

铝镧共掺 ZnO 透明导电薄膜的微观结构和光电性能研究

战可涛 曾凡强

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要 利用溶胶-凝胶法制备了双掺杂 ZnO:(Al,La)透明导电薄膜,在还原气氛(N_2 和 H_2 的体积比为 $V_{N_2}:V_{H_2}=96:4$)下退火。通过 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见分光光度仪、扫描电镜(SEM)和双电测四探针等仪器重点考察了 ZnO:(Al,La)薄膜的退火温度和 Al 掺杂量对薄膜微观结构、表面形貌、光学性能和电学性能的影响。结果表明,随退火温度的升高,薄膜的(002)晶面择优取向生长趋势增强,平均晶粒尺寸增大,电阻率降低,透光率上升;随着 Al 掺杂摩尔分数的增加,晶粒尺寸减小,晶粒间间隙增多,电阻率先降低后升高。在 Al 的掺杂摩尔分数为 1%,退火温度 550 °C,薄膜最低电阻率为 $1.78 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光平均透光率大于 85%。

关键词 薄膜;溶胶-凝胶法;透明导电薄膜;微观结构;光电性能

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.s100110

Microstructure, Optical and Electrical Properties of ZnO:(Al,La) Thin Film

Zhan Ketao Zeng Fanqiang

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract Aluminum and lanthanum doped zinc oxide transparent conductive films were prepared by sol-gel dip-coating method, all the films were annealed under reducing atmosphere ($V_{N_2}:V_{H_2}=96:4$). The effect of the aluminum doping concentration and the annealing temperature on the microstructure, optical and electrical properties of the ZnO:(Al,La) films were investigated by a D/Max 2500 X-ray diffractometer (XRD) with $\text{CuK}\alpha$ radiation, a Hitachi S-4700 field-emission scanning electron microscope (FE-SEM), UV-2110 spectrophotometer and SDY-5 four-point probe instrument. The results showed that with the annealing temperature increasing, the film grew more preferentially along the (002) plane of the film, the average grain size increased, the electrical resistivity decreased and the optical transmittance increased; With the Al doping concentration increasing, the diffraction intensity of the films which were annealed at high temperature was high, the average grain size decreased, the porous morphology of the films increased, the electrical resistivity decreased, after up to 1%, the electrical resistivity increased with Al doping mole fraction. The average optical transmittance of the best film is more than 85% in the visible region and the electrical resistivity is as low as $1.78 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, it was obtained under the Al doping concentration 1% and annealing temperature 550 °C.

Key words thin films; sol-gel method; transparent conductive film; microstructure; optical and electrical property

OCIS codes 310.0310; 160.0160; 250.0250; 290.0290

1 引言

透明导电氧化物薄膜(TCO)由于具有良好的导电性和高透光性,在众多领域中得到了广泛的应用。目前掺锡氧化铟透明导电薄膜(ITO)在太阳能

电池和平板显示中已得到广泛应用。但是 ITO 膜也有不足之处,如铟有毒,价格昂贵,而且在氢等离子体气氛中容易被还原,应用到太阳能电池中使电池的效率降低等^[1]。ZAO(ZnO:Al)膜有原料来源

收稿日期:2010-06-14;收到修改稿日期:2010-08-20

作者简介:战可涛(1960—),男,博士,副教授,主要从事半导体材料光学性质与电学性质以及相关器件等方面的研究。

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

丰富、便宜、无毒,在氢等离子体气氛中比 ITO 性能稳定等优点,人们对 ZAO 膜的研究兴趣日益浓烈,ZAO 已经成为 TCO 膜研究中的研究热点^[2]。

ZAO 透明导电薄膜的主要制备方法有:磁控溅射法^[3~5]、脉冲激光沉积法^[6,7]、化学气相沉积法^[8,9]、喷雾热分解法^[10]、超声喷雾法^[11]以及溶胶-凝胶法^[12~17]等。在这些制备方法中,溶胶-凝胶法具有设备工艺简单、膜均匀性好、后处理温度低、衬底易得和可精确控制掺杂水平等优点,可以制备出较为理想的透明导电薄膜。

近几年,国内外学者深入研究了溶胶-凝胶法制备 ZnO:M(M 为 Al, Ga, In, B, Li, Ag, Co, F 等)透明导电薄膜,掺杂浓度、退火温度、溶液浓度、镀膜层数、晶粒尺寸、晶粒的生长机制和溶液 pH 值等影响薄膜光电性能的因素得到广泛的研究。K. Lin 研究了溶胶-凝胶法制备 ZnO:Al 多层薄膜的生长机制和光电性能,发现掺杂和溶液浓度影响结晶成核,ZnO 晶粒的择优取向生长受到薄膜本身的限制,得到了最小电阻率为 $7.08 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透光率超过 80% 的薄膜^[12]。两种元素共掺的 ZnO 薄膜也得到了关注,S. A. Mayén-Hernández 等研究了低电阻率的 ZnO:F:Al 透明薄膜,得到了附着性好、波长 430 nm 以上透光率超过 90%,黑暗中最低电阻率为 $8.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,光照下电阻率为 $5.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的薄膜^[13]。稀土元素性质活泼,且结合成化合物后,大多呈现三价状态,所以稀土元素掺杂的透明导电薄膜也得到了研究,Q. J. Yu 研究了溶胶-凝胶法制备 Yb 掺杂 ZnO 透明导电薄膜,还原气氛下退火,最小电阻率为 $6.75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区透光率超过 80%^[14]。然而,ZnO:(Al,La)共掺杂薄膜少见报道,本实验采用溶胶-凝胶法,在还原气氛下制备了 Al,La 共掺 ZnO 薄膜,并对薄膜的微观结构和光电性能进行了研究,探索大规模制备廉价透明导电膜有效途径。

2 实 验

2.1 溶胶的制备

实验中选取的含元素 Zn, Al 和 La 的化合物分别为二水合乙酸锌(AR)、六水氯化铝(AR)和六水硝酸镧(AR)。按 $x_{\text{Al}}:x_{\text{Zn}}$ 摩尔分数比分别为 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 和 3% 称取二水合乙酸锌(AR)和六水氯化铝(AR),以 0.5 mol/L 的浓度将其溶解于乙二醇甲醚(AR)中,然后加入与二水合乙酸锌等摩尔的单乙醇胺(AR),在 60 °C 温度下搅拌 3 h,最后加

入六水硝酸镧(AR, 实验中一律采用掺杂摩尔分数为 1%),继续充分搅拌 3 h,形成透明均匀溶液后静置 12 h 待用。

2.2 浸渍-提拉法制膜

衬底制备:将尺寸为 70 mm × 15 mm × 2 mm 的石英玻璃片分别在浓盐酸、1.0 mol/L NaOH 溶液浸泡 2 h,然后分别在去离子水、无水乙醇中超声清洗 10 min,氮气吹干后备用。

镀膜工艺:在自制的提拉装置上采用浸渍-提拉法制备薄膜,将清洗好的石英片竖直缓慢浸入制备好的溶液中,静置 1 min,达到吸附平衡后以 6 cm/min 的速度提拉,在自然状态下干燥 10 min,得到凝胶薄膜后送入电阻炉,在 400 °C 下预处理 10 min,取出后自然冷却,重复以上过程 8 次。

热处理工艺:最后在 400 °C ~ 550 °C 还原气氛(N_2 和 H_2 的体积比为 $V_{\text{N}_2}:V_{\text{H}_2} = 96:4$)下控制气体流量为 80 mL/min,退火 1 h(550 °C 退火 0.5 h)。

2.3 薄膜性能

采用 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的晶体结构;采用 Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌、颗粒大小和薄膜厚度;采用 UV-2110 型紫外-可见分光光度仪测量薄膜的紫外-可见光透光率;用 SDY-5 型双电测四探针测量薄膜的方块电阻,并计算出薄膜电阻率。

3 实验结果及分析

3.1 薄膜结构分析

图 1 是 ZnO:(Al,La)薄膜在 La 的掺杂摩尔分数为 1%(下同),Al 的不同掺杂摩尔分数,还原气氛下退火温度为 500 °C 的 XRD 图。从图中可见,所有样品均具有(002)晶面择优取向生长的趋势^[2],衍射图中没有发现 Al_2O_3 和 La 的化合物,表明 Al,La 的有

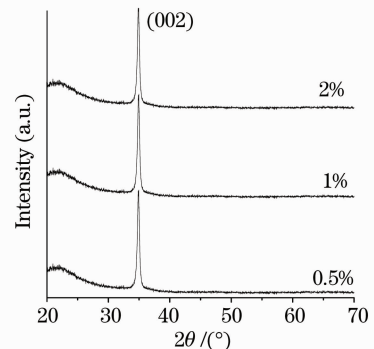


图 1 不同 Al 掺杂摩尔分数 ZnO:(Al,La)薄膜的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of the ZnO:(Al,La) thin films with various Al doping mole fractions

效掺杂,掺杂并没有引起 ZnO 晶体结构明显的变化。但其(002)晶面的衍射角都偏离纯 ZnO 薄膜(002)晶面衍射角 $2\theta=34.45^\circ$,其衍射峰均出现在 $2\theta=35.3^\circ$ 附近,根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知,ZnO:(Al,La)薄膜(002)晶面面间距缩短,这是由于 Al^{3+} 和 La^{3+} 离子半径大于 Zn^{2+} 离子半径,形成了内应力,造成晶格畸变^[15]。薄膜在 500 °C 下退火时,不同 Al 掺杂摩尔分数,(002)衍射峰的强度都很强,半峰全宽很窄,而且衍射峰的位置一致,说明掺杂引起的晶格畸变是一定的,与 Al 掺杂摩尔分数无关。根据 Scherer 公式 $D=0.9\lambda/B\cos\theta$ ^[16],其中 D 是晶粒尺寸, B 是半峰全宽(rad), θ 是布拉格衍射角, λ 为 X 射线波长(CuK α)。计算出在 550 °C 下退火,Al 掺杂摩尔分数为 1% 的薄膜的晶粒尺寸为 21.365 nm。

图 2 是 Al,La 掺杂摩尔分数均为 1% 的 ZnO:(Al,La)薄膜在还原气氛下不同退火温度的 XRD 图。可以看出,退火温度对薄膜的晶体结构起着重要作用,随着退火温度的升高,薄膜(002)晶面择优取向生长的趋势增强,衍射峰半高宽变窄^[1]。这说明退火温度越高,薄膜的结晶质量越好。主要是由于退火温度升高时,薄膜晶粒更易克服结晶表面自由能而长大。

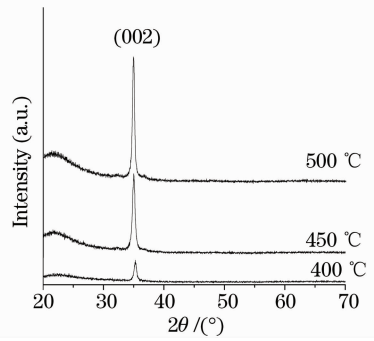


图 2 ZnO:(Al,La)薄膜在不同退火温度下的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of the ZnO:(Al,La) thin films with different annealing temperatures

3.2 薄膜表面形貌分析

图 3 为 ZnO:(Al,La)薄膜表面的扫描电子显微镜(SEM)图。可见薄膜表面较为平整,颗粒多为球状或椭圆状,颗粒间有间隙。图 3(a)与(b)比较了不同退火温度对薄膜表面形貌的影响。退火温度从 400 °C 增加到 550 °C,薄膜的平均粒径明显增大,这与 Q. J. Yu 等^[14]的结论一致。这主要是因为退火温度的升高,使 ZnO:(Al,La)薄膜的晶体缺陷和晶界减少,使晶粒进一步长大,提高晶体的完整性。通过图 3(b)与(c)比较可以看出随着 Al 掺杂摩尔分数的

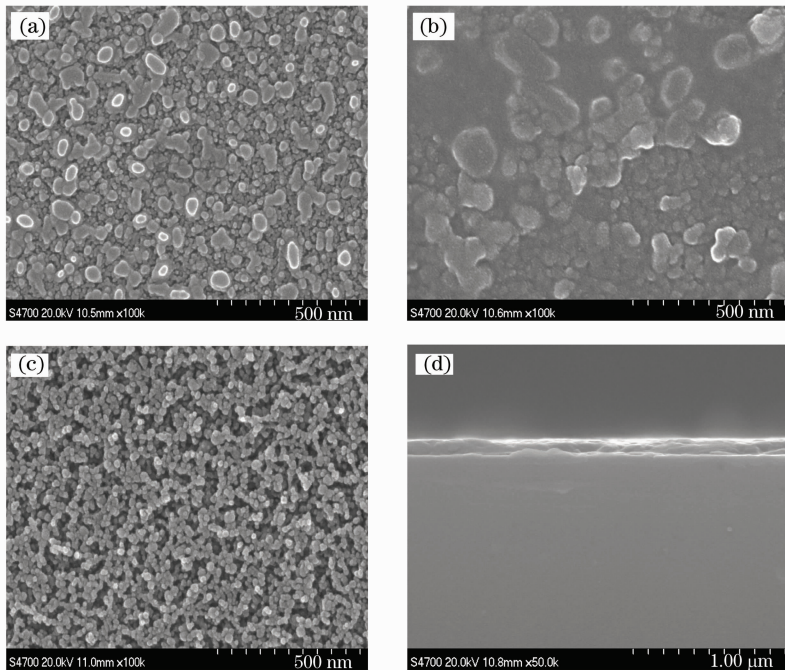


图 3 ZnO:(Al,La)薄膜的 SEM 图。Al 掺杂摩尔分数和退火温度分别为(a) 1%, 400 °C,(b) 1%,550 °C,(c) 2%, 550 °C,(d) Al 掺杂摩尔分数 1%,退火温度为 550 °C 的薄膜断面图

Fig. 3 SEM images of ZnO:(Al,La) thin films. Al doping mole fraction and annealing temperature are (a) 1%, 400 °C, (b) 1%, 550 °C, (c) 2%, 550 °C, (d) cross-section of the thin film, Al doping mole fraction 1%, annealing temperature 550 °C

提高,ZnO:(Al,La)薄膜颗粒呈球状,平均尺寸明显减小,颗粒间的间隙明显增加。这是因为 La^{3+} 离子半径远大于 Zn^{2+} 离子半径, Al^{3+} 和 La^{3+} 替代 Zn^{2+} 造成了晶格畸变,增大了晶粒间的内应力,晶界的界面能增加,抑制了晶粒的生长,间隙增多。图 3(d)为 550 °C 退火的 ZnO:(Al,La)薄膜截面图,断口齐整,薄膜平均厚度约为 110 nm。每提拉一次,平均薄膜厚度增加约为 13.75 nm。

3.3 ZnO:(Al,La)薄膜电学性能

图 4 反映了 ZnO:(Al,La)薄膜在退火温度分别为 500 °C 和 550 °C 的电阻率随 Al 掺杂摩尔分数度的变化。从图中可以看出,电阻率先随 Al 掺杂摩尔分数增加而降低,在掺杂摩尔分数为 1% 时降到最低,最低电阻率为 $1.87 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,后随 Al 掺杂摩尔分数升高而升高。这种趋势的原因是 ZnO:(Al,La)薄膜中的导电电子来源于 Al^{3+} 和 La^{3+} 对 Zn^{2+} 的替换和氧原子的缺位。随着 Al 摩尔分数的增加,通过这种有效的替代,产生了大量的导电电子和氧空位,提高了载流子的浓度,导致电阻率的降低。随着 Al 掺杂量的进一步增加,在结晶成膜过程中形成的杂质散射中心随之增加,离化杂质散射作用增强;另一方面, La^{3+} 和 Al^{3+} 掺杂量的增加,使部分 La^{3+} 和 Al^{3+} 进入填隙位置,薄膜发生晶格畸变;对 Zn 的有效替代达到饱和, La^{3+} 和 Al^{3+} 聚集在晶界而成为自由电子在晶界迁移的障碍,这都会使薄膜的电阻率增加^[17]。

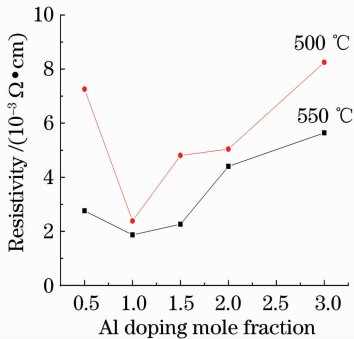


图 4 ZnO:(Al,La)薄膜的电阻率随 Al 掺杂浓度的变化
Fig. 4 Resistivity values of the ZnO:(Al,La) thin films with different Al doping mole fractions

图 5 为 ZnO:(Al,La)薄膜在 Al 的掺杂摩尔分数分别为 1% 和 2% 时的电阻率随退火温度的变化。可以看出,电阻率随退火温度的升高而降低。这种趋势的原因是随着退火温度的升高,ZnO:(Al,La)薄膜的晶粒尺寸增大,晶体缺陷减少(图 3),从而减少了对载流子的散射作用,提高了载流子迁移率,从而降低了电阻

率。实验研究进一步发现,还原气氛退火对透明导电薄膜的电阻率有极大的影响,在空气条件下退火,ZnO:(Al,La)薄膜电阻率的数量级为 $1 \Omega \cdot \text{cm}$,还原气氛退火得到的薄膜电阻率的数量级为 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,下降了三个数量级,这与 Q. J. Yu 等^[14]的报道一致。这是因为还原气氛使薄膜表面氧空位显著增加,从而降低了电阻率。

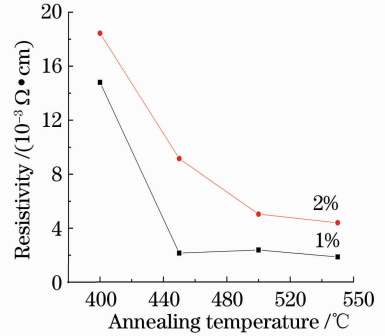


图 5 ZnO:(Al,La)薄膜的电阻率随退火温度的变化
Fig. 5 Resistivity values of the ZnO:(Al,La) thin films with the different annealing temperatures

3.4 ZnO:(Al,La)薄膜光学性能

图 6 为 Al 掺杂摩尔分数为 1% 的 ZnO:(Al,La)薄膜在不同退火温度下的透光率曲线,可以看出,薄膜的平均透光率超过 85%,而且透光率曲线的基本趋势一致,随着退火温度的升高,薄膜的平均透光率越高^[17]。这是由于退火温度的升高,薄膜晶粒尺寸增大(图 3),结晶更完整,减少了光的散射作用,从而提高薄膜的透光率。薄膜的透光率曲线趋势一致,认为主要是由于在同一掺杂水平和镀膜层数下,薄膜的能带结构和厚度基本相同,所以趋势一致。

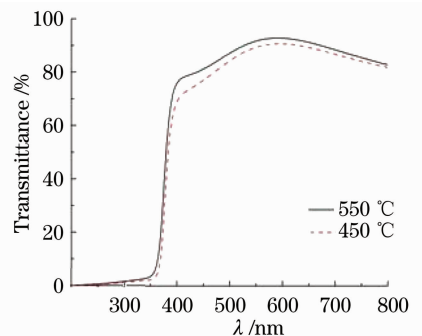


图 6 ZnO:(Al,La)薄膜在不同退火温度下的透光率曲线
Fig. 6 Transmittance of ZnO:(Al,La) thin films with different annealing temperatures

图 7 是退火温度为 550 °C 的 ZnO:(Al,La)薄膜在不同掺杂摩尔分数下的透光率曲线。可以看出,薄膜的平均透光率都超过 80%。Al 的不同掺杂水平,薄膜透光率曲线有较大差异,截止波长也不

同。Al 掺杂摩尔分数为 1% 的 ZnO:(Al,La) 薄膜的截止波长为 380 nm,透光率随着入射波长的增长先升高,在 610 nm 处达到最大值 93.3%,然后逐渐降低趋于 80%;而 Al 掺杂浓度为 2% 的 ZnO:(Al,La) 薄膜截止波长为 340 nm,在 416.5 nm 处透光率达到最大的 96.7%,随着入射波长的增长,透光率逐渐下降也趋于 80%。

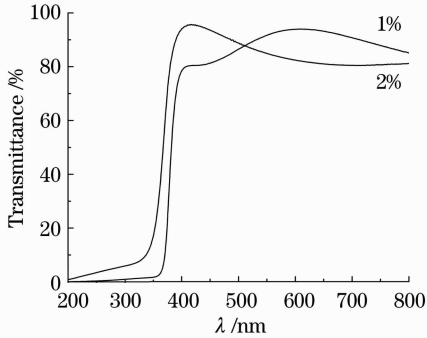


图 7 ZnO:(Al,La)薄膜在不同 Al 掺杂摩尔分数下的透光率曲线

Fig. 7 Transmittance of ZnO:(Al,La) thin films with different doping concentrations

这是因为随着 Al 掺杂摩尔分数的增加,薄膜禁带宽度进一步减小,截止波长进一步变短。Al 掺杂摩尔分数为 1% 的 ZnO:(Al,La) 薄膜颗粒尺寸为 50~100 nm[图 3(b)],均匀性差,颗粒对光的散射和薄膜干涉共同起作用,可以认为在短波区 380~600 nm,颗粒对光的散射起主要作用,在长波区 600~800 nm,薄膜干涉共同起主要作用,所以透光率先随波长增加而增加,当波长增加到某个峰值波长时,随着光波长的增加,透射光逐渐减弱。Al 掺杂摩尔分数为 2% 的 ZnO:(Al,La) 薄膜颗粒尺寸为 20 nm[图 3(c)],并且均匀分布,光透射规律可以按照薄膜干涉原理进行讨论,光学厚度 $d=220$ nm,透射加强的峰值波长应该在 440 nm 附近,与实验结果基本一致。

4 结 论

采用溶胶-凝胶方法,制备了 Al,La 共掺 ZnO 透明导电薄膜,并对其微观结构和光电性能进行了详细的分析研究,所得的结果如下:

1) 溶胶-凝胶法制备的 ZnO:(Al,La) 掺杂薄膜有很强的(002)晶面择优取向生长趋势,在 400 °C~700 °C 范围内,退火温度越高,薄膜晶粒尺寸越大,结晶越完整。

2) ZnO:(Al,La) 薄膜的电阻率先随 Al 掺杂摩

尔分数的升高而降低,后随 Al 掺杂摩尔分数的升高而增加。还原气氛中退火与空气中退火相比,ZnO:(Al,La) 薄膜电阻率降低了三个数量级,退火温度升高,电阻率降低。

3) 在 Al,La 掺杂摩尔分数均为 1%,镀膜层数八层,还原气氛下 550 °C 退火,薄膜最小电阻率为 $1.87 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光区平均透光率超过 85%。

4) 同一 Al 掺杂摩尔分数下,退火温度越高,薄膜的平均透光率越高;不同掺杂水平,透光率曲线趋势不同。

参 考 文 献

- 1 Y. S. Kim, W. P. Tai. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(11): 4911~4916
- 2 V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato *et al.*. Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **502**(1-2): 219~222
- 3 C. Guille'n, J. Herrero. High conductivity and transparent ZnO:Al films prepared at low temperature by DC and MF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(2): 640~643
- 4 S. Calnan, J. Hüpkes, B. Rech *et al.*. High deposition rate aluminium-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(6): 1242~1248
- 5 P. J. Kelly, Y. Zhou, A. Postill. A novel technique for the deposition of aluminium-doped zinc oxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **426**(1-2): 111~116
- 6 S. M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara *et al.*. Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(3): 1522~1527
- 7 Sun Bai, Zhao Caoyang, Xu Pengshou *et al.*. Effect of Mn on the thin film structure and optical properties of the Mn-doped ZnO thin films [J]. *J. Inorganic Materials*, 2007, **22**(5): 911~916
孙 柏, 赵朝阳, 徐彭寿等. Mn 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, **22**(5): 911~916
- 8 X. P. Li, B. L. Zhang, H. C. Zhu *et al.*. Properties of ZnO thin films grown on Si substrates by photo-assisted MOCVD[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **257**(7): 2081~2084
- 9 E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard *et al.*. Electrical and optical properties of ZnO:Mn thin films grown by MOCVD[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24): 8519~8523
- 10 H. Gómez-Pozos, A. Maldonado, M. de la L. Olvera. Effect of the [Al/Zn] ratio in the starting solution and deposition temperature on the physical properties of sprayed ZnO:Al thin film[J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(7): 1460~1464
- 11 X. D. Zhang, H. B. Fan, J. Sun *et al.*. Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24): 8789~8792
- 12 K. Lin, P. Tsai. Growth mechanism and characterization of ZnO:Al multi-layered thin films by sol-gel technique[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24): 8601~8604
- 13 S. A. Mayén-Hernández, S. Jiménez-Sandoval, R. Castanedo-Pérez *et al.*. Preparation and characterization of polycrystalline MnS thin films by the RF-sputtering technique above room temperature[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **256**(1-2): 12~19
- 14 Q. G. Yu, H. B. Yang, W. Y. Fu *et al.*. Transparent conducting yttrium-doped ZnO thin films deposited by sol-gel

- method[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(7-8): 3840~3843
- 15 Zhou Hongming, Yi Danqing, Yu Zhiming *et al.*. The microstructure and optical and electrical properties of the ZnO:Al thin films by the sol-gel method[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, **42**(5): 505~510
- 周宏明, 易丹青, 于志明 等. sol-gel 法制备的 ZnO:Al 薄膜的微观结构及光学、电学性能[J]. *金属学报*, 2006, **42**(5): 505~510
- 16 K. Lin, P. Tsai. Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells [J]. *Mat. Sci. Eng. B*, 2007, **139**(1): 81~87
- 17 Z. Q. Xu, H. Deng, Y. Li *et al.*. Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**(2): 354~358