

Al-Y 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜制备及光电性能研究*

阳生红¹, 蒋志洁¹, 张曰理^{1,2}, 汤健¹, 王旭升¹

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室 // 物理科学与工程技术学院, 广东广州 510275;
2. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东济南 250100)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 在玻璃衬底上制备出 Al-Y 共掺杂的 ZnO 透明导电薄膜。X 射线衍射 (XRD) 表明, Al-Y 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜, 且具有 C 轴择优取向。制备的 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜电阻率最小值为 $1.63 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 在可见光区 (400 - 800 nm) 平均透过率超过 85 %。

关键词: Al-Y 共掺杂; ZnO 透明导电薄膜; 溶胶-凝胶

中图分类号: O484.4; TN304 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529 - 6579 (2011) 06 - 0035 - 04

Synthesis and Optoelectrical Properties of Al-Y Co-doped ZnO Transparent Conducting Thin Films

YANG Shenghong¹, JIANG Zhijie¹, ZHANG Yueli^{1,2}, TANG Jian¹, WANG Xusheng¹

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies // School of Physics & Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. State Key laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan, 250100, China)

Abstract: The Al-Y co-doped ZnO transparent conducting thin films were prepared on glass by Sol-Gel method. X-ray diffraction (XRD) showed they have hexagonal wurtzite structure with a C-axis preferred orientation. Its minimum resistivity is $1.63 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, and the average transmittance in the visible region (400-800 nm) is beyond 85 %.

Key words: Al-Y co-doping; ZnO transparent conducting film; Sol-Gel method

ZnO 具有纤锌矿结构, 室温禁带宽度为 3.37 eV, 薄膜原材料丰富, 价格便宜, 无毒, 化学性质稳定。掺杂 ZnO 透明导电薄膜在太阳能电池、液晶显示器、紫外探测器及发光二极管上有广阔的应用前景。适当的单元素掺杂能较大幅度地提高 ZnO 薄膜的电学性能, 但也导致光学性能的降低。为此, 近几年人们开始尝试通过共掺杂 ZnO 薄膜来获得具有优良光电性能的透明导电薄膜^[1-4]。目前共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的研究工作有 Al、Mn 共掺杂, Al、Gd 共掺杂, Al、Zr 共掺杂, Al、Cr 共掺杂和 Al、Co 共掺杂 ZnO 薄膜等^[5-9], 而未见

关于 Al、Y 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的研究报道。考虑到钇和锌的原子半径很接近, 易于掺杂, 因此, 开展这方面的工作将是有益的探索。

本文基于既提高掺杂 ZnO 透明导电薄膜的电性能, 又兼顾提高其可见光区的透过率和薄膜晶体结构完整性的原则, 设定了适度的 Al 和 Y 的掺杂比例, 采用溶胶-凝胶法在普通载玻片上制备了 Al-Y 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜, 研究掺杂浓度对薄膜晶体结构、透光性及导电性的影响。探讨薄膜的结构与透射率, 及导电性能之间的关系。

* 收稿日期: 2010 - 10 - 01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61176010, 61172027); 广东省自然科学基金资助项目 (S2011010001397)

作者简介: 阳生红 (1966 年生), 男, 博士, 副教授; 通讯作者: 张曰理; E-mail: stszyl@mail.sysu.edu.cn

1 实验

以乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 乙二醇甲醚 (2-methoxyethanol) 作溶剂, 乙醇胺 (DEA) 作稳定剂, 分别以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 为掺杂剂源, 配制成前驱体溶液, 使溶液中总的金属离子浓度为 0.5 mol/L 。配制的溶液稳定、透明。通过旋涂成膜方法, 将前驱体溶液均匀地涂覆在载玻片上。匀胶转速为 3000 r/min , 时间 30 s 。为达到所需的膜厚, 薄膜的制备过程采取多次旋涂方法, 并且每次之间进行预烧处理, 以排除薄膜中的水份和有机物。制成的 Al 掺杂与 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 。

采用 X 射线衍射分析薄膜的晶体结构, X 射线衍射仪采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长为 0.154 nm , 电压为 40 kV , 电流为 30 mA ; 采用紫外-可见分光光度计测量薄膜的透光率, 分析其光学性能; 用四探针法测量薄膜的电阻率, 研究其电学性能。

2 结果与讨论

2.1 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的结构

图 1 所示为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火下不同 Y 掺杂浓度的 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜 XRD 图。从 XRD 图可知, 所有样品均为 ZnO 的六角纤锌矿结构, 且只有 ZnO 的晶相, 没有 Al 或 Al_2O_3 和 Y 或 Y_2O_3 相存在, 掺杂后的薄膜仍为 (002) 择优取向^[10], 表明 Al-Y 共掺并没有改变 ZnO 的晶体结构。未掺杂 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰强度最强 (未在图 1 中画出), 随着掺杂浓度的增加, (002) 峰衍射角出现

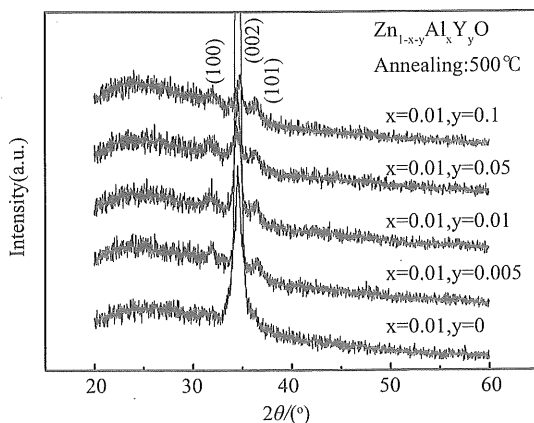


图 1 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火下不同掺杂浓度薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD spectrum of Al-Y co-doped ZnO thin film with various doped density

偏离, 衍射峰强度逐渐减弱。这与文献中报道的掺杂效果类似^[11]。由于 Al^{3+} 和 Y^{3+} 对 Zn^{2+} 的掺杂替代造成晶格畸变, 掺杂浓度越大, 晶格畸变现象也越严重, 从而导致 (002) 峰衍射角的偏离也越大。

表 1 列出了各种晶体结构实验数据对照表, 其中晶粒粒径由 Scherrer 公式计算。可以看出, 随着掺杂浓度的增大, 薄膜的衍射峰半高宽和晶粒大小呈规律变化。未掺杂时半高宽最小, 随着掺杂量增加, 半高宽逐渐增大, 晶粒逐渐减小, 而晶粒减小的结果导致薄膜的取向性变差, 结晶质量下降。

表 1 不同掺杂浓度 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Y}_y\text{O}$ 薄膜的晶体结构数据
Table 1 The experiment data of $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Y}_y\text{O}$ thin films' crystal structure doped at different density

掺杂浓度	晶面间距 d / nm	衍射角 $2\theta / (^\circ)$	半高宽 $\beta / (^\circ)$	晶粒大小 D / nm
$x=0, y=0$	0.264 78	33.87	0.321	25.61
$x=0.01, y=0$	0.263 50	34.04	0.366	22.48
$x=0.01, y=0.005$	0.264 10	33.96	0.410	20.06
$x=0.01, y=0.01$	0.263 50	34.04	0.427	19.26
$x=0.01, y=0.05$	0.264 25	33.94	0.469	17.53
$x=0.01, y=0.1$	0.263 20	34.08	0.480	17.14

2.2 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的光学性能

图 2 为不同浓度 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜透光率曲线。从图 2 中可以看出薄膜的光学性能。Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的禁带宽度约为 $3.25 \sim 3.4 \text{ eV}$, 对电磁波的本征吸收限约为 360 nm , 处于紫外区, 表明 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的紫外截止性能。在可见光范围 ($400 \sim 800 \text{ nm}$) 内, 薄膜的平均透光率可达 85% 。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。Y 掺杂浓度较低时, 薄膜透光率改变不明显, 随 Y 掺杂浓度增加, 薄膜透光率有所降低, 掺杂量对薄膜透光率的影响并没有表现出很大的规律性, 推测主要是受杂质、缺陷、表面粗糙度等因素综合影响的结果。

根据半导体理论, 在吸收边附近通过将 αhv (其中 α 为吸收系数) 的平方与光子能量 hv 曲线的线性部分外推, 可以得到光学带隙 E_g (即 $(\alpha hv)^2 = 0$ 时, hv 的数值), α 的数值可以由 $\alpha = \ln(1/T)/d$ 求出。式中 d 是薄膜的厚度; T 是薄膜的透过率。未掺杂 ZnO 薄膜的 αhv 的平方随光子能量的变化关系如图 3 所示, 拟合曲线得到未掺杂 ZnO 薄膜的光学带隙为 3.25 eV 。同样方法我们得到了 Al 掺杂和 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的光学带隙,

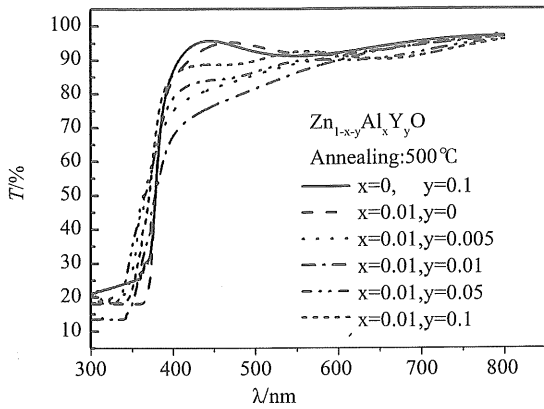


图 2 不同浓度 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜透光率曲线。
Fig. 2 Optical transmittance diagram of Al-Y co-doped ZnO thin film with various doped density

其结果见表 2。从表 2 可看出, Al 掺杂和 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的光学带隙略大于未掺杂 ZnO 的光学带隙。这可以用 Burstein Moss 效应和量子尺寸效应来解释^[12-13], 载流子浓度的增加将导致费米能级的提高, 进而引起光学带隙的加宽。

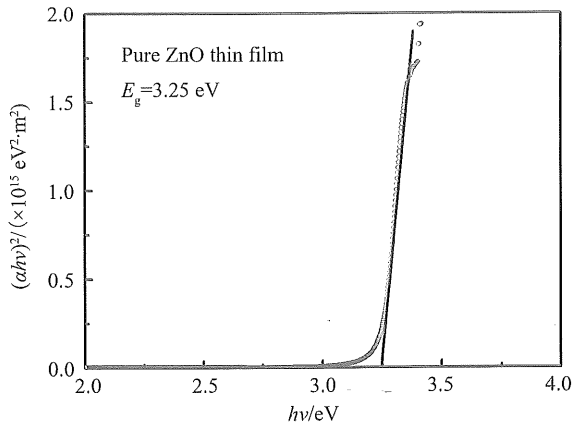


图 3 未掺杂 ZnO 薄膜的吸收边附近 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线。

Fig. 3 $(\alpha hv)^2$ vs photon energy hv of pure ZnO thin film near the absorbing edge

表 2 不同掺杂比例 $Zn_{1-x-y}Al_xY_yO$ 薄膜的光学带隙 E_g
Table 2 Optical band energy of $Zn_{1-x-y}Al_xY_yO$ thin films doped at different density

掺杂浓度 (at %)	x = 0		x = 0.01				
	y = 0	y = 0.005	y = 0	y = 0.005	y = 0.01	y = 0.05	y = 0.1
E_g /eV	3.25	3.28	3.31	3.35	3.39	3.40	

2.3 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的电学特性

表 3 是不同掺杂浓度 $Zn_{1-x-y}Al_xY_yO$ 薄膜的电阻

率。从表中看出, Al 掺杂薄膜电阻率比未掺杂和 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜要小 1 到 2 个数量级, Al 掺杂能较大程度提高薄膜的导电性。只 Al 掺杂时导电性能最佳, 而 Y 的掺入导致电阻率增大, 且薄膜电阻率随 Y 掺杂浓度的增大呈先减小后增大趋势。薄膜的导电性取决于薄膜的致密性及结构完整性和晶粒形貌。影响载流子迁移率的主要因素为晶界散射^[14]。薄膜的晶粒尺寸变小时, 薄膜中晶粒间界的浓度增大。因此, 晶粒尺寸变小使得载流子的寿命减少并增加了晶界散射, 使得载流子浓度和迁移率都减少, 薄膜的电阻率增大。此外, 薄膜的致密性和结构完整性变差时, 同样导致导电性能降低, 电阻率增加。XRD 研究表明: Y 掺入后薄膜结晶特性变差, 晶粒尺寸变小, 从而导电性能降低, 电阻率增加。另外, 造成这种情况的原因, 还有可能是由于 Y 掺入后引起较大的形变能使晶格畸变导致界面态增加, 从而在晶体中引入了缺陷能级, 这些缺陷能级在禁带中可能成为电子陷阱, 降低了载流子浓度与迁移率^[15], 导致导电性能的降低, 电阻率增大。总之, 用溶胶-凝胶法制备的 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的导电性能偏低的主要原因可能是薄膜的致密性和结构完整性较差所致, 因此, 尚需在工艺上进行进一步的探索。

表 3 不同掺杂比例 $Zn_{1-x-y}Al_xY_yO$ 薄膜的电阻率
Table 3 Resistivity of $Zn_{1-x-y}Al_xY_yO$ thin films doped at different density

掺杂浓度 (at %)	x = 0		x = 0.01				
	y = 0	y = 0.005	y = 0	y = 0.005	y = 0.01	y = 0.05	y = 0.1
电阻率/ ($\times 10^2 \Omega cm$)	56.8	0.029	1.63	2.26	23.4	63.4	

3 结 论

采用 Sol-Gel 法制备出取向性较好的 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜, 薄膜致密, 在可见光内有较高的平均透过率, 达到 85 %。随着 Y 掺杂量的增加, 薄膜的衍射峰半高宽和晶粒大小呈规律变化。随着 Y 掺杂量的增加, 晶粒逐渐减小, 结晶质量下降。Al-Y 共掺能在一定程度提高薄膜的导电性。只 Al 掺杂时导电性能最佳, 而 Y 的掺入导致电阻率增大, 且薄膜电阻率随 Y 掺杂浓度的增大呈先减小后增大趋势。用溶胶-凝胶法制备的 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜的导电性能偏低, 尚需要较大的提高。

参考文献:

- [1] RENGANATHAN B, SASTIKUMAR D, GOBI G, et al. Gas sensing properties of a clad modified fiber optic sensor with Ce, Li and Al doped nanocrystalline zinc oxides [J]. *Sensor Actuat B-chemical*, 2011, 156(1): 263 - 270.
- [2] RAVICHANDRAN C, SRINIVASAN G, LENNON C, et al. Investigations on the structural and optical properties of Li, N and (Li, N) co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique [J]. *Mater Sci in Semi Proc*, 2010, 13(1): 46 - 50.
- [3] 任山, 叶志超, 胡卓锋, 等. 热氧化法合成 ZnO 纳米带及其光电特性研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2008, 47(3): 47 - 50.
- [4] 孙若男, 庄大明, 张弓. 中频磁控溅射法制备氧化锌钇薄膜及其性能研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2007, 46: 39 - 40.
- [5] 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]. *Surf Coat Tech*, 2004, 184(1): 84 - 92.
- [6] ABDUEV A K, AKHMEDOV A K, et al. The structural and electrical properties of Gd-doped ZnO and Ga, B-co-doped ZnO thin films: The effects of additional boron impurity [J]. *Sol Energy Mate Sol Cells*, 2007, 91(4): 258 - 260.
- [7] MINAMI T, SUZUKI S, MIYATA T, Transparent conducting impurity-co-doped ZnO: Al thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398: 53 - 58.
- [8] 薛建设, 林炜, 马瑞新, 等. Al-Zr 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜制备及光电性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2007, 22(5): 560 - 564.
- [9] 史海峰, 李朝升, 邹志刚, 等. 镧氮共掺杂氧化锌在可见光下的光催化活性 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(2): 98 - 101.
- [10] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 36 - 1451.
- [11] ROZATI S M, AKESTEH S H. Characterization of ZnO: Al thin films obtained by spray pyrolysis technique [J]. *Mater Character*, 2007, 58: 319 - 322.
- [12] BURSTEIN E. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. *Phys Rev*, 1954, 93: 632 - 635.
- [13] KUBO R. Electronic properties of metallic fine particles [J]. *I J Phys Soc Jap*, 1962, 17(6): 975 - 985.
- [14] CHANG J F, HON M H. The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin solid films [J]. *Thin Solid Film*, 2001, 386(1): 79 - 86.
- [15] DONG B Z, FANG G J, WANG J F. Effect of thickness on structure, electrical and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition [J]. *J of Appl Phys*, 2007, 101: 033713.