

溶胶-凝胶法制备掺铝氧化锌薄膜

韦美琴¹, 张光胜¹, 姚文杰²

(1. 安徽工程科技学院机械系, 安徽 芜湖 241000; 2. 安徽省白湖阀门厂有限公司, 安徽 巢湖 231508)

[摘要] 采用溶胶-凝胶工艺在普通玻璃片上制备了掺铝氧化锌薄膜。通过 X-射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)对薄膜的组织结构和形貌进行了表征, 结果表明: 用溶胶-凝胶法制得的掺铝氧化锌薄膜为纤锌矿型结构, 呈 c 轴方向择优生长, 表面均匀、致密。通过紫外-可见透射光谱(UV)和标准四探针法对薄膜的光电性能进行了研究。试验发现, 当铝离子掺杂浓度为 4% (摩尔分数)、溶胶物质的量浓度为 0.6 mol/L、前处理温度为 300℃ 时, 薄膜在可见光区的透过率超过 80%, 且具有较好的导电性, 电阻率为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[关键词] 溶胶-凝胶法; 铝离子掺杂; c 轴择优取向; 光电性能; 氧化锌薄膜

[中图分类号] TB43

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0034-03

Aluminum-doped ZnO Thin Films by the Sol-Gel Method

WEI Mei-qin¹, ZHANG Guang-sheng¹, YAO Wen-jie²

(1. School of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China;

2. Anhui Baihu Valve Factory Limited Company, Chaohu 231508, China)

[Abstract] Al-doped ZnO thin films were fabricated on glass substrates by sol-gel method. Their microstructures and morphologies were studied with X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The results indicate that the thin films by the Sol-Gel method are c-axis orientation, homogeneous and dense surface with the crystalline structure of hexagonal wurtzite. Using the measurement of UV-Vis transmittance spectroscopy and standard four probes method, the electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films were investigated. The experimental data show that their optical transmittance are over 80% in visible region and their favorable electrical conducting has been achieved with resistivity of $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ derived by Al/Zn ratios of 4.0%; sol concentration of 0.6 mol/L; re-heat treatment at 300℃; annealing at 500℃.

[Key words] Sol-gel method; Al-doping; C-axis orientation; Electrical and optical properties; ZnO thin film

0 引言

透明导电氧化物薄膜材料具有大的载流子浓度和光学禁带宽度, 因而表现出优良的光电特性, 如低的电阻率和高可见光透过率等。目前主要应用于包括太阳能电池和平板显示器的透明电极、电磁防护屏以及建筑玻璃的红外反射涂层等。掺杂 Al 的 ZnO (ZAO) 薄膜, 具有与 ITO 薄膜相比拟的对可见光的高透过率和高电导性, 而且具有材料来源丰富、价格低廉、热稳定性高等优点。目前, ZAO 被认为是掺杂效果最好、极具开发潜力的功能薄膜之一, 已成为替代 ITO 透明导电薄膜的研究热点。

所有能制备半导体材料的方法都能制备 ZAO 薄膜, 国内外学者制备 ZAO 薄膜的方法主要有: 化学气相沉积法^[1]、溶胶-凝胶法^[2]、脉冲激光法^[3]、分子束外延法^[4]以及射频磁控溅射和反应磁控溅射法^[5,6]。溶胶-凝胶工艺是一种新型高效的纳米材料制备技术, 用它制备纳米薄膜具有薄膜均匀性好、对衬底附着

力强; 易于精确控制组分的化学计量比和掺杂改性; 适于大面积制膜和批量生产; 设备简单; 成本低等优点。本文是以溶胶-凝胶工艺在普通玻璃基片上制备出光电性能好的 ZAO 薄膜。

1 试验

1.1 溶胶的制备

用天平称取一定量的二水合醋酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (前驱物) 粉末, 放入蒸馏瓶, 再加入溶剂乙二醇甲醚蒸回流, 加热搅拌约 30min 左右, 将回流后的溶液放入容量瓶。再将适量的硝酸铝放入无水乙醇中搅拌均匀, 制成透明的溶液。将回流后的溶液与等摩尔的乙醇胺 (DEA) 在 60℃ 水浴加热 1h, 然后与搅拌好的硝酸铝溶液混合并放入容量瓶中, 再按需加入无水乙醇、乙醇胺、甲酰胺 (CH_3NO) 等有机试剂, 震荡均匀, 配制出溶胶。放置一定的时间待溶胶均匀稳定后使用。

1.2 薄膜的制备

采用的基体材料是普通的玻璃片, 在涂膜前先用 NaOH 稀溶液、重铬酸钾溶液浸泡清洗, 再用去离子水、甲醛、丙酮和无水乙醇在超声波中对基片进行清洗, 干燥后备用。采用旋涂法镀

[收稿日期] 2007-03-29

[作者简介] 韦美琴 (1975-), 女, 安徽安庆人, 硕士, 从事材料表面工程的研究。

膜,首先必须设置好旋涂速度和旋涂时间,涂膜结束后立即放入干燥箱中在 100℃ 下对湿膜干燥 10min,然后放入马弗炉中在 200~400℃ 预处理 10min,再进行第 2 次镀膜。反复旋涂到所需厚度后,放入马弗炉中在 400~600℃ 下退火处理 1h,这样就制备出性能较优的掺铝氧化锌薄膜。

1.3 薄膜的分析与测试

利用德国 BRUKER-AXS 公司的 D8FOCUS 型 X 射线衍射仪 (CuK α_1) 分析薄膜样品的晶相结构,用 CSPM4000 原子力显微镜分析薄膜表面的微观形貌,用 UNICO 公司的 UN-2100 型紫外分光光度计测试薄膜的透射光谱。采用广州半导体材料研究所生产的 XX-2 型方块电阻仪测定薄膜的表面电阻。薄膜样品的厚度是采用 AMBIOS 公司的 XP-1 型台阶仪来测试的。

2 结果与讨论

2.1 薄膜 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 1 为不同掺杂浓度下的 ZAO 薄膜样品的 X 射线衍射谱图。在溶胶浓度、预处理温度和退火温度均相同的条件下,制备出不同掺杂浓度的 ZAO 薄膜样品。掺杂 Al 的浓度分别为 2%、

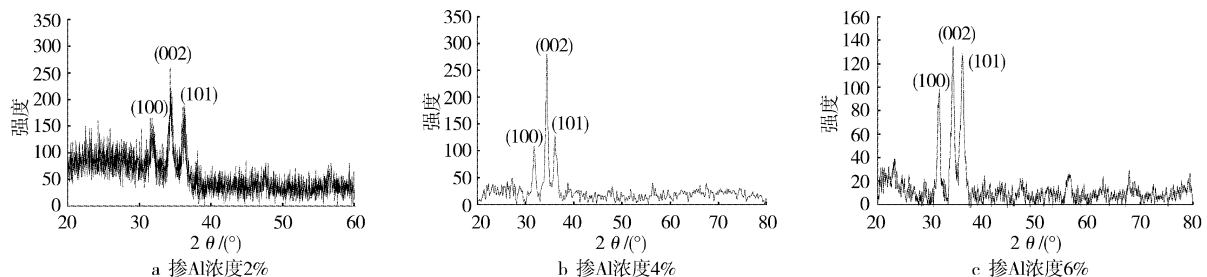


图 1 不同掺 Al 浓度下的 ZAO 薄膜的 XRD 谱

Figure 1 The XRD patterns of ZAO thin films with the various Al doping concentrations

2.2 薄膜的表面形貌分析

利用原子力显微镜 (AFM) 对薄膜样品的表面进行观察。图 2 为不同溶胶浓度的 ZAO 薄膜的原子力显微镜照片。从图中可看出,薄膜生长致密均匀、表面平整,薄膜的表面粗糙度 R_a (中心线平均粗糙度) 分别为 17.831nm 和 8.795nm,晶粒大小都比较均匀。在相同的工艺条件下,浓度增大时,其晶粒呈增大的趋势。从表面形貌整体来看,薄膜 c 轴取向度最好的是浓度为 0.6mol/L 的样品,其结晶质量较好。

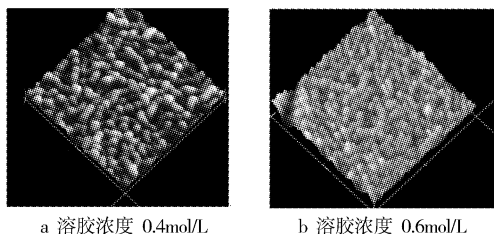


图 2 不同溶胶浓度的 ZAO 薄膜的 AFM 图

Figure 2 The AFM images of ZAO thin films with different sol concentration

2.3 薄膜的光学性能分析

图 3 为不同掺 Al 浓度下 ZAO 薄膜的透光率随波长变化的特性曲线。由图可见,薄膜在可见光范围内具有高透光性,其平

均透光率大于 80%。随着掺 Al 浓度的增加,透光率呈现出先增加后减小的趋势。这是由于掺杂浓度越大,薄膜的结构缺陷越多,结构越松散,薄膜的透光率减小。掺杂 Al 的摩尔分数为 4% 时,透光率较好。

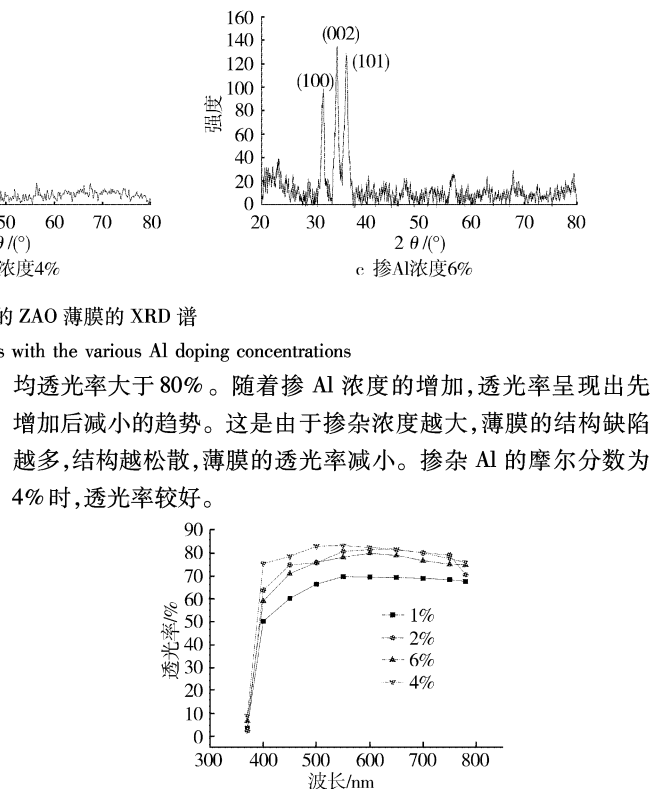


图 3 不同掺 Al 浓度的 ZAO 薄膜透射光谱
Figure 3 Optical transmittance spectra of ZAO thin films with different Al doping concentrations

随着掺杂浓度的增加,吸收边向短波方向移动,即薄膜的截止波长和吸收边这一点“蓝移”。这种“蓝移”现象可用基于 Burstein-Moss^[7]效应所引起的能隙宽化效应加以解释。随着铝掺杂浓度的增加,薄膜载流子浓度随之增加,而载流子的增加是外部杂质掺入引起的替位所致,由于掺杂引起的载流子填充了导带较低的能级,其结果使价带中的电子跃迁到导带中较高的

能级,这样的电子跃迁所需要的能量就必然要大些。由于光子的能量和光波的频率有关,频率低的光波的能量小,所以薄膜吸收光子的波长限向短波方向移动就是带隙“增大”的缘故。由于铝在 ZnO 薄膜中的溶解度有限,当铝掺杂到一定程度时其载流子浓度趋于饱和,吸收边的移动趋于一个极值,即吸收限的紫外截止都处于同一位置。而掺杂浓度为 6% 的薄膜的吸收限反而在低掺杂浓度的长波方,是由于这时掺杂引起的薄膜的结构变差已经比较严重了,定域态带尾大,所以带隙减小占了优势。

2.4 薄膜的电学性能分析

ZAO 是透明导电氧化物半导体薄膜,具有相对开放式的晶体结构,它的所有八面体晶格位置和一半的四面体晶格位置是空余的,从而使外来掺杂原子能够进入 ZnO 晶格。在 ZAO 薄膜内,氧空位和替位掺杂是载流子的主要来源,即薄膜内的载流子主要来源于氧空位以 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的置换所提供的导电电子。

图 4 为薄膜电阻率随退火温度变化的曲线图。从图中可以看出,退火温度从低到高,样品的电阻率呈现先减小后增大的趋势。其中,退火温度在 500℃ 时电阻率较小,其值为 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 。

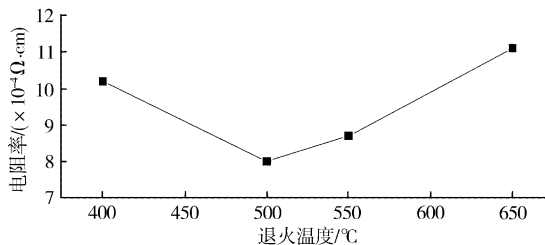


图 4 不同退火温度的 ZAO 薄膜表面电阻

Figure 4 Surface resistance of ZAO thin films with different anneal temperature

因为随着退火温度的提高,薄膜的结晶程度逐渐增加,而结晶程度的提高会导致载流子迁移率增大,所以薄膜的电阻率就降低;同时退火温度的提高会引起薄膜中氧空位浓度的增加,因此就提高了薄膜中的载流子浓度,从而降低了薄膜的电阻率。低温下制备的薄膜中存在较大的内应力,而热处理能减小薄膜内应力的作用,有益于薄膜的晶粒垂直于基片生长,优化晶体结构使薄膜导电性增强。

铝离子在 ZnO 中取代锌离子位置后提供自由电子,当温度刚开始增长时,可以增加载流子浓度,从而使电阻减小。但当温度非常高时,铝很有可能脱水生成 Al_2O_3 与 ZnO 形成固溶体^[8],

降低 ZnO 晶体中的载流子浓度,所以会降低样品的导电性能。因此,退火温度偏低或偏高都会影响 ZAO 的导电性能。

3 结 论

1) 采用 Sol-Gel 工艺,在普通玻璃片上制得了 c 轴择优取向、高可见光透过率、高导电性的掺铝氧化锌透明导电薄膜。

2) 掺铝浓度对 ZAO 薄膜的结晶取向和透射率都有一定的影响。随着掺杂浓度的增加,衍射峰呈现出先增强后降低的趋势,晶粒度先增加后减小,半高宽也是先变窄后变宽。

3) 溶胶浓度对 ZAO 薄膜的表面形貌有较大的影响,浓度增大时,其晶粒度呈增大的趋势。ZAO 薄膜的电阻率受退火温度的影响,随着退火温度的升高,电阻率先减后增的趋势,可达 $8.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 。

[参 考 文 献]

- [1] Polley T A, Carter W B, Poker D B, et al. Deposited of zinc oxide thin films by combustion CVD[J]. Thin Solid Films, 1999, 357: 132-136
- [2] Rodrigo F, Maria E D, Zaniquelli. Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route [J]. Thin Solid Films, 2004, 449: 86-93
- [3] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2003, 426: 94-99
- [4] 赵九蓬,刘丽. 新型功能材料设计与制备工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 34-35
- [5] Mohamed G A, Momhamed E A, Elfadl A A, et al. Optical properties and surface morphology of Li-doped ZnO thin films deposited on different substrates by DC magnetron sputtering method [J]. Physical B, 2001, 308-310: 949-953
- [6] 陆峰,徐成海. 透明导电 ZnO: Al (ZAO) 薄膜的性能分析[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(1): 75-78
- [7] 张德恒. 透明导电薄膜中光吸收边的移动[J]. 半导体杂志, 1998, 23(3): 34-43
- [8] Tsubota T, Ohtaki M, Eguchi K, et al. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high temperature thermoelectric conversion [J]. J. Matter. Chem., 1997, 7(1): 85-90

(上接第 30 页)

[参 考 文 献]

- [1] 孙丽荣,王军,黄柏辉. 导电胶粘剂的现状与进展[J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(3): 60-63
- [2] 吴人洁. 复合材料[M]. 天津:天津大学出版社, 2000. 158-165
- [3] Shi F G, Abduah M, Chungpaiboonpatana S, et al. Electrical conduction of anisotropic conductive adhesives; effect of size distribution of conducting filler particles [J]. Mater. Sci. Semicond Process, 1999, 2: 263-269

- [4] Sun M. Conductivity of conductive polymer for flip chip bonding and bga socket [J]. Microelectron J, 2001, 32: 197-203
- [5] Li L, Lizzul C, Kim H, et al. Electrical, structural and processing properties of electrically conductive adhesives [J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1993, 16(8): 843-851
- [6] Charles Guan Y, Han Kenneth N. An electrochemical study on the dissolution of copper and silver from silver-copper alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(6): 1819-1825
- [7] 黄世强,肖汉文,黄应昌. 特种胶粘剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 139-169