

# 超声喷雾热解法制备铝掺杂氧化锌薄膜

严志宸, 张海明, 高波, 朱彦君

(天津工业大学理学院, 天津 300160)

**摘要:**采用超声喷雾热解法在玻璃衬底上制作了不同浓度 Al 掺杂的 ZnO: Al 薄膜(AZO)。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、光致发光(PL)、反射光谱(Res)、四探针测试仪等测试了不同 Al 掺杂浓度下 AZO 薄膜的表面形貌、晶体结构和光学、电学性能。SEM 结果表明低掺杂浓度时 AZO 表面致密,随着 Al 浓度的增加薄膜表面孔洞增多,平整度降低。XRD 结果表明当  $n_{Zn}/n_{Al}$  物质的量比为 100:5 时, AZO 薄膜为 *c* 轴择优取向纤锌矿结构。PL 谱结果表明不同浓度的 Al 掺杂 AZO 薄膜具有近带边紫外发射和深能级发射两个发射峰,且紫外发射峰随着  $Al^{3+}$  浓度的增加先蓝移后红移。反射光谱表明所有样品在可见光区的反射率较低。方阻测试结果表明当  $n_{Zn}/n_{Al}$  为 100:5 时, AZO 薄膜具有良好的导电性。

**关键词:** Al 掺杂 ZnO; 透明导电薄膜; 超声喷雾

中图分类号: O614.24 + 1

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)06-1376-05

## Preparation of Al Doped ZnO Transparent Conductive Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis

YAN Zhi-chen, ZHANG Hai-ming, GAO Bo, ZHU Yan-jun

(School of Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

(Received 27 August 2010, accepted 10 September 2010)

**Abstract:** The ZnO: Al thin films with different Al doping concentrations were fabricated on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis method. The morphologies, crystal structures and optical properties were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), reflection spectra (Res), and four-point probe, respectively. The SEM results indicate that the amount of hole on the surface increases and the surface smoothness decreases as Al concentration increasing. The XRD patterns demonstrate that when the molar ratio of Zn to Al is 100:5, the AZO thin films have wurtzite structure with a preferential *c*-axis orientation. The PL spectra reveal that the NBE-peaks and DLE-peaks are observed in the AZO films with different Al doping concentration. The NBE-peaks show first blue-moved to a later red-shift as Al doping concentration increasing. Reflection spectra showed that all the samples had low reflectivity in visible region. Square resistance results indicate the AZO thin films have good electrical conductivity when the molar ration of Zn to Al is 100:5.

**Key words:** Al doping ZnO; transparent conductive films; ultrasonic spray pyrolysis

收稿日期: 2010-08-27; 修订日期: 2010-09-10

基金项目: 天津市自然科学基金(09JCYBJC04400)资助项目

作者简介: 严志宸(1988-), 男, 云南省人, 本科。E-mail: 2023983@sina.com

通讯作者: 张海明, 博士, 教授。E-mail: zhmtjwl@163.com

## 1 引言

半导体透明导电氧化薄膜(Transparent Conductive Oxide Thin Film, 简称 TCO),是一种具有在可见光区透射率高,电阻率低等优良性质的光电材料,广泛应用于太阳能电池,液晶显示器及飞机,汽车的挡风玻璃等。目前 TCO 功能材料中使用最广、最成熟的是氧化铟锡(ITO)<sup>[1]</sup>,但 ITO 材料却有很多缺陷。一是 ITO 中的铟有毒且价格昂贵,二是 ITO 薄膜易受到氢等离子体的还原作用,且此过程在低温及低等离子体密度下也会发生<sup>[2]</sup>。因此,找到一种新型材料替代 ITO 成为研究的热点之一。研究发现新型 Al 掺杂 ZnO 透明导电薄膜<sup>[3]</sup>(AZO)能够克服 ITO 的缺点。AZO 中的 ZnO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来源广泛、价格低廉,在氢等离子体中的稳定性也高于 ITO。同时 AZO 具有可以和 ITO 相媲美的光电特性,是一种理想的 ITO 替代材料<sup>[3]</sup>。目前 AZO 薄膜的制备方法很多,例如磁控溅射法、溶胶-凝胶法、超声喷雾热解法<sup>[4-7]</sup>等。其中超声雾化热解法具有设备简单,操作简易,对工作环境要求低等优势而受到了人们的广泛关注。本文采用超声喷雾热解法制备了不同 Al 掺杂浓度的 AZO 薄膜,并用 SEM, XRD, PL, Res, 四探针测试对其结构及光学、电学性质进行了分析。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

实验装置示意图如图 1 所示,实验过程如下:

(1)衬底的清洗:将载玻片先用蒸馏水浸泡 10 min,然后使用无水乙醇超声清洗 10 min,再使用蒸馏水超声清洗 10 min,最后放入干燥箱中干燥。

(2)前驱体液的配置:把二水合乙酸锌及乙酸铝按  $n_{Zn}/n_{Al}$  为 100:2, 100:5, 100:8, 100:10 分别配制四种不同的混合溶液作为前驱体液。

(3)把洗净后的载玻片衬底放置在加热板上,在雾化罐中注入前驱体液,开始实验时喷嘴高度离衬底 3 cm 左右,控制加热板温度在 500 °C,反应时间为 25 min。待反应完成后关闭加热板使衬底自然冷却后再取出样品。

### 2.2 样品表征

采用 1530VP 场发射扫描电镜(FE-SEM)观察 AZO 纳米结构的形貌。用 Rigaku X 射线多晶衍射仪(XRD)进行物相分析。采用 JY FL-3-221 稳态瞬态研究型荧光光谱仪进行光致发光谱(PL)测定,激发波长为 325 nm。用 XP35SZT-2000 四探针测试仪进行方阻测量。

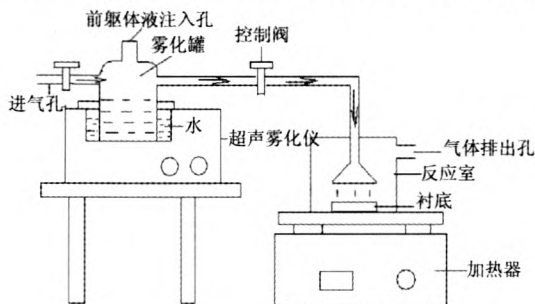


图1 超声喷雾热解法实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ultrasonic spray pyrolysis method

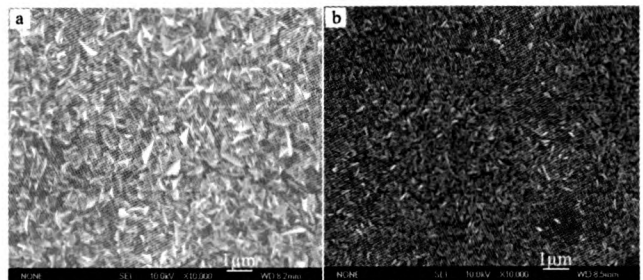


图2 不同 Al 掺杂浓度下 AZO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of AZO thin films with different Al doping concentration

## 3 结果与讨论

### 3.1 AZO 薄膜的形貌分析

图 2(a)、(b)分别为使用  $n_{Zn}/n_{Al}$  为 100:5 及 100:8 的前驱体液制备的 AZO 薄膜的 SEM 照片,由图 2 可

以发现薄膜结构较为致密、平整,颗粒大小也比较均匀。而且还可看到,当  $\text{Al}^{3+}$  浓度较低时,AZO 薄膜的粒子颗粒较大,随着  $\text{Al}^{3+}$  浓度的增加其颗粒明显变小。这是由于  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的半径不同,进行掺杂后  $\text{Al}^{3+}$  代替了  $\text{Zn}^{2+}$ ,减弱了其晶体稳定性,从而使 AZO 薄膜结晶后颗粒变小<sup>[8]</sup>。

### 3.2 AZO 薄膜的 XRD 分析

图 3 为不同浓度 Al 掺杂下 AZO 薄膜的 XRD 图谱。从图 3 可以发现,四种不同  $\text{Al}^{3+}$  浓度的 AZO 薄膜在  $31.7^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $36.2^\circ$  附近均出现了明显衍射峰,分别对应 ZnO 的 (100), (002), (101) 衍射峰。且 (002) 衍射峰衍射强度都为最强,表明制备所得的 AZO 薄膜为 (002) 择优取向纤锌矿结构,说明掺 Al 并没有改变 ZnO 薄膜的晶体结构。同时还可以看到,当 Zn/Al 物质的量比为 100:5 时,AZO 薄膜的 (002) 峰衍射强度最强,随着  $\text{Al}^{3+}$  浓度的提高,(002) 峰衍射强度逐渐减弱,这说明随着  $\text{Al}^{3+}$  掺杂浓度的增加,薄膜择优取向生长特性逐渐减弱。这是由于  $\text{Al}^{3+}$  (0.053 nm) 和  $\text{Zn}^{2+}$  (0.075 nm) 半径不同,结晶时产生了残余应力,使 AZO 薄膜发生了晶格畸变。同时从 XRD 谱上 (002) 衍射峰的位置变化还可以发现,随着  $\text{Al}^{3+}$  浓度的提高,(002) 衍射峰逐渐向大角度移动<sup>[9]</sup>,这是因为  $\text{Al}^{3+}$  比  $\text{Zn}^{2+}$  的半径小,当  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Zn}^{2+}$  进行替位掺杂的时候将导致 ZnO 晶粒 c 轴缩短,使得 (002) 衍射峰向大角度移动。

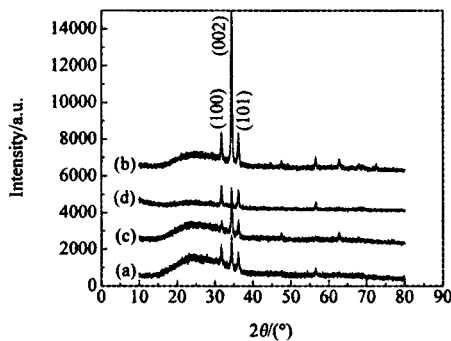


图 3 不同 Al 掺杂浓度下 AZO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of AZO thin films with different Al doping concentration (a)100:2; (b)100:5; (c)100:8; (d)100:10

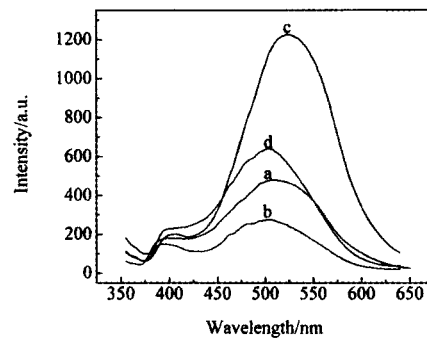


图 4 不同 Al 掺杂浓度下 AZO 薄膜的 PL 谱

Fig. 4 PL spectra of AZO thin films with different Al doping concentration (a)100:2; (b)100:5; (c)100:8; (d)100:10

### 3.3 AZO 薄膜的 PL 分析

图 4 为不同铝掺杂量 AZO 薄膜的 PL 谱分析,由图 4 中可以看到四种样品都出现了近带边紫外发射峰和深能级发射峰。不同浓度 Al 掺杂下禁带宽度的理论计算值如表 1 所示。由表 1 可知,随着 Al 掺杂浓度的增加,紫外发射峰先蓝移后红移。当 Al 掺杂浓度为 5% 时,蓝移量最大,对应的紫外发射波长为 355 nm,禁带宽度为 3.49 eV。

表 1 不同 Zn/Al 物质的量比下 AZO 薄膜禁带宽度理论计算值

Table 1 NBE-peak wavelength and the band gap with the theoretical calculation of AZO thin films

$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Al}}$	UV emission peak wavelength/nm	Band gap/eV
100:2	390	3.18
100:5	355	3.49
100:8	362	3.43
100:10	380	3.26

表 2 不同 Zn/Al 物质的量比下 AZO 薄膜方阻大小

Table 2 Square resistance of AZO thin films with different Al doping concentration

$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Al}}$	Square resistance/ $\text{k}\Omega \cdot \square^{-1}$
100:2	1628.6
100:5	240.0
100:8	310.1
100:10	311.4

### 3.4 AZO 薄膜的电学性质分析

表2列出了不同  $n_{Zn}/n_{Al}$  下 AZO 薄膜的方阻大小。由于镀膜时间相同,所以四组不同 Al 掺杂量的 AZO 薄膜样品厚度一致,因此由方阻的变化趋势可以得出 AZO 薄膜的电阻率变化趋势。由表2中可以看到,随着 Zn/Al 物质的量比由 100:2 上升至 100:5,其电阻率发生了明显的减小,但随着  $Al^{3+}$  的浓度的进一步增大,其电阻率反而增大。出现这一现象是因为 AZO 薄膜的导电电子来源于  $Al^{3+}$  对  $Zn^{2+}$  的替换和氧原子空位,随着掺  $Al^{3+}$  浓度的增加,通过  $Al^{3+}$  替代  $Zn^{2+}$  产生了大量的导电电子和氧空位,从而提高了载流子的浓度。但随着  $Al^{3+}$  含量的进一步增加, $Al^{3+}$  在结晶成膜过程中形成的杂质散射中心随之增加,其离化杂质散射作用增强。同时过多的 Al 进入薄膜中,使得部分 Al 进入填隙位置,使薄膜发生晶格畸变,Al 聚集在晶界而成为自由电子在晶界迁移的障碍,减少了载流子的浓度。同时对于较高的 Al 浓度来说,晶格散射也会起一定的阻碍作用,会使薄膜的电阻率增高<sup>[10]</sup>。

### 3.5 AZO 薄膜的反射光谱分析

图5为不同 Al 掺杂量的 AZO 薄膜反射光谱,由图5可以看到,所有样品在紫外光区反射率较小。而在可见光区, $n_{Zn}/n_{Al}$  为 100:5 时,当光波长为 400nm 时,其反射率为 31.66%,当光波长为 600 nm 时,其反射率为 25.92%。因此其样品的吸收与透射率之和达到了 70% 以上。

## 4 结 论

采用超声雾化热解法在玻璃基板上制备了不同浓度 Al 掺杂的 AZO 薄膜,所制得的 AZO 薄膜具有高致密度,高  $c$  轴取向性,低电阻率及高光透过率。当前驱体液中 Zn/Al 物质的量比为 100:5 时,AZO 薄膜  $c$  轴取向性最高,电阻率最低。而  $Al^{3+}$  掺杂浓度在较低水平上时对可见光透过率影响不明显。综上所述,使用超声雾化热解法制备 AZO 薄膜是一种成本低廉,操作简易,无需真空且对工作环境要求较小的一种方法。所制得的 AZO 薄膜电阻率低,可见光透过率好,在太阳能电池和光电子器件等领域有潜在的应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] 李金丽,邓宏,刘财坤,等. AZO 透明导电薄膜的结构与光电性能[J]. 电子元件与材料,2007,26(1):43-45.  
Li J L, Deng H, Liu C K. Structural and Optoelectronic Properties of Transparent Conductive AZO Thin Films[J]. *Electronic Components and Materials*,2007,26(1):43-45(in Chinese).
- [2] 葛春桥. 掺杂浓度对 AZO 薄膜结构和光电性能的影响[J]. 压电与声光,2005,27(6):676-678.  
Ge C Q. Influence of the Dopant Concentration on Its Microstructure, Electrical and Optical Properties of Al: ZnO Film[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*,2005,27(6):676-678(in Chinese).
- [3] Minami T. Present Status of Transparent Conducting Oxide Thin-film Development for Indium-tin-oxide (ITO) Substitutes[J]. *Thin Solid Films*, 2008,516(17):5822-5828.
- [4] Kim J K, Lee J M, Lim J W, et al. High-performance Transparent Conducting Ga-doped ZnO Films Deposited by RF Magnetron Sputter Deposition[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*,2010,49(4):04DP09-04DP09-4.
- [5] Wang H, Xu M H, Xu J W, et al. Low Temperature Synthesis of Sol-gel Derived Al-doped ZnO Thin Films with Rapid Thermal Annealing Process[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*,2010,21(6):589-594.
- [6] 刘凯,赵小如,赵亮,等. pH 值对溶胶-凝胶法制备的掺铝氧化锌薄膜光电性能的影响[J]. 人工晶体学报,2009,38(3):585-590.  
Liu K, Zhao X R, Zhao L, et al. Effect of pH Value on the Optical and Electrical Properties of Al-doped ZnO Thin Films by Sol-gel Process[J]. *Journal of Synthetic Crystals*,2009,38(3):585-590(in Chinese).

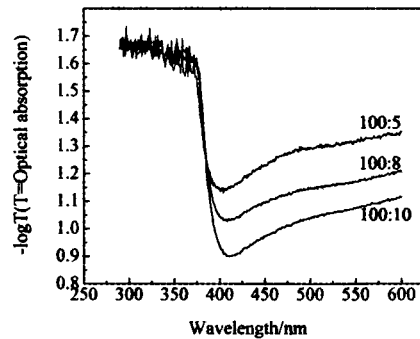


图5 不同 Al 含量下 AZO 薄膜的反射光谱  
Fig. 5 Reflection spectra of AZO thin films with different Al doping concentration

- [7] 韩周祥,魏剑英,赵 玛. 喷雾分解法制备高活性氧化锌[J]. 无机盐业,2006,38(7):23-25.  
Han Z X, Wei J Y, Zhao M. Preparation of High Activity Zinc Oxide by Spraying Method[J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2006,38(7):23-25 (in Chinese).
- [8] 汤 辉,侯大寅. 掺铝氧化锌(AZO)薄膜制备及结合机理探索[J]. 安徽工程科技学院学报(自然科学版),2009,24(2):19-21.  
Tang H, Hou D Y. Al-doped Zinc Oxide Thin Film Preparation and Integration Mechanism[J]. *Journal of Anhui University of Technology and Science(Natural Science)*,2009,24(2):19-21(in Chinese).
- [9] Park J H, Muralidharan P, Kim D K. Solvothermally Grown ZnO Nanorod Arrays on (101) and (002) Single- and Poly-crystalline Zn Metal Substrates[J]. *Materials Letters*,2009,63(12):1019-1022.
- [10] 李 丽,方 亮,李秋俊,等. Al 掺杂 ZnO 薄膜的 XPS 谱及电学性质研究[J]. 微细加工技术,2008,1:26-30.  
Li L, Fang L, Li Q J, et al. Study on X-ray Photoelectron Spectroscopy Spectra and Electrical Properties of Al Doped ZnO Thin Films[J]. *Microfabrication Technology*,2008,1:26-30(in Chinese).
-