

# 退火温度对铝掺杂氧化锌薄膜晶体质量及光电性能的影响

郭德双<sup>1</sup>, 陈子男<sup>1</sup>, 王登魁<sup>1\*</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 方铤<sup>1</sup>, 房丹<sup>1</sup>, 林逢源<sup>1</sup>, 王新伟<sup>2</sup>, 魏志鹏<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

<sup>2</sup> 长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 研究了退火温度对原子层沉积(ALD)生长的铝掺杂氧化锌(AZO)薄膜光电性能的影响,结果发现:AZO薄膜在 600 °C 退火后,X 射线衍射峰的半峰全宽从未退火时的 0.609°减小到 0.454°,晶体质量得到提升;600 °C 退火后,薄膜的表面粗糙度从未退火时的 0.841 nm 降低至 0.738 nm;400 °C 退火后,薄膜的载流子浓度和迁移率均达到最大值,分别为  $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  和  $4.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,之后随着退火温度进一步升高,载流子浓度和迁移率降低;退火温度由 300 °C 升高到 600 °C 过程中薄膜的吸收边先蓝移后红移。

**关键词** 材料; 光学性能; 电学性能; 铝掺杂氧化锌薄膜; 退火; 原子层沉积技术

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0403002

## Effects of Annealing Temperature on Crystal Quality and Photoelectric Properties of Al-Doped ZnO Thin Film

Guo Deshuang<sup>1</sup>, Chen Zinan<sup>1</sup>, Wang Dengkui<sup>1\*</sup>, Tang Jilong<sup>1</sup>, Fang Xuan<sup>1</sup>,  
Fang Dan<sup>1</sup>, Lin Fengyuan, Wang Xinwei<sup>2</sup>, Wei Zhipeng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

**Abstract** The effects of annealing temperature on the photoelectric properties of Al-doped ZnO (AZO) film grown with atomic layer deposition (ALD) technique are investigated. It is found that the full width at half maximum of X-ray diffraction peaks of the AZO thin film decreases from 0.609° before annealing to 0.454° after annealing at 600 °C, and the crystal quality is improved. The surface roughness of thin film reduces from 0.841 nm before annealing to 0.738 nm after annealing at 600 °C. The carrier concentration and mobility ratio of the thin film annealed at 400 °C are the largest, and they are  $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and  $4.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. However, as the annealing temperature continues to increase, the carrier concentration and mobility ratio decrease. With the annealing temperature increases from 300 °C to 600 °C, the absorption edge of the thin film shows blue-shift at first and then red-shift.

**Key words** materials; optical properties; electrical properties; aluminum-doped ZnO films; annealing; atomic layer deposition technique

**OCIS codes** 310.6860; 310.6870; 160.6000

收稿日期: 2018-11-19; 修回日期: 2018-12-13; 录用日期: 2019-01-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0402800)、国家自然科学基金(61674021,11674038,61704011)、吉林省科技发展规划(20160519007JH,20160520117JH,20160204074GX,20170520118JH,20160203015GX)、长春理工大学科技创新基金(XJJLG-2016-11,XJJLG-2016-14)

\* E-mail: wccwss@foxmail.com

# 1 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种多用途半导体材料, 铝 (Al) 掺杂 ZnO (AZO) 薄膜具有光透射率高、电阻率低、无毒、材料成本低、稳定性好且制备方式简单<sup>[1]</sup> 等优点, 是目前最有前途的透明导电氧化物薄膜之一。上述优异的性能使得 AZO 在显示器<sup>[2]</sup>、薄膜晶体管、太阳能电池<sup>[3-5]</sup> 和传感器<sup>[6-7]</sup> 等器件中被应用。同时, 透明导电氧化物具有载流子浓度高, 可以实现表面等离子体共振的波长可调谐<sup>[8-9]</sup>、低损耗<sup>[10]</sup> 等优点, 在表面等离子体增强方面具有广阔的应用前景。但是, ZnO 薄膜经掺杂后会出现许多缺陷, 如: 由施主杂质引起的晶格缺陷<sup>[11]</sup>, 与衬底之间产生的晶格失配<sup>[12]</sup>, 薄膜内存在残余应力<sup>[13]</sup> 等, 这些缺点会严重影响薄膜的电学及光学性质。

陈子男等<sup>[14]</sup> 认为铝组分的变化可引起 AZO 薄膜光电性质的变化。Kuo 等<sup>[15]</sup> 认为退火是一种改善 AZO 薄膜晶体质量的方法。退火可以释放材料中的残余应力, 使内部原子吸收的能量发生扩散, 调整晶体的结构, 从而提高薄膜的晶体质量<sup>[16-18]</sup>。此外, 退火还可以降低缺陷浓度, 改变薄膜的载流子浓度和迁移率, 进而影响薄膜的电阻率以及光学带隙, 达到改善薄膜光电性质的目的。

AZO 薄膜的制备方法有磁控溅射法、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、真空蒸镀法、化学气相沉积法和原子层沉积 (ALD) 法<sup>[19-21]</sup> 等。由于 ALD 技术具有制备工艺简单、膜厚控制精确, 以及制备的薄膜致密、连续、均匀等优点, 所以本课题组采用 ALD 技术在蓝宝石衬底上制备 AZO 薄膜, 并在空气氛围中进行退火处理, 退火温度为 300~600 °C, 然后研究退火对 AZO 薄膜结构、电学和光学性能的影响。

# 2 实验

采用原子层沉积设备 (LabNanoTM 9000 Thermal ALD) 在蓝宝石衬底上生长 AZO 薄膜。前驱体原料分别选择二乙基锌 (DEZ)、三甲基铝 (TMA) 和水, 生长温度为 200 °C, 铝和锌的生长周期比为 1:20, 总的生长周期为 525 个周期。

将生长的 AZO 薄膜置于石英管炉中进行退火处理, 退火温度分别为 300, 400, 500, 600 °C, 退火氛围为空气, 升温时间为 0.5 h, 保温时间为 1 h, 退火结束后随炉自然冷却至室温。

采用德国 Bruker 公司的 D8 Focus 型粉末衍射

仪对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试, 并采用 Multimode 8 型原子力显微镜 (AFM) 观测薄膜的表面形貌; 采用美国 Bio-Rad 公司的 HL5500 型霍尔测试设备对薄膜的载流子浓度与迁移率进行测试; 采用日本岛津公司的 UV-2450 型紫外分光光度计测定薄膜的吸收光谱, 扫描的波长范围为 300~500 nm。

# 3 结果与讨论

为了研究退火温度对 AZO 薄膜晶体性质的影响, 对 AZO 薄膜进行 XRD 测试, 结果如图 1 所示。衍射峰对应的衍射角 ( $2\theta$ ) 分别为 34.43°、36.27°、37.5°, 通过对比 JCPDS 卡中 36-1451 号 ZnO 的衍射谱和 47-1292 号氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的衍射谱可知: 上述 3 个衍射峰分别对应的是 ZnO 的 (002) 晶面、(101) 晶面与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 (311) 晶面。退火前后, 衍射峰的位置没有发生变化, 这表明退火并没有改变薄膜的晶体结构。判断 AZO 薄膜晶体质量的一个重要因素是衍射峰的半峰全宽 (FWHM), 通过拟合估算出了 (101) 晶面 X 射线衍射峰的 FWHM 值, 如图 1 中的插图所示。随着退火温度升高到 600 °C, (101) 晶面的衍射峰强度增强, 峰变得尖锐, 并且 FWHM 从 0.609° 减小到 0.454°, 这表明: 随着退火温度升高, AZO 薄膜中的小晶粒聚结, 内部应力减小, 结晶度提高。这是由于内部原子获得能量后, 原本固定的原子在吸收能量后发生移动, 导致空位被填充, 间隙原子 (锌原子) 减少, 位错移动到晶界处或薄膜表面而消失, 导致许多非平衡缺陷消失, 从而提高了薄膜的结晶质量。

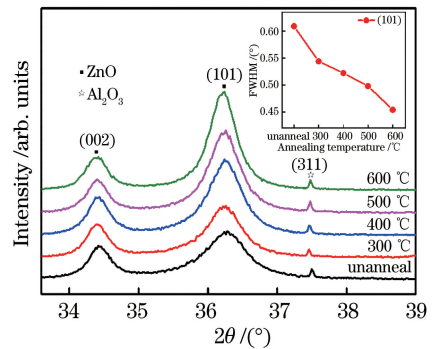


图 1 不同温度退火后 AZO 薄膜的 XRD 谱

(插图为 ZnO(101) 晶面 FWHM 随退火温度的变化)

Fig. 1 XRD patterns of AZO film annealed at different temperatures (the illustration shows the change of FWHM of ZnO (101) crystal face with annealing temperature)

采用 AFM 表征不同温度退火以及未退火样品的表面形貌,以研究退火温度对 AZO 薄膜表面形貌的影响。图 2 为未退火样品与在 300,400,500,600 °C 退火后样品的 AFM 图,测得它们的方均根 (RMS) 粗糙度 ( $R_q$ ) 分别为 0.841,0.836,0.761,

0.751,0.738 nm。可以看出,与未退火的样品相比,退火后的样品具有更低的表面粗糙度,这是因为退火后,原子获得了更多的能量而在内部进行移动,较小的晶粒被较大的晶粒吞并,从而提高了薄膜表面的平整度。

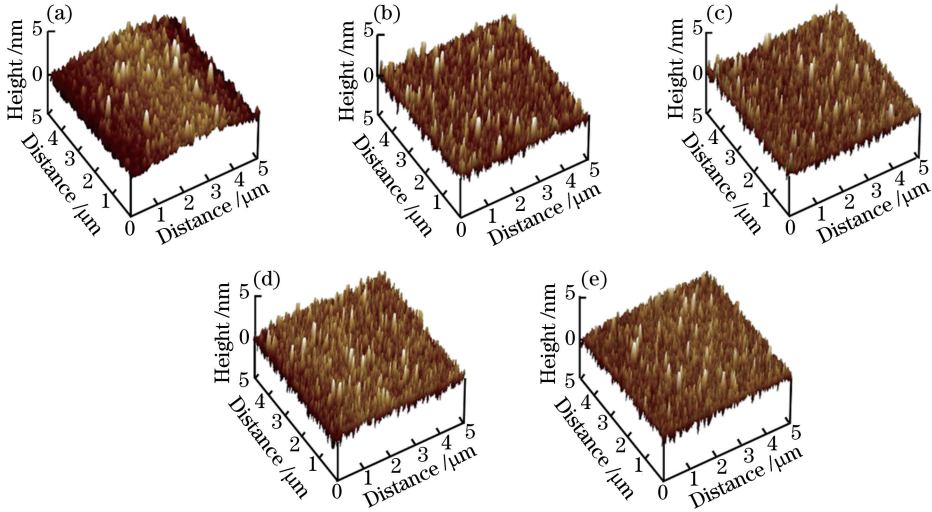


图 2 不同温度退火后 AZO 薄膜的 AFM 图。(a) 未退火;(b) 300 °C 退火;(c) 400 °C 退火;(d) 500 °C 退火;(e) 600 °C 退火  
Fig. 2 AFM images of AZO thin film annealed at different temperatures. (a) Unannealed sample; (b) annealed at 300 °C; (c) annealed at 400 °C; (d) annealed at 500 °C; (e) annealed at 600 °C

为了分析退火对 AZO 薄膜光电性能的影响,分别对样品进行了霍尔测试和吸收光谱测试。图 3 为 AZO 薄膜在空气氛围中于 300,400,500,600 °C 退火后载流子浓度与迁移率的变化谱图。由图 3 可以发现:随着退火温度逐渐升高,载流子浓度与迁移率均呈先增大后减小的趋势;当退火温度为 400 °C 时,薄膜的载流子浓度和迁移率均达到最大值,分别为  $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  和  $4.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;当退火温度从 300 °C 升高到 400 °C 时,薄膜具有较高的载流子浓度和迁移率,这是因为当退火温度升高时,更多的能量使得原子移动,材料的晶格质量提高,缺陷浓度减小,散射概率降低,从而降低了缺陷对电子的束缚,增大了载流子浓度和迁移率;当退火温度进一步升高到 600 °C 时,载流子浓度与迁移率均下降。退火温度继续升高后,空气中的氧元素与氧空位结合,故而载流子浓度降低。而迁移率的降低则可能是由于在晶界上,金属原子作为供体变得不活跃,改变了电荷在晶粒间传输的势垒<sup>[22]</sup>。薄膜的电阻率与载流子浓度、迁移率的关系为

$$\rho = 1/(N_e \mu), \quad (1)$$

式中: $\rho$  为电阻率; $N_e$  为载流子浓度; $\mu$  为迁移率。通过(1)式可知,电阻率与载流子浓度、迁移率的乘积成反比,通过载流子浓度和迁移率的变化可知,薄

膜的电阻率随退火温度的升高而先减小后增大,在 400 °C 退火的 AZO 薄膜实现了最低的电阻率,400 °C 为最佳退火温度。

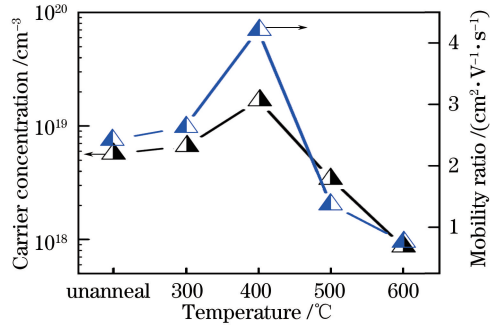


图 3 退火温度与载流子浓度、迁移率的关系  
Fig. 3 Carrier concentration and mobility ratio of AZO thin films as a function of annealing temperature

图 4 为不同温度退火后 AZO 薄膜的吸收光谱。从图 4 中可以看出:未退火样品以及在 300,400,500,600 °C 退火后的样品的吸收边分别位于 383,381,378,382,385 nm;随着退火温度升高,吸收谱发生先蓝移后红移的现象。为了解释这种现象,对薄膜的带隙进行了研究。直接带间跃迁的光学带隙的相关方程为<sup>[15,17]</sup>

$$ah\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

式中: $C$ 为直接跃迁的常数; $\alpha$ 为光吸收系数; $h$ 为普朗克常数; $\nu$ 为光子频率; $E_g$ 为光学带隙。对于直接跃迁,可以根据 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 的截距获得光学带隙 $E_g$ 。利用外推法计算得到不同样品的光学带隙,如图4中的插图所示,可见:随着退火温度从300℃升高到600℃,AZO薄膜的光学带隙先展宽后变窄,并在400℃时达到最大值3.28 eV;未退火样品以及在300,500,600退火的样品的带隙分别为3.23,3.25,3.24,3.22 eV。这是由于随着退火温度逐渐升高,载流子浓度先增大后减小,引起了Moss-Burstein效应,其费米能级先随着载流子浓度的增大而上移进入导带,而若要将价电子激发为自由载流子,就必须把它们激发到费米能级以上,使光学带隙变宽,而后当载流子浓度下降时,费米能级下移,光学带隙变窄。

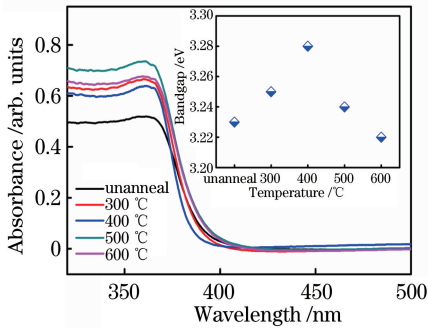


图4 不同温度退火后AZO薄膜的吸收谱(插图为AZO薄膜的光学带隙)

Fig. 4 Absorption spectra of AZO thin film annealed at different temperatures (the illustration shows the optical bandgap of AZO thin samples)

## 4 结 论

采用ALD技术生长AZO薄膜,并对AZO薄膜进行退火处理,研究了退火温度对AZO薄膜性能的影响,结果发现:随着退火温度升高,薄膜的表面粗糙度降低,缺陷浓度降低,对电子的束缚作用降低,从而提高了载流子浓度以及迁移率,载流子浓度的提高使得薄膜的吸收边蓝移,光学带隙展宽;随着退火温度继续升高,空气中的氧元素与氧空位结合,减小了薄膜的载流子浓度与迁移率,吸收边发生红移,光学带隙变窄,薄膜的晶体质量提升;在400℃退火的薄膜具有最小的电阻率,同时光学带隙得以展宽,400℃为最佳的退火温度。退火可以有效调控薄膜的晶体质量和光电性能,可为后续的工作提供参考。

## 参 考 文 献

- [1] Xia Y P, Wang P H, Shi S W, *et al.* Deposition and characterization of AZO thin films on flexible glass substrates using DC magnetron sputtering technique [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (5): 4536-4544.
- [2] Oh B Y, Jeong M C, Moon T H, *et al.* Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99 (12): 124505.
- [3] Jeong J K, Yun H J, Yang S D, *et al.* Investigation of atomic-layer-deposited Al-doped ZnO film for AZO/ZnO double-stacked active layer thin-film transistor application [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 638: 89-95.
- [4] Xu S S, Liang Z C, Shen H. The preparation of AZO/a-Si/c-Si heterojunction structure on p-type silicon substrate for solar cell application [J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 428-431.
- [5] Steglich M, Bingel A, Jia G, *et al.* Atomic layer deposited ZnO : Al for nanostructured silicon heterojunction solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 103: 62-68.
- [6] Panda S K, Jacob C. Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices [J]. *Solid-State Electronics*, 2012, 73: 44-50.
- [7] Nomoto J I, Hirano T, Miyata T, *et al.* Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(5): 1400-1406.
- [8] Naik G V, Boltasseva A. A comparative study of semiconductor-based plasmonic metamaterials [J]. *Metamaterials*, 2011, 5(1): 1-7.
- [9] Cai X Y, Wang X W, Li R X, *et al.* Controllable modulation of surface plasmon resonance wavelength of ITO thin films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 051602.  
蔡昕旸, 王新伟, 李如雪, 等. ITO薄膜表面等离子体共振波长的可控调节[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 051602.
- [10] Kim H, Osofsky M, Prokes S M, *et al.* Optimization of Al-doped ZnO films for low loss plasmonic materials at telecommunication wavelengths[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102 (17): 171103.
- [11] Fan Z X. Properties and preparation and application of AZO transparent conducting thin films [J]. *Optoelectronic Technology*, 2000, 20(4): 255-259.  
范志新. AZO透明导电薄膜的特性、制备与应用[J].

- 光电子技术, 2000, 20(4): 255-259.
- [12] Chen Y, Ma S Y. Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate [J]. *Materials Letters*, 2016, 162: 75-78.
- [13] Wang D M, Lu J, Xu G Q, *et al.* Influence of annealing in argon on properties of Al-doped zinc oxide films [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2007, 28(4): 46-50.  
汪冬梅, 吕珺, 徐光青, 等. 纯 Ar 气氛中退火对 Al 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2007, 28(4): 46-50.
- [14] Chen Z N, Wang D K, Wei Z P, *et al.* Research on reducement of AZO surface plasma loss based on composition adjustment [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(5): 0503001.  
陈子男, 王登魁, 魏志鹏, 等. 基于组分调节减小 AZO 表面等离子体损耗的研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(5): 0503001.
- [15] Kuo S Y, Chen W C, Lai F I, *et al.* Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287(1): 78-84.
- [16] Tun C J, Sheu J K, Lee M L, *et al.* Effects of thermal annealing on Al-doped ZnO films deposited on p-type gallium nitride [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(4): G296.
- [17] Zhang X L, Hui K S, Bin F, *et al.* Effect of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of Al-Ni co-doped ZnO thin films prepared using a sol-gel method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 261: 149-155.
- [18] Meljanac D, Juračić K, Mandić V, *et al.* The influence of thermal annealing on the structural, optical and electrical properties of AZO thin films deposited by magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 321: 292-299.
- [19] Ghorannevis Z, Akbarnejad E, Elahi A S, *et al.* Magnetron sputtered AZO thin film preparation for the solar cells applications [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, 25(6): 1486-1489.
- [20] Kraya R, Baskar J, Arceo A, *et al.* Ultra-low resistivity aluminum doped ZnO thin films on flexible substrates using sol-gel solution deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2018, 664: 41-45.
- [21] Yang W F, Liu Z G, Peng D L, *et al.* Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(11): 5669-5673.
- [22] Wang F, Wu M Z, Wang Y Y, *et al.* Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films [J]. *Vacuum*, 2013, 89: 127-131.