

超声振动辅助激光退火对 FTO 薄膜光电性能的影响

任乃飞^{1,3}, 曹海迪^{1,3}, 黄立静^{1,3}, 李保家^{2,3}, 祖 伟^{1,3}

(江苏大学 1. 机械工程学院; 2. 材料科学与工程学院; 3. 光子制造科学技术中心江苏省重点实验室, 镇江 212013)

摘 要: 在激光退火处理掺氟二氧化锡(FTO)透明导电薄膜过程中引入超声振动, 研究了超声振动辅助激光退火对 FTO 薄膜晶体结构、表面形貌和光电性能的影响。结果表明: 与未施加超声振动时相比, 该方法可使薄膜上下位移而引起激光聚焦状态发生连续变化, 由此保证薄膜处于最佳退火范围内, 同时还可使薄膜表面激光熔融区域的颗粒被振动分散, 由此抑制颗粒团聚, 提高颗粒分布的均匀性和致密度, 最终有效地改善薄膜的光电性能。当振动功率为 300 W 时, 薄膜表面结构最为均匀、致密和平整, 此时光电性能达到最佳, 它在 400~800 nm 波段的平均透光率为 84.7%, 方块电阻为 9.0 Ω/\square 。

关 键 词: 掺氟二氧化锡(FTO); 超声振动; 激光退火; 光电性能

中图分类号: TG156; TN249; TB34 文献标识码: A

Ultrasonic-Vibration-Assisted Laser Annealing on Photoelectric Properties of FTO Thin Films

REN Nai-Fei^{1,3}, CAO Hai-Di^{1,3}, HUANG Li-Jing^{1,3}, LI Bao-Jia^{2,3}, ZU Wei^{1,3}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Center for Photon Manufacturing Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A novel way, *i.e.* introducing ultrasonic vibration during the laser annealing process, was developed for treating fluorine-doped tin oxide (FTO) transparent conducting thin films. The influences of ultrasonic-vibration-assisted laser annealing on crystal structure, surface morphology and photoelectric properties of the FTO films were investigated. The experimental results indicated that application of ultrasonic vibration during laser annealing caused the films to move up and down and thus brought about a continuous change in laser focusing state, ensuring the films to be in the optimum location to undergo laser annealing. Meanwhile, it could enable the particles in the laser-molten zone on the film surfaces to be dispersed through vibration, thus restraining the agglomeration of the particles and enhancing the uniformity and compactness of the films. As a result, photoelectric properties of the FTO films were effectively improved. It was found that the FTO film obtained by using a vibration power of 300 W was more uniform, compact and smooth, thereby yielding the optimal photoelectric properties with an average optical transmittance of 84.7% in the waveband range of 400~800 nm and a sheet resistance of 9.0 Ω/\square .

收稿日期: 2016-12-23; 收到修改稿日期: 2017-03-18

基金项目: 国家 973 计划(2011CB013004); 国家自然科学基金(61405078); 江苏省自然科学基金(BK20140567); 江苏省重点研发计划(BE2015037); 江苏省高校自然科学研究项目(11KJA460003, 14KJB430008); 江苏省博士后科研资助计划项目(1402090B, 1601008B); 江苏省“六大人才高峰”项目(2013-ZBZZ-025)
National Plan of 973 (2011CB013004); National Natural Science Foundation of China (61405078); Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (BK20140567); Science and Technology Planned Project of Jiangsu Province of China (BE2015037); Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (11KJA460003, 14KJB430008); Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (1402090B, 1601008B); Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province of China (2013-ZBZZ-025)

作者简介: 任乃飞(1964—), 男, 博士, 教授. E-mail: rnf@ujs.edu.cn

通讯作者: 李保家, 副教授. E-mail: li_bjia@126.com

Key words: fluorine-doped tin oxide (FTO); ultrasonic vibration; laser annealing; photoelectric properties

透明导电氧化物(TCO)薄膜具有可见光区高透光性以及高导电性等特性,被广泛应用于太阳能电池^[1]、液晶显示器^[2]及发光器件^[3]等领域。其中,掺氟二氧化锡(FTO)透明导电薄膜是 TCO 薄膜中的一种,具有经济环保、易于激光刻蚀以及化学性能稳定等优点^[4-5],得到了广泛研究。但随着光电器件的快速发展,人们对薄膜性能的要求也在逐渐提高,因此研究高性能、低成本的透明导电薄膜迫在眉睫。目前,对单层 TCO 薄膜性能优化主要采用传统炉内退火和激光退火,其中,激光退火因其具有退火时间短、可控性好,并可有效避免基底反掺杂效应等优点^[6-7],近年来备受关注。但是通过激光退火来提高 TCO 薄膜光电性能的研究主要集中于应用不同类型的激光器^[8-9]以及不同激光参数的优化^[10-11],对薄膜性能的提升还有一定的局限。已有研究表明,在制备合金复合材料时引入超声振动,产生的空化效应和机械效应可以有效击碎粒子簇并抑制长棒柱状颗粒的形成,使得颗粒变得更加均匀^[12]。此外,超声振动在化学电镀法制备 CoP 薄膜时还可有效提高薄膜层的平整度和致密度^[13]。

基于此,本工作在 FTO 薄膜激光退火处理过程中引入超声振动,通过优化超声振动参数来提高 FTO 薄膜的光电性能,主要研究振动功率对 FTO 薄膜晶体结构、表面形貌、粗糙度以及光电性能的影响,并探讨超声振动辅助激光退火的作用机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验用 FTO 透明导电薄膜为商售品,它在 400~800 nm 波段的平均透光率为 79.9%,方块电阻为 9.4 Ω/\square 。实验采用二极管泵浦 Nd:YVO₄ 纳秒激光器(意大利 Bright Solution 公司, Wedge 532),波长为 532 nm,脉冲宽度为 1~2 ns。实验采用的超声波发生器和超声波换能器由深圳市富科达科技有限公司提供,换能器的频率为 42 kHz,发生器的功率范围为 0~500 W。超声振动辅助激光退火处理样品装置如图 1 所示。

实验中,激光束单向往返逐线扫描。调节光路,使 FTO 薄膜样品表面位于激光焦后 2.0 mm 处。在前期实验的基础上,设置激光能量密度为 0.6 J/cm²,激光扫描速度为 10 mm/s,扫描线之间间距为 20 μm 。将激光退火时未施加超声振动的样品标记为 0 W。

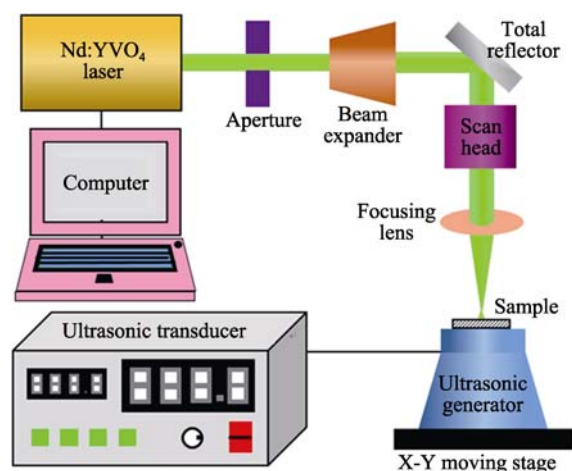


图 1 超声振动辅助激光退火处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ultrasonic-vibration-assisted laser annealing treatment equipment

在相同的激光退火条件下施加超声振动时,振动功率分别设置为 100、200、300、400 和 500 W。

1.2 表征与测试

采用 Cu-K α 辐照($\lambda=0.1541$ nm)的 X 射线衍射仪(XRD)(德国 Bruker 公司, D8 Advance)检测 FTO 薄膜样品的结构,采用场发射扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司, S-4800)观测样品的表面形貌,采用原子力显微镜(AFM)(美国 Asylum Research 公司, MFP-3D-SA)测量样品的三维轮廓及其表面均方根(RMS)粗糙度,采用紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司, UV-8000)测试光学性能,由数字式四探针测试仪(广州四探针科技有限公司, RST-9)测量样品的电学性能。

2 结果与讨论

2.1 结构特性

图 2 为未处理和不同功率的超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的 XRD 图谱,图中所有薄膜均显示出对应于 SnO₂ 四方相的衍射峰(JCPDS 41-1445),且具有(200)面择优生长特征,说明超声振动辅助激光退火对薄膜的择优取向没有影响。根据 Debye-Scherrer 公式^[14]计算薄膜的晶粒尺寸(D),

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中, β 为衍射角的半高峰宽(FWHM), θ 为半衍射角, λ 为 X 射线的波长($\lambda=0.1541$ nm)。计算得到样品的

晶粒尺寸如表 1 所示, 由表可见, 0 W 样品的晶粒尺寸增加, 这是由于激光退火可促进晶粒再结晶^[5]。当引入超声振动后, 薄膜表面的晶粒尺寸增大, 但增大幅度比 0 W 样品相对较小, 且其晶粒尺寸随着功率的增大而减小, 表明引入超声振动起到了细化晶粒的作用^[15]。而对于 500 W 样品, 由于振动功率过大, 导致晶粒受到过于剧烈的机械振动而破裂, 其晶粒尺寸甚至小于未处理样品。关于晶粒尺寸减小的机理, 后续将进一步讨论。

2.2 表面形貌

图 3 为未处理 FTO 薄膜样品的 SEM 和 AFM 图片。由图 3(a)可以看出, 未处理样品表面的颗粒分布不均匀, 且表面平整度较差。图 3(b)也显示样品表面颗粒起伏较大, 其表面粗糙度值为 37.6 nm。

图 4 为不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的 SEM 照片。图 4(a)为 0 W 样品表面形貌图, 与未处理样品(图 3(a))相比, 退火使得样

品表面颗粒尺寸略有增大, 但颗粒分布仍不均匀, 并且出现较多的颗粒团簇现象(黄色圈标注)。引入超声振动后, 随着振动功率从 100 W 增加到 300 W, 薄膜样品表面颗粒团簇现象逐渐减少, 且颗粒分布的均匀性和致密度也明显提高, 如图 4(b~d)所示。这是由于超声振动引起薄膜样品周期性地上下位移, 使得激光聚焦状况发生连续变化, 由此确保激光辐照作用区域的颗粒处于最佳退火范围内, 同时机械振动引发颗粒发生高频抖动, 使得受热即将团聚和达到团簇状态的颗粒分散到薄膜表面的各个部分, 由此细化颗粒, 并改善颗粒分布的均匀性和致密度^[13]。而进一步增大振动功率至 400 W 和 500 W 时, 薄膜表面颗粒尺寸有所减小, 分布均匀性和致密度也相对变差, 如图 4(e~f)所示。其中 500 W 样品的表面孔隙明显增多, 颗粒大小变得极不均匀, 且致密度较差, 颗粒起伏程度极大。这是由于过大的振动功率使得颗粒上下振动的幅度过大, 引起部分区域的颗粒分布不均匀, 同时过于剧烈的振动还会使得部分颗粒细化, 最终导致颗粒尺寸差异较大。

为了更好地研究超声振动对薄膜表面形貌变化的影响, 表 1 列出了未处理及不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的表面粗糙度(RMS), 从表中可见, 0 W 样品的 RMS 值比未处理样品的增大了 11.1 nm, 这是颗粒尺寸增大带来的结果。引入超声振动后, 薄膜的 RMS 值均有下降, 且其 RMS 值随着振动功率的增大先减小后增大,

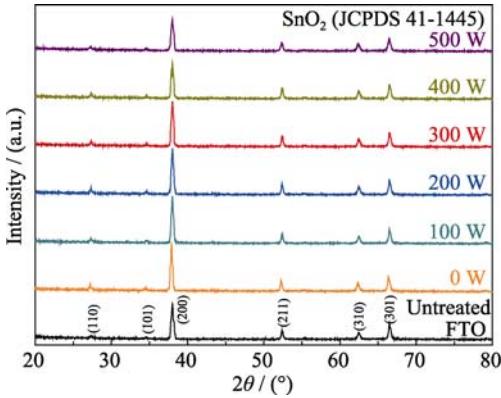


图 2 未处理及不同功率的超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the untreated FTO film sample and the FTO film samples obtained by ultrasonic-vibration-assisted laser annealing using different vibration powers

表 1 未处理及不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的晶粒尺寸(D)和表面 RMS 粗糙度
Table 1 Grain sizes (D) and surface RMS roughnesses of the untreated FTO film sample and the FTO film samples obtained by ultrasonic-vibration-assisted laser annealing using different vibration powers

Power/W	D/nm	RMS/nm
Untreated	22.5	37.6
0	27.3	48.7
100	26.7	29.3
200	25.2	20.5
300	23.9	14.2
400	22.9	26.3
500	21.6	35.8

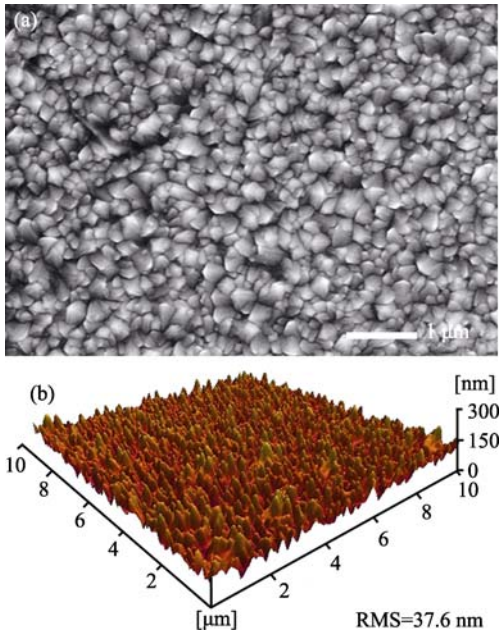


图 3 未处理 FTO 薄膜样品的 SEM(a)和 AFM(b)图片
Fig. 3 SEM (a) and AFM (b) images of untreated FTO film sample

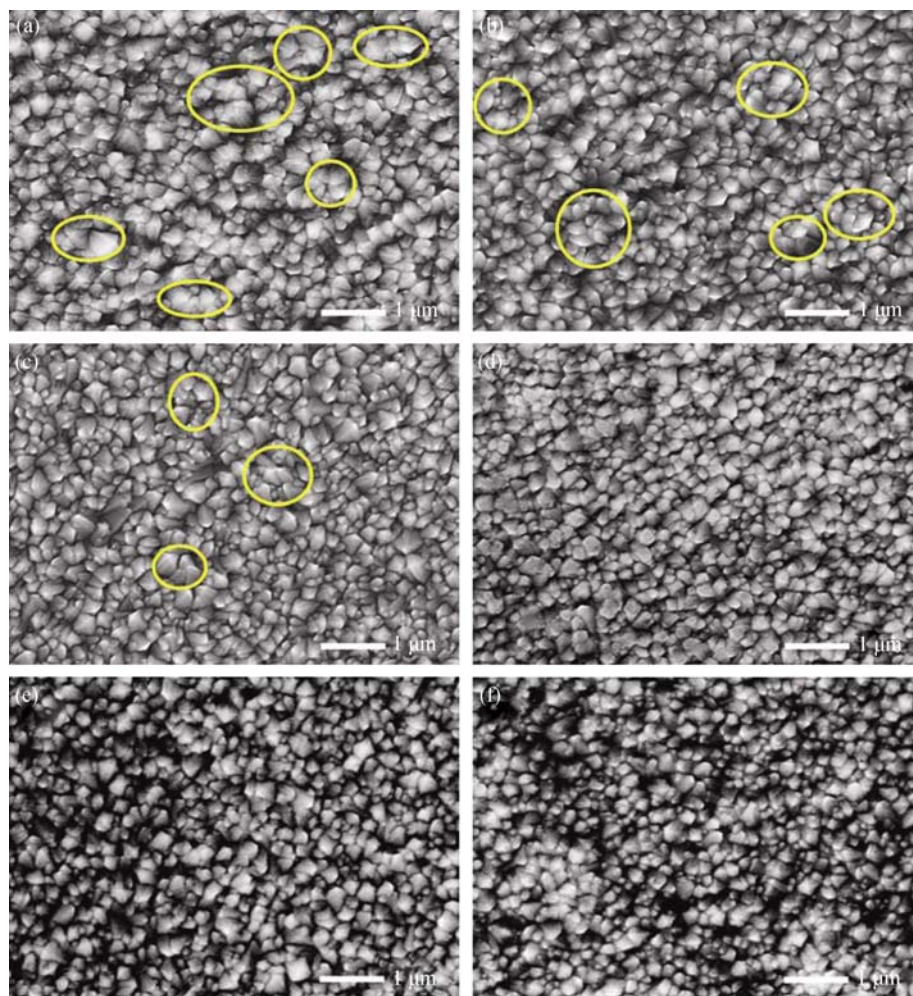


图 4 不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the FTO film samples obtained by ultrasonic-vibration-assisted laser annealing using different vibration powers
(a) 0 W; (b) 100 W; (c) 200 W; (d) 300 W; (e) 400 W; (f) 500 W

其中 300 W 样品的 RMS 值最小, 比未处理样品减小了 23.4 nm, 这是由于超声振动的引入使薄膜的致密度大大提高, 从而降低了薄膜的表面粗糙度^[16]。图 5 给出了 300 W 样品的 AFM 三维轮廓图, 从图中可以看到其表面没有较大程度的起伏, 且颗粒较为均匀致密, 这与 SEM 的结果相一致。

2.3 机理分析

有研究表明, 激光与材料作用的主要机理是热

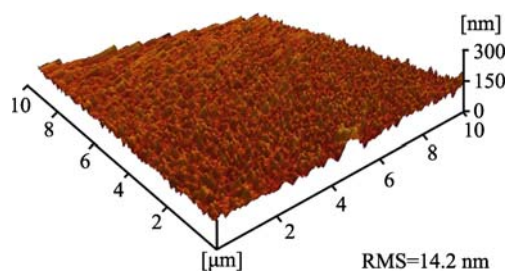


图 5 300 W 样品的 AFM 图片

Fig. 5 AFM image of the 300-W sample

熔化^[7]。当激光束辐照于薄膜表面, 光能被激光束辐照区域的电子所吸收, 吸收能量的电子将其能量转交给晶体, 晶体在纳秒级时间内经过电光耦合而被加热, 使得沿着激光束路径上的晶体超快熔化^[17]。激光作用区域的晶体发生熔融再结晶, 激光退火改善薄膜表面结构和形貌就是在上述过程中实现的。

另有文献报道指出, 超声振动会产生机械效应, 而在激光退火过程中施加法向的超声振动还会引起激光聚焦状态发生连续变化, 据此推断本实验中晶粒细化及颗粒分布变得均匀、致密和平整是激光退火与超声振动共同作用的结果^[18]。图 6 为超声振动辅助激光退火处理过程中 FTO 薄膜表面颗粒分布变化示意图。如图 6(a)所示, 处理前, 薄膜表面颗粒大小不均, 且分布相对稀疏。如图 6(b)所示, 处理过程中, 一方面, 薄膜样品在随着换能器一起沿法向上下周期性位移时会引起激光聚焦状态发生连续变化, 使激光辐照区域的晶粒在熔融再结晶过程中处于最佳退火范围内, 可一定程度上提高薄膜的整

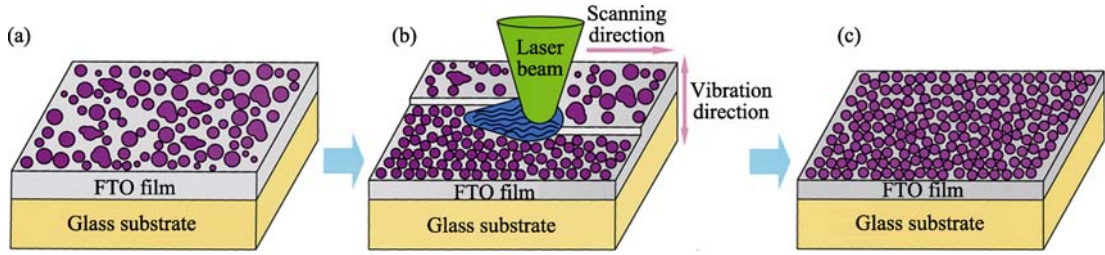


图 6 超声振动辅助激光退火处理过程中 FTO 薄膜表面颗粒分布变化示意图

Fig. 6 Schematic diagram for evolution of particle distribution on the FTO film surface during ultrasonic-vibration-assisted laser annealing process

体退火效果,这也是本实验中 300 W 样品比 0 W 样品的均匀性和致密性更佳的主要原因。另一方面,超声振动引发的机械振动在传递到薄膜表面时可分散激光熔融区域正在凝固形核和生长的晶粒以及凝固区域已形成的晶粒,减小了晶粒尺寸,且振动还可减少晶粒间的相互接触,由此抑制晶粒聚结,形成较多的小晶核,因此引入超声振动辅助激光退火后样品的晶粒尺寸比 0 W 样品小,而晶粒尺寸随振动功率的增大而减小的现象也印证了超声振动细化晶粒的作用。此外,熔融区域内的颗粒在沿法向高频振动时会发生分散,凝固后就形成了较小尺寸的颗粒,同时刚刚凝固形成的小颗粒继续上下抖动,可抑制颗粒团簇,这也是采用超声振动细化颗粒而制得致密薄膜的原因。如图 6(c)所示,处理结束后,薄膜表面的颗粒均得到细化,并且排列变得致密,表面粗糙度显著降低。

2.4 光电性能

图 7 为未处理 FTO 薄膜样品和不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的透射光谱,由图可见,处理后薄膜的透光率均有所提高。表 2

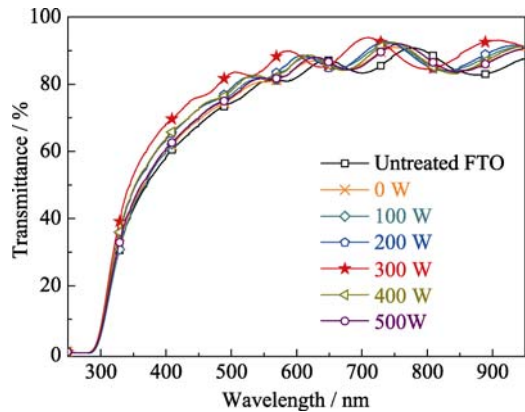


图 7 未处理及不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的透射光谱图

Fig. 7 Transmittance spectra of the untreated FTO film sample and the FTO film samples obtained by ultrasonic-vibration-assisted laser annealing using different vibration powers

给出了不同功率的超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品在 400~800 nm 波段的平均透光率(T_{av})和方块电阻(R_{sh}),由表可知,0 W 样品的平均透光率和方块电阻分别为 81.0%和 9.4 Ω/\square ,与未处理样品(79.9%, 9.4 Ω/\square)相比,透光率略有提高,这是由于晶粒尺寸增大,使得晶界光散射减少^[11];方块电阻变化不明显,这可能是因为表面粗糙度的增大使得自由电子与薄膜表面之间碰撞增多^[19],在一定程度上削弱了由晶粒尺寸增大引起的载流子散射减少的作用^[20]。当振动功率从 100 W 增大到 300 W 时,FTO 薄膜平均透光率逐渐提高到 84.7%,方块电阻逐渐减小至 9.0 Ω/\square 。这主要归因于薄膜表面颗粒分布均匀性和致密度的提高以及薄膜表面粗糙度的降低,均可有效地减少薄膜对光的散射,并提高载流子迁移率^[19,21],由此弱化了晶粒细化导致的光和载流子散射的增强,最终起到促进薄膜光电性能提高的作用。其中,300 W 样品表面最平整,颗粒分布最均匀和致密,其光电性能最佳。与 300 W 样品相比,400 W 和 500 W 样品的平均透光率均有所降低,方块电阻出现增大趋势,这是由于薄膜表面颗粒致密度降低以及表面粗糙度增大会导致一定的光散射损失,并降低载流子迁移率。

表 2 不同功率超声振动辅助激光退火处理后 FTO 薄膜样品的平均透光率(T_{av})和方块电阻(R_{sh})

Table 2 Average transmittances (T_{av}) and sheet resistances (R_{sh}) of the FTO film samples obtained by ultrasonic-vibration-assisted laser annealing using different vibration powers

Power/W	T_{av} (400~800 nm)/%	$R_{sh}/(\Omega \cdot \square^{-1})$
0	81.0	9.4
100	81.9	9.3
200	82.8	9.2
300	84.7	9.0
400	82.7	9.1
500	81.6	9.2

3 结论

采用超声振动辅助激光退火对 FTO 透明导电薄膜进行处理, 结果显示, 该方法可提高薄膜整体退火效果, 并有效抑制薄膜表面颗粒团聚, 细化颗粒, 同时改善薄膜表面颗粒分布的均匀性和致密度。当振动功率由 100 W 增大到 500 W 时, 薄膜均匀性和致密度先提高后降低, 表面粗糙度先减小后增大。当振动功率为 300 W 时, 薄膜最为均匀、致密和平整, 光电性能最佳, 它在 400~800 nm 波段的平均透光率为 84.7%, 方块电阻为 $9.0 \Omega/\square$ 。与未施加超声振动激光退火的 0 W 样品(81.0%, $9.4 \Omega/\square$)相比, 其透光率和导电性均有明显提高。由此可见, 激光退火过程中超声振动的引入可以有效改善薄膜的晶体结构和表面形貌, 从而进一步提高其光电性能。

参考文献:

- [1] CHEN WEI, LIU YANG-QIAO, LUO JIAN-QIANG, *et al.* Fabrications of TiO_2 photoanodes for flexible dye-sensitized solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(6): 561–570.
- [2] KIM SOO-CHANG, KIM YOUNG-SUN, YU KAI-HSIANG, *et al.* Short channel amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistor arrays for ultra-high definition active matrix liquid crystal displays: Electrical properties and stability. *J. Solid State Electron.*, 2015, **111**: 67–75.
- [3] WANG LIAN-JUN, ZHOU BEI-YING, GU SHI-JIA, *et al.* Research progress on silicon-based luminescent glass and preparation techniques. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31**(10): 1013–1022.
- [4] LI BAO-JIA, ZHOU MING, MA MING, *et al.* Effects of nanosecond laser irradiation on photoelectric properties of AZO/FTO composite films. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **265**(1): 637–641.
- [5] HAO RULONG, LI YI, LIU FEI, *et al.* Electric field induced metal-insulator transition in VO_2 thin film based on FTO/ VO_2 /FTO structure. *Infrared Phys. Tech.*, 2016, **75**: 82–86.
- [6] CHEN MING-FEI, LIN KEH-MOH, HO YU-SEN. Effects of laser-induced recovery process on conductive property of SnO_2 :F thin films. *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, **176**(2): 127–131.
- [7] LI WEI, VARLAMOV SERGEY, DORE JONATHON, *et al.* Defect annealing in ultra-thin polycrystalline silicon films on glass: Rapid thermal versus laser processing. *Mater. Lett.*, 2013, **107**(3): 1–4.
- [8] KIM KYOUNGWON, KIM SANGSIG, LEE SANG-YEOL. Effect of excimer laser annealing on the properties of ZnO thin film prepared by Sol-Gel method. *Curr. Appl. Phys.*, 2012, **12**(2): 585–588.
- [9] LI BAO-JIA, HANG LI-JING, ZHOU MING, *et al.* Surface morphology and photoelectric properties of fluorine-doped tin oxide thin films irradiated with 532 nm nanosecond laser. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(1): 1627–1633.
- [10] HSIAO WEN-TSE, TSENG SHIH-FENG, CHUNG CHIEN-KAI, *et al.* Effect on structural, optical and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films using diode laser annealing. *Opt. Laser Technol.*, 2015, **68**: 41–47.
- [11] TSENG SHIH-FENG, HSIAO WEN-TSE, HUANG KUO-CHENG, *et al.* Laser scribing of indium tin oxide (ITO) thin films deposited on various substrates for touch panels. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**(5): 1487–1494.
- [12] LIU ZHI-LIU, HAN QING-YOU, LI JIAN-GUO, *et al.* Effect of ultrasonic vibration on microstructural evolution of the reinforcements and degassing of in situ $\text{TiB}_{2p}/\text{A-2Si-4Cu}$ composites. *J. Mater. Process. Tech.*, 2012, **212**(2): 365–371.
- [13] YU YUN-DAN, SONG ZHEN-LUN, GE HONG-LIANG, *et al.* Preparation of CoP films by ultrasonic electroless deposition at low initial temperature. *Prog. Nat. Sci-Mater.*, 2014, **24**(3): 232–238.
- [14] GOUDARZI ALIREZA, AVAL GHAFAR-MOTEDAYEN, SAHRAEI REZA, *et al.* Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. *Thin Solid Film*, 2008, **516**(15): 4953–4957.
- [15] CASTRO-LUQUE-DE M D, PRIEGO-CAPOTE F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14**(6): 717–724.
- [16] WANG QIN, ESLAMIAN MORTEZA. Improving uniformity and nanostructure of solution-processed thin films using ultrasonic substrate vibration post treatment (SVPT). *Ultrasonics*, 2016, **67**: 55–64.
- [17] BAERI P, CAMPISANO S U, FOTI G, *et al.* A melting model for pulsing-laser annealing of implanted semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(2): 788–797.
- [18] LI MEI-YAN, HAN BIN, WANG YONG, *et al.* Investigation on laser cladding high-hardness nano-ceramic coating assisted by ultrasonic vibration processing. *Optik*, 2016, **127**(11): 4596–4600.
- [19] YANG J K, ZHAO H L, LI J, *et al.* Structural and optical properties and photoluminescence mechanism of fluorine-doped SnO_2 films during the annealing process. *Acta Mater.*, 2014, **62**: 156–161.
- [20] LI BAO-JIA, HUANG LI-JING, REN NAI-FEI, *et al.* Titanium dioxide-coated fluorine-doped tin oxide thin films for improving overall photoelectric property. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **290**(2): 80–85.
- [21] SHANTHI E, DUTTA V, BANERJEE A, *et al.* Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(12): 6243–6251.