

铝掺杂对 ZnO:Al 薄膜结晶性能与微观组织的影响

陈建林¹, 陈 鼎¹, 张世英², 陈振华¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 长沙学院 化学与环境工程系, 长沙 410003)

摘 要: 以二水合醋酸锌为原材料, 采用溶胶-凝胶浸涂法在钠钙玻璃基片上制备了具有 *c* 轴择优取向的 ZnO:Al 薄膜, 考察了铝掺杂浓度对薄膜结晶性与微观组织结构的影响。结果表明: 铝掺杂使 ZnO 薄膜(002)晶面的 2θ 向高角度方向偏移, *c* 轴择优取向性增强, 晶粒变小(15~20 nm)。当铝掺杂浓度(摩尔分数)为 1%~2%时, 微观组织结构变得致密均匀; 当铝掺杂浓度大于 2%时, 发生颗粒团聚现象; 在高掺杂浓度下(5%和 8%), 出现大尺寸片状 ZnO:Al 晶粒异常长大, 生长出特殊形貌的薄膜。

关键词: ZnO:Al 薄膜; 铝掺杂; 溶胶-凝胶法; 择优取向生长

中图分类号: TB 34

文献标识码: A

Effect of Al-doping on crystallinity and microstructure of ZnO:Al thin films

CHEN Jian-lin¹, CHEN Ding¹, ZHANG Shi-ying², CHEN Zhen-hua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Changsha College, Changsha 410003, China)

Abstract: Al-doped zinc oxide thin films with *c*-axis-preferred orientation were prepared on soda-lime glass substrates via sol-gel dip-coating route by using zinc acetate dihydrate as the starting materials. The effects of Al-doping concentration on the crystallinity and microstructure of the films were systematically studied. The results show that Al-doping benefits *c*-axis-preferred orientation and leads to 2θ of (002) plane shifting to higher angle. The grains with sizes of 15–20 nm are refined with increasing Al-doping concentration. A homogeneous dense microstructure is obtained when Al-doping concentration (mole fraction) is 1%–2% while there are particle agglomerations when the Al-doping concentration is above 2%. As for higher doping concentration (5% and 8%), the films exhibit the exceptional growth of large plate-like crystals and grow into a special morphology.

Key words: ZnO:Al thin film; Al-doping; sol-gel; preferred orientation growth

近年来, 由于在太阳能电池、短波发光、气敏元件、透明导电膜、薄膜晶体管、压电转换等方面的潜在应用, 氧化锌(ZnO)基薄膜引起广泛的研究兴趣^[1-8]。六方纤锌矿型 ZnO 是一种直接宽带隙 II-VI 族化合物半导体, 其禁带宽度为 3.37 eV, 具有较高的激子束缚能(常温下约为 60 meV)^[9]。由于氧空位、间隙锌离子等缺陷的存在, 表现为一种 n 型半导体; 通过 III 族元素

(B、Al、Ga、In 等)的掺杂, 可以表现出像金属一样的导电性, 应用于透明导电氧化物(TCO)薄膜。特别是铝掺杂氧化锌(ZnO:Al)薄膜, 由于光电性能优越、在氢等离子气氛中稳定、原材料丰富等优点, 被认为是替代已广泛应用的铟锡氧化物(ITO)薄膜最有潜力的材料之一, 应用于太阳能电池、液晶显示器、有机发光二极管等光电器件的透明电极。

溶胶-凝胶法制备 ZnO 或 ZnO:Al 薄膜是一种简单廉价的方法, 能在分子水平范围内控制其组成, 成膜均匀性好, 结晶温度低, 且可以大面积或异形件成膜。国内外很多学者从溶胶的浓度、溶剂与稳定剂种类^[10-13]、薄膜的厚度(或镀膜层数)^[14]、前期热处理与后期热处理温度^[15-18]、基片种类^[19]等方面研究采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 或 ZnO:Al 薄膜。

本文作者采用溶胶-凝胶法在玻璃基片上制备了 ZnO:Al 透明导电薄膜(1%Al), 在合理的热处理制度下, 薄膜的微观组织结构致密均匀, 且具有 *c* 轴择优取向性^[20]。铝掺杂一方面增大载流子浓度; 另一方面引起微观组织结构变化, 它决定了载流子迁移率。导电性是二者的综合效应, 获得理想的微观组织结构是提高 ZnO:Al 薄膜导电性的重要前提, 为此, 本研究系统地考察了铝掺杂浓度(0%、1%、2%、3%、5%和 8%)对 ZnO:Al 薄膜结晶性能与微观组织的影响。

1 实验

以二水合醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 纯度不小于 99.9%]、九水合硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O, 纯度不小于 99.9%]分别作为锌源和铝源, 以二乙醇胺[NH(CH₂CH₂OH)₂](Diethanolamine, DEA, 纯度不小于 99.0%)作为稳定剂, 将其溶解在无水乙醇中。其中, DEA 与醋酸锌的摩尔比为 1:1, 锌离子的浓度为 0.75 mol/L; 铝掺杂浓度用 *x*(Al)(其中: $x(\text{Al}) = \frac{n(\text{Al})}{n(\text{Al}) + n(\text{Zn})} \times 100\%$)表示, 按铝与锌之间摩尔比计算, 称取相应的原材料质量。溶液在 70 °C 下磁力搅拌 1 h, 等溶液变得均匀透明后, 再在室温下陈化 1 周时间, 用于镀膜。

采用浸涂法镀膜, 提拉速度为 1.2 mm/s。基片为钠钙玻璃载片, 镀膜前依次在碱性清洗液(*V*(NH₄OH):*V*(H₂O₂):*V*(H₂O)=1:1:5)、蒸馏水、酸性清洗液(*V*(HCl):*V*(H₂O₂):*V*(H₂O)=1:1:6)、蒸馏水、无水乙醇中超声清洗 30 min, 再用电吹风吹干。每镀 1 层膜, 在 500 °C 下进行前期热处理 10 min, 重复 6 次。热处理过程分 3 步进行: 前期热处理; 在已预热至 530 °C 的电炉中, 进行后期热处理 1 h, 随炉降温; 在 400 °C 下真空退火处理 0.5 h。

采用德国产 NETZSCH STA 449C 热分析仪对凝胶热处理过程中的物理化学变化进行热重-差扫描量热(TG-DSC)分析, 样品为掺铝 1%的溶胶在 100 °C 下干燥 24 h 得到的凝胶, 测量温度范围为 20~800 °C,

升温速率为 10 °C/min。采用日本产 D/Max-rA 型 X 射线衍射(XRD)仪分析 ZnO:Al 薄膜的结晶性。采用日本 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)观察薄膜表面微观形貌。采用英国 Oxford 能谱分析仪(EDS)分析薄膜的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 结晶性分析

图 1 所示为纯 ZnO 和不同浓度 Al 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 谱。由图 1(a)可见, 所有薄膜均表现为单相的六方纤锌矿型 ZnO 多晶结构, 所有衍射峰均为其特征峰, 其中衍射强度最大的为(100)、(002)和(101)峰。由此, 本文作者研究铝掺杂浓度对 ZnO:Al 薄膜结晶性的影响, 包括(002)峰择优取向性、(002)峰的 2θ 位置、晶粒大小等。根据文献[21], (002)晶面的相对衍射强度可以表征 ZnO 薄膜沿 *c* 轴垂直于基片生长取向, 而这种结晶取向有利于电荷迁移; (002)晶面的择优取向性可定义为

$$i_{(002)} = \frac{I_{(002)}}{I_{(100)} + I_{(002)} + I_{(101)}} \quad (3)$$

式中: *I*₍₁₀₀₎、*I*₍₀₀₂₎和 *I*₍₁₀₁₎分别为(100)、(002)和(101)晶面的最大衍射强度。多晶薄膜的晶粒尺寸可由 Scherrer 公式计算:

$$D_m = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

式中: *D_m* 为平均晶粒尺寸; β 为最大特征峰的半高宽, rad; θ 为布拉格角; λ=1.540 6 Å (Cu K_α)。 (002)晶面的 2θ 移位可反映晶格应力对晶格常数的影响。根据布拉格法则($n\lambda = 2d \sin \theta$), 在 λ=1.540 6 Å 保持不变时, 在晶体的特定方向上, 晶格常数 *d* 值的改变会引起 θ 值的变化。为观察 (002)峰的 2θ 移位, 将其放大, 如图 1(b)所示。以上计算均扣除掉玻璃基片的衍射峰, 计算结果如表 1 所列。

纯 ZnO 薄膜的衍射峰强度显著强于铝掺杂 ZnO 薄膜, 峰形尖锐, 这意味着其结晶性良好, 晶粒大小为 29 nm, 无明显结晶择优取向性(*i*₍₀₀₂₎=0.3878), (002)晶面的 2θ 中心位于 34.509 0°。不同 Al 掺杂浓度(1%、2%、3%、5%和 8%)的平均晶粒尺寸分别为 29、20、19、17、17 和 15 nm, ZnO 薄膜的衍射峰之间非常相似, 衍射峰强度随着掺杂浓度的增大而逐步减弱, 出现宽化; 当掺杂浓度(5%和 8%)较高时, 这种趋势更加明显; 晶粒尺寸随掺杂浓度增大而减小(20、19、17、17 和 15 nm); 铝掺杂有利于 ZnO 薄膜(002)晶面的择优

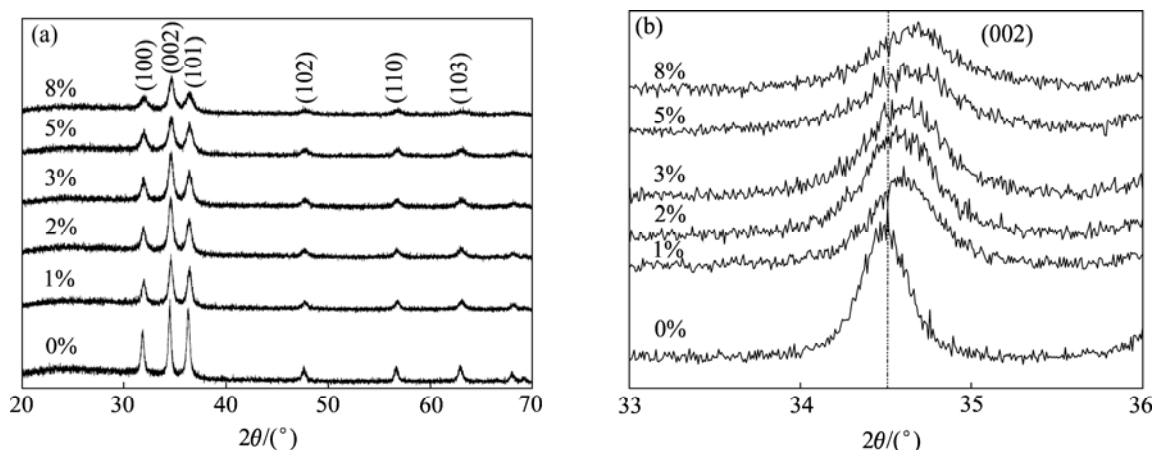


图 1 不同铝掺杂浓度下 ZnO:Al 薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of ZnO:Al thin films with different Al-doping concentrations

表 1 铝掺杂浓度对 ZnO:Al 薄膜结晶性的影响

Table 1 Effect of Al-doping concentration on crystallinity of ZnO:Al thin films

Al-doping concentration/%	$2\theta/(\circ)$	$I_{(100)}$	$I_{(002)}$	$I_{(101)}$	$i_{(002)}$	β/rad	D_m/nm
0	34.509 0	291	432	391	0.387 8	0.005 05	28.8
1	34.602 5	184	301	248	0.410 6	0.007 12	20.4
2	34.611 0	192	336	232	0.442 1	0.007 57	19.2
3	34.594 0	184	305	217	0.432 0	0.008 61	16.9
5	34.636 5	161	226	196	0.387 7	0.008 76	16.6
8	34.687 6	126	222	146	0.449 4	0.009 65	15.1

取向性($i_{(002)}$ 分别为 0.410 6、0.442 1、0.432 0、0.387 7 和 0.449 4), 但与铝掺杂浓度无明显的变化规律。铝掺杂使(002)晶面的 2θ 中心位置明显地向高角度方向偏移; 当铝掺杂浓度较低时(1%、2%和 3%), 2θ 中心位置以 34.602 5°为中心; 当铝掺杂浓度(5%和 8%)较高时, 2θ 中心位置进一步向高角度方向偏移(34.636 5°、34.687 6°)。 2θ 中心位置向高角度方向偏移, 即 $\sin\theta$ 增大; 根据布拉格法则($n\lambda=2d\sin\theta$), 晶格常数 d 会变小。这可能是由于 Al^{3+} 半径(0.535 Å)小于 Zn^{2+} 半径(0.74 Å), Al^{3+} 替代 Zn^{2+} 位置, 一方面引起 c 轴方向的压应力, 使 c 轴方向晶格常数 d 值变小; 另一方面 Al^{3+} 半径小, 容易迁移, 有利于 ZnO 薄膜 c 轴择优取向生长。当铝掺杂浓度较高时, 过量的 Al^{3+} 不能有效地替代 Zn^{2+} 位置, 会在 ZnO:Al 晶界处富集, 以无定形的 Al_2O_3 相存在, 阻止晶粒长大。

2.2 表面微观形貌

图 2 所示为纯 ZnO 和不同浓度 Al 掺杂 ZnO 薄膜表面的 SEM 像。由图 2 可看出, 所有 ZnO 基薄膜的颗粒尺寸与采用 XRD 计算的晶粒尺寸基本一致。随

着铝掺杂浓度的变化, 薄膜的表面微观形貌发生很大变化; 纯 ZnO 薄膜颗粒尺寸较大, 但大小很不均匀, 可以明显分辨出颗粒之间的差别(见图 2(a)); 当铝掺杂浓度为 1%时, 薄膜组织结构的均匀性得到很大改善, 颗粒大小分布均匀, 组织结构致密(见图 2(b)); 当铝掺杂浓度为 2%时, 颗粒略微变小, 组织结构致密, 但出现少量尺寸较大的颗粒团聚(见图 2(c)); 当铝掺杂浓度为 3%时, 颗粒团聚增多(见图 2(d)); 当铝掺杂浓度为 5%时, 颗粒团聚更加密集, 而且在颗粒基底上生长出大尺寸的片状物(见图 2(e)); 当铝掺杂浓度增大到 8%时, 片状物增多, 且基体上出现裂纹(见图 2(f))。

分别对图 2(f)中片状物(a 点)与基体(b 点)进行 EDS 元素组成分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 铝掺杂量分别为 7.7%(图 3(a)) 和 8.13%(图 3(b)), 与设计值(8%)基本一致; 片状物中 Al 含量稍高于基体中 Al 含量, 由此判断片状物可能是 ZnO:Al 晶粒的异常长大。当铝掺杂浓度过高时(5%和 8%), 多余的 Al^{3+} 不能有效地替代 Zn^{2+} 位置, 以非晶或团簇 Al_2O_3 相存在, 它可能作为 ZnO:Al 的晶核, 使 ZnO:Al 晶粒异常长大; 随着铝掺杂浓度增大, 可作为晶核的非晶 Al_2O_3

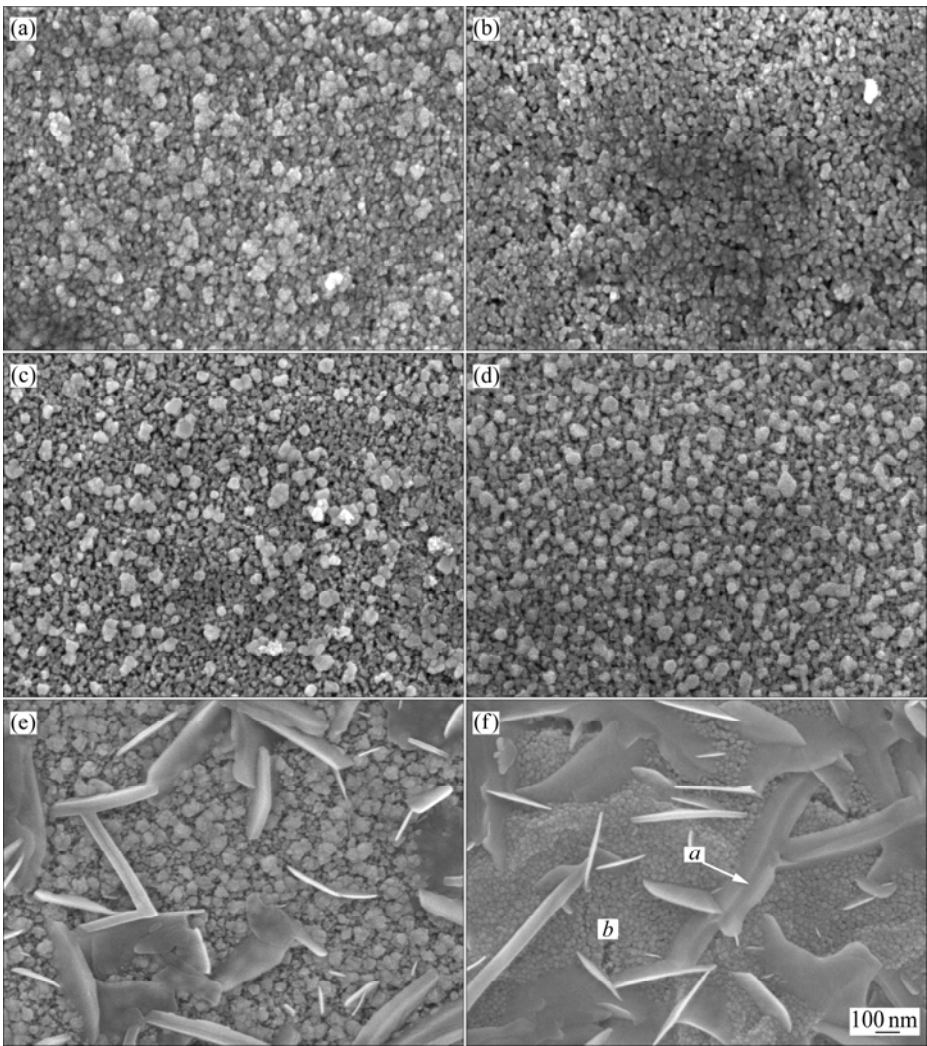


图 2 不同铝掺杂浓度下 ZnO:Al 薄膜的 SEM 像

Fig.2 SEM images of ZnO:Al thin films with different Al-doping concentrations (*a* is crystal plate; *b* is matrix): (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3%; (e) 5%; (f) 8%

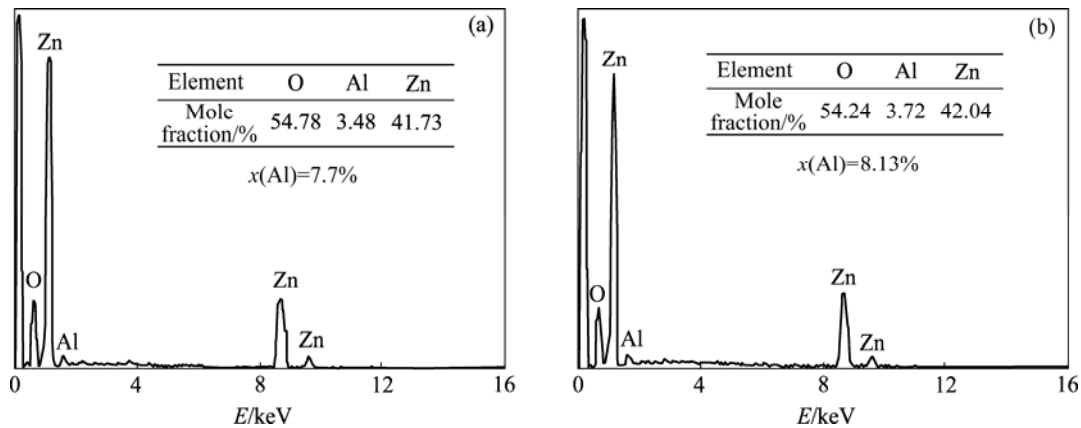


图 3 图 2(f)中 ZnO:Al 薄膜的 EDS 谱

Fig.3 EDS patterns of ZnO:Al thin film in Fig.2(f): (a) Crystal plate; (b) Matrix

相增多, 片状 ZnO:Al 晶粒数目也增多; 基体出现裂纹可能是由于晶粒异常长大引起内应力所致。高铝掺杂浓度引起 ZnO:Al 片状晶粒异常长大, 生长出特殊形貌的 ZnO:Al 薄膜, 它为某些特殊用途, 如气体敏感器件、染料敏化太阳能电池等^[1, 6-8]提供了一条制备途径。

3 结论

1) 以二水合醋酸锌为原材料, 采用溶胶-凝胶浸涂法在钠钙玻璃基片上制备具有 c 轴择优取向的 AZO 薄膜, 系统地考察了铝掺杂浓度对 AZO 薄膜结晶性与微观组织结构的影响。

2) 铝掺杂使 ZnO 薄膜(002)晶面的 2θ 角向高角度方向偏移, 这是由于 Al^{3+} 半径($0.535 \text{ \AA}$)小于 Zn^{2+} 半径($0.74 \text{ \AA}$), 当 Al^{3+} 替代 Zn^{2+} 晶格位置时, 引起 c 轴方向的压应力, 使 c 轴方向晶格常数 d 值变小。铝掺杂使 ZnO 薄膜沿 c 轴择优取向性增强, 这可能是由于 Al^{3+} 半径小, 易于迁移, 从而有利于其择优取向生长。铝掺杂使 ZnO 晶粒细化与均匀化($15\sim 20 \text{ nm}$)。

3) 铝掺杂浓度影响 ZnO 薄膜的微观组织结构与结晶行为。当铝掺杂浓度(摩尔分数)为 $1\%\sim 2\%$ 时, 微观组织结构变得均匀致密; 当铝掺杂浓度大于 2% 时, 出现颗粒团聚现象; 当铝掺杂浓度较高时(5% 和 8%), 出现大尺寸片状 ZnO:Al 晶粒异常长大, 生长出特殊形貌的薄膜。

REFERENCES

- [1] MARTINSON A B F, ELAM J W, HUPP J T, PELLIN M J. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2007, 7(8): 2183–2187.
- [2] LIMA S A M, CREMONA M, DAVOLOS M R, LEGNANI C, QUIRINO W G. Electroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods[J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2/4): 165–169.
- [3] CHE P, MENG J, GUO L. Oriented growth and luminescence of ZnO:Eu films prepared by sol-gel process[J]. Journal of Luminescence, 2007, 122/123(1/2): 168–171.
- [4] KING D M, LIANG X H, CARNEY C S, HAKIM L F, LI P, WEIMER A W. Atomic layer deposition of UV-absorbing ZnO films on SiO_2 and TiO_2 nanoparticles using a fluidized bed reactor[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(1/24): 607–615.
- [5] ONG B S, LI C S, LI Y N, WU Y L, LOUFTY R. Stable, solution-processed, high-mobility ZnO thin-film transistors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(10): 2750–2751.
- [6] GONG H, HU Q J, WANG J H, ONG C H, ZHU F R. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 115(1): 247–251.
- [7] SHINDE V R, GUJAR T P, LOKHANDE C D, MANE R S, HAN S H. Development of morphological dependent chemically deposited nanocrystalline ZnO films for liquefied petroleum gas (LPG) sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 123(2): 882–887.
- [8] FU En-gang, LING Fang, ZHUANG Da-ming, ZHANG Gong. Textured transparent conductive ZAO thin films deposited by magnetron sputtering[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2003, 24(5): 672–676.
- [9] KUO S Y, CHEN W C, LAI F I, CHENG C P, KUO H C, WANG S C, HSIEH W F. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films[J]. J Crystal Growth, 2006, 287(1): 78–84.
- [10] OHYAMA M, KOZUKA H, YOKO T. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution [J]. Thin Solid Films, 1997, 306(1): 78–85.
- [11] LEE J H, KO K H, PARK B O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method [J]. J Crystal Growth, 2003, 247(1/2): 119–125.
- [12] MUSAT V, TEIXEIRA B, FORTUNATO E, MONTEIRO R C C. 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.
- [13] SANTOS A M P, SANTOS E J P. High quality c-axis oriented thin ZnO film obtained at very low pre-heating temperature[J]. Materials Letters, 2007, 61(16): 3432–3435.
- [14] SCHULER T, AEGERTER M A. Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO:Al coatings[J]. Thin Solid Films, 1999, 351(1/2): 125–131.
- [15] KIM Y S, TAI W P, SHU S J. Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process[J]. Thin Solid Films, 2005, 491(1/2): 153–160.
- [16] KIM Y S, TAI W P. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4911–4916.
- [17] KUO S Y, CHEN W C, CHENG C P. Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films[J]. Superlattices and Microstructures, 2006, 39(1/4): 162–170.
- [18] ZHOU Hong-ming, YI Dan-qing, YU Zhi-ming, XIAO Lai-rong, LI Jian. Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(17): 6909–6914.
- [19] YOON S H, KIM D J. Effect of substrate on the preferred orientation of ZnO films by chemical solution deposition[J]. J Crystal Growth, 2007, 303(2): 568–573.
- [20] CHEN Jian-lin, CHEN Ding, CHEN Zhen-hua. Optimization of the process for preparing Al-doped ZnO thin films by sol-gel method[J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, 52(1): 88–94.
- [21] FORTUNATO E, BARQUINHA P, PIMENTEL A, GONCALVES A, MARGUES A, PEREIRA L, MARTINS R. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors[J]. Thin Solid Films, 2005, 487(1/2): 205–211.

(编辑 李艳红)