

The Influences of Preparation Progress of Al Doped of ZnO Films on Microstructure and the Optical and Electrical Properties by MOCVD Method

Tai-sheng Yang, Chun-yan Xie, Yue Zhang

Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering,
Beihang University, Beijing, 100191
Email: zhangy@buaa.edu.cn

Abstract: Al doped ZnO films were prepared by self-designed metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), Zn (C₅H₇O₂)₂·H₂O and Al(C₅H₇O₃)₃ were used as Zinc source and Aluminum source, respectively, nitrogen was used as carrier gas. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscopy (SEM). The four-point probe was used to investigate the electronic property of the films. The results indicate that the Al-doped ZnO films were hexagonal wurtzite crystal structures with highly c-axis orientation, and the degree of c-axis orientation was somewhat degenerated along with further increase of Al content in the films. The temperature of substrates, flux of carrier gas have important influences on the microstructures and the properties of the films, and the moderate doped content of Al and uniform, compact structures lead to most optimized properties.

Keywords: transparent conductive film; MOCVD; ZAO; surface microstructure

制备工艺对 MOCVD 法制备铝掺杂氧化锌透明导电膜结构及性能的影响

杨泰生, 谢春燕, 张跃

北京航空航天大学材料学院 北京 100191
Email: zhangy@buaa.edu.cn

摘要: 采用自行设计的大气开放式金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 设备, 以乙酰丙酮锌和乙酰丙酮铝为原料, 氮气为载气, 制备了铝掺杂氧化锌 (ZAO) 薄膜, 采用 XRD 和 SEM 对薄膜的物相组成和表面结构进行表征。结果表明 ZAO 薄膜为多晶薄膜, 具有六方纤锌矿结构且沿 C 轴择优取向生长, 随着 Al 掺杂量的增加, 取向度降低。基片温度、载气流量等工艺条件对薄膜的结构有重要影响, 从而影响了薄膜的光学和电学性能。适当的掺杂量和均匀致密的 ZAO 薄膜具有最优化的光学和电学性能。

关键词: 透明导电膜; MOCVD; ZAO; 表面结构

1 引言

ZnO 是性质优良的 II-VI 族宽带隙直接跃迁半导体材料, 属于六角纤锌矿结构, 晶格常数: $a=0.32496\text{nm}$, $c=0.52065\text{nm}$, 室温下禁带宽度约为 3.37eV , 激子结合能为 60meV , 熔点为 1975°C , 具有很高的热稳定性和化学稳定性, 在室温下容易实现高效受激发射^[1]。ZnO 廉价无毒, 制备方法简单多样, 而且性能稳定, 是目前最具开发潜力的材料和研究的热点之一。长期以来, ZnO 在透明导电膜、太阳能电池、液晶显示器、表面声波器件, 气体传感器等领域

得到广泛应用^[2-3]。

ZnO 晶体是由 O 的六角密堆积和 Zn 的六角密堆积反向嵌套而成的。这种结构的薄膜电阻值高于 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 。ZnO 晶体中每一个 Zn 原子都位于 4 个相邻的 O 原子所形成的四面体间隙中, 但只占据其中半数的 O 四面体空隙, O 原子的排列情况于 Zn 原子相同。因而这种结构比较开放, 半径较小的组成原子易变成间隙原子。在 ZnO 的研究中, 通过金属原子或离子的掺杂, 改变其能带结构和载流子浓度从而使掺杂 ZnO 具有不同于本征 ZnO 的特性, 这是 ZnO 材料应用研究的方向之一。Al 的离子半径比 Zn 的离子半径小, Al 原子容易

成为替位原子进入Zn原子的位置，也容易成为间隙原子存在。ZnO薄膜掺杂Al之后，可以形成ZAO薄膜，导电性能大幅度提高，电阻率可降低到 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 。Al掺杂后，不仅可以降低电阻率，还可以提高薄膜的稳定性。另外，薄膜的结构与形貌对产品的光学性质和电学性能有重要影响。制备ZnO薄膜的方法有溶胶凝胶法，磁控溅射法，化学气相沉积等等很多种^[4-6]。金属有机化学气相沉积（MOCVD）法是利用金属有机化合物进行金属运输的一种气相外延生长技术。本实验采用自行设计的大气开放式MOCVD设备，实现了低温生长ZnO薄膜的需要，设备简单，易于成膜，能够满足大面积成膜需要。本文系统研究了薄膜制备工艺对薄膜结构和性能的影响，如基片温度、载气流量、掺杂浓度等。

2 试验方法

本研究采用自行设计的MOCVD装置，于大气开放式环境中，以乙酰丙酮锌、乙酰丙酮铝分别为锌源和铝源（美国Alpha公司），水蒸气为氧源，氮气为载气，在无机玻璃衬底上沉积ZAO薄膜。利用分气路通气的方法通过面向衬底座的喷嘴使反应源物质直接吸附在衬底上，衬底座可由可控变速马达带动旋转，同时衬底座温度可由均匀环状结构电阻式加热器控制。

实验中用电阻率和可见光区的透过率表征薄膜的光、电性能。采用椭圆仪（VB-400 vase ellipsometer 美国J.A.woollam Co.Inc生产）测试膜厚，通过四探针双电测得到薄膜的电阻率，方块电阻等，用紫外可见分光光度计（cintra 10e UV-Visibe spectrometre）测试薄膜透光性。采用XRD（D/MAX2200PC日本）进行相分析，用场发射扫描电镜（JEOL JSM-6700F日本）观察薄膜形貌。

3 结果与讨论

3.1 ZnO薄膜的XRD分析

首先在载玻片上用MOCVD的方法于 170°C 下生长了ZnO薄膜，锌源载气流量为 $1.0\text{L}/\text{min}$ ，水蒸气载气流量为 $1.2\text{L}/\text{min}$ 。在标准PDF卡片中，ZnO的最强峰（101）在 36.212° ， 31.728° 的（100）峰和 34.400° 的（002）峰的强度分别为（101）峰的57.86%和44.24%。纤锌矿结构ZnO晶体的（100）晶面具有最低的表面能，ZnO晶体薄膜通常是沿C轴方向生长保持能量最低状态^[5]。图1是薄膜样品的XRD图谱，从图中可以看出，ZnO

晶体沿C轴择优生长，但是（002）衍射峰的强度较小，而且（100）峰和（101）峰相对于（002）峰的强度也较大，分析其原因有两个，一是薄膜的生长温度较低，晶体结晶度差；另外一个原因是水蒸气流量相对于锌源流量过大，在未沉积到载玻片表面时晶体已经生长，而不能现在载玻片表面形核、生长，从而C轴取向不完整。

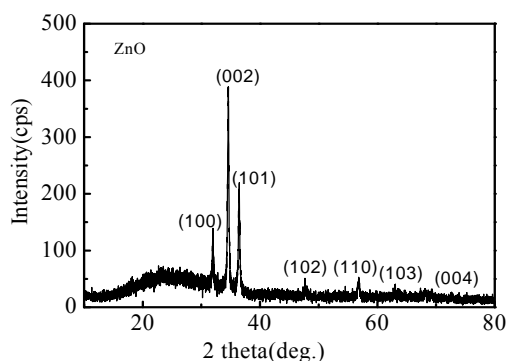
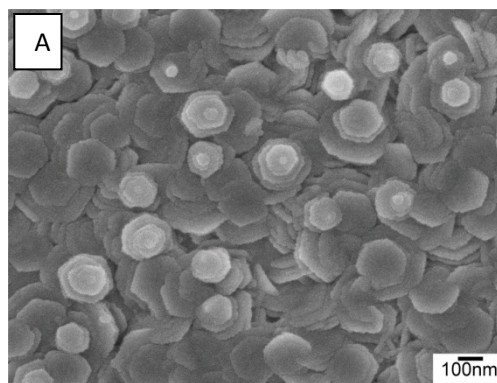


图1 ZnO薄膜的XRD图谱
Fig.1 XRD spectra of ZnO film

3.2 制备工艺对ZAO薄膜的形貌及性能的影响

在 220°C ，锌源载气流量：水蒸气载气流量为1:4的条件下制备了ZnO薄膜，图2是ZnO薄膜的SEM图片以及薄膜的透过率曲线。从SEM图片中可以明显的看到ZnO晶粒呈六角形，呈C轴择优生长，并呈现明显的生长台阶。另外，薄膜呈现较大的粗糙度，有裂纹产生。从薄膜的透过率曲线可以看出，薄膜在可见光波段的透过率较高。分析影响薄膜透过率的因素主要有两个，一个是散射，主要是由表面粗糙度引起；另外一个因素是吸收，在透明导电膜中主要表现为载流子对光能量的吸收。ZnO薄膜表面的粗糙度是影响薄膜透过率主要因素。



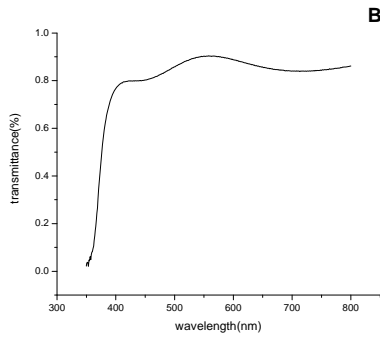


图 2 ZnO 薄膜的 SEM 图片 A 及薄膜的透过率曲线 B
Figure 2. SEM picture A and transmittance of ZnO film

图 3 是掺杂浓度为 3% 时, 在不同基片温度下制备的薄膜的电阻率与方块电阻曲线图, 从图中可以看出, 随着基片温度的升高, 电阻率与方块电阻都明显降低, 这是由于薄膜随着温度的升高, 晶粒长大, 致密度变大, 晶界散射减小, 提高了载流子的寿命和迁移率, 电阻下降。但温度的进一步升高, 伴随着晶体缺陷的增多, 一方面会增加载流子的浓度^[7], 但另一方面载流子的迁移率也会受缺陷的影响而降低, 综合结果就是方块电阻的变化趋于平缓。

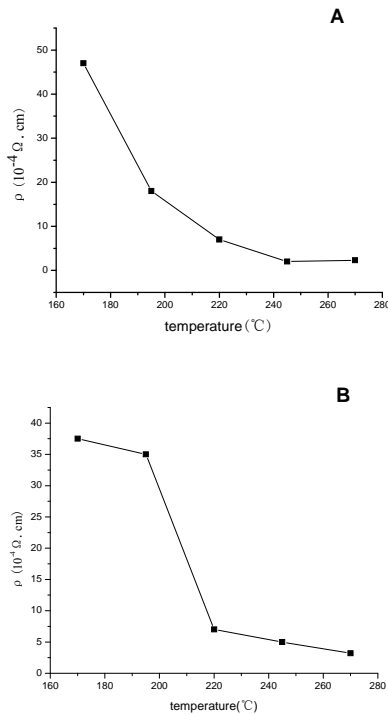


图 3 衬底温度对薄膜电阻率(A)及方块电阻(B)的影响
Fig.3 ρ and R_{\square} of ZAO films prepared at various temperatures

图 4 为 220°C 下, 掺杂浓度为 Al%=3% 时 ZAO 薄膜的 SEM 图片及薄膜的透过率曲线, 从 SEM 图中可以看出, 晶粒大小约为 200~300nm, 薄膜均匀致密, 粗糙度明显减小。由于 Al 与 Zn 的离子半径差异, Al 掺杂量的增加会使 ZnO 晶格的应变能加大, 这个附加的应变势可能使 ZAO 薄膜在沿 C 轴方向生长的同时沿其他晶轴方向生长。从透过率曲线图可以看出薄膜的透过率达到甚至超过 90%, 在紫外区域的吸收率高达 100%, 而且有很陡的基本吸收边。而在可见光区, Al 掺杂薄膜的透过性相比于未掺杂薄膜较低, 这主要是由于载流子浓度的增加, 同时增加了对光能量的吸收。

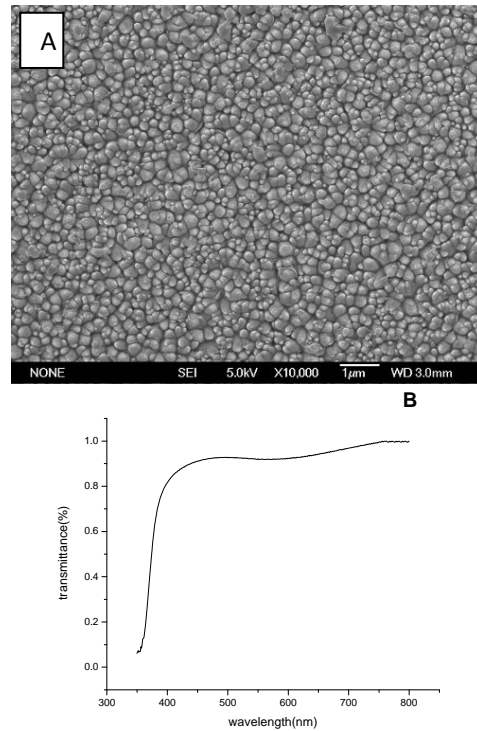


图 4 掺杂浓度为 Al%=3% 时 ZAO 薄膜的 SEM 图片 A 及薄膜的透过率曲线 B
Fig.4 SEM picture A and transmittance of ZAO film with Al%=3%

图 5 是掺杂浓度对薄膜电阻率以及方块电阻的影响曲线, 如图所示, 随着 Al 掺杂水平的增加, 电阻率和方块电阻的变化规律均呈现先降低后增加的特征。这一方面说明作为施主杂质的 Al 掺杂有利于提高 ZnO 薄膜的导电性。另一方面, 随掺杂量的进一步增大, 电阻率和方块电阻都会增大, 这主要与 Al 在 ZnO 中的固溶度有关。由于在热平衡条件下 Al 在 ZnO 中

的固溶度仅为 3% (即作为替位杂质的 Al 在 Al+Zn 原子总个数中所占的比例为 3%), 一旦超过固溶度, Al 将成为 ZnO 晶格中的填隙原子而存在^[8]。这些填隙相除了对电子的运输造成散射外^[9], 其引入的附加界面势 (由于填隙相通常位于晶粒间隙处) 也会阻碍电子的运输, 从而极大地降低电子迁移率, 而使其方块电阻迅速上升。

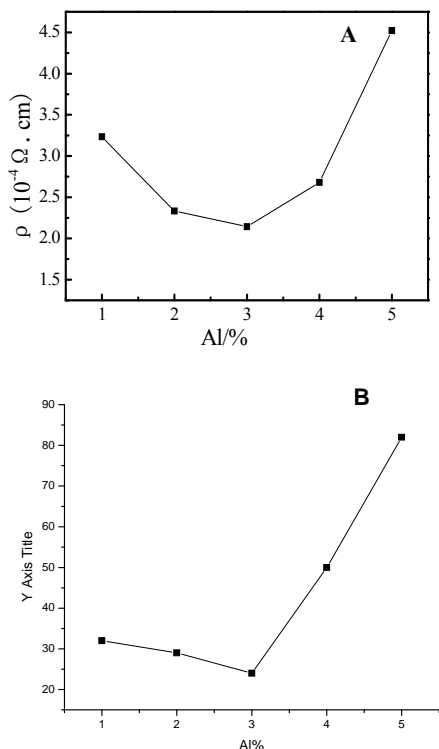


图5 掺杂浓度对薄膜电阻率 (A) 和方块电阻 (B) 的影响
Fig.5 ρ and R_{\square} of ZAO films prepared with various Al doping

4 结论

本文探讨了试验工艺条件对MOCVD法制备透明导电ZAO薄膜光学及电学性能的影响, 结果表明掺杂Al的ZAO薄膜具有一定C轴择优取向的多晶结构, 载气流量、基片温度以及掺杂浓度对薄膜的表面形貌有较大影响, 薄膜的透过率、电阻率随衬底温度和掺杂浓度的增大均呈现先降低后升高的变化规律, 掺杂Al的ZAO透明导电薄膜具有在紫外光区强吸收性, 可见光区高透过的特性。通过优化制备工艺采用大气开放式MOCVD制备的ZAO透明导电薄膜在可见光区透过率基本可达80%以上, 薄膜电阻率可降低至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

References(参考文献)

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(8): 1038-1040.
- [2] Paraguay F D, Miki-Yoshida M U, Morales J. [J]. Thin Solid Films, 2000, 373: 137-140.
- [3] Hong H K, Shin H W, Park H S, et al. [J]. Sensor and Actuators B, 1996, 33: 68-71.
- [4] Tang H, Yan M, Zhang H, et al. A selective NH_3 gas sensor based on Fe_2O_3 -ZnO nano composites at room temperature, [J]. Sensor and Actuators B, 2006, 114: 910-915.
- [5] Kim K H, Park K C, Ma D Y. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, [J]. J. Appl. Phys, 1997, 81(12): 7764 - 7772.
- [6] Zheng K B, Gu L L, Sun D L, et al. The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods, [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 166: 104-107.
- [7] Kwroyanmagi A. Crystallographic characteristics and electrical-properties of Al-doped ZnO thin films prepared by ionized deposition, [J]. J Appl Phys, 1989, 66(11): 5492-5497.
- [8] Nakahara K, Takasu H, Fons P, et al. Growth of N-doped and Ga + N-doped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy, [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237-239: 503-508.
- [9] Zafar S, Zafar R. Characterization and analysis of ZnO:Al deposited by reactive magnetron sputtering, [J]. Vac. Sci. Technol, 1995, 13(4):2177-2182.