

不同掺Al³⁺浓度的ZnO:Al薄膜性能研究

葛启函, 邓宏, 陈航, 徐自强

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

【摘要】采用溶胶-凝胶法制备ZnO:Al(ZAO)薄膜,得到了不同掺Al³⁺浓度的ZAO薄膜;利用X射线衍射仪分析、原子力显微镜、紫外-可见分光光度计及四探针法等仪器与方法对其性能进行了测试。通过分析比较,得出所制备的ZAO薄膜为多晶纤锌矿结构,薄膜表面平整、晶粒致密均匀;Al³⁺掺杂能提高其导电性能:低掺杂时,薄膜在紫外-可见光范围的透过率超过80%,并伴有蓝移现象产生;高掺杂时,其透过率无明显增加,但蓝移现象加剧,最大蓝移量达340 nm。

关键词 ZnO:Al薄膜; Al³⁺掺杂; 溶胶凝胶法; 表面结构; 光电性能
中图分类号 TB43 **文献标识码** A

Property Research of ZnO:Al Thin Films with Different Proportion of Al³⁺ Doping

GE Qi-han, DENG Hong, CHEN Hang, XU Zi-qiang

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract ZnO:Al (ZAO) thin films with different proportion of Al³⁺ doping are prepared by sol-gel method. XRD, AFM, ultraviolet-visible spectroscope meter and the method of four-explorwtion-needle are adopted to test the property of ZAO thin films. Through analysis and comparison, hereinafter phenomena can be obtained: ZAO thin films prepared by sol-gel method has polycrystalline hexagonal wurtzite structure, the surface of the ZAO thin films is flat, the crystal is very thickness and symmetry. The conductivity can be improved by Al³⁺ doping. The transmittance in ultraviolet-visible region is higher than 80% with hypo-Al³⁺ doping, accompanying the phenomena of Burstein moving. The transmittance increases indistinctively, but the phenomena of burstein moving is aggravating, the most amount of Burstein moving measure up to 340 nm.

Key words ZnO:Al thin films; Al³⁺ doping; sol-gel; conductivity; transmittance

ZnO薄膜被广泛应用于声表面波器件、体声波器件、气敏传感器、压敏电阻、透明导电电极等^[1],但是其性质随掺杂成分和制备条件的不同而表现出很大的差异。长期以来,对ZnO薄膜的研究主要集中在透明导电性、压电性、光电性、压敏性、气敏性、光敏性等方面,通过各种制备工艺和组分配比,在制备具有优良性能的压电ZnO薄膜、具有良好光电性能的透明ZnO薄膜以及具有良好气敏性能的ZnO薄膜传感器材料方面的研究已取得了很大的进展,并得到了很好的应用^[2]。

掺Al³⁺的ZnO薄膜,即ZnO:Al(ZAO)薄膜作为一种透明导电氧化物薄膜,具有与ITO薄膜可比拟的电学和光学特性,而且具有储量丰富、易于制造、成本较低、无毒、热稳定性好等优点^[3],因而ZAO薄膜越来越受到研究人员的重视。本文采用Sol-Gol法制备不同Al³⁺掺杂浓度的ZAO薄膜,重点研究不同的掺Al³⁺浓度对ZAO薄膜的表面表貌、电学性质、光学性质的影响。

1 ZnO:Al薄膜的制备

采用溶胶-凝胶法制备ZAO薄膜^[4-7],首先配制溶胶,然后采用旋涂法将溶胶涂在Si基板上并形成凝胶膜,经过干燥后凝胶膜转化成干胶膜,最后经过高温处理,形成ZAO薄膜,薄膜中的Zn原子和基板表面的Si原子通过Si-O-Zn化学键,使膜附着在基板上。通过该法,制备了掺Al³⁺浓度为1.0 mol%~40 mol%不等的ZAO薄膜。

收稿日期: 2005-12-06

作者简介: 葛启函(1972-),男,硕士生,工程师,主要从事材料物理化学方面的研究; 邓宏(1963-),男,硕士,教授,博士生导师,主要从事材料物理化学、宽禁带半导体材料相关性能方面的研究。

2 不同掺Al³⁺浓度的ZnO:Al薄膜性能

2.1 薄膜表面形貌分析

2.1.1 X射线衍射对薄膜的物相分析

采用XRD对不同掺Al³⁺浓度的ZAO薄膜进行物相分析,测试结果如图1所示。图中,扫描角度为30°~70°,扫描速度为2.5°/min。从图中可以看出,ZAO薄膜衍射峰具有与基片垂直的C轴单一取向,取向为[002],主峰的衍射角在34.42°,非常接近ZnO主衍射峰的位置34.45°,说明ZAO薄膜为多晶纤锌矿结构^[8],铝原子呈替位式出现在晶格中。当Al³⁺低掺杂时,主衍射峰的强度随着Al³⁺浓度的增加而增强,锐度变高,在1.5 mol%附近达到最大值;Al³⁺高掺杂时,主衍射峰强度呈现下降趋势。产生这种现象的原因是:由于锌原子与掺杂铝原子之间原子半径的不同而形成了残余应力。当掺杂量增大时,产生的应力也增大,晶格畸变也更加严重。

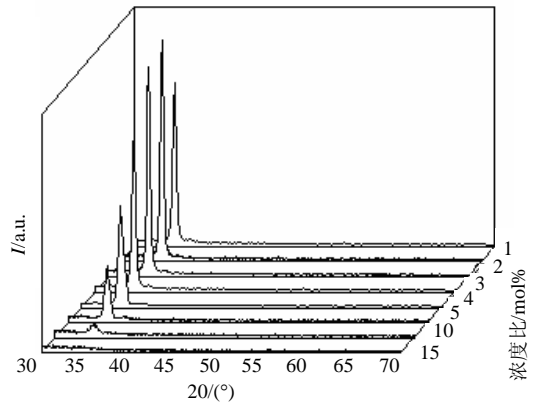
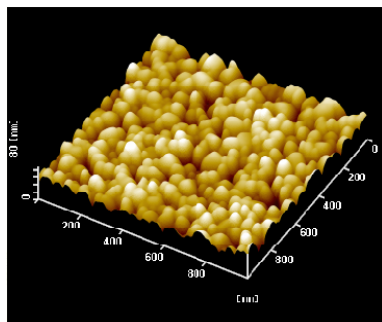


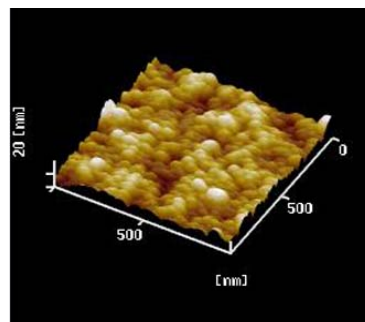
图1 不同Al掺杂浓度的ZAO薄膜的XRD图谱

2.1.2 原子力显微镜(AFM)对薄膜的表面形貌分析

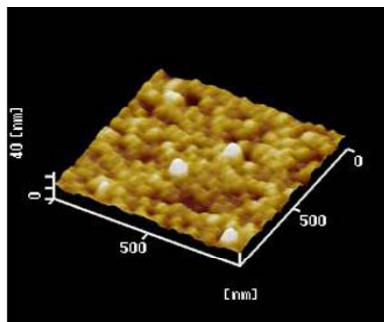
采用原子力显微镜进一步观察所制备的ZAO薄膜的三维图像。采用sol-gel法在载玻片上涂覆10层薄膜、预处理温度为300℃、退火温度为550℃的薄膜AFM图像,如图2所示。由图可见,均有明显的薄膜生长,晶粒较为致密均匀,表面平整。当掺杂浓度增大时,晶粒大小也会随之改变,薄膜表面平整度有所下降,均匀性降低。此外,纯ZnO薄膜的微观结构较致密,而掺杂ZAO薄膜呈多孔结构,这是由于Al³⁺和Zn²⁺的原子半径不同,Al³⁺代替Zn²⁺产生了微细孔的原因。



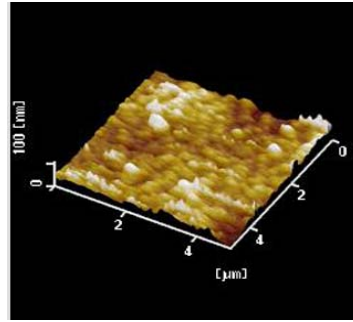
a. 纯ZnO薄膜AFM图像



b. Al掺杂1.5%ZAO薄膜AFM图像



c. Al掺杂10%ZAO薄膜AFM图像



d. Al掺杂15%ZAO薄膜AFM图像

图2 不同Al掺杂浓度的ZAO薄膜表面三维AFM图像

2.2 薄膜的电学性能

采用四探针法测量不同掺Al³⁺的ZAO薄膜的电阻率^[9],并对测试结果进行分析比较。测试结果如图3所示。从图中可以看出,随着Al³⁺离子掺杂浓度的增大,电阻率明显减小。当Al³⁺离子掺杂浓度为1.5%时,电

阻率达到最小值 $6.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 但此后很快又随着掺杂浓度的增加而迅速增大。这可由载流子捕获模型^[8]来解释。掺杂时, 铝离子替代锌离子形成电子施主, 但同时会引起晶格畸变, 产生陷阱能级, 形成电子复合中心。电子浓度由替代量决定。而陷阱态能级密度由掺杂离子半径和掺杂量决定。当掺杂量超过一定限度时, 引起陷阱态密度变大, 使电子复合增多, 实际载流子浓度小于电子浓度, 因而电阻率再次升高。

2.3 薄膜的光学性能

利用紫外-可见分光光度计在320~600 nm波长范围内测定薄膜的透过率和吸收率, 得到紫外-可见光的透射光谱曲线, 如图4所示。

在图4a中, 当Al³⁺低掺杂, 即Al³⁺浓度小于4 mol%时, 薄膜在紫外-可见光范围的平均透过率超过80%。纯ZnO薄膜的吸收限为375 nm, 对应禁带宽度为3.30 eV; Al 掺杂后, 吸收边向短波长方向有轻微的移动, 移至372 nm左右, 对应的禁带宽度为3.34 eV, 大于纯ZnO晶体的禁带宽度。这说明适当的Al³⁺掺杂提高了样品中的载流子浓度, 发生了Burstein移动^[10-12], 样品的光学带隙被展宽。

从图4b可以看出, 当Al³⁺高掺杂时, 即Al³⁺浓度大于10 mol%时, 薄膜在紫外-可见光范围的平均透过率大于85%, 吸收限随浓度的增加继续向短波方向移动, 且较之低掺杂时更为明显, 由图可知最大蓝移至340 nm附近。产生该现象主要是由于在多晶薄膜中存在晶界, 在晶界处原子结构与晶粒内部有差异, 导致晶界处存在电荷和势垒, 形成电场, 使得禁带宽度增加, 吸收限向短波方向移动。

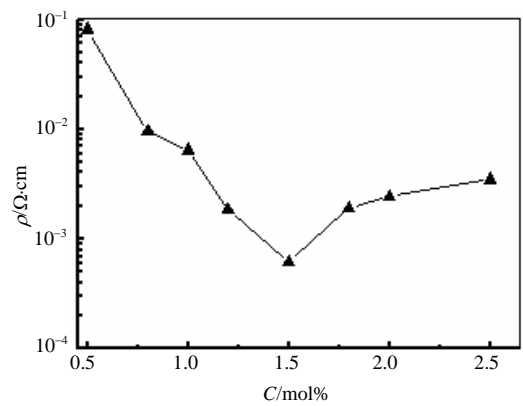
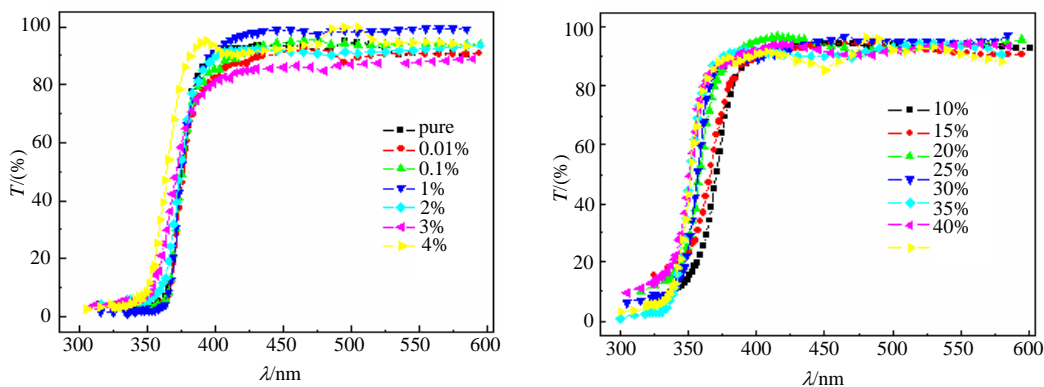


图3 不同Al掺杂浓度下ZAO薄膜的电阻率变化曲线



a. 低掺杂ZAO薄膜的紫外-可见光透过曲线

b. 高掺杂ZAO的紫外-可见光透过曲线

图4 不同Al掺杂浓度对ZAO薄膜透光率的影响

3 结论

通过XRD对采用溶胶凝胶法制备的Al³⁺掺杂ZAO薄膜样品的分析表明: ZAO薄膜具有多晶纤锌矿结构, 易于获得良好的C轴择优取向性, 铝原子呈替位式出现与晶格中; AFM显示, Al³⁺掺杂ZAO薄膜表面较为平整、致密。研究在不同Al³⁺掺杂浓度下ZnO薄膜的电阻率时发现, 随着Al³⁺的加入, ZAO薄膜的电阻率逐渐减小, 当Al³⁺离子掺杂浓度为1.5%时, 电阻率达到最小值为 $6.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; 随着Al³⁺离子掺杂浓度的进一步加大, 其电阻率又迅速增加, 这可能是电子复合中心的增多所致。研究在不同Al³⁺掺杂浓度下ZnO薄膜的光学性能时发现, 当Al³⁺低掺杂(即Al³⁺浓度小于4 mol%)时, 薄膜在紫外-可见光范围的平均透过率超过80%, 其吸收限向短波长方向有轻微的移动, 对应的禁带宽度大于纯ZnO晶体的禁带宽度, 说明适当的Al³⁺掺杂提高了样品中的载流子浓度, 发生了Burstein移动, 样品的光学带隙被展宽; 当Al³⁺高掺杂, 即Al³⁺浓度大于10 mol%时, 薄膜在紫外-可见光范围的平均透过率超过85%, 样品的光学带隙被进一步展宽, 其吸收限蓝移现象更为明显。

参 考 文 献

- [1] 陈运详. ZnO薄膜的性能和应用[J]. 压电与声光, 1991, 13(6): 63-66.
- [2] 贾晓林, 张海军, 谭伟. 氧化锌薄膜研究的新进展[J]. 材料导报, 2003, 17[专辑]: 207-210.
- [3] 陆峰, 徐成海, 闻立时. ZAO薄膜的研究现状及发展趋势[J]. 真空与低温, 2001, 7(3): 125-129.
- [4] TANG W, CAMERPN D C. Aluminum doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process[J]. Thin Solid Films, 1994, 238: 83-87.
- [5] MASASHI O, HIROMITS, UKOZUKA, et al. Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation[J]. J.Am.Ceram. Soc, 1998, 81(6): 1 622-1 632.
- [6] OHYA Y, SAIKI H, TAKANHASHI Y. Preparation of transparent, electrically conduction ZnO film from zinc acetate alkoxide[J]. J. Mwtter. Sci, J. Am. Ceram. Soc. 1998, 81(6): 1 622-1 632.
- [7] OHYA Y, SAIKI H, TAKANHASHI Y. Preparation of transparent, electrically conduction ZnO film from zinc acetate alkoxide[J]. J. Mwtter. Sci, J. Am. Ceram. Soc. 1994, 29: 4 099-5 103.
- [8] 徐毓龙. 材料物理导论[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994.
- [9] 孙冰. 微区电学测试探针技术[J]. 半导体杂志, 1996, 21(2): 43-45.
- [10] LIANG S, SHENG H, LIU Y, et al. ZnO schottky ultraviolet photo-detectors [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225: 110-114.
- [11] XU J Q, SHUN Y A, PAN Q Y, et al. Sensing characteristics of double layer film of ZnO [J]. Sensors and Actuwtors B, 2000, 66: 161-163.
- [12] GUO B, YE Z Z, WONG K S. Time-resolved photolumine science study of ZnO thin film grown on a (100) silicon substrate[J]. J Cryst Growth, 2003, 253: 252-256.

编辑 徐安玉

(上接第234页)

表4 SGA与MGA函数 F_3 计算值

	MGA $P_{size}=100, p_g=3$			SGA $P_{size}=500$			SGA $P_{size}=1500$		
	F_3	X_1	X_2	F_3	X_1	X_2	F_3	X_1	X_2
1	0.239 501	-0.006 520	-0.026 951	0.203 852	-0.003 870	0.033 999	0.178 942	-0.000 870	0.031 999
3	0.176 169	0.013 643	0.001 318	0.203 852	-0.003 870	0.033 999	0.178 810	-0.000 570	0.031 599
10	0.015 547	-0.000 224	0.000 090	0.203 852	-0.003 870	0.033 999	0.178 810	-0.000 570	0.031 599
15	0.000 974	-0.000 001	0.000 000	0.203 852	-0.003 870	0.033 999	0.178 810	-0.000 570	0.031 599
41	0.000 007	0.000 000	-0.000 000	0.203 852	-0.003 870	0.033 999	0.178 810	-0.000 570	0.031 599

3 结 束 语

本文针对标准遗传算法存在的一些缺陷, 提出了一种改进的混合遗传算法, 通过两个群体的遗传操作, 将传统的单纯形算法加以部分改进, 然后与标准遗传算法结合, 既提高了群体的多样性, 又使得算法的局部搜索最优解的能力大大提高。这些结果实验中都得到了验证。

本文的研究工作得到了电子科技大学青年科学基金(YF021405)的资助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈国良, 王熙法, 庄镇泉, 等. 遗传算法及其应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 1996.
- [2] 阎凡平, 张长水. 人工神经网络与模拟进化计算[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [3] 席裕庚, 柴天佑, 挥为民. 遗传算法综述[J]. 控制理论与应用, 1996, 13(6): 697-708.
- [4] 李鹏, 董聪. 基于实数编码的广义遗传算法及其在优化问题中的应用[J]. 控制与决策, 2002, 17(4): 487-490.
- [5] 李德, 钱颂迪. 运筹学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [6] 石玉, 于盛林. 实数交叉算子的选取和算法改进[J]. 南京邮电学院学报, 2002, 22(2): 42-46.
- [7] 于海斌, 王浩波, 徐心和. 两代竞争遗传算法及其应用研究[J]. 信息与控制, 2000, 29(4): 309-314.

编辑 漆蓉