

文章编号: 1008-1542(2011)02-0115-05

# Al 掺杂 ZnO 薄膜的结构研究

邕云开<sup>1,2,3</sup>, 顾建军<sup>1,2,3</sup>, 李志文<sup>3</sup>, 杨淑敏<sup>3</sup>, 王振文<sup>3</sup>, 孙会元<sup>1,2</sup>

(1. 河北师范大学物理科学与信息工程学院, 河北石家庄 050016; 2. 河北省新型薄膜材料重点实验室, 河北石家庄 050016; 3. 河北民族师范学院物理系, 河北承德 067000)

**摘要:** 采用直流反应磁控溅射方法, 在玻璃衬底上制备了 Al 掺杂 ZnO 薄膜。系统研究了不同氩氧体积比、不同退火温度和氛围、不同 Al 掺杂浓度对薄膜结构的影响。结果显示, Al 掺杂 ZnO 薄膜为多晶薄膜, 呈六角纤锌矿结构, 制备条件和后期处理以及掺杂浓度对薄膜的微结构有着很大的影响。在氩氧体积比 6:1 条件下制备的薄膜, 经真空 500 °C 退火后具有较好的结晶和明显的(002)择优取向。

**关键词:** ZnO 薄膜; 结构特性; 磁控溅射; 退火

**中图分类号:** O484.1 **文献标志码:** A

## Study on structure of aluminum-doped zinc oxide films

QI Yun kai<sup>1,2,3</sup>, GU Jian jun<sup>1,2,3</sup>, LI Zhi wen<sup>3</sup>, YANG Shu min<sup>3</sup>, WANG Zhen wen<sup>3</sup>, SUN Hui yuan<sup>1,2</sup>

(1. College of Physics Science & Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei 050016, China; 2. Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang Hebei 050016, China; 3. Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde Hebei 067000, China)

**Abstract:** Al doped ZnO thin films were prepared on glass slide substrates by magnetron sputtering. The effects of different argon oxygen ratios, the annealing temperature, the annealing ambient and Al content on the structure have been investigated systematically. The results show that all films can be indexed as ZnO hexagonal structure, and the processing parameters play an important role in the microstructures. Moreover, the film deposited at argon oxygen ratio of 6:1 and annealed in vacuum at 500 °C shows good crystallization with preferred growth (002) direction.

**Key words:** ZnO films; structure; magnetron sputtering; annealing

近些年来, 透明导电氧化物(TCO)薄膜由于具有高导电性、在可见光范围内透过率高等优点受到极大的关注, 已经被广泛应用在光学及电子设备上。例如: 声表面波器件(SAW)、显示器、太阳能电池和紫外(UV)发光二极管等<sup>[1-4]</sup>。透明导电氧化物应用最多的是氧化铟锡<sup>[5]</sup>, 然而金属铟的储量很少, 使氧化铟锡(ITO)的应用受到了限制, 所以亟需发展类似的或性能更好的 ITO 的替代品。Al 掺杂 ZnO(AlZnO)因为具有较高的热稳定性、相对较低的成本<sup>[6-9]</sup>而被认为是极具发展潜力的 ITO 替代品。而且, 作为稀磁半导体的 Al 掺杂 ZnO 薄膜的室温铁磁性也有报道<sup>[10-11]</sup>, 这意味着 Al 掺杂 ZnO 薄膜可以集光、电、磁 3 种性能于一身, 具有巨大的应用前景。

现在已有多种方法来制备 Al 掺杂 ZnO 薄膜, 如脉冲激光沉积法<sup>[12]</sup>、射频磁控溅射法<sup>[13]</sup>、喷雾热分解

收稿日期: 2010-10-25; 修回日期: 2010-12-15; 责任编辑: 王士忠

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(A2009000254); 河北师范大学一般基金资助课题(L2009Y03); 河北省新型薄膜材料重点实验室开放课题: 河北民族师范学院科研基金资助项目(201004)

作者简介: 邕云开(1966), 男, 河北承德人, 副教授, 硕士, 主要从事纳米复合材料方面的研究。

法<sup>[14]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[15]</sup>,而采用直流磁控反应溅射方法制备 Al 掺杂 ZnO 薄膜的报道还很少见。此外,由于纳米薄膜材料的结构很容易受到制备方法、条件、后期热处理等因素的影响(而这种结构的变化强烈影响着 Al 掺杂 ZnO 薄膜的光、电、磁特性),因此,深入研究制备及后期处理条件对 Al 掺杂 ZnO 薄膜结构的影响对于深入分析其结构变化对光、电、磁特性影响是必要的。

基于上述分析,笔者采用直流反应磁控溅射设备,使用 2 靶共溅,在不同溅射条件下制备了 Al 掺杂 ZnO 薄膜,并对其在不同的退火温度和氛围下进行了退火处理,并研究了不同制备和热处理条件对薄膜结构特性的影响。

## 1 实验

实验采用直流磁控溅射方法,溅射靶材是纯度均为 99.99% (质量分数,下同)的 Zn 靶和 Al 靶,基底为玻璃,高纯氩气(纯度为 99.99%)为工作气体,反应气体为氧气(纯度为 99.99%)。实验过程中,基底真空度优于  $1 \times 10^{-5}$  Pa,工作压强为 1.6 Pa,基底温度为 200 °C。溅射时氩氧的流量通过自动流量计控制,膜的厚度通过溅射时间来控制,Al 掺杂量的大小通过调节溅射功率来实现。在不同条件下制备了如下薄膜样品。1) 在不同氩氧体积比 6:1, 4:1, 2:1, 1:1 条件下制备了 Al 掺杂 ZnO 薄膜,在 200 °C 和 500 °C 下进行真空退火 30 min。2) 在氩氧体积比为 6:1 的条件下,制备了 Al 掺杂 ZnO 薄膜,并在 300, 400, 500 °C 下真空退火 30 min。3) 将 2) 系列样品分别在 300, 400, 500 °C 空气中退火 30 min。以上 3 个系列的样品 Al 的掺杂量保持在 8% (质量分数)。4) 改变 Al 的溅射功率,在氩氧体积比为 1:1 的条件下制备了掺杂质量分数分别为 0, 5%, 8% 和 11% 的薄膜样品,在真空 200 °C 退火 30 min。采用荷兰 Panalytic 公司生产的 X 射线衍射仪(Cu-K $\alpha$  射线)来表征薄膜样品的结构,Al 的掺杂量由 X 射线能谱仪(EDS)来确定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 不同氩氧体积比对 Al-ZnO 薄膜结构的影响

图 1 给出了不同氩氧体积比条件下,200 °C 和 500 °C 真空退火的 Al-ZnO 薄膜的 XRD 图谱及(002) 衍射峰放大图谱。从图 1 中可以看到,纯 ZnO 样品为多晶的六角纤锌矿结构,没有观察到 Al 的氧化物和其他杂质相的出现。相对于纯的 ZnO 薄膜,掺杂 Al 的薄膜样品的衍射峰随着氩氧体积比的降低向左偏移,对于氩氧体积比为 4:1,200 °C 和 500 °C 真空退火后的样品,薄膜(002) 晶面对应的衍射角偏移最大,约为 0.4°。通常认为 Al 掺杂 ZnO 薄膜 C 轴的变化可能与 Al<sup>3+</sup> 对 Zn<sup>2+</sup> 的取代、薄膜中的残余应力以及间隙 Al 原子有关。如果在掺杂薄膜中是以替代为主的话,由于 Al<sup>3+</sup> 的离子半径(0.053 nm)小于 Zn<sup>2+</sup> 的离子半径(0.072 nm),那么替代将导致 C 轴压缩,相应衍射峰右移,这与实验结果相反。考虑到 Al<sup>3+</sup> 的离子半径与 Zn<sup>2+</sup> 相差较大,而且 ZnO 薄膜具有 C 轴择优生长的六角形纤锌矿结构,由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向嵌套而成,这种结构比较开放,所以 Al 原子在掺杂过程中更容易成为间隙原子,从而引起晶格膨胀,导致 C 轴拉长,衍射峰左移。此外,从图 1 中可以看到,在氩氧体积比为 2:1 和 1:1 制备条件下的样品(002) 衍射峰又略有回移,这可能是由于在富氧条件下,退火使得部分的 Al 由间隙原子转变为替代 Al 离子,由于 Al<sup>3+</sup> 的离子半径小于 Zn<sup>2+</sup> 的离子半径,所以衍射峰略有右移。与 200 °C 退火的样品相比,500 °C 退火的样品回移的更大一些,这是因为高温退火使得更多的间隙 Al 原子转变为了替代 Al 离子所致。

此外,可以发现在氩氧体积比为 6:1,500 °C 真空退火的样品具有较好的结晶和明显的(002) 择优取向。随着氩氧体积比的减小,薄膜均表现为晶化逐渐变差,峰宽化,(002) 峰逐渐减弱,(101) 峰逐渐增强,由明显的(002) 择优取向向随机取向转变,这可能是由于随着氧气量的增加,溅射出的 Al 部分与氧反应,当 ZnO 晶格中有微量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成时,将产生晶格变形,从而降低了晶化程度。

### 2.2 退火温度对 Al-ZnO 薄膜结构的影响

图 2 a) 给出了 300, 400, 500 真空退火的 Al-ZnO 薄膜和 500 °C 真空退火的纯 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,图 2 b) 为(002) 衍射峰放大图谱。相对于纯 ZnO 薄膜,真空退火后的 Al-ZnO 薄膜的衍射峰明显地向左偏移,300 °C 真空退火薄膜的(002) 衍射峰偏移角度最大,约为 0.3°。随着退火温度的升高,(002) 衍射峰则又向右逐渐略有回移。根据上面的分析,Al 原子在真空退火过程中易通过扩散成为间隙原子,从而引起晶格膨胀,导致 C 轴拉长,表现为衍射峰左移。同时,Al 原子在 ZnO 晶格中作为间隙原子,会导致 ZnO 晶格略有畸

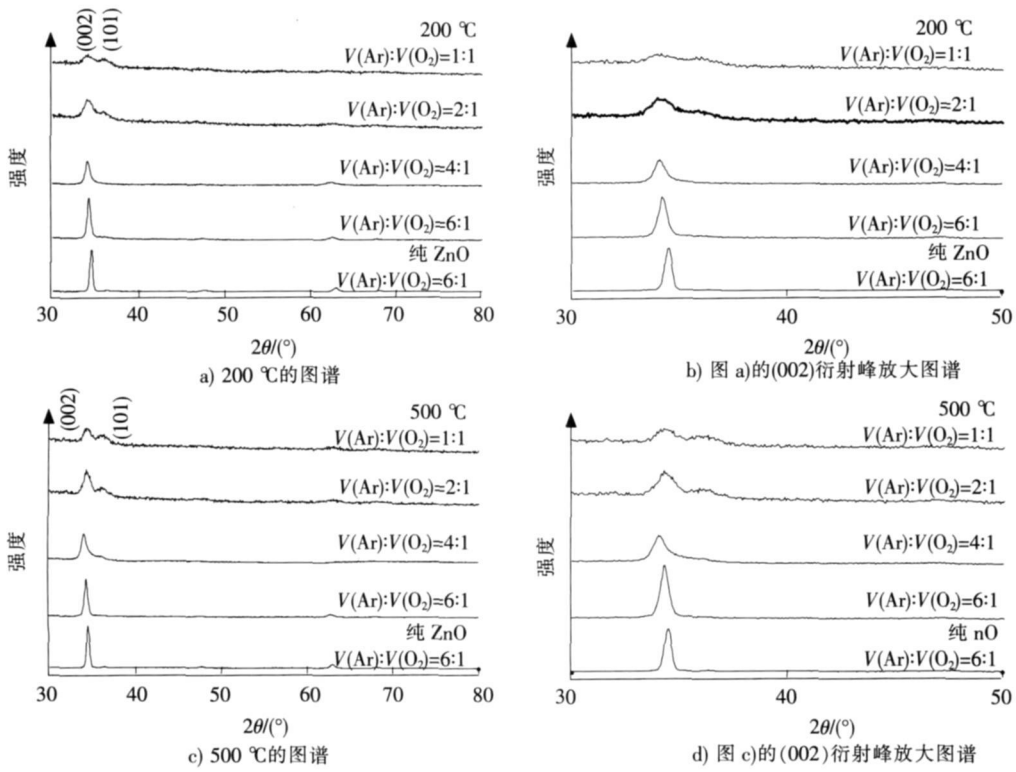


图 1 纯 ZnO 和不同氩氧体积比条件下制备的 Al-ZnO 薄膜的 XRD 图谱  
 Fig. 1 XRD patterns for pure ZnO and Al-ZnO thin films at different argon oxygen ratios

变, 薄膜内应力增大, 随着退火温度的升高, 晶粒内应力逐渐得到释放( 500 °C 退火晶化变好, 见图 2 a) ), 这可能就是随着退火温度的升高衍射峰又向右逐渐略有回移的原因。

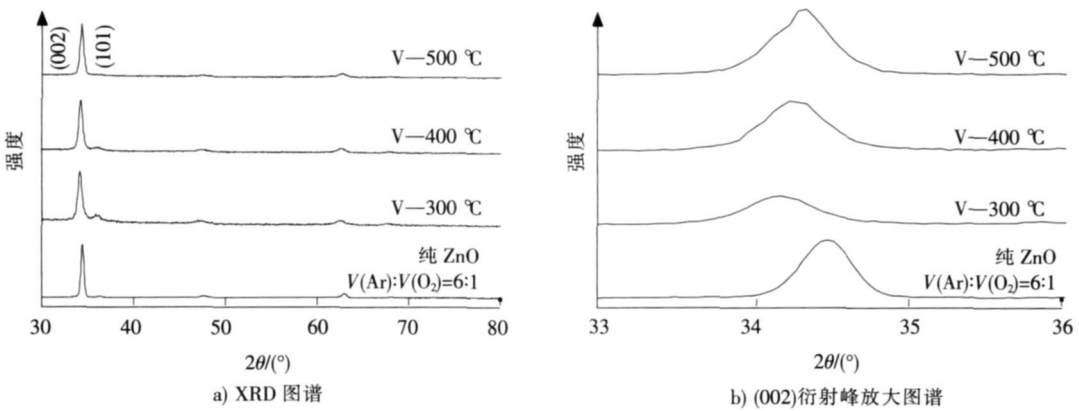


图 2 300, 400 和 500 真空退火的 Al-ZnO 薄膜和纯 ZnO 薄膜的 XRD 图谱及相应(002) 衍射峰放大图谱

Fig. 2 XRD patterns for Al-ZnO thin films annealed at 300, 400, 500 °C in vacuum and enlarged spectra for the (002) diffraction peak

从图 2 中还可以看到, 随着退火温度的升高, (002) 峰逐渐增强, (101) 峰逐渐减弱, (002) 择优取向明显, 晶化变好。这是由于 ZnO 薄膜的(002) 晶面能相对较小, 薄膜优先沿此晶面择优生长<sup>[16]</sup>, 并且在退火过程中, 原子的扩散能力增强, 大晶粒将逐渐吞并小晶粒, 同时伴随着薄膜内应力消除和致密化过程, 因此晶体生长更完整。

### 2.3 退火氛围对 Al-ZnO 薄膜结构的影响

图 3 a) 给出了 300, 400, 500 °C 真空、空气退火的 Al-ZnO 薄膜 XRD 图谱, 图 3 b) 为相应 (002) 衍射峰放大图谱。从图 3 中可以看到, 对于相同退火温度下的样品, 空气再退火样品的晶化程度优于真空退火样品, 而且相对于真空退火样品, 其衍射峰向右略有移动。通过上面分析可以知道, 在真空退火过程中, 存在于 ZnO 晶格中的间隙 Al 原子在富氧条件下(空气退火)更多转变为替代离子, 由于  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径小于  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径, 所以导致 C 轴压缩, 衍射峰右移。无论是真空还是在空气中退火, Al-ZnO 薄膜都具有高度 (002) 择优取向。

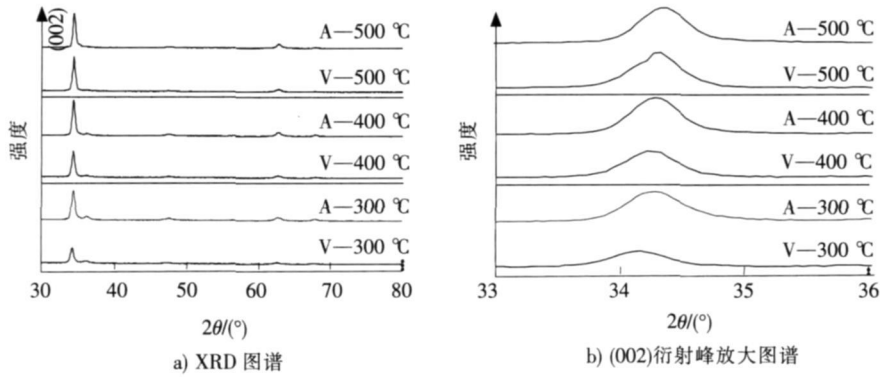


图 3 300, 400, 500 °C 真空退火、空气再退火的 Al 掺杂 ZnO 薄膜 XRD 图谱和相应 (002) 衍射峰放大图谱

Fig. 3 XRD patterns for Al-ZnO thin films annealed at 300, 400, 500 °C in vacuum and in air, and enlarged spectra for the (002) diffraction peak

### 2.4 不同 Al 掺杂量(质量分数)对 Al-ZnO 薄膜结构的影响

图 4 给出了不同 Al 掺杂浓度(质量分数, 下同)的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。从图 4 中可以看到, 随着掺杂浓度的增加, (002) 衍射峰逐渐减弱, 半峰宽增大, (101) 峰逐渐增强, 薄膜由 (002) 择优取向向随机取向转变。此外, 与纯 ZnO 薄膜相比, 掺杂样品的衍射峰左移。根据上面的分析, 在溅射过程中, Al 原子在 ZnO 晶格中掺杂过程中容易成为间隙原子, 引起晶格膨胀, 导致 C 轴拉长, 使得衍射峰左移。OHYAMA 等研究了 Al 掺杂浓度对 ZnO 薄膜结构的影响<sup>[17]</sup>, 认为在 Al 掺杂浓度较高的情况下, 虽然在 XRD 图谱中没有观察到杂质相的出现, 也会有微量的 Al 的化合物在晶界处析出, 导致 (002) 衍射峰的减弱<sup>[18]</sup>。

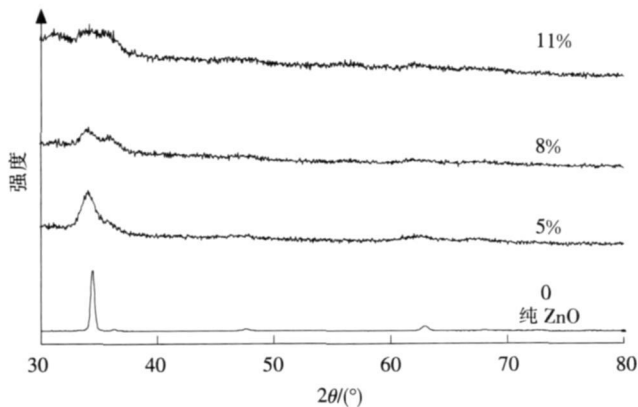


图 4 不同 Al 掺杂量的 Al-ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns for Al-ZnO thin films with different Al content

### 3 结 论

对不同氩氧体积比、不同退火温度和氛围、不同 Al 掺杂量对薄膜结构特性的影响进行了研究。实验结果发现, 在氩氧体积比为 4: 1 时, 500 °C 真空退火的薄膜(002) 晶面对应的衍射角偏移最大, 约为 0.4°, 当氩氧体积比为 6: 1、真空退火温度为 500 °C 时, Al-ZnO 薄膜具有高度(002) 择优取向和良好的结晶; 相对于真空退火的样品, 再空气退火后衍射峰向右略有回移, 改变 Al 的掺杂量会改变 ZnO 薄膜的生长取向和晶化程度。所有这些结构的变化都与 Al 在 ZnO 晶格中所处的地位有关。

### 参考文献:

- [1] CARLOTTI G, SOCINO G, PETRI A, et al. Acoustic investigation of the elastic properties of ZnO films[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(23): 1 889-1 891.
- [2] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature[J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(17): 2 230-2 232.
- [3] JEONGS W J, KIM S K, PARK G C. Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell[J]. Thin Solid Films, 2006(506/507): 180-183.
- [4] SENADEERA G K R, NAKAMURA K, KITAMURA T, et al. Fabrication of highly efficient polythiophene sensitized metal oxide photovoltaic cells[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(26): 5 470-5 472.
- [5] OHTA H, ORITA M, HIRANO M, et al. Highly electrically conductive indium tin oxide thin films epitaxially grown on yttria stabilized zirconia (100) by pulsed laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(10): 2 740-2 742.
- [6] LEE J H, PARK B O. Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2003, 426: 94-99.
- [7] HERRERO J, GUILLEN C. Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer by sputtering[J]. Thin Solid Films, 2004(451/452): 630-633.
- [8] 马 静, 陈维视, 何业东. 电沉积热解法制备 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的抗氧化性能研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2006, 27(3): 224-226.
- [9] 孙 宝, 郝彦忠, 李 伟, 等. 纳米太阳能电池研究进展[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2002, 23(2): 22-30.
- [10] MA Y W, DING J, YI J B, et al. Mechanism of room temperature ferromagnetism in ZnO doped with Al[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7): 503-505.
- [11] VENKATESAN M, STAMENOV P, DOMELES L S, et al. Magnetic, magnetotransport and optical properties of Al doped Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub> thin films[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(24): 508-510.
- [12] NING Z Y, CHENG S H, GE S B, et al. Preparation and characterization of ZnO: Al films by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 1997, 307: 50-53.
- [13] CHANG J F, WANG H L, HON M H. Studying of transparent conductive ZnO: Al thin films by RF reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 211(1/4): 93-97.
- [14] LOKHANDE B J, PATIL P S, LANE M D. Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization[J]. Material Letters, 2002, 57(3): 573-579.
- [15] MAITY R, KUNDOO S, CHATTOPADHYAY K K. Electrical characterization and Poole-Frenkel effect in sol-gel derived ZnO: Al thin films[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005, 86(2): 217-227.
- [16] ZHUANG Hui-zhao, HE Jian-ting, XUE Cheng-shan, et al. Effects of substrate temperatures on the quality and optical properties of ZnO thin films grown on silicon (111) by PLD[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35: 1 105-1 107.
- [17] OHYAMA M, KOZUKA H, YOKO T. Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81: 1 622-1 632.
- [18] LI G, ZHU A X B, LEI H C, et al. Study on chemical solution deposition of aluminum doped zinc oxide films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(2): 434-442.