

· 电子信息材料与器件 ·

## 溶胶-凝胶法制备氧化锌薄膜

周英, 邓宏, 李燕, 程珍娟

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

**【摘要】** 采用了溶胶-凝胶工艺在普通的玻璃载玻片上成功地制备出具有 $c$ 轴择优取向性、高的可见光透光率、平整均匀的氧化锌薄膜。通过XRD、AFM以及UV光谱仪等分析, 其结果表明: 所制备的氧化锌薄膜具有纤锌矿型结构, 表面均匀致密, 薄膜晶粒尺寸大约在40~90 nm, 溶胶浓度增大时, 其晶粒大小呈增大的趋势。随着涂膜层数的增加, 薄膜的(002)方向的取向度增加。薄膜在可见光区的光透过率>85%, 在近紫外光波段透射率急剧减小, 对应的禁带宽度为3.34 eV。

**关键词** 溶胶-凝胶法; ZnO薄膜;  $c$ 轴择优取向性; 禁带宽度

中图分类号 O649.4

文献标识码 A

## Preparation of the ZnO Thin Films by Sol-Gel Method

ZHOU Ying, DENG Hong, LI Yan, CHENG Zhen-juan

(School of Microelectronics and Solid State Electronics, Univ. of Electron. Sci. & Tech. of China Chengdu 610054)

**Abstract** The ZnO thin films are prepared on glass sheets by sol-gel technology, which are characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy and ultra-violet spectrum. The results indicate that the thin films are  $c$ -orientation, highly visible transmittance, homogeneous and dense surface with the crystalline structure of hexagonal wurtzite, the crystalline dimension of 40~90 nm. The crystal size increases with the increasing sol concentration, and the films are highly oriented in (002) direction as the growing of the film layers. The transmittance has a sharp fundamental absorption edge in UV region, the optical band gap is evaluate to be around 3.34 eV.

**Key words** sol-gel; ZnO thin films;  $c$ -axis orientation; band gap

ZnO为II-VI族宽禁带半导体材料, 它是6 mm点群对称的六角晶系纤锌矿晶体。因其具有低介电常数、高化学稳定性和良好的光电、压电性能和良好的机电耦合性<sup>[1]</sup>, 且对衬底材料没有苛刻的要求, 容易成膜, 被认为是很有前途的材料。ZnO薄膜的制备方法较多, 主要有: 射频溅射法<sup>[2-3]</sup>、化学气相沉积法<sup>[4-5]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[6]</sup>、喷雾热分解法<sup>[7]</sup>以及溶胶-凝胶法等。其中由于溶胶-凝胶方法具有合成温度低、工艺简单、成本低和成膜面积大等特点, 而且可以在溶胶中添加各种必要的掺杂剂, 容易实现对多种元素掺杂的ZnO薄膜的制备, 因此溶胶-凝胶法制备ZnO薄膜非常有意义。但众多的研究发现<sup>[8-9]</sup>, 溶胶-凝胶法在一般条件下很难获得具有 $c$ 轴择优取向的ZnO薄膜。而在许多器件的应用上, 都要求ZnO薄膜具有良好的 $c$ 轴择优取向, 且晶粒小、表面平整及高的电阻率<sup>[10]</sup>。本论文采用了溶胶凝胶工艺在普通的玻璃载玻片上成功地制备出具有 $c$ 轴择优取向性、高的可见光透光率、平整均匀的氧化锌薄膜。

### 1 实验过程

采用分析纯的二水合醋酸锌 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 作为前驱体, 乙二醇甲醚和无水乙醇(EtOH)作为溶剂, 乙醇胺(DEA)作为稳定剂。将一定量的醋酸锌溶解在乙二醇甲醚和无水乙醇混合溶剂中, 加入和醋酸锌等摩尔的乙醇胺(DEA)和少量的甲酰胺( $CH_3NO$ )充分搅拌后, 形成透明均匀的溶胶。

采用载玻片作为衬底材料, 在涂膜前分别用重铬酸钾洗液、去离子水、乙醇和丙酮在超声波中清洗。

收稿日期: 2004-07-02

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(60390073); “973”项目(51210Z09)

作者简介: 周英(1969-), 女, 硕士生, 主要从事材料物理与化学方面的研究。

采用旋涂法进行涂膜,涂膜速率3 000 r/s,旋转时间为30 s。涂膜结束后立即放入恒温箱中干燥10 min,然后进行第二次涂膜,反复进行到所需厚度之后,放入马弗炉中,在600℃进行1 h热处理。

利用BEDE公司的D I型高分辨X射线衍射仪( $\text{CuK}\alpha 1$ )分析薄膜样品的晶相结构。用原子力显微镜(SPA-300 HA)分析薄膜表面的微观形貌。利用UV-574型分光光度计测试ZnO薄膜的透射光谱。

## 2 实验结果及分析

图1为两层和十二层的ZnO薄膜的X射线衍射图。从图中可以看到两层薄膜的(002)峰不明显,这是由于膜厚薄,衍射峰较弱。而十二层的薄膜则出现了较强的衍射峰,ZnO薄膜表现出良好的c轴取向性。ZnO薄膜倾向于c轴生长,主要是由于(002)方向是表面能最低的方向<sup>[11]</sup>。随着层数的增加,薄膜的(002)方向的取向就更加明显。由于溶剂的蒸发,胶粒间的平均距离缩短,致使溶胶向凝胶转化。对于含互斥性胶粒的溶胶要在很短的时间内聚集、胶凝和陈化,晶粒析出则表现无规则,是随机的取向。但本文通过改变实验的条件和加入一定的试剂,改善了薄膜的无规则取向性。

图2为截取 $2\theta$ 扫描角度从30°~40°范围内,十二层ZnO薄膜和标准的ZnO粉末的X射线衍射图谱的比较。从图中看出ZnO薄膜的晶面取向和ZnO粉末的晶面取向的位置一一对应,说明制备出的薄膜为纤锌矿结构。同时ZnO薄膜比粉末的(002)峰强度增强,而其(100)和(101)峰强度减弱。

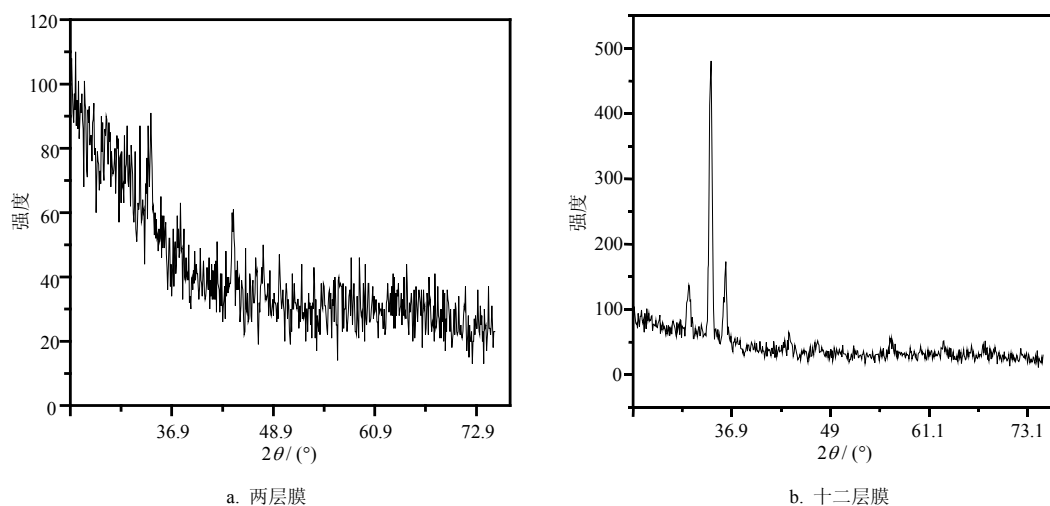


图1 不同层数的ZnO薄膜的X射线衍射图谱

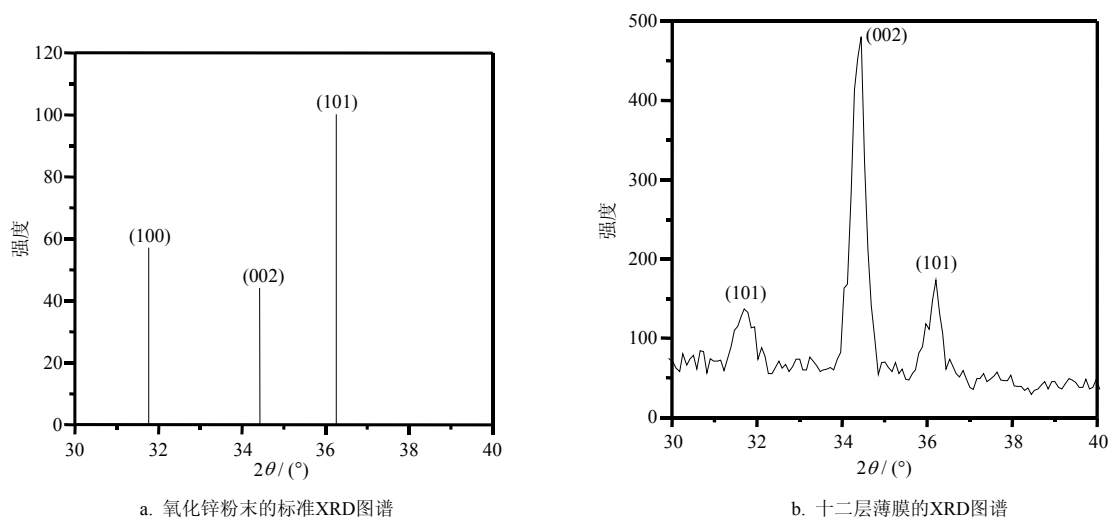


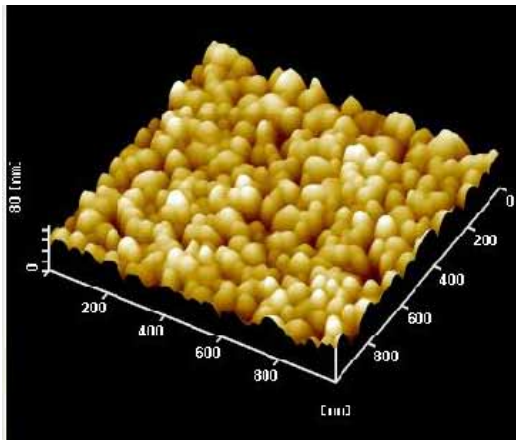
图2 ZnO的X射线衍射图谱的比较

表1是对薄膜的晶面取向度的计算。通过计算上图三个晶面的取向度,说明用溶胶-凝胶法制备的ZnO

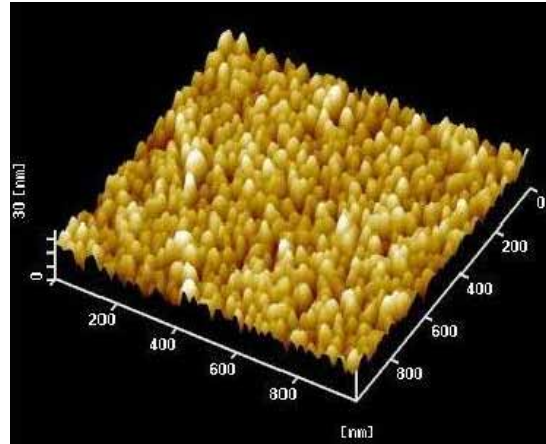
薄膜的(002)的取向度增加, 相应(100), (101)两个方向的取向度减小。

表1 薄膜的晶面取向度

晶面指数(hkl)	(100)	(002)	(101)
测量强度 $I$	137	480	173
标样强度 $I_R$	16 643	11 247	25 437
薄膜取向度 $f_{(hkl)}$	0.23	0.39	0.38
粉体取向度 $f_{(hkl)}$	0.30	0.10	0.60



a. 溶胶浓度0.5 M/L



b. 溶胶浓度0.8 M/L

图3 溶胶浓度不同所制备的ZnO薄膜的AFM照片

利用原子力显微镜(AFM)对薄膜样品的表面进行观察, 图3为不同浓度的溶胶制备的ZnO薄膜的AFM照片。从图可看出, 薄膜生长致密均匀、表面平整, 薄膜的表面粗糙度分别为4.13 nm, 10.10 nm。晶粒大小比较均匀, 0.5 M/L的溶胶的晶粒大小范围在40~60 nm, 0.8 M/L的溶胶的晶粒大小范围在70~90 nm。在工艺相同的条件下, 溶胶浓度增大时, 其晶粒大小呈增大的趋势。

图4为ZnO薄膜的透光率谱图, 该图是以未镀膜的载玻片为基准。从图中可以看出在近紫外光波段, 透光率急剧减小, 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375 nm左右。图5为样品的 $(\alpha E)^2 \sim E$ 图, 曲线线性部分的延长线在 $h\nu$ 轴上的截距就可知薄膜对应的禁带宽度为3.34 eV, 与其他报道的ZnO材料的禁带宽度3.30 eV基本符合<sup>[12-13]</sup>。

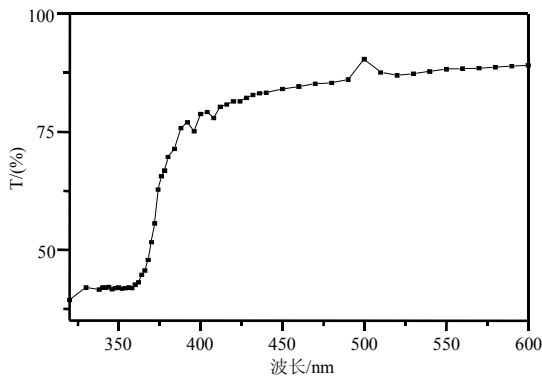


图4 ZnO薄膜的透光率谱图

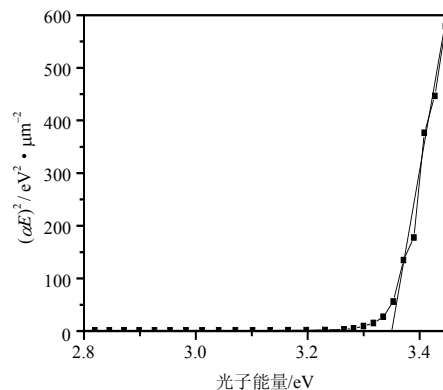


图5 由透光率谱得到的光学带隙

(下转第828页)

性能<sup>[6]</sup>。

### 3 结论

商品Nafion膜可以在适当的条件下溶解,获得具有特殊用途、性能优异的Nafion溶液。溶剂的种类对Nafion溶液的制备条件和应用范围有影响。如果采用特殊高沸点溶剂(沸点高于110 的溶剂,如三乙醇胺、聚乙二醇200、DMF、乙醇胺等),则获得的Nafion溶液的溶铸膜性能,比用商品Nafion溶液(水-醇体系)的溶铸膜的性能更佳。应用本文研究的特殊Nafion溶液和Nafion溶铸膜制备工艺,可制作出电池性能优异的PEMFC膜电极。如果在形成溶铸膜前,向特种Nafion溶液中加入其他添加剂等,就可控制溶铸膜中的微结构。应用实验设计的方法,可制备出具有设计特性的特殊Nafion膜,这对满足不同研究与应用领域对Nafion膜性能的特殊要求具有应用价值。

#### 参 考 文 献

- [1] 陈 羚, 程 璇, 彭 程, 等. 新型燃料电池用质子交换膜研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 736-741.
- [2] 索进平, 钱晓良, 杨洪迁, 等. 新型质子交换膜的发展[J]. 电源技术, 2003, 27(增刊): 338-342.
- [3] Moor R B, Martin C R. Chemical and morphological properties of solutivn-cast perfluorosulfonate ionomers [J]. Macromolecules, 1988, 21(5): 1334-1339.
- [4] 胡 涛, 王守绪, 杨邦朝, 等. 用单纯形优化实验方法研究铝箔腐蚀工艺[J]. 电子科技大学学报, 1998, 27(4): 449-452.
- [5] 胡 涛, 王守绪, 郑重德, 等. PEMFC膜电极制作工艺研究[J]. 电子科技大学学报, 2000, 29(5): 269-273.
- [6] 于景荣, 衣宝廉, 刘富强, 等. 再铸Nafion膜的制备与应用[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 26-31.

编 辑 孙晓丹

(上接第825页)

### 3 结论

采用溶胶-凝胶工艺在普通的玻璃载玻片上成功地制备出具有c轴择优取向性、高的可见光透光率、平整均匀的氧化锌薄膜。随着涂膜层数的增加,薄膜的(002)方向的取向度增加,相应地(100), (101)两个方向的取向度减小,制备出的ZnO薄膜具有C轴择优取向生长的特性。溶胶浓度对于薄膜的微观的形貌有较大的影响,浓度增大时,其晶粒大小呈增大的趋势。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。并计算出其对应的禁带宽度为3.34 eV,与其他报道的ZnO材料的禁带宽度基本符合。

#### 参 考 文 献

- [1] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, Lindquist S-E. purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO[J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 3350-3352.
- [2] Lee J, Li Z, Hodgson M, et al. Structural, electrical and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Current Applied Physics 4, 2004, 4(2-4): 398-401.
- [3] Cao H T, Pei Z L, Gong J, et al. Transparent conductive Al and Mn doped ZnO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(1): 84-92.
- [4] Kim Sang-Woo, Kotani Teruhisa, Ueda Masaya, et al. Selective growth of ZnO nanodots prepared by metalorganic chemical vapor deposition on focused-ion beamnanopatterned substrates[J]. Physics E, 2004, 21: 601-605.
- [5] Du Guotong, Wang Jin-zhong, Wang Xin-qiang, et al. Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD [J]. Vacuum, 2003, 69(4): 473-476.
- [6] McGlynn E, Fryar J, Tobin G, et al. Effect of polycrystallinity on the optical properties of highly oriented ZnO grown by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2004, 458(1-2): 330-335.
- [7] 贾 锐, 武光明, 宋世庚, 等. 喷雾热分解法制备ZnO系低压敏薄膜[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27: 505-507.
- [8] Kamalasanan M N, Chandra Subhas. Sol-gel synthesis of ZnO thin films[J]. Thin Solid Films, 1996, 288(1-2): 112-115.
- [9] Dinghua B, Haoshuang G, Anxiang K. Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films[J]. Thin Solid Films, 1998, 312: 37-39.
- [10] 吴 雄. 氧化锌薄膜材料在SAW元件中的应用[J]. 电子元件, 1995, 6(2): 37-40.
- [11] Hong Deng, Zhou Xiao-yan, Jiang Bin, et al. Self-organized ZnO thin film design and morphology control[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2004, 25: 9-13.
- [12] 季振国, 宋永梁, 杨成兴, 等. 溶胶-凝胶法制备ZnO薄膜及表征[J]. 半导体学报, 2004, 25: 52-55.
- [13] 翟继卫, 陈小刚, 张良莹, 等. 高度取向ZnO薄膜的介电和光波导特性研究[J]. 压电与声光, 1999, 21: 309-313.

编 辑 刘文珍