻降低、红外反射率增大、红外反射起点蓝移、发射率降低; 随着薄膜厚度的增大, 晶粒增大、电阻降低、红外反射率增大、发射率降低。因此可以通过改变锑的掺杂浓度和成膜厚度, 改变 ATO 薄膜的红外反射起点、反射率以及发射率, 以满足不同气候条件对热反射以及热发射的不同要求。

参考文献:

- [1] 姜辛, 孙超, 洪瑞江, 等. 透明导电氧化物薄膜[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 7-35.
- [2] 吴春春, 杨辉, 陆文伟. Sol-gel 法制备 ATO 透明导电薄膜[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(3): 44-46. DOI: 10.3969/j.issn.1001-2028.2005.03.014.
- [3] 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. DOI: 10.3321/j.issn:1000-324X.2002.01.022.
- [4] 张君, 赵青南, 陈甲林, 等. 镀 SiO_2 膜玻璃基片上 SnO_2 : Sb 薄膜的溶胶-凝胶法制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 553-558. DOI: 10.3321/j.issn:0454-5648.2005.05.005.
- [5] 殷海荣, 王昱, 陈福, 等. 溶胶-凝胶法制备 SnO_2 : Sb 光学薄膜[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(5A): 564-566.
- [6] 侯环宇, 王正德, 李保卫. 喷雾热解法制备掺锑二氧化锡薄膜及其性能表征[J]. 内蒙古科技大学学报, 2008, 27(2): 137-139. DOI: 10.3969/j.issn.2095-2295.2008.02.008.
- [7] 陈甲林. 玻璃基 SnO_2 : Sb 透明导电薄膜的射频磁控溅射法制备及其光电性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大

- 学, 2005: 17-18.
- [8] 周祥. APCVD 法制备 ATO 薄膜及工艺参数对膜结构、性能影响的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007: 25-27.
- [9] 肖功利, 杨宏艳. 掺铟二氧化锡薄膜的喷雾热解法制备与热处理[J]. 半导体光电, 2008, 29(3): 357-360, 364.
- [10] 赵倩, 徐雪青, 徐刚. 透明导电低辐射薄膜的低成本制备技术[J]. 材料研究与应用, 2013, 7(1): 6-10. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9981.2013.01.002.
- [11] 于长风, 朱小平, 张脉官, 等. 电致发光用 SnO_2 : Sb 透明导电膜的制备及性能[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(11): 18-20, 23. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9642.2006.11.006.
- [12] 王银玲, 徐雪青, 徐刚, 等. 铟掺杂纳米 SnO_2 透明导电薄膜的制备与性能研究[J]. 光学仪器, 2008, 30(3): 68-72. DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2008.03.017.
- [13] 张聚宝, 侯春, 翁文剑, 等. 喷雾热解法制备 SnO_2 : Sb 透明导电薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1063-1068. DOI: 10.3321/j.issn:0454-5648.2003.11.009.
- [14] ZHAO Q, XU X Q, XU G. High performance transparent conducting Sb-doped SnO_2 films fabricated by spray pyrolysis[J]. Advanced materials research, 2013, 684: 85-89. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.684.85.

作者简介:

吴文泽(1994-), 男, 学士, 主要从事溶胶-凝胶法及红外反射涂层的研究。

徐雪青(1969-), 女, 博士, 研究员, 博士生导师, 中国科学院广州能源研究所太阳能材料实验室研究主任, 广东省材料研究学会理事, 长期从事太阳能材料与太阳电池研究。