

纯相 SnO_2 纳米晶薄膜的一步电沉积制备及其结构与光电性能研究

刘 萌 窦美玲 李志林 吉 静 王 峰*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用一步电沉积在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃基底上制备纯相 SnO_2 纳米晶薄膜材料, 通过改变沉积条件, 研究沉积电位、镀液温度和 HNO_3 浓度对薄膜组成结构的影响。结果表明: 当沉积电位为 -0.9 V (vs. SCE), 镀液温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$, HNO_3 浓度为 50 mmol/L 时, 所制备的 SnO_2 纳米晶薄膜为纯相金红石型结构, 且薄膜相对连续致密。光电性能测试表明, 该薄膜具有优异的光电性能, 在可见光区透光率大于 90% , 带隙为 3.75 eV , 且电阻率为 $2.2 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度为 $1.9 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $14.8\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。故所制备的 SnO_2 纳米晶薄膜是太阳能电池的理想窗口层材料。

关键词: 纯相 SnO_2 ; 纳米晶薄膜; 电沉积; 太阳能电池; 窗口层材料

中图分类号: TQ153 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.03.004

引 言

金属半导体氧化物, 如 ZnO ^[1]、 TiO_2 ^[2]、 SnO_2 ^[3]、 In_2O_3 ^[4] 等, 因具有接触电阻低、禁带宽度大、制备工艺简单且成本低等优点, 被广泛用作太阳能电池窗口层材料^[5]。其中, SnO_2 是一种 n 型直接带隙半导体, 在可见光区透光率高, 室温下禁带宽度大 (可达 3.6 eV , 高于 ZnO 的 3.37 eV 和 TiO_2 的 3.2 eV)^[3,6-7], 电阻率低 (约 $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$), 电子迁移率高以及电子-空穴对寿命长^[8], 是一种理想的太阳能电池窗口层材料。

SnO_2 薄膜的制备方法主要有水热法^[9]、溶胶凝胶法^[10]、脉冲激光法^[11]、磁控溅射法^[12] 以及电沉积法^[13] 等。传统的水热法、溶胶凝胶法等化学方法所需反应时间较长, 制备的薄膜结晶性较低、附着力较差^[3,7]。脉冲激光法等物理法则需要较高的温度和压力, 对靶材要求严格, 造价昂贵, 且制备过程易受基底材料限制^[11]。电沉积法由于具有成本低廉, 操作简单, 可规模化生产且所制备的薄膜附着力好、

形貌可控等优点^[3,14], 被广泛用于制备半导体薄膜材料。然而, SnO_2 电沉积过程易受镀液体系、沉积电位、沉积时间以及镀液温度等因素影响, 不利于薄膜组成和结构的精确控制, 且存在 Sn^{2+} 易于水解等问题^[15], 难以制备得到纯相结构的薄膜材料。Chu 等^[3] 采用恒电位法在掺氟的 SnO_2 导电玻璃上沉积了 Sn 单质薄膜, 在空气中热处理后制备得到的薄膜为 SnO_2 和 Sn 的混合相。Chen 等^[16] 采用恒电位法在 Ti 片基底上制备 SnO_2 薄膜材料, 在盐酸和硝酸镀液体系下, 均检测到杂相 Sn 单质的存在。研究发现, 在 SnO_2 薄膜电沉积过程中, Sn^{4+} 或 Sn^{2+} 易被还原生成 Sn 单质, 形成 SnO_2 和 Sn 的混合相; 杂相 Sn 单质的存在不利于薄膜质量的提高, 影响 SnO_2 窗口层薄膜材料的光学和电学性能, 进而影响太阳能电池性能^[17]。因此, 研究开发高质量纯相的 SnO_2 窗口层薄膜材料对促进太阳能电池发展具有重要意义。

本文采用一步恒电位沉积法在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃基底上制备纯相 SnO_2 纳米晶薄膜材料, 通过改变薄膜的沉积条件, 研究沉积电位、镀液温度和硝酸浓度对薄膜组成及结构的影响, 以期制得性能优异的纯相 SnO_2 纳米晶薄膜。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

HNO_3 , 质量分数 65% , $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国

收稿日期: 2016-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(51502013)

第一作者: 男, 1988 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: wangf@mail.buct.edu.cn

药集团化学试剂有限公司。

D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司;FE-JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜(SEM),JSM-2100 型高分辨透射电子显微镜(HR-TEM),日本电子公司;ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;RAMIS 型拉曼光谱仪(Raman),法国 HORIBA 公司;UV-2450 型紫外-可见分光光度计(UV-vis),日本岛津公司;RH2030 型霍尔效应仪(Hall),德国 PhysTech 公司。

1.2 薄膜的制备

电沉积制备 SnO_2 薄膜采用三电极体系,其中 ITO 导电玻璃为工作电极(有效面积 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为对电极(与工作电极间的距离为 35 mm)。沉积前,将 ITO 导电玻璃分别置于丙酮、水和乙醇中超声清洗 20 min ,随后用氮气吹干备用。称取一定量的 HNO_3 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 依次溶于去离子水中配制成 200 mL 溶液,使其含 $10 \sim 70\text{ mmol/L}$ HNO_3 和 10 mmol/L $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,向溶液中通入氧气 0.5 h 后备用。电沉积过程采用恒电位模式(CHI 660E 型电化学工作站,美国 CHI 公司),沉积电位取 $-0.7 \sim -1.0\text{ V}$ (vs. SCE),沉积时间 15 min ,镀液温度控制在 $35 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 。所制备的预沉积薄膜用去离子水冲洗干净并干燥后置于马弗炉中,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 后随炉冷却至室温。

1.3 薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪对薄膜进行晶相结构分析,测试条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),加速电压 30 kV ,电流 40 mA ,扫描速度 $4(^\circ)/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜观察薄膜的形貌并分析其微观结构,加速电压分别为 5 kV 和 200 kV 。采用 X 射线光电子能谱分析仪分析薄膜的表面化学状态,以 C $1s(285.0\text{ eV})$ 为基准对结合能进行校准。采用拉曼光谱仪对薄膜的组成结构进行分析。采用紫外-可见分光光度计测试薄膜样品的透光率,测试范围 $300 \sim 900\text{ nm}$ 。采用 RH2030 型霍尔效应仪对薄膜的载流子浓度、载流子迁移率和电阻率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 沉积条件的优化

2.1.1 沉积电位

图 1(a)是镀液温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$, HNO_3 浓度 50 mmol/L ,

L,沉积电位 $-0.7 \sim -0.9\text{ V}$ 时预沉积薄膜的 XRD 谱图。从图中可以看出,当沉积电位为 -0.7 V 和 -0.8 V 时,在 $2\theta = 30.8^\circ$ 和 32.2° 附近出现明显的衍射峰,对应四方相结构的 Sn 单质(JCPDS 04-0673)。当沉积电位为 -0.9 V 时,在 $2\theta = 26.6^\circ$, 33.9° , 37.9° 和 51.8° 附近出现的衍射峰分别对应四方相金红石结构 SnO_2 (# 41-1445) 的 (110)、(101)、(200) 和 (211) 晶面,而在 30.8° 和 32.2° 附近未见衍射峰,说明所制备的 SnO_2 薄膜为纯相结构。整个过程中可能发生的反应如下^[17]

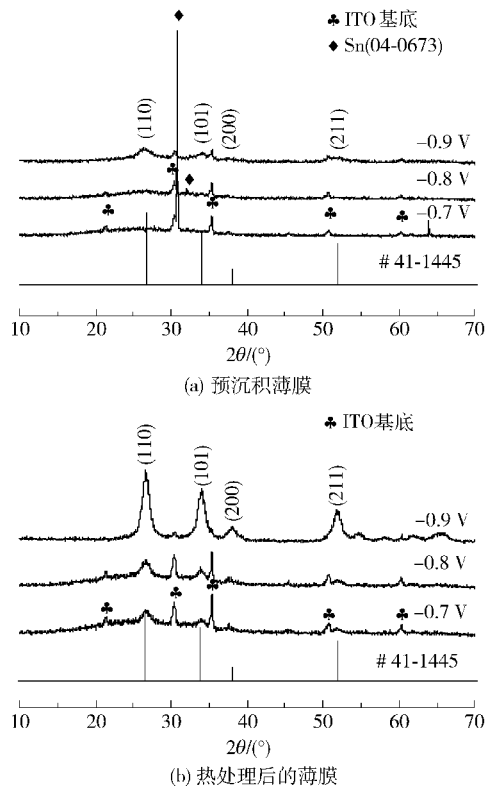
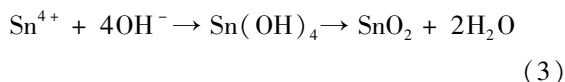
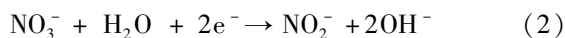
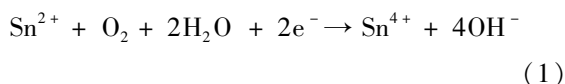


图 1 不同沉积电位下制得薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the films obtained at different potentials

电沉积之前, Sn^{2+} 被通入溶液中的氧气氧化成 Sn^{4+} 。电沉积过程中,镀液中的 NO_3^- 扩散并吸附到工作电极表面后,被还原成 NO_2^- 和 OH^- 。然后,溶

液中的 Sn^{4+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 并在较高的沉积温度下分解为 SnO_2 。然而, 该过程往往伴随 Sn^{4+} 被还原成 Sn 单质的反应, 该反应会与 NO_3^- 的还原反应相互竞争, 从而影响薄膜结构。由于 Sn^{4+} 的还原是扩散控制过程^[14], 受沉积电位影响较小。 NO_3^- 和 Sn^{4+} 的还原电位较接近^[17], 因此沉积电位负移有利于促进 NO_3^- 的还原, 从而产生大量的 OH^- 并转化为 SnO_2 。沉积电位为 -1.0 V 时, 所制得的薄膜表面出现气泡, 薄膜的机械性较差且有脱落发生, 说明沉积电位过负会导致薄膜与 ITO 基底间附着力下降。

为了提高薄膜的结晶性, 在半导体薄膜制备过程中通常要对预沉积薄膜进行退火处理。图 1(b) 为不同沉积电位下所制备的预沉积薄膜热处理后的 XRD 谱图。可以看出, 热处理后薄膜中均出现了 SnO_2 的特征衍射峰, 为纯四方相金红石结构, 且在 $2\theta = 26.6^\circ$ 附近的衍射峰相对强度明显强于标准卡片中的相对强度, 说明薄膜沿 (110) 晶面择优生长。随着沉积电位负移, SnO_2 的衍射峰强度逐渐增高, 峰型更加尖锐, 说明热处理后的薄膜结晶性明显增强。通过式 (6) 计算薄膜沿某一晶面的织构系数 E :

$$E_{(hkl)} = I_{(hkl)} / I_{0(hkl)} \left[\sum I_{(h'k'l')} / I_{0(h'k'l')} / N \right]^{-1} \quad (6)$$

其中, I 为测试得到的薄膜沿某一晶面的 XRD 衍射峰相对强度, I_0 为从标准卡片中得到的同一晶面的衍射峰相对强度, N 为特征衍射峰的个数^[12]。计算结果表明, 当沉积电位从 -0.7 V 负移到 -0.9 V 时, 热处理薄膜沿 (110) 晶面的织构系数从 1.64 增大到 2.38, 粒径从 8.1 nm 增大到 9.1 nm (表 1)。

表 1 不同沉积电位下制得的薄膜热处理后的结构参数

Table 1 Structural parameters of the annealed films obtained at different deposition potentials

沉积电位/V	粒径/nm	$E_{(110)}$
-0.7	8.1	1.64
-0.8	8.4	1.66
-0.9	9.1	2.38

2.1.2 镀液温度

图 2 是镀液温度 35 ~ 65 ℃, 沉积电位 -0.9 V , HNO_3 浓度 50 mmol/L 时, 热处理后薄膜的 XRD 谱图。当镀液温度为 35 ℃ 时, 可观察到所制备的薄膜颜色很浅, 且 XRD 谱图中并未检测到 SnO_2 的特征

衍射峰, 可能是因为较低的镀液温度不利于 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 分解为 SnO_2 的吸热反应发生。当镀液温度为 50 ℃ 和 65 ℃ 时, 在 $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 37.9^\circ$ 和 51.8° 附近均出现四方相金红石结构 SnO_2 的特征衍射峰, 谱图中未见其他衍射峰, 说明所制备的 SnO_2 薄膜为纯相结构。随着镀液温度升高, SnO_2 的衍射峰峰强逐渐增大, 结晶性增强。当镀液温度升高至 80 ℃ 时, 还原电流密度明显增大 (35 ℃ 为 2.5 mA/cm^2 , 80 ℃ 为 6.25 mA/cm^2), 导致薄膜生长速率过快使其在 ITO 基底上的附着力差, 肉眼观察到脱落现象。

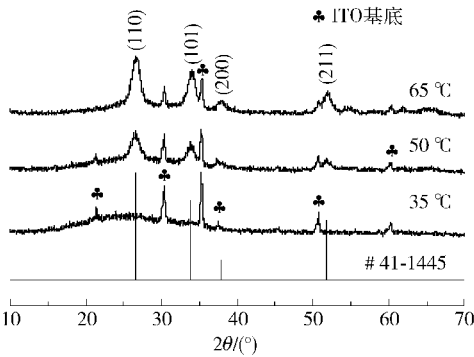


图 2 不同镀液温度下制得的热处理后的薄膜 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the annealed films obtained at different bath temperatures

2.1.3 HNO₃ 浓度

图 3 是 HNO_3 浓度为 10 ~ 50 mmol/L, 镀液温度 65 ℃, 沉积电位 -0.9 V 时, 热处理后薄膜的 XRD 谱图。当 HNO_3 浓度为 10 mmol/L 时, 在 $2\theta = 32.2^\circ, 26.6^\circ$ 附近出现微弱的 SnO_2 特征衍射峰, 说明所制备的薄膜结构为 SnO_2 和 Sn 的混合相, 且 43.9° 附近出现四方相结构 Sn 单质的特征衍射峰, 薄膜中 SnO_2 含量较低, 结晶性差。原因在于当 HNO_3 浓度较低时, HNO_3 和 SnCl_2 的浓度值相接近 (比值为 1:1), NO_3^- 的还原反应速度较慢, 生成的 OH^- 含量较少, 导致溶液中的 Sn^{4+} 不能完全转变为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 大部分 Sn^{4+} 被还原成 Sn 单质。由于薄膜中 Sn 单质含量较多, 热处理过程无法使其完全氧化, 与文献报道结果一致^[18]。当 HNO_3 浓度升高至 30 mmol/L 时, XRD 谱图在 $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 37.9^\circ$ 和 51.8° 附近出现微弱的四方相金红石结构 SnO_2 的特征衍射峰, 并未检测到 Sn 单质, 所制备的薄膜结构为 SnO_2 纯相。当 HNO_3 浓度升高至 50 mmol/L 时, 整个反应倾向于生成 SnO_2 , 有助于得到 SnO_2 纯相结构^[15,17], 薄膜结晶性显著增强。此外, 在制备 SnO_2 薄膜过程

中,发现 HNO_3 浓度升高至 70 mmol/L 时薄膜发生了明显的脱落。析氢电流测试表明,在 HNO_3 浓度分别为 10、30、50 和 70 mmol/L 的镀液中进行电沉积时测得的析氢电流分别为 12、15、19 和 22 mA。随着 HNO_3 浓度增加,析氢反应加剧,电流增大,从而导致薄膜发生脱落。此外,由于 NO_3^- 的还原使镀液中产生过多的氢氧根,溶液中的 Sn^{4+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$,导致其转化得到的 SnO_2 与基底结合力较弱,也加剧了薄膜的脱落。

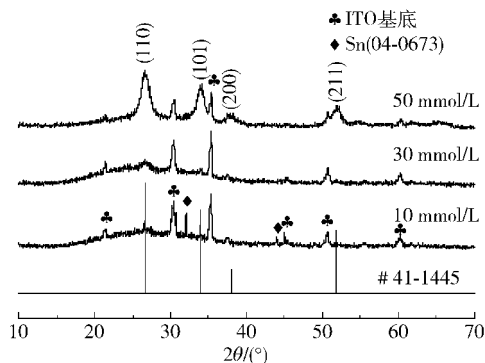


图3 不同硝酸浓度下制得的热处理后薄膜的 XRD 谱图

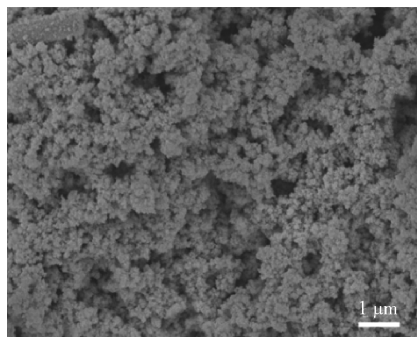
Fig.3 XRD patterns of the annealed films obtained at different HNO_3 concentrations

2.2 SnO_2 薄膜的结构与光电性能

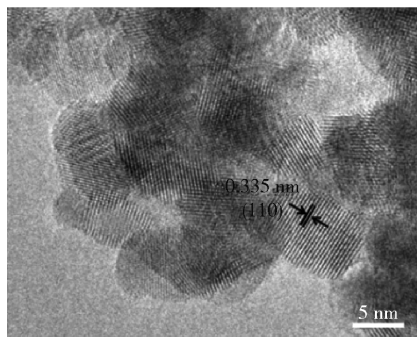
2.2.1 薄膜结构

由 2.1 节分析可知,当沉积电位为 -0.9 V 、镀液温度为 65°C 、 HNO_3 浓度为 50 mmol/L 时,预沉积薄膜经 450°C 热处理 1 h 后可制得纯相金红石型结构 SnO_2 纳米晶薄膜。图 4 为该条件下所制备 SnO_2 薄膜的 SEM、HR-TEM 图和电子衍射图 (SAED)。图 4(a) 表明所得的 SnO_2 薄膜相对连续致密,表面由细小的纳米颗粒堆积而成。从 HR-TEM 图 (图 4(b)) 中可以看到清晰的晶格条纹,晶面间距为 0.335 nm,对应四方相金红石结构 SnO_2 的 (110) 晶面,说明 SnO_2 薄膜具有优异的结晶性。图 4(c) 中的电子衍射环表明 SnO_2 薄膜为多晶结构,出现对应于 SnO_2 的 (110)、(101)、(200) 和 (211) 晶面的同心衍射环,与 XRD 结果一致,证明所制备的薄膜为纯相结构 SnO_2 。

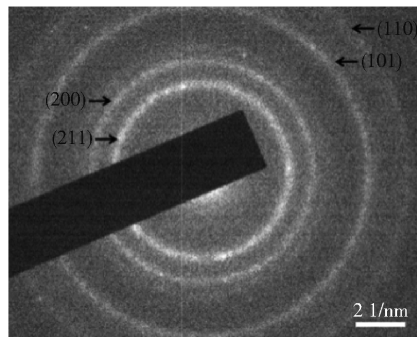
为分析 SnO_2 薄膜的表面元素状态,对其进行 XPS 分析,结果如图 5 所示。全谱谱图 (图 5(a)) 表明 SnO_2 薄膜中出现了 Sn、O、C 的特征峰,其中 C 的特征峰源于测试过程中 C 基底的污染。在 Sn 3d 的 XPS 谱图中 (图 5(b)),结合能为 487 eV 和 495.5



(a) SEM图



(b) TEM图



(c) SAED图

图4 沉积电位 -0.9 V 、镀液温度 65°C 和 50 mmol/L HNO_3 下制得的 SnO_2 薄膜热处理后的形貌和电子衍射图

Fig.4 SEM, HR-TEM and SAED patterns of the annealed SnO_2 film obtained at -0.9 V , 65°C and 50 mmol/L HNO_3

eV 的特征峰分别对应 Sn $3d_{5/2}$ 和 Sn $3d_{3/2}$,与文献中报道的 Sn^{4+} 的结合能一致^[7]。O1s 的 XPS 谱图 (图 5(c)) 表明结合能为 530.9 eV 的特征峰对应晶格 O^{2-} ^[7]。图 5(d) 为 SnO_2 薄膜的 Raman 谱图,可以看到在 636 cm^{-1} 和 778 cm^{-1} 附近出现明显的振动峰,分别对应 SnO_2 的 A_{1g} 型和 B_{2g} 型振动^[11],进一步证明所制备的薄膜为纯相结构 SnO_2 。

2.2.2 光电性能

图 6(a) 为 SnO_2 薄膜在 300 ~ 900 nm 范围内的透光率曲线。可以看到, SnO_2 薄膜在可见光区透光率大于 90%,表现出优异的透光性。此外,薄膜的

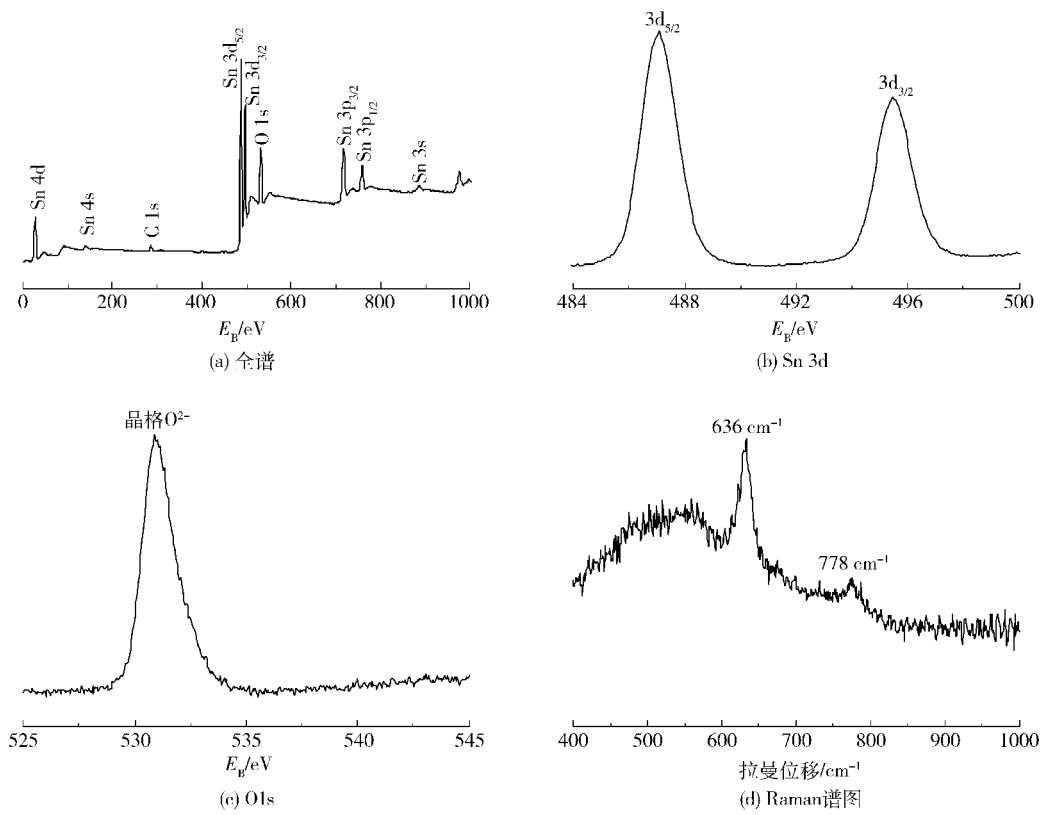


图 5 沉积电位 -0.9 V 、镀液温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 50 mmol/L HNO_3 下制得的 SnO_2 薄膜热处理后的 XPS 谱图和 Raman 谱图

Fig.5 XPS spectra and Raman spectrum of the annealed SnO_2 film obtained at -0.9 V , $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 50 mmol/L HNO_3

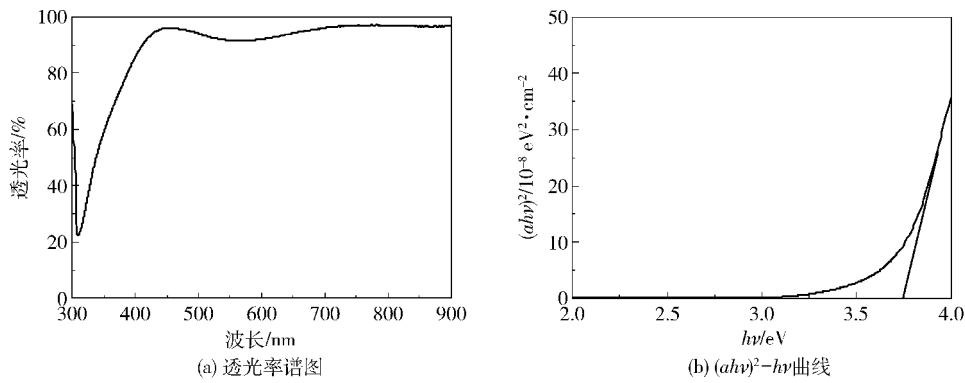


图 6 沉积电位 -0.9 V 、镀液温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 50 mmol/L HNO_3 下制得的 SnO_2 薄膜热处理后的透光率谱图和 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig.6 The $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ curve of the annealed SnO_2 film obtained at -0.9 V , $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 50 mmol/L HNO_3

吸收边陡峭,且透光率波动较大,说明薄膜均匀致密且具有良好的结晶性^[12,19]。采用 Beer-Lambert 定律^[20]和 Tauc 方程^[21]计算薄膜带隙值:

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T) \tag{7}$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{8}$$

其中 α 为吸收系数, d 为薄膜厚度, T 为薄膜透光率, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, E_g 为薄膜带隙值。将

$(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线的线性部分外延到 X 轴的交点即为薄膜带隙值。经计算, SnO_2 薄膜的带隙值为 3.75 eV , 与文献报道值相符^[9]; 霍尔效应测试表明所制备的 SnO_2 薄膜为 n 型半导体, 电阻率为 $2.2 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度为 $1.9 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率为 $14.8\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 适合用作太阳能电池窗口层材料。

3 结论

采用一步电沉积在 ITO 导电玻璃基底上制得了相对连续致密的纯相 SnO_2 纳米晶薄膜材料。通过对沉积电位、镀液温度和硝酸浓度等沉积条件的优化,得到纯相 SnO_2 纳米晶薄膜制备的最优条件为:沉积电位 -0.9 V , 镀液温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$, HNO_3 浓度 50 mmol/L 。该条件下制备的薄膜具有优异的光电性能,在可见光区透光率大于 90% ,带隙为 3.75 eV ,电阻率为 $2.2 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $1.9 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,载流子迁移率为 $14.8\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,是太阳能电池窗口层的理想材料。

参考文献:

- [1] Kosyachenko L A, Mathew X, Paulson P D, et al. Optical and recombination losses in thin-film $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 130: 291–302.
- [2] Kardarian K, Nunes D, Maria Sberna P, et al. Effect of Mg doping on Cu_2O thin films and their behavior on the $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016, 147: 27–36.
- [3] Chu D W, Masuda Y, Ohji T, et al. Fast synthesis, optical and bio-sensor properties of SnO_2 nanostructures by electrochemical deposition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 955–958.
- [4] Keller J, Aijaz A, Gustavsson F, et al. Direct comparison of atomic layer deposition and sputtering of In_2O_3 : H used as transparent conductive oxide layer in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016, 157: 757–764.
- [5] Yates H M, Gaskell J M, Thomson M E, et al. APCVD of dual layer transparent conductive oxides for photovoltaic applications [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 590: 260–265.
- [6] Dixon S C, Scanlon D O, Carmalt C J, et al. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4 (29): 6946–6961.
- [7] Peng M, Cai X, Fu Y P, et al. Facial synthesis of SnO_2 nanoparticle film for efficient fiber-shaped dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 249–255.
- [8] Yang H, Li P, Zhang J B, et al. TiO_2 compact layer for dye-sensitized SnO_2 nanocrystalline thin film [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 366–370.
- [9] Wang H K, Rogach A L. Hierarchical SnO_2 nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26 (1): 123–133.
- [10] Tran Q P, Fang J S, Chin T S. Properties of fluorine-doped SnO_2 thin films by a green sol-gel method [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 40: 664–669.
- [11] Chen Z W, Shek C H, Lawrence Wu C M, et al. Recent research situation in tin dioxide nanomaterials: synthesis, microstructures, and properties [J]. *Frontiers of Materials Science*, 2013, 7(3): 203–226.
- [12] Zheng H R, Li L X, Sun Z, et al. Preferential orientation, microstructure and functional properties of SnO_2 : Sb thin film: The effects of post-growth annealing [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362(2): 230–236.
- [13] El-Etre A Y, Reda S M. Characterization of nanocrystalline SnO_2 thin film fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(22): 6601–6606.
- [14] Chen Z, Li S J, Zhang W F. Pulse electrodeposition of ZnO/SnO_2 composite films: growth mechanism, structural and optical studies [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 557: 274–278.
- [15] Vasanth Raj D, Ponpandian N, Mangalaraj D, et al. Electrochemical behavior of nanostructured SnO_2 thin films in aqueous electrolyte solutions [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 26: 55–61.
- [16] Chen Z, Tian Y F, Li S J, et al. Electrodeposition of arborous structure nanocrystalline SnO_2 and application in flexible dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 515: 57–62.
- [17] Chen X P, Liang J Y, Zhou Z T, et al. The preparation of SnO_2 film by electrodeposition [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45 (12): 2006–2011.
- [18] Chang S T, Leu I C, Hon M H. Novel methods for preparing nanocrystalline SnO_2 and Sn/SnO_2 composite by electrodeposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 403(1/2): 335–340.
- [19] Timoumi A, Bouzouita H, Kanzari M, et al. Fabrication and characterization of In_2S_3 thin films deposited by thermal evaporation technique [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480/481: 124–128.
- [20] Ratana T, Amornpitoksuk P, Ratana T, et al. The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1/2): 408–412.

[21] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium[J]. Physi-

ca Status Solidi, 1966, 15(2): 627–637.

Pure-phase SnO₂ nanocrystal films prepared by one-step electrodeposition and their structural and optoelectronic properties

LIU Meng DOU MeiLing LI ZhiLin JI Jing WANG Feng*

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this work, pure-phase tin oxide (SnO₂) nanocrystal films were deposited on indium tin oxide (ITO) substrates by a one-step electrodeposition approach followed by annealing treatment. The effects of varying the electrodeposition potential, electrolyte temperature and HNO₃ concentration on the crystal structures of SnO₂ films were investigated by varying the deposition parameters. The results showed that a pure tetragonal rutile SnO₂ film was obtained at the electrodeposition potential of −0.9 V (vs. SCE), an electrolyte temperature of 65 °C, and an HNO₃ concentration of 50 mmol/L. The obtained SnO₂ film possessed relatively continuous and compact surface features, and exhibited good optical and electrical performance with a transmittance higher than 90% in the visible light region, a band gap of 3.75 eV, as well as an electrical resistivity of $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, a carrier concentration of $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and a carrier mobility of $14.8 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Therefore, the SnO₂ nanocrystal film can be used as a promising window layer material for solar cells.

Key words: pure SnO₂; nanocrystal films; electrodeposition; solar cells; window layer material

(责任编辑:吴万玲)