

# 不同 Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光学性质的影响

马书懿<sup>1</sup>, 史新福<sup>1</sup>, 袁玉凤<sup>2</sup>, 毛雷鸣<sup>1</sup>, 丁继军<sup>1</sup>, 周婷婷<sup>1</sup>

(1. 西北师范大学 物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 鲁山县第二高级中学 高二物理组, 河南 平顶山 467300)

**摘要:** 采用磁控溅射法(RF)在玻璃衬底上沉积不同 Al 含量的 ZnO 薄膜, 利用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)和紫外分光光度计研究了不同浓度的掺杂对薄膜结构和光学性能的影响。结果显示: 所有样品都呈现出较强的(002)衍射峰, 有较好的 *c* 轴择优取向; 薄膜表面平整光滑, 晶界较明显; 薄膜的平均透射率均在 85 %以上, 并随着 Al 掺杂量的增加而降低; 随着 Al 掺杂量的增加, 薄膜的光学带隙值先增大, 后减小, 吸收边先蓝移, 后红移。这与量子限制模型计算结果的变化趋势完全一致。

**关键词:** 磁控溅射法; Al-ZnO 薄膜; 掺杂; 透射

**中图分类号:** O 469; TB 383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-988 X(2009)05-0048-04

## The influence of different Al concentration doped ZnO thin film on structural and optical properties

MA Shu-yi<sup>1</sup>, SHI Xin-fu<sup>1</sup>, YUAN Yu-feng<sup>2</sup>, MAO Lei-ming<sup>1</sup>, DING Ji-jun<sup>1</sup>, ZHOU Ting-ting<sup>1</sup>

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China;

2. Physics Team, The Second Senior Middle School of Lushan County, Pingdingshan 467300, Henan, China)

**Abstract:** Al-ZnO films doped with different Al concentration are prepared on glass substrate by RF magnetron sputtering system. The influence of the different Al concentration on the microstructure and optical properties of ZnO films is investigated by using X-ray diffraction(XRD), atomic force microscopy (AFM) and UV spectrophotometer. The results show that all the samples have a strong diffraction peak and high preferential orientation in the (002) crystallographic direction. There are a very smooth surface and obvious grain boundaries. The transmission spectrum and absorption spectrum of Al-ZnO show that Al-ZnO films possess a transmittance of about 85 % in the visible region and the transmittance decrease with increasing Al concentration. The optical band edge shift to a shorter wavelength first as Al is incorporated, and then to a longer wavelength with the increasing of Al content. The optical band gaps calculated based on the quantum confinement model are in good agreement with the experimental values.

**Key words:** RF magnetron sputtering; Al-ZnO film; doping; transmission

Al 掺杂 ZnO 薄膜作为透明导电薄膜的用途非常广泛, 实际应用价值较高<sup>[1]</sup>, 现已成为相关领域的一个研究热点。

目前制备 ZnO 薄膜的方法很多, 如直流反应磁控溅射法, 射频磁控溅射法, 脉冲激光束沉积法, 化学气相沉积法, 溶胶沉积法, 喷雾热解

收稿日期: 2009-05-20; 修改稿收到日期: 2009-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10874140); 甘肃省自然科学基金资助项目(0710RJZA105)

作者简介: 马书懿 (1965—), 女, 甘肃酒泉人, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为新型半导体发光材料与器件。E-mail: mashuyi1965@163.com

法<sup>[2-6]</sup>等. 文献[7]研究了 Al 的重掺杂对 ZnO 薄膜的影响, 但关于 Al 微量掺杂的研究报道较少. 大部分文献报道, 射频磁控溅射法制备 Al-ZnO 薄膜所用靶材为 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合靶. 与此不同, 笔者用该法在玻璃衬底上制备 Al-ZnO 薄膜, 采用高纯金属 Al 片和 ZnO 靶共溅射, 通过改变溅射靶上高纯度 Al 片的数目调整 Al 的掺杂量, 而不是用价格昂贵的复合靶. 我们用这样的方法, 在微量掺杂的情况下, 研究了不同掺杂量对薄膜结构及光学性能的影响.

## 1 实验

Al-ZnO 薄膜是在 JGP560BIV 型超高真空磁控溅射设备上利用射频磁控溅射法, 在玻璃衬底上制备所得. 采用的 ZnO 靶纯度优于 99.99%, 直径 60 mm, 厚度 4 mm. 每个小 Al 片与 ZnO 靶的面积比为 1:100, 通过改变溅射靶上高纯度 Al 片的数目调整 Al 的掺杂量. 制备前用丙酮、无水乙醇及去离子水依次对纯度优于 99.96% 的自制 Al 片及衬底进行超声清洗 15 min, 交替清洗 3 次. 清洗完毕用干燥的 N<sub>2</sub> 气吹干后迅速放入真空室. 真空室连接一个由机械泵和分子泵组成的两级抽气系统, 50 min 后使真空室压强达到 10<sup>-4</sup> Pa, 并用纯度优于 99.99% Ar 和纯度优于 99.99% O<sub>2</sub> 为工作气体. 控制溅射过程中工作气压为 3.0 Pa, Ar 表观质量流量为 20 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> 表观质量流量为 10 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, 基片温度为室温. 所有样品制备过程中, 溅射功率 80 W, 样品沉积时间 1 h, 并进行 1 h 退火处理, 退火温度 400 °C.

利用日本理学公司生产的 D/Max-2400 粉末 X 射线衍射仪 (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm) 对薄膜晶体结构进行了分析. 薄膜的表面形貌采用日本岛津公司生产的 SPM-9500 原子力显微镜 (AFM) 观察. 样品的吸收谱及透射谱采用 SHIMADZU UV-2550PC 型紫外分光光度计测量, 测量范围为 200~800 nm. 以上所有测量均在室温下完成.

## 2 实验结果与讨论

我们用能谱测量仪 (EDS, JSM-6701F) 测出样品 Al 的掺杂量 (质量分数) 分别为 0.45%, 0.78%, 1.6%, 面积比为 1%, 2%, 3%. 可以看出掺杂量较少.

### 2.1 Al-ZnO 薄膜结构及表面形貌表征

图 1 为不同 Al 掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD 图, 其上 0% (未掺杂)、1%、2%、3% 分别为 Al 与 ZnO 靶的面积比, 所对应的曲线为不同掺杂量下的样品. 从图 1 可知, 在 20°~80° 衍射角范围内, 4 个样品都呈现出较强的 (002) 衍射峰, 这表明薄膜具有垂直于基底平面较好的 c 轴择优取向, 结晶较好. (002) 衍射峰的强度以 0% 样品最强, 并随 Al 掺杂量增加而降低, 向低角度移动. 这是因为 Al<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的离子半径分别为 0.053 nm 和 0.072 nm, Al<sup>3+</sup> 对 ZnO 中 Zn<sup>2+</sup> 的取代将导致 c 轴缩短. 这与文献[8]、[9]中的结果一致.

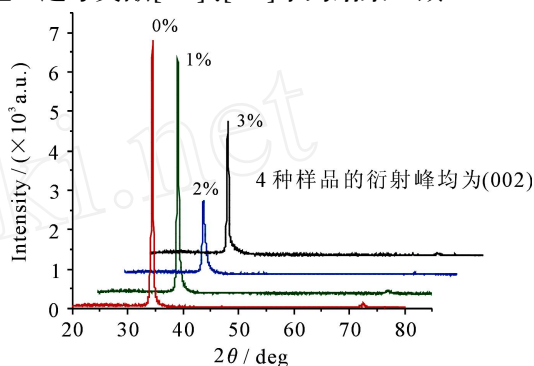


图 1 不同 Al 掺杂量下 ZnO 薄膜的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of different Al doping concentration on ZnO films

样品晶粒尺寸的计算采用 Scherrer 公式

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中  $\lambda$  是 X 射线波长 (约 0.15406 nm),  $\theta$  是衍射峰半衍射角,  $\beta$  是 (002) 峰的半高宽. 不同浓度 Al 掺杂的 ZnO 薄膜 (002) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 及晶粒尺寸之间的变化关系如图 2 所示.

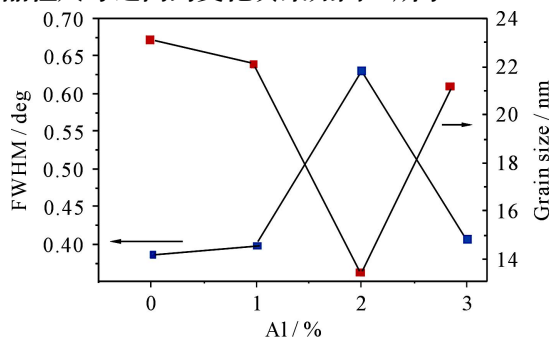


图 2 (002) 衍射峰的 FWHM 及晶粒尺寸随不同 Al 掺杂量的变化关系

Fig 2 The FWHM of (002) diffraction peak and grain size of ZnO films as a function of different Al doping concentration

由图 2 可以看出,随着 Al 掺杂量的增加,(002) 衍射峰半高宽先增大后减小,晶粒尺寸先减小后增大。也就是薄膜的结晶质量先变差,当掺杂量稍多时,结晶质量进一步变好。这种现象在文献[10]Ag 掺杂 ZnO 的实验中也出现过。当掺杂量达到一定程度时,原来影响结晶程度的 Al 可能进入 ZnO 晶格的相应位置,导致薄膜的结晶质量变好。这与 XRD 的结果一致。

图 3 为结晶性相对较差、Al 掺杂量为 2% 时样品的 AFM 图。可以看出,薄膜呈柱状层层堆积,最厚处为 135.99 nm,晶界较明显且晶粒较小,薄膜表面平整,粗糙度低。这是因为样品经 1 h 温度为 400 °C 的退火处理能够减少晶粒晶界,使表面平整光滑,从而决定了其良好的光透射性。这与文献[11]报道的结果一致。

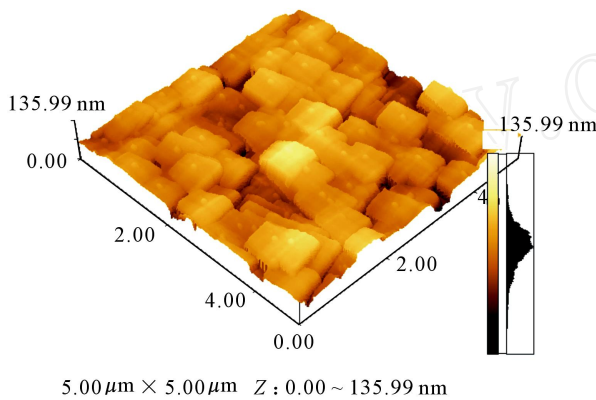


图 3 2% Al 掺杂下 ZnO 薄膜的 AFM 图

Fig 3 AFM of images 2% Al-ZnO thin films annealed at 400 °C

## 2.2 光学性质

图 4 为不同 Al 掺杂量下 ZnO 薄膜的透射光谱。由图 4 可得,样品在可见光区的平均透射率均约在 85% 以上,且随着掺杂量的增加逐渐降低,(0% 为 93%,1% 为 88%,2% 为 87%,3% 为 85%)。文献[12]、[13]报道,在可见光波段和近红外区域,影响 ZnO 薄膜透过率的因素包括自由载流子吸收、由于材料表面粗糙度造成的发射损失、材料中不均匀性和易热分解物造成的吸收、薄膜与衬底材料的界面状况和薄膜材料的厚度等。本实验中影响 Al-ZnO 薄膜透射率的主要因素为自由载流子的浓度。Al 的掺杂导致薄膜中自由电子增多,使自由载流子浓度增大,而自由电子对光的吸收影响薄膜的透射率。这是随着 Al 掺杂量的增加,在可见光波段样品透过率逐渐降低的原因。而样品中

Al 的掺杂量较少,且经过退火处理使薄膜表面平整光滑、粗糙度低,从而降低表面的漫反射,所以,所有样品在可见光区都有较高的透射率。

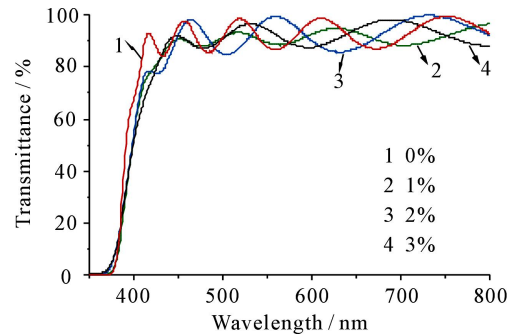


图 4 不同 Al 掺杂量下 ZnO 薄膜的透射光谱

Fig 4 Transmission spectrum of different Al doping concentration on ZnO films

为了进一步分析薄膜的光学性质,我们分析了样品的吸收谱,通过拟合得到了不同 Al 掺杂下 ZnO 薄膜的光学带隙值。拟合结果如图 5 所示。

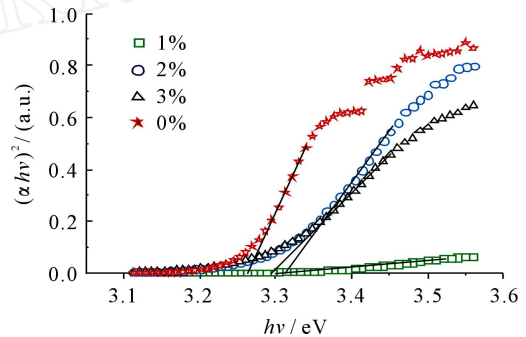


图 5 不同 Al 掺杂下  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线

Fig 5  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  of ZnO films at different Al doping concentration

应用 Tauc 公式确定样品光学带隙值

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为吸收系数,  $A$  为常数,  $h$  为普朗克常数,  $h\nu$  为光子能量,  $E_g$  为光学带隙。通过线性拟合  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  曲线上的  $\alpha=0$  点可以得到薄膜的光学带隙  $E_g$ 。从拟合结果可看出,随着掺杂量增加,样品光学带隙值分别为 3.26, 3.30, 3.31, 3.29 eV, 吸收边先蓝移,后红移。

MAROTTI R E 等<sup>[14]</sup>认为当晶粒尺寸较小时,可能会由于量子限域效应使薄膜的吸收边移动、光学带隙发生变化。根据量子限域效应,纳米晶薄膜的光学带隙为

$$E = E_{g0} + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \quad (3)$$

其中第一项为块体材料的能隙;第二项为量子限域

动能, 与  $1/R^2$  成正比, 使能隙变大(蓝移); 第三项是电子与空穴的库仑作用势能, 与  $1/R$  成正比, 导致能隙变小(红移). 式中  $\mu$  为激子有效质量:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$
 ( $m_e$ 、 $m_h$  分别表示电子与空穴的有效质量).  $\varepsilon$  为半导体材料的介电常数,  $h$  为普朗克常数,  $e$  为电子电量,  $R$  为纳米晶粒的半径.

由(3)式可知, 当  $R$  较小时, 量子限域项占主导地位, 导致能量向高能端移动, 即蓝移. 当  $R$  较大时, 库仑相互作用项占主导地位, 导致能量向低能端移动, 即红移. 由(3)式计算所得样品的光学带隙值分别为 3.204, 3.207, 3.229, 3.208 eV, 与线性拟合所得的光学带隙值数据上不吻合, 但变化趋势完全一致. 因此量子限制模型可以较好地解释 Al 掺杂导致 ZnO 纳米薄膜光学带隙的变化.

### 3 结论

采用磁控溅射法制备了 Al-ZnO 薄膜, 研究了不同 Al 掺杂量对薄膜结构和光学性质的影响, 当退火温度为 400 °C, 经过 1 h 的退火处理, 样品都出现了较强的(002)衍射峰, 结晶较好. 样品的光学透射率平均为 85% 以上. 随着掺杂量的增加, 样品光学带隙值先增大, 后减小, 吸收边先蓝移, 后红移. 这与量子限制模型计算出的光学带隙值的变化趋势完全一致.

#### 参考文献:

- [1] 王 鹏. 玻璃基 ZnO: Al 薄膜的射频磁控溅射法制备及其结构和性能表征[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [2] 蔡利霞, 马书懿, 李 伟, 等. 衬底温度对低功率直流磁控溅射 ZnO 薄膜特性的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(8): 1279-1282.
- [3] 徐小丽, 马书懿, 陈 彦, 等. 氧分压对磁控溅射制备 ZnO 薄膜的结构及光学特性的影响[J]. 发光学报, 2007, 28(5): 730-735.
- [4] XU X L, GUO C X, QI Z M, et al. Annealing effect for surface morphology and luminescence of ZnO film on silicon[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 364: 57-63.
- [5] HICHOU A EI, ADDOU M, EBOTHE J, et al. Influence of deposition temperature ( $T_s$ ), air flow rate ( $f$ ) and precursors on cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis[J]. *Journal of Luminescence*, 2005, 113: 183-190.
- [6] GONG Heng-xiang, WANG Yin-yue, YAN Zhi-jun, et al. The effect of deposition conditions on structure properties of radio frequency reactive sputtered polycrystalline ZnO films[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2002, 5: 31-34.
- [7] 李金丽, 邓 宏, 刘财坤, 等. Al 浓度对 AZO 薄膜结构和光电性能的影响[J]. 功能材料, 2007, 38(1): 91-92.
- [8] 汪冬梅, 吕 军, 徐光青, 等. 射频磁控溅射 Al 掺杂 ZnO 薄膜的退火性质分析[J]. 金属功能材料, 2008, 15(1): 19-23.
- [9] PARK K C, MA D Y, KIM K H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 305: 201.
- [10] Xue Hua, XU Xiao-li, CHEN Yan, et al. Influence of Ag-doping on the optical properties of ZnO films[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255: 1806-1810.
- [11] LIU Y C, TUNG S K, HSIEH J H. Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287: 105-111.
- [12] CHOPRA K L, MAJOR S, PANDYA D K. Transparent conductors —a status review[J]. *Thin Solid Films*, 1983, 102: 1-46.
- [13] 龚恒翔. 多晶氧化锌薄膜的制备和结构、电学、光学特性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2003.
- [14] MAROTTI R E, GIORGI P, MACHADO G, et al. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures[J]. *Solar Energy Material Solar Cells*, 2006, 90: 2356-2361.

(责任编辑 孙晓玲)