

具有 C 轴取向 Al^{3+} 掺杂型 ZnO 薄膜的 溶胶 - 凝胶法制备及其性能研究*

郑春满, 宋植彦, 魏海博, 帖楠, 谢凯
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 以乙二醇甲醚为溶剂, 采用 Sol-Gel 法制备出具有 C 轴取向、可导电的 Al^{3+} 离子掺杂 ZnO 透明薄膜, 并利用场发射扫描电镜、X-射线衍射、能谱分析、标准四探针和反射光谱仪等对薄膜的组成、结构和光学性能进行了分析。结果表明: Al^{3+} 离子掺杂 ZnO 薄膜为六方纤锌矿型结构, 由六棱柱状阵列构成, 具有 C 轴择优取向; 薄膜电阻率随 Al^{3+} 离子掺杂浓度的升高而降低; 在可见光区域, 薄膜透光率随 Al^{3+} 离子掺杂浓度的升高而降低, 掺杂 3% ZnO 薄膜的透光率达到 90% 左右, 禁带宽度为 3.25 eV, 具备制作薄膜太阳能电池透明导电电极材料的应用价值。

关键词: 溶胶 - 凝胶; ZnO 薄膜; Al^{3+} 离子掺杂; 制备

中图分类号: O648 文献标志码: A 文章编号: 1001-2486(2012)03-0033-05

The study on the preparation of Al^{3+} doped ZnO thin films with [002] oriented by sol-gel method and its properties

ZHENG Chunman, SONG Zhiyan, WEI Haibo, TIE Nan, XIE Kai

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The aluminum-doped ZnO thin films with [002] oriented were prepared using 2-methoxyethan as a solvent system by the sol-gel method. The composition, structure and optical properties were studied by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) and Spectral shape. The results showed that the ZnO films are hexagonal wurtzite structure, which consists of hexagonal rods growing along C axis. The resistivity of the aluminum-doped ZnO thin films decreases with the increase of the content of Al^{3+} . In the visible region, the light transmittance of the ZnO thin films with 3% aluminum is about 90%, and the band gap is about 3.25 eV, which can meet the material requirements for photoelectric devices such as photovoltaic solar cell.

Key words: Sol-Gel; ZnO thin film; Aluminum-doped; preparation

氧化锌 (ZnO) 薄膜作为 II - VI 族宽禁带半导体材料, 具有低介电常数、高化学稳定性、优良的光电和压电特性以及机电耦合性等。同时, ZnO 薄膜及器件的制备工艺可与硅微电子集成工艺相容, 易于实现光电集成。因此, ZnO 薄膜在众多领域有着广泛的应用, 如用作太阳能电池的透明导电膜和过渡层, 用于压电器件、平板显示器的透明电极、电磁防护屏建筑玻璃的红外反射涂层以及传感器等方面^[1-3]。

与纯相 ZnO 薄膜相比, Al^{3+} 离子掺杂 ZnO 薄膜具有一系列优点而成为国内外研究热点^[4-6]。(1) 宽禁带值一般大于 3.1 eV (可见光光子的能量), 具有紫外截止特性; (2) 可见光区透射率高、对红外光区具有高反射率。可见光区平均透射率约为 85%, 红外光区反射率约为 80%; (3) 导电性能好, 直流电阻率最低可达 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量

级; (4) 载流子浓度 n 值较大, 可达 $10^{19} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$; (5) 霍尔迁移率通常在 $10 \sim 40 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

目前, Al^{3+} 离子掺杂的 ZnO 薄膜的制备方法很多, 主要有磁控溅射法^[7]、喷雾热分解法^[7]、金属有机物化学气相沉积法^[7-8]、脉冲激光沉积法^[7]、激光分子束外延法^[7]、溶胶 - 凝胶法^[7, 9]、化学气相沉积法^[7]等。与其他方法相比较, 溶胶 - 凝胶法^[7, 9]具有成膜均匀性好, 与衬底附着力强, 易于原子级掺杂, 可精确控制掺杂水平等优点, 而且无需真空设备, 工艺简单, 可获得理想厚度和组分的薄膜。如 Xue 等^[10]采用溶胶凝胶法制备了 Al^{3+} 离子掺杂的 ZnO 薄膜, 电阻率最低可达 $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光区的透过率达到 90% 以上; Lou 等^[11]以二乙醇胺为溶剂, 采用溶胶凝胶法制备了 ZnO 薄膜, 其禁带宽度为 3.265

* 收稿日期: 2011-06-22

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (10JJ4045); 国防科技大学校预研资助项目 (JC08-01-06)

作者简介: 郑春满 (1976-), 男, 山东平度人, 副教授, 博士, E-mail: zhengchunman@hotmail.com

~3.293 eV。

本文主要以乙二醇甲醚为溶剂,采用溶胶-凝胶方法制备 Al^{3+} 掺杂型的 ZnO 薄膜,利用一系列的分析测试手段系统地薄膜的组成、结构和光学性能进行了分析。

1 实验

1.1 Al^{3+} 掺杂 ZnO 薄膜的制备

利用预先制备的胶体,通过 Dip-coating 方法在已清洗洁净的载玻片上制备 Al^{3+} 掺杂型 ZnO 薄膜。溶胶由二水合醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)、乙二醇甲醚(溶剂)、单乙醇胺(稳定剂)以及不同浓度的六水合氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%) 制得。其中, Zn^{2+} 物质的量浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 单乙醇胺和 Zn^{2+} 物质的量之比为 1:1, 铝离子的浓度与锌离子摩尔比分别为 1.0%、3.0% 和 5.0%。混合溶液在 60°C 下搅拌 8 h 变澄清, Dip-coating 制备的薄膜置于 90°C 烘箱中烘干,通过重复 Dip-coating 操作制备具有不同厚度的薄膜。膜的预处理温度为 310°C , 最终高温处理温度为 600°C , 恒温时间为 10 min, 升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

1.2 测试与表征

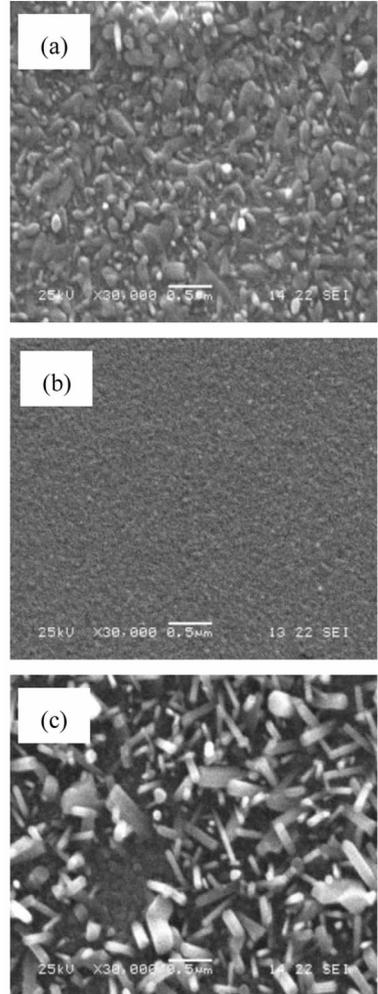
采用日本 HITACHI S4800 场发射扫描电镜观察样品的表面形貌; 采用德国布鲁克 D8 ADVANCED 型 X-射线衍射仪, 以 $\text{CuK}\alpha$ 为 X 射线源, 扫描步长为 $0.02^\circ/0.15\text{s}$, 对所得产物的物相与其结构进行测定; 采用 SX1934 (SZ282) 型数字式四探针测试仪测量薄膜的方块电阻并计算薄膜的电阻率; 采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda 900 反射光谱仪对薄膜进行光谱测量, 采样间隔为 1 nm, 光谱范围 300 ~ 2000 nm。

2 结果与讨论

2.1 Al^{3+} 掺杂 ZnO 薄膜的形貌、组成与结构分析

在 ZnO 薄膜中, 组成、结构和形貌都是影响其电学和光学性能的重要因素。图 1 是不同 Al^{3+} 掺杂浓度下所制备的 ZnO 薄膜的 SEM 图。可以看出, Al^{3+} 掺杂浓度为 1.0% 的 ZnO 颗粒堆积紧密, 形成了均匀致密、表面呈现为不完整的六角柱状分布的薄膜; 掺杂浓度为 3.0% 的氧化锌薄膜在 600°C 热处理后, 薄膜中氧化锌的晶粒非常细小, 说明随着铝掺杂浓度的升高, 高温下氧化锌晶粒的生长受到了明显抑制; 但是, 随着 Al^{3+}

掺杂浓度进一步提高, 如图 1(c) 所示, ZnO 薄膜结晶度进一步提高, 出现了垂直于衬底的具有较好结晶性能 ZnO 纳米晶, 对于这一现象形成原因将在下面进行详细分析。



(a) Al^{3+} 掺杂浓度 1.0%

(b) Al^{3+} 掺杂浓度 3.0%

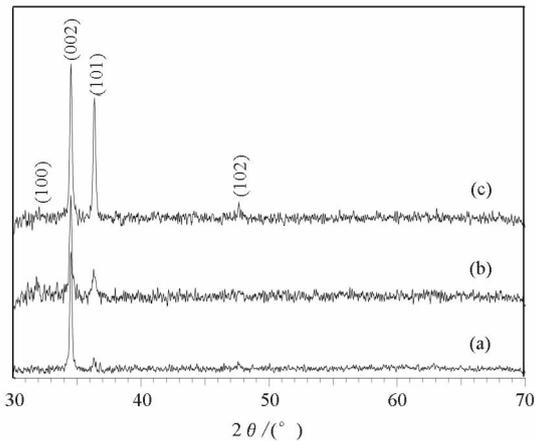
(c) Al^{3+} 掺杂浓度 5.0%

图 1 不同 Al^{3+} 掺杂浓度所制备 ZnO 薄膜 SEM 图

Fig. 1 SEM of ZnO films with different Al^{3+} concentration

在溶胶制备过程中, 铝元素是否掺杂进入 ZnO 晶格是掺杂的关键。图 2 是不同 Al^{3+} 掺杂浓度下所制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图。从图中可以看出, 2θ 为 31.49° 、 34.41° 、 35.86° 、 47.54° 处出现了分别归属于 (100)、(002)、(101) 和 (102) 晶面的氧化锌的衍射峰^[12-13], 但并未出现归属于氧化铝的衍射峰。这说明: (1) Al^{3+} 掺杂 ZnO 薄膜具有与 ZnO 相同的晶体结构, 即六方纤锌矿结构。而 $2\theta = 34.41^\circ$ 的衍射峰为 (002) 晶面衍射峰, 表明样品具有 (002) 晶向择优取向, 即纤锌矿结构 C 轴择优取向生长。这与图 1 中的 SEM 分析相一致; (2) 虽然 Al 元素进入 ZnO 薄膜中, 但

Al元素的掺杂没有形成新的化合物(Al₂O₃), Al³⁺只起掺杂替代Zn²⁺作用。



- (a) Al³⁺ 掺杂浓度 1.0%
 (b) Al³⁺ 掺杂浓度 3.0%
 (c) Al³⁺ 掺杂浓度 5.0%

图2 不同 Al³⁺ 掺杂浓度制备 ZnO 薄膜 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD patterns of ZnO films with different Al³⁺ concentration

同时,由图可知,与标准 ZnO 薄膜相比,由于 Al 的掺杂效应造成了晶格畸变、衍射角偏离的现象。随着铝离子掺杂浓度提高,归属于(101)晶面衍射峰强度逐渐增强,而且逐渐向右发生偏移。由于铝离子半径小于锌离子半径,当 Al³⁺ 在 ZnO 晶格中掺杂替代 Zn²⁺ 后,在结晶过程中会产生残余应力,即 Al³⁺ 对 Zn²⁺ 的掺杂替代必然会造成晶格畸变。根据文献[14],随着 Al³⁺ 的掺杂越多,晶格畸变现象也越严重,衍射角偏离也越大,但不会无限制偏离,因为 Al³⁺ 加入量达到一定程度时,将形成 Al₂O₃ 晶体,不起掺杂替代作用了。这也是 Al³⁺ 掺杂浓度为 5.0% 的 ZnO 薄膜出现了垂直于衬底的具有较好结晶性能的 ZnO 纳米晶的主要原因之一。

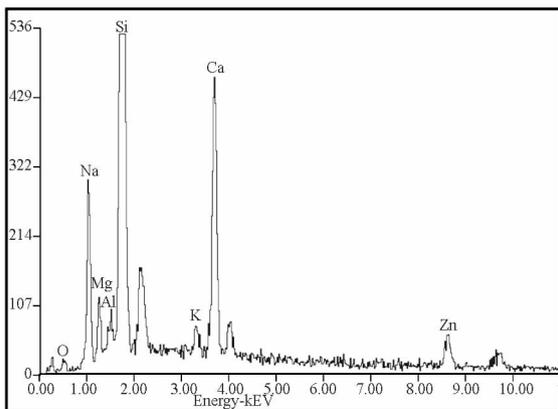


图3 Al³⁺ 掺杂浓度 3% 制备 ZnO 薄膜 EDX 分析
 Fig. 3 The EDX analyse of ZnO films with 3% Al³⁺

为进一步研究 Al³⁺ 掺杂 ZnO 薄膜组成,采用 EDX 对 Al³⁺ 掺杂浓度 3.0% 制备 ZnO 薄膜进行分析,如图 3 所示。从图中可以看出,薄膜中包括锌、铝、钠、镁、硅、钙、钾、氧等多种元素,其中钠、镁、硅、钙、钾等为玻璃基底所含元素。薄膜中铝元素与锌元素的比例并非最初原料所掺杂的 3.0%。这可能是玻璃基底中含有元素铝缘故。

2.2 Al³⁺ 掺杂 ZnO 薄膜电学与光学性能分析

表 1 是不同掺铝量与 ZnO 薄膜电阻的关系。从表 1 中可以看出,纯 ZnO 薄膜电阻率最高,为 3730 Ω · cm;随着 Al³⁺ 掺杂浓度的提高,薄膜电阻率下降,Al³⁺ 掺杂浓度 5.0% 时薄膜电阻率为 1.56 Ω · cm。

表 1 不同掺铝量与 ZnO 薄膜电阻的关系

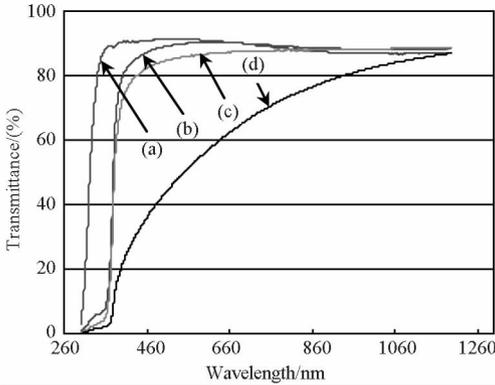
Tab. 1 The relationship of resistivity and the content of Al³⁺

样品	浓度 (mol · L ⁻¹)	掺铝量 (%)	电阻率 (Ω · cm)
A	0.5	0	3730
B	0.5	1.0	2.36
C	0.5	3.0	1.56
D	0.5	5.0	1.34

文献[6]表明,在通常条件下,ZnO 薄膜导电机制主要是通过晶界热离子的热场发射,在较高温度下,主要是电离杂质散射,而且晶体不完整性导致的严重散射使纯 ZnO 薄膜的电阻率最高。当 ZnO 薄膜中掺入 Al³⁺ 后,Al 原子趋向于以 Al³⁺ + 3e 的方式发生固溶,Al³⁺ 离子占据晶格中 Zn²⁺ 离子位置,形成一个 +1 价正电荷中心 AlZn 和一个多电子,这个多余的价电子挣脱束缚而成为导电电子,增加了薄膜中自由电子和载流子浓度,从而使薄膜电阻率降低。而且,铝离子浓度越高,薄膜中导电电子越多,其电阻率也越低。

图 4 是不同 Al³⁺ 掺杂浓度下所制备的 ZnO 薄膜的透过率光谱图。由图可见,(1)所有样品在近紫外光波段透射率急剧减小,对紫外光截止,这主要是 ZnO 薄膜的光学禁带宽度所致,薄膜的光谱吸收限约为 365 nm。(2)在可见光范围内,当 Al³⁺ 掺杂浓度小于 3.0% 时,薄膜透射率较高,平均达到 90% 左右,并且吸收边陡峭,表明薄膜结晶质量良好,均匀致密,呈现典型宽禁带半导体薄膜的光学特征,这种具有高透光率 ZnO 薄膜在用作窗口材料方面具有很大潜力;当 Al³⁺ 掺杂浓度为 5.0% 时,薄膜在可见光区的透射率较其他样品有较大降低,结合前述 SEM 和 XRD 分析,这

与样品表面形成垂直于衬底的具有较好结晶性能 ZnO 纳米晶有关,此时薄膜中缺陷、晶界等成分不均匀处也大大增加,造成光的散射,使得散射因子 S 和吸收系数 α 同时增加,导致薄膜透射率下降。



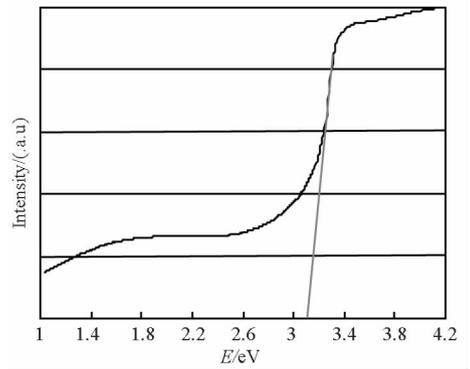
(a) 空白基底
 (b) Al^{3+} 掺杂浓度为 1.0%
 (c) Al^{3+} 掺杂浓度为 3.0%
 (d) Al^{3+} 掺杂浓度为 5.0%

图 4 不同 Al^{3+} 掺杂浓度下所制备的 ZnO 薄膜的透过率光谱图

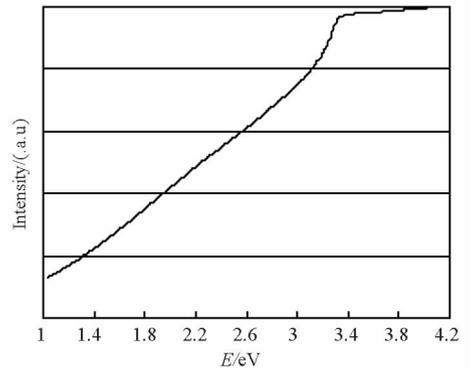
Fig. 4 The spectrogram of ZnO films with different Al^{3+} concentration

由光谱吸收理论可知,当光子能量大于禁带宽度 E_g 以后,吸收曲线将急剧上升,表示有强烈光吸收,这一吸收系数快速上升过程对应电子的直接跃迁过程。根据透过曲线可计算出薄膜吸收曲线,从而推算 ZnO 薄膜的禁带宽度,并计算出本征吸收限^[15]。

图 5 是不同 Al^{3+} 掺杂浓度下所制备的 ZnO 薄膜的吸收谱图。从图中可以看出,掺杂浓度为 1.0% 和 3.0% 的 ZnO 薄膜的禁带宽度均在 3.2 eV 左右,这与其它报道的 ZnO 材料的禁带宽度 3.30 eV 基本符合。当 Al^{3+} 掺杂浓度为 5.0% 时,薄膜的吸收曲线并未出现急剧上升,这与该样品在制备过程中所形成的组成和结构有关。



(b) Al^{3+} 掺杂浓度为 3.0%



(c) Al^{3+} 掺杂浓度为 5.0%

图 5 不同 Al^{3+} 掺杂浓度下所制备的 ZnO 薄膜的吸收谱图

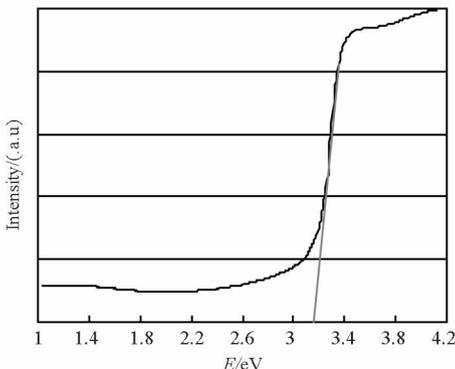
Fig. 5 The absorbance of ZnO films with different Al^{3+} concentration

3 结 论

以乙二醇甲醚为溶剂,单乙醇胺为稳定剂,采用 Sol-Gel 法制备出了具有高度 C 轴取向性、可导电的 Al^{3+} 离子掺杂的 ZnO 透明薄膜。 Al^{3+} 离子掺杂浓度为 3% 时所制备的 ZnO 薄膜的电阻率均值为 $1.56 \Omega \cdot cm$,其结构为六方纤锌矿型,由六棱柱状阵列构成,具有高度的 C 轴择优取向;在可见光区域透光率达到 90% 左右,禁带宽度为 3.2 eV 左右,具备制作薄膜太阳能电池透明导电电极材料的应用价值。

参考文献 (References)

[1] Atsushi T, Akira O, Takeyoshi O, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [J]. Nature Materials, 2005, 4: 42-46.
 [2] 邢光建, 李钰梅, 江伟, 等. ZnO 薄膜的 p 型掺杂研究进展[J]. 真空, 2009, 49(4): 41-48.
 XING Guangjian, LI Yumei, JIANG Wei, et al. Recent progress in R&D of p-type doping of ZnO thin films [J]. Vacuum, 2009, 49(4): 41-48. (in Chinese)
 [3] Chen Y, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth



(a) Al^{3+} 掺杂浓度为 1.0%

- and characterization [J]. *Journal of Applied physics*, 1998, 84(7): 3912–3916.
- [4] Xue S W, Zu X T, Zheng X G, et al. Effect of annealing and dopant concentration on the optical characteristics of ZnO:Al thin films by sol-gel technique [J]. *physic B: Condensed Matter*, 2006, 382: 201–204.
- [5] Valle G G, Hammer P, et al. Transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by Sol-gel dipcoating [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 1009–1013.
- [6] 尹玉刚, 沈鸿烈, 楼晓波, 等. 溶胶-凝胶法生长(002)高度择优取向的 ZnO:Al 薄膜[J]. *功能材料*, 2008(7): 1122–1125.
- YIN Yugang, SHEN Honglie, LOU Xiaobo, et al. Highly (002) oriented ZnO:Al films prepared by Sol-gel method [J]. *Journal of Functional Materials*, 2008(7): 1122–1125. (in Chinese)
- [7] 倪星元, 姚兰芳, 沈军, 等. 纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- NI Xingyuan, YAO Lanfang, SHEN Jun, et al. The preparation technology of Nano-materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. (in Chinese)
- [8] Zhao L, Lian J S, Liu Y H, et al. Structural and optical properties of nanostructured ZnO thin films deposited on quartz glass [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 8451–8455.
- [9] Keh M L, Pajjay T. Growth mechanism and characterization of ZnO:Al multi-layered thin films by sol-gel technique [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 8601–8604.
- [10] Lu W L, Huang K C, Hung P K, et al. Study of textured ZnO:Al thin film and its optical properties for thin film silicon solar cells [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(1): 52–56
- [11] Lou X B, Shen H L, Zhang H, et al. Optical properties of nanosized ZnO films prepared by sol-gel process [J]. *Transactions Nonferrous met Soc China*, 2007, 17: 814–817.
- [12] 高立, 张建民. 带隙可调的 Al, Mg 掺杂 ZnO 薄膜的制备 [J]. *物理学报*, 2009, 58(10): 7199–7203.
- GAO Li, ZHANG Jianmin. Preparation of Mg and Al co-doped ZnO thin films with tunable band gap [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(10): 7199–7203. (in Chinese)
- [13] 张天宝, 李金培. 制备条件对铝掺杂氧化锌(AZO)薄膜结构和电学性质的影响[J]. *影像科学与光化学*, 2009, 27(6): 452–461.
- ZHANG Tianbao, LI Jinpei. Effects of preparing conditions on structure and electrical properties of AZO films [J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2009, 27(6): 452–461. (in Chinese)
- [14] Jiang X, Wong F L, Fung M K, et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83: 1875–1879.
- [15] Dieter K S. 半导体材料与器件表征技术[M]. 刘爱民, 张贺秋, 刘艳红, 等译. 大连: 大连理工大学出版社, 2008.
- Dieter K S. Semiconductor material and device characterization [M]. LIU Aimin, ZHANG Heqiu, LIU Yanhong, et al. Dalian: Dalian University of Technology Press, 2008. (in Chinese)
- [5] Lee H P, Reiman S E, Dillon C H. Robust nonlinear dynamic inversion control for a hypersonic cruise vehicle [R]. AIAA 2007–6685, 2007.
- [6] Kawaguchi J, Miyazawa Y. Stochastic evaluation and optimization of the hierarchy-structured dynamic inversion flight control [R]. AIAA 2009–6175, 2009.
- [7] 武立军, 贺有智. 应用时标分离和动态逆方法设计飞行器的姿态控制系统 [J]. *现代防御技术*, 2007, 35(4): 55–58.
- WU Lijun, HE Youzhi. Design method to attitude control system of flying vehicle with dynamic inversion and time scale separation [J]. *Modern Defence Technology*, 2007, 35(4): 55–58. (in Chinese)
- [8] 戴先中. 多变量非线性系统的神经网络逆控制方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 29–45.
- DAI Xianzhong. Neural network inverse control method for multivariable nonlinear system [M]. Beijing: Science Press, 2005: 29–45. (in Chinese)

(上接第 32 页)

参考文献 (References)

- [1] Snell S A, Enns D F, Garrard L. Nonlinear inversion flight control for a super maneuverable aircraft [J]. *Journal of Guidance, Control, and Dynamics*, 1992, 15(4): 976–984.
- [2] Wang Q, Stengel R F. Robust nonlinear control of a hypersonic aircraft [J]. *Journal of Guidance, Control, and Dynamics*, 2000, 23(4): 577–585.
- [3] 张友安, 胡云安, 苏身榜. BTT 导弹控制系统鲁棒动态逆设计 [J]. *宇航学报*, 2002, 32(2): 89–91.
- ZHANG Youan, HU Yunan, SU Shenbang. Robust dynamic inversion control for BTT missile [J]. *Journal of Astronautics*, 2002, 32(2): 89–91. (in Chinese)
- [4] 刘燕斌, 陆宇平. 非线性动态逆控制在高超飞控系统中的应用 [J]. *应用科学学报*, 2006, 24(6): 613–617.
- LIU Yanbin, LU Yuping. Application of nonlinear dynamic inversion control in flight control of hypersonic vehicle [J]. *Journal of Applied Sciences*, 2006, 24(6): 613–617. (in Chinese)