文章编号:1002-2082(2006)01-0040-03

掺杂透明导电半导体薄膜的光电性能研究

葛春桥，郭爱云，胡小峰
(武汉理工大学 材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘 要： 掺杂氧化锌透明导电膜(AZO)是一种重要的光电子信息材料,其制备方法有真空蒸镀法、磁控溅射法,化学气相沉积和脉冲激光沉积法等。该文采用溶胶-凝胶(sol-gel)工艺在普通玻璃基片上成功地制备出Al^{3+}掺杂型ZnO 透明导电薄膜。将这种薄膜在空气和真空中以不同的温度进行了退火处理,并对薄膜进行了 XRD 分析和光电性能研究。结果表明,所制备的薄膜为钎锌矿型结构,在 c 轴方向择优生长,真空退火有利于薄膜结晶状况的改善,并使薄膜的载流子浓度大幅度地增加而电阻率下降,并且真空退火对薄膜的透射率影响不大。

关键词： 溶胶-凝胶;AZO 薄膜;真空退火
中图分类号: O484.4^{+}1 **文献标识码:** A

Electrical and optical properties of transparent and conductive Al-doped ZnO thin film

GE Chun-qiao, GUO Ai-yun, HU Xiao-feng
(Department of Material Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this paper, Al : ZnO film was prepared on glass substrate with sol-gel method successfully. The films was annealed at temperatures of 100℃～400℃ in two different conditions, atmosphere and vacuum. The microstructures, electrical and optical properties were analyzed with X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. The result shows that it has a polycrystalline hexagonal wurtzite structure with highly preferred orientation along the (002) plane. The annealing treatment in vacuum is of benefit to the improvement of the crystalline condition of the thin film, the steep increase of the free carrier concentration and the decrease of the resistivity, and it has no obvious effect on the film transmittance.

Key words: sol-gel technique; AZO thin film; vacuum annealing

引言

氧化锌(ZnO)薄膜是一种宽禁带(3.3 eV)的 n 型半导体材料,易产生缺陷和进行杂质掺杂,并且具有价格低、无毒性等优点,因而在压电转换、光电显示及电子器件等方面有着广泛的应用。铝掺杂的氧化锌透明导电膜(AZO)作为一种重要的光电子信息材料,在可见光范围具有较高的透射率和低的电阻率,并且在高温条件下,其成分不易与氢发生互扩散,因此它在活性氢和氢等离子体环境中化学稳定性高,不易使太阳能电池材料活性降低。所以,Al : ZnO 薄膜在太阳能电池、液晶显示、防静电等领域中有着广泛的应用前景。

目前,透明导电膜(AZO)的主要制备方法有真空蒸镀法[1,8]、磁控溅射法[2-5]、化学气相沉积[6]和脉冲激光沉积法[7]等。本论文中,我们采用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备了透明导电膜,分析了退火工艺对 sol-gel 制备 AZO(Al : ZnO)薄膜电学性能的影响。

收稿日期:2004-06-14; 修回日期:2005-08-15
作者简介:葛春桥(1972—),男,湖北鄂州人,讲师,武汉理工大学材料科学与工程学院研究生,主要从事半导体氧化物薄膜材料和溶胶-凝胶的应用研究工作。

1 实验

1.1 溶胶的配制

在本实验中,选取二水合乙酸锌作为溶质,乙二醇甲醚作为溶剂,单乙醇胺作为稳定剂。将一定量的二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中,再加入与二水合乙酸锌等摩尔的单乙醇胺制成溶液,使该溶液中二水合乙酸锌的浓度为 0.5 mol/L,然后在 60℃温度下经充分搅拌后形成透明均匀的溶液,再加入一定量的六水合三氯化铝,最终配制成 Al/Zn 原子百分数为 1 的溶液,继续充分搅拌后,形成透明均匀的溶液。

1.2 薄膜的制备

本实验利用普通 Na-Ca-Si 玻璃载玻片作为基片,采用浸渍-提拉方法制备薄膜,基片在溶胶中停留约 10 s,使其在基片上达到吸附平衡,然后向上提拉,提拉速度为 6 cm/min。浸涂结束后,将凝胶薄膜立即放入 100℃左右的高温环境中干燥 10 min,再放入 300 ℃的炉中热处理 15 s,此后就可以反复进行多次浸镀、干燥和热处理。在薄膜达到所要求的厚度之后,最后一次分别在空气和真空($p=3\times10^{-2}$ Pa)中以不同的温度进行退火处理 1 h。

1.3 薄膜的分析与测试

在测定其晶体结构和薄膜生长取向时,采用 Cu 靶 K α 射线的 X 射线衍射仪,用范德堡(Van Der Pauw)法测量薄膜载流子浓度;采用双电测 4 探针测试仪来测量薄膜的方块电阻并计算薄膜的电阻率。薄膜的可见光透过率用 UV-VIS-NIR 分光光度计测量。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为薄膜分别在空气和真空中以不同温度退火 1 h 后的 X 射线衍射图谱。

从图 1 中可以看出:1) 无论退火环境和温度怎么变化,所有的薄膜都只有 1 个衍射峰,而且对应的衍射角为 34.45°,这表明制备出的 AZO 薄膜为(002)择优取向钎锌矿的 ZnO 结构; 2) 随着退火温度的升高,所有薄膜的衍射强度增强,半高宽变窄,表明薄膜的晶粒尺寸变大; 3) 真空退火比空气退火具有较强的衍射强度,这表明真空退火可以改善薄膜的结晶状况,使多晶结构趋于规则。

2.2 薄膜的电学性能分析

图 2 为薄膜分别在空气和真空中退火时,载流子浓度与退火温度的关系曲线。从图 2 中可以看出,载流子浓度随着退火温度的上升而增加,同时,真空退火时载流子浓度上升较快,并且载流子浓度远远高于在空气中退火时的载流子浓度。这可从 2 方面来加以解释:一方面,在低温下沉积的 AZO 薄膜中晶界附近堆积着大量的吸附氧,提高退火温度有利于晶界中吸附氧的脱附,从而使晶界处缺陷数目减小,即减小了电子的捕获陷阱,导致载流子浓度增加;另一方面,真空中退火处理既使电子解脱了陷阱能级的束缚,同时也使晶粒间界吸附氧大量地逸出,导致载流子浓度大幅度地增加。退火时载流子浓度的变化也反映了电阻率随退火温度变化的规律,如图 3 所示。

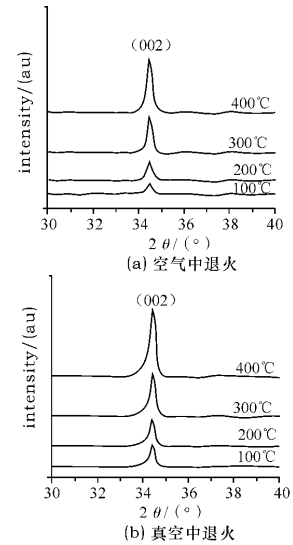

图 1 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 The XRD patterns of the thin films

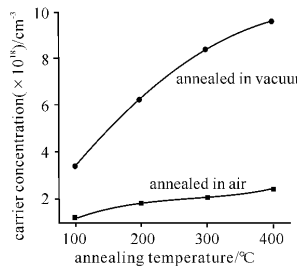

图 2 退火温度对载流子浓度的影响

Fig. 2 Effect of the annealing temperature on the carrier concentration

另外,真空退火处理还可以使载流子迁移率增加,这可以利用晶界散射模型加以解释[9-10]。因为

真空退火时晶粒间界势垒下降,使晶粒间界对自由电子的散射减小,从而导致迁移率增加。所以,真空退火时薄膜的电阻率大幅度地下降。

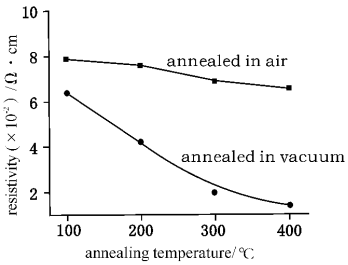

图3 退火温度对电阻率的影响

Fig. 3 Effect of the annealing temperature on the electrial resistivity

2.3 薄膜的光学性能分析

图4为AZO薄膜的可见光透射光谱。从图4中可以看出AZO薄膜的光学性能。AZO薄膜的禁带宽度约为3.3 eV,这表明AZO薄膜对电磁波的本征吸收限约为360 nm,处于紫外区。这是AZO薄膜的紫外截止性能。在可见光范围内,AZO薄膜的透射率在80%以上。这是由于可见光波长大于本征吸收限,薄膜对电磁波的吸收系数大幅度地下降所致。

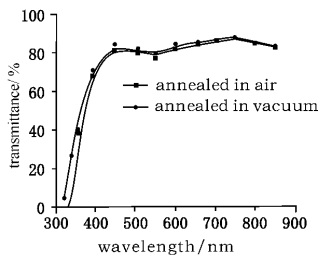

图4 薄膜的光透射光谱

Fig. 4 Optical transmittance spectra of the thin film

另外,从图4中可以看出,退火气氛对AZO薄膜的透射率影响不大,但真空退火时吸收边向短波方向移动,吸收限的紫外截止都处在同一位置[11-12]。吸收边向短波移动与电学性能一致,因为真空退火时,载流子浓度大幅度地增加。这些增加的载流子填充到导带中的较低能级。由Pauli不相容原理可知,该能态被禁止重复占用,其结果使价带中的电子跃迁到导带中的较高能级,并使吸收边向短波方向移动。

3 结论

(1) 我们采用溶胶-凝胶工艺在普通玻璃基片上成功地制备出高c轴取向性,高可见光透过率,低电阻率的Al^{3+}掺杂型ZnO透明导电薄膜。

(2) 退火气氛和温度对薄膜的结晶状况、载流子浓度与电阻率的影响较大,但对可见光透过率的影响不明显。

(3) 采用涂膜面积大、成本低的一次性溶胶-凝胶工艺制备出的Al^{3+}掺杂型ZnO透明导电薄膜的可见光透过率超过80%,电阻率在$1.5\times10^{-2}\sim8.2\times10^{-2}$ cm范围内。该薄膜在太阳能电池透明光电极和光电子器件等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] 马瑾,李淑英. 真空反应蒸发制备ZnO透明导电薄膜. 山东大学学报:自然科学版[J]. 1994,29(2):231-234.

[2] Mohamed G A, Mohamed E A, Elfadl A A. Optical properties and surface morphology of Li-doped ZnO thin films deposited on different substrates by DC magnetron sputtering method[J]. Physica: B, 2001, 308/310: 949-953.

[3] 陆峰,徐成海. 透明导电ZnO:Al(AZO)纳米薄膜的性能分析[J]. 真空科学与技术,2003,23(1):9-15.

[4] Kim K H, Park K C, Ma D Y. The phy properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1997, 305(1/2): 201-209.

[5] Wendt R, Ellmer K. Desorption of Zn from a growing ZnO : Al-film deposited by magnetron sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 1997, 93(1): 27-31.

[6] Polley T A, Carter W B, Poker D B. Deposited of zinc oxide thin films by combustion CVD[J]. Thin Solid Films, 1999, 357(2): 132-136.

[7] Jae H C, Hitoshi, Tomoj K. Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substates by a pulsed laser deposition[J]. J Cryst Growth, 2001, 226: 493-500.

[8] Swamy H G, Reddy P J. Preparation of ZnO films by activated reactive evaporation [J]. Semicon Sci Technol, 1990, 5(5): 980-981.

[9] Minami T. The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Film, 1984, 111(2): 167-171.

[10] 张德恒. 透明导电薄膜中光学吸收边和移动[J]. 半导体杂志,1998,23(2):34-43.

[11] 孙 超,陈 猛. 透明导电薄膜ZnO : Al(AZO)的组织结构与特性[J]. 材料研究学报,2002,16(2):113-120.

[12] 郭玉忠. 掺杂SnO_2透明导电薄膜电学及光学性能研究[J]. 无机材料学报,2002,17(1):131-138.