

溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及其微结构特性研究

李旭 杨定宇 朱兴华 孙辉 高秀英

(成都信息工程大学光电技术学院 成都 610225)

摘要: 采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备氧化锌(ZnO)薄膜,研究镀膜层数和退火温度对ZnO薄膜晶体结构、光谱性质及表面形貌的影响。X射线衍射谱测试表明,退火温度为600℃、镀膜层数为10层时制备样品的晶粒尺寸最大,结晶度最好。紫外-可见透过谱发现,样品退火后其透过率曲线变得陡直,光学带隙随退火温度升高而逐渐减小。光致发光谱测试显示,ZnO薄膜的发光谱包含388 nm和394 nm附近的两个主要发光峰,分别对应于本征发射和缺陷发射,其强度随退火温度升高呈现相反的变化。原子力显微照片则显示了随退火温度的升高制备样品表面晶粒的分布趋于均匀而致密。

关键词: 溶胶-凝胶法; 氧化锌薄膜; 微结构; 旋涂层数; 退火温度

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2015)05-1294-06

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2015.05.026

Microstructure Characteristics of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

LI Xu, YANG Ding-yu, ZHU Xing-hua, SUN Hui, GAO Xiu-ying

(College of Optoelectronic Technology, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

(Received 29 December 2014, accepted 15 January 2015)

Abstract: ZnO thin films were prepared by sol-gel method, and the influence of spin-coated layers and annealing temperature on the sample crystal structure, optical properties and surface morphology were studied. X-ray diffraction (XRD) results show that the sample with 10 coated layers after annealing at 600 °C has a largest grain size and best crystallinity. The UV-Vis transmittance spectra are found to be steeper after annealing and the optical band gap decreases as the annealing temperature increasing. Photoluminescence spectra of ZnO films reveal the peak can be decomposed into two fitting peaks near 388 nm and 394 nm, corresponding to an intrinsic emission and a defect emission respectively, and the intensity of this two peaks show opposite changes as annealing temperature increasing. It is found that the samples present more uniform and compact surface as the annealing temperature increasing.

Key words: sol-gel method; ZnO thin film; microstructure; spin-coated layer; annealing temperature

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种n型的直接带隙半导体,具有较大的禁带宽度(约3.3 eV)和激子束缚能(约60 meV)。结构上,ZnO的六角纤锌矿点阵是非中心对称,具有压电效应。上述特性使ZnO在透明导电、光电子器件、传感器以及光催化等领域具有广泛应用前景,是新型光电子材料中的研究热点^[1-5]。

ZnO薄膜可采用多种方法进行制备,如喷涂热分解法^[6]、化学气相沉积法^[7]、磁控溅射法^[8]、脉冲激光

收稿日期:2014-12-29; 修订日期:2015-01-15

基金项目:四川省教育厅重点项目(10ZA131); 双流县科技局科技孵化项目(13H012)

作者简介:李旭(1979-),女,四川省人,硕士。E-mail:lixucpf@126.com

通讯作者:杨定宇,副教授。E-mail:yangdingyu@cuit.edu.cn

沉积法^[9]、溶胶-凝胶法^[10,11]等。其中,溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的优势是易于通过调整前驱物的剂量比实现对薄膜原子组分和掺杂改性的有效调控^[12,13],且设备简单,成本低,适于大面积制膜和批量生产。本文采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜,在研究退火温度的基础上,同时考虑不同镀膜层数对样品微结构的影响,获得控制 ZnO 薄膜光电性能的关键参数。

2 实 验

本文采用乙酸锌、无水乙醇、乙醇胺等分析纯试剂作为制备样品的前驱物。首先将 8.23 g 乙酸锌溶于无水乙醇溶液中,在 60 °C 下搅拌 0.5 h。接着量取 2.25 mL 的乙醇胺溶液,用滴管缓慢的滴入搅拌的溶液中,继续搅拌 0.5 h,形成均匀透明的溶液。溶液经过 24 h 的陈化,形成溶胶。采用旋转涂覆法将溶胶液涂覆在玻璃基片上,转速为 3000 r/min,时间为 20 s。在每次旋涂后,将玻璃基片放在不锈钢电热板上,热处理 10 min,待其完全冷却后再进行下一次镀膜。本文制备样品的镀膜层数分别为三种,即 6 层、8 层和 10 层。旋涂样品采用箱式退火炉进行退火,升温速率为 5 °C/min(降温速率与升温速率相同),保温时间为 2 h,使样品在高温下结晶。退火温度分别设定为 400 °C、500 °C 和 600 °C。

样品的晶体结构采用 X 射线衍射仪(DX-2700)进行分析。同时,采用紫外可见分光光度计(UV-2550)和荧光分光光度计(RF-5301)分别测试薄膜样品的吸收光谱和发射光谱。论文最后采用原子力显微镜(BY-3000)观察样品的表面形貌。

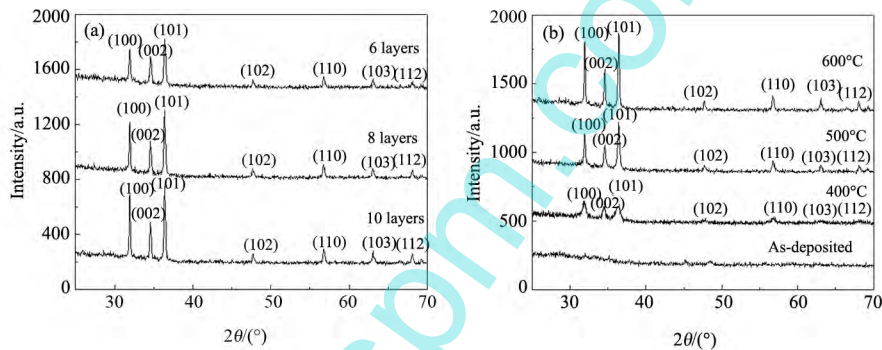


图 1 不同工艺条件下制备 ZnO 薄膜的 XRD 图谱 (a) 不同镀膜层数; (b) 不同退火温度
Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films (a) with different layers; (b) annealing at different temperature

表 1 ZnO 薄膜的晶体结构参数

Table 1 Crystalline parameters of ZnO thin films

Film thickness/layers	Annealing temperature/°C	Grain size/nm	Strain/Pa	(100) position/(°)	(002) position/(°)	(101) position/(°)
6	400	9.1	1.1232	31.968	34.582	36.454
	500	45.3	0.1327	31.763	34.395	36.263
	600	36.1	0.0311	31.904	34.557	36.210
8	400	16.7	0.4716	32.101	34.537	36.364
	500	48.8	0.0208	31.878	34.531	36.203
	600	90.7	0.0085	31.882	34.520	36.337
10	400	28.7	0.0993	31.890	34.526	36.380
	500	58.3	0.0289	31.872	34.492	36.350
	600	94.5	0.0205	31.877	34.532	36.356

3 结果与讨论

图 1 为制备 ZnO 薄膜在不同镀膜层数和退火温度下的 XRD 图谱。图 1(a) 为不同镀膜层数制备样品的 XRD 图谱,均在 600 °C 下退火;图 2(b) 为镀膜层数均为 10 层但退火温度不同的样品 XRD 图谱。样品 XRD 图谱的分析计算结果列在表 1 中。图 1(a) 显示高温退火后不同镀膜层数制备样品均呈现了明显的衍射峰,

沿(100)、(002)和(101)晶面择优取向生长,表明制备样品为六角纤锌矿结构。图2(b)中,未退火的ZnO薄膜没有明显的衍射峰,说明样品还处于非晶状态。经过高温退火后,衍射峰强度增强,峰宽变窄,晶粒尺寸增大。表1显示,随退火温度的升高,薄膜的生长应力降低。研究表明,高温退火有利于减小与点阵畸变和微观应变相关的应变(缺陷)能量密度,提高样品的晶格完整性及样品的热力学稳定性^[14,15]。6层样品随退火温度升高晶粒尺寸先增大后减小,与薄膜厚度较小有关。高温退火发生的原子逃逸厚度较薄样品的影响更加明显,易导致晶粒尺寸的反常减小。随着镀膜层数的增加,制备样品的晶粒尺寸逐渐增大,归因于层数增多为晶粒生长提供了充分条件。表1还表明,优势生长的(100)、(002)及(101)等晶面衍射角随退火温度升高向小角度方向移动,在进一步升温时移动幅度减小,说明样品晶格常数趋于稳定。

论文采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和荧光分光光度计(PL)测试ZnO薄膜样品的光学性质,以进一步了解材料的微结构特征。图2(a)为不同镀膜层数样品在600℃退火后的UV-Vis谱,图2(b)为10层样品在不同退火温度下的UV-Vis谱。从图中可以看出,样品在380nm附近出现明显的吸收截止区,当入射光波长超过400nm后透过率逐渐增大。随着镀膜层数的增加,样品透过率逐渐减小,源于厚度增大对入射光的吸收增大所致。图2(b)显示,未退火样品有明显的吸收拖尾,暗示结晶不佳,但随着退火温度的升高,样品透过率曲线变的陡直,但透过率减小,与样品致密度增大有关。

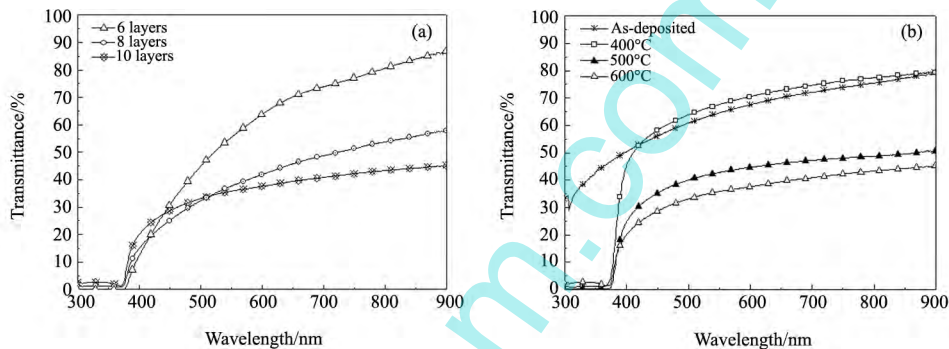


图2 ZnO薄膜的紫外-可见透过谱(a)不同镀膜层数(600℃);(b)不同退火温度(10层)

Fig. 2 UV-Vis transmission spectra of ZnO thin films

(a) with different layers(600℃);(b) annealing at different temperatures(10 layers)

图3是6层样品和10层样品的 T_{auc} 吸收曲线,图中标出了不同退火温度下样品的光学带隙 E_g 。影响薄膜光学带隙的因素主要有以下几个方面:(1)样品的元素含量。由于退火后可能造成O原子的缺失,导致Zn原子含量增大, E_g 有减小的趋势,但由于本文样品均在大气环境下退火,O原子缺失概率较小;(2)样品结构缺陷。退火后缺陷的减少会使导带底和价带顶的带尾态浓度下降,增大材料的有效 E_g ;另一方面,过高的退火温度也可能产生新的结构缺陷,导致 E_g 再次减小;(3)晶粒尺寸的大小。根据量子尺寸效应,晶粒尺寸增大,禁带宽度减小。上述因素互相耦合,最终影响材料的禁带宽度。从图中可以看出,随退火温度的升高,6层样品的 E_g 变化不大,基本保持在3.25 eV左右,但10层样品的 E_g 由400℃时的3.26 eV单调减小到3.19 eV。参考XRD分析,退火温度升高总体有利于提高结晶质量,带隙有增大趋势,但6层样品晶粒尺寸先增大后减小,基于量子尺寸效应与结构缺陷的带隙变化互相牵制,最终导致光学带隙对退火温度的变化不敏感。对于10层样品,晶粒尺寸由400℃时的28.7 nm增大到600℃时的94.5 nm,量子尺寸效应导致的带隙变化比较显著,结构缺陷的影响力下降,使薄膜带隙随退火温度升高单调下降。

图4为10层旋涂样品的光致发光谱(PL),激发波长362 nm,论文对其PL谱进行了分峰。图中 T_A 为退火温度,表2是对应分峰的发光参数。从图表中可以看到,ZnO薄膜的PL谱均可解谱为两个发光峰,其发光中心分别在388 nm(3.19 eV)和394 nm(3.14 eV)附近,属于紫外发光峰,388 nm的发光峰为本征发光峰,394 nm的发光峰是电子从O空位浅施主能级到价带的跃迁产生的^[16]。由表2可知,ZnO薄膜样品随退火温度的升高,各发光中心有红移的趋势。由UV-Vis结果,退火温度的升高导致10层镀膜样品的禁带宽度减

小, 进而导致本征发射相关的发光峰能量减小, 波长红移。受此影响, 导带低附近 O 空位缺陷相关的浅能级到价带的发光峰也随之红移。同时发现, 随退火温度的升高, 本征发光峰强度总体呈增大趋势, 但 O 缺陷发光峰强度却总体逐渐减小, 归因于高温退火后薄膜结晶质量的提高及 O 空位缺陷浓度的降低。

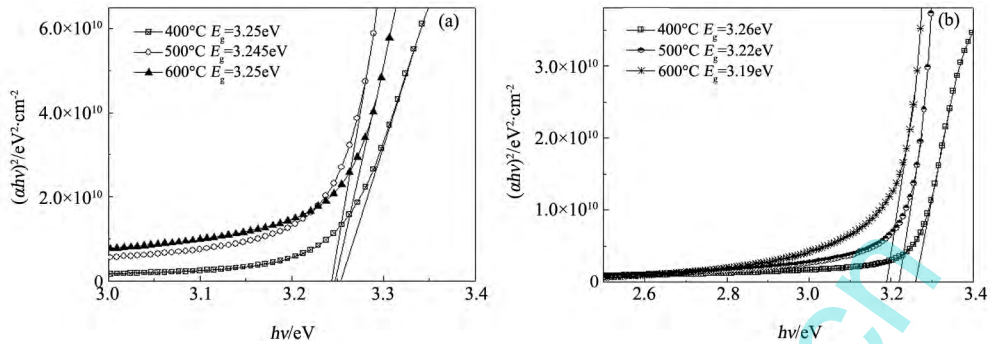


图 3 不同退火温度 ZnO 薄膜的 Tauc 吸收曲线 (a) 6 层镀膜; (b) 10 层镀膜

Fig. 3 Absorption curves of ZnO thin films as a function of annealing temperature with 6 layers(a) and 10 layers(b)

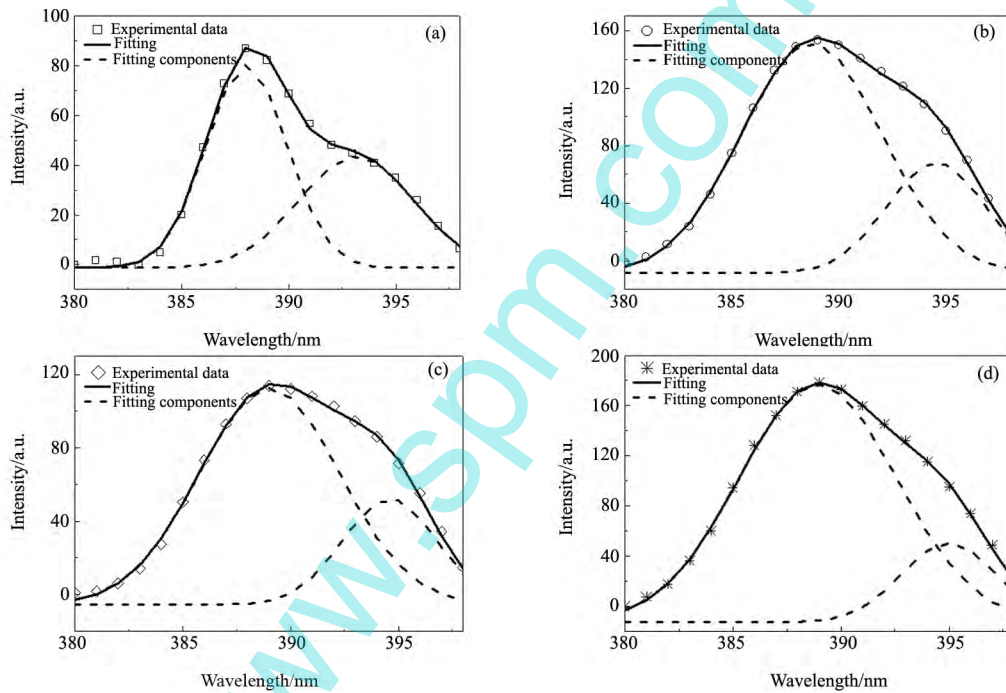


图 4 旋涂 10 层制备的 ZnO 样品光致发光谱 (a) 未退火; (b) 400 °C 退火; (c) 500 °C 退火; (d) 600 °C 退火

Fig. 4 PL spectra of ZnO thin films with 10 spin-coated layers

表 2 ZnO 光致发光谱的发光峰参数

Table 2 PL parameters of ZnO thin films

Annealing temperature/°C	Peak integral area/a. u.	Emission peak/nm	FWHM/nm	Intensity/a. u.
As-deposited	386.0055	388.0355	3.7699	81.6968
	299.9383	393.1591	5.3384	44.8288
400	1310.8352	388.7283	6.5322	160.1144
	442.1776	394.5447	4.5689	77.2200
500	965.0138	389.0210	6.5272	117.9628
	316.1244	394.5974	4.3566	57.8964
600	1733.7182	388.9239	7.2859	189.8601
	346.9179	395.0078	4.3655	63.4058

本文最后采用原子力显微镜(AFM)对10层镀膜样品在不同退火温度下的表面形貌进行了分析,如图5所示。可以看到,低退火温度下,薄膜样品的表面粗糙不平,晶界模糊。随着退火温度的升高,样品表面晶粒形状逐渐趋于球形,晶粒尺寸分布均匀。而且,晶界变得清晰,晶粒分布更致密。AFM照片结果与前述结果相吻合。

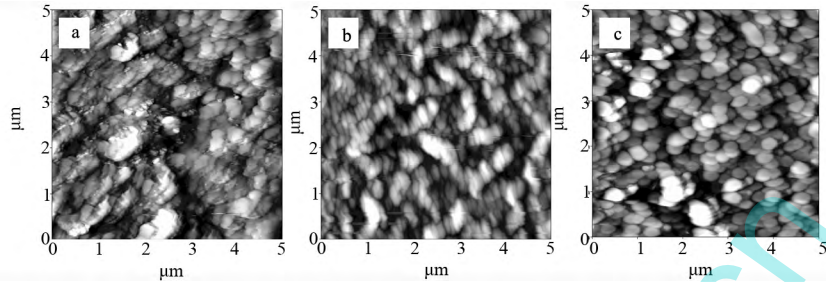


图5 不同退火温度下旋涂10层ZnO薄膜的AFM照片(a)400°C;(b)500°C;(c)600°C

Fig. 5 AFM images of ZnO film with 10 spin-coated layers under different temperature

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了不同层数的ZnO薄膜样品,并进行了不同温度下的退火处理。结果表明,镀膜层数和退火温度对ZnO薄膜晶体结构、光谱吸收、光致发光谱及表面形貌均有重要影响。

(1) 镀膜层数为10层的样品在600°C退火处理后获得了最大的晶粒尺寸及最小的薄膜应力,样品沿c轴择优取向生长,为六角纤锌矿晶体结构;

(2) ZnO薄膜的UV-Vis谱的透过率曲线随退火温度的升高变得陡直,10层样品的光学带隙由400°C时的3.26 eV降低到600°C的3.19 eV,归因于晶粒尺寸增大导致的量子禁带宽度收缩;

(3) ZnO薄膜的光致发光谱包含388 nm和394 nm附近的两个主要发光峰,分别对应于本征发射和缺陷发射。随退火温度的升高,发光中心有红移的趋势,归因于禁带宽度的减小。同时,本征发光峰强度随退火温度升高总体逐渐增大,但与缺陷相关的发光峰强度却总体逐渐下降,显示高温退火下缺陷浓度的降低,薄膜结晶质量提高。

(4) 随退火温度的升高,制备ZnO薄膜的表面晶粒分布趋于均匀而致密,晶界变得更加清晰。

参 考 文 献

- [1] Aswin H, Taweewat K, Ihsanul A Y, et al. ZnO Films with Very High Haze Value for Use as Front Transparent Conductive Oxide Films in Thin-Film Silicon Solar Cells[J]. *Applied Physics Express* 2010 **3**(5): 051102.
- [2] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, et al. Next Generation of Oxide Photonic Devices: ZnO-based Ultraviolet Light Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters* 2006 **88**(24): 241108-241108-3.
- [3] Gong H, Hu J Q, Wang J H. Nano-crystalline Cu-doped ZnO Thin Films Gas Sensor for CO[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2006 **115**(1): 247-251.
- [4] 李奉杰,李村,张现利,等.不同醇溶剂中氧化锌纳米晶的可控制备[J].*硅酸盐通报* 2012 **31**(1): 145-149.
Li F J, Li C, Zhang X L, et al. Controllable Preparation of ZnO Nanocrystallites in Various Alcoholic Solvents[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* 2012 **31**(1): 145-149.
- [5] 卢永春.改性氧化锌材料的光生电荷行为及光催化活性研究[D].长春:吉林大学博士学位论文,2013.
Lu Y C. Investigation on Behaviors of Photogenerated Charges and Photocatalytic Activity of Optimized ZnO Materials[D]. Changchun: Doctoral Dissertation of Jilin University 2013(in Chinese).
- [6] Lee J H, Yeo B W, Park B O. Effects of the Annealing Treatment on Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conduction Films by Ultrasonic Spraying Pyrolysis[J]. *Thin Solid Films* 2004 **457**(2): 333-337.
- [7] Kawaharamura T, Orita H, Shirahata T, et al. Influence of Annealing under Reducing Ambient on Properties of ZnO Thin Films Prepared by Mist CVD[J]. *Physica Status Solidi(c)* 2012 **9**(2): 190-193.

- [8] Yoshino K , Tanaka M , Ide A , et al. Surface Morphology of Transparent Conductive ZnO Film Grown by DC Sputtering Method [J]. *Advanced Materials Research IV* 2014 **894**: 403-407.
- [9] Zeng Y , Zhao Y , Jiang Y J. ZnO Thin Films Prepared on Titanium Substrate by PLD Technique at Different Substrate Temperatures [J]. *Surface and Interface Analysis* 2014 **46**(9) : 602-606.
- [10] Lin L Y , Kim D E. Effect of Elevated Annealing Temperature on the Microstructure and Nano-hardness of ZnO Films Deposited by the Sol-gel Process [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 2012 **13**(11) : 2005-2009.
- [11] Kim S , Nam G , Yoon H , et al. Structural , Optical , and Electrical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Sol-gel Dip-coating Process at Low Temperature [J]. *Electronic Materials Letters* 2014 **10**(4) : 869-878.
- [12] Wen B , Liu C Q , Fei W D. Effect of Doped Boron on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Spin Coating [J]. *Chemical Research in Chinese Universities* 2014 **30**(3) : 509-512.
- [13] Santhosh V S , Babu K R , Deepa M , et al. Influence of Fe Dopant Concentration and Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Sol-gel Method [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2014 **25**(1) : 224-232.
- [14] Muscat J , Wander A , Harrison N M. On the Prediction of Band Gaps From Hybrid Functional Theory [J]. *Chemical Physics Letters* 2001 **342**(3-4) : 397-401.
- [15] Mahalingam T , John V , Ravi G , et al. Microstructural Characterization of Electro-synthesized ZnTe Thin Films [J]. *Journal of Crystal Research Technology* 2002 **37**(4) : 329-339.
- [16] Babu K S , Reddy A R , Sujatha C , et al. Optimization of UV Emission Intensity of ZnO Nanoparticles by Changing the Excitation Wavelength [J]. *Mater Letters* 2013 **99**: 97-100.

(上接第 1270 页)

- [10] Fernández S , Naranjo F B. Optimization of Aluminum-doped Zinc Oxide Films Deposited at Low Temperature by Radio-frequency Sputtering on Flexible Substrates for Solar Cell Applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010 **94**(2) : 157-163.
- [11] Chavillon B , Cario L , Renaud A , et al. P-Type Nitrogen-Doped ZnO Nanoparticles Stable under Ambient Conditions [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2012 **134**(1) : 464-470.
- [12] Pei Z L , Zhang X B , Zhang G P , et al. Transparent Conductive ZnO: Al Thin Films Deposited on Flexible Substrates Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films* 2006 **497**(1-2) : 20-23.
- [13] Rahmane S , Djouadi M A , Aida M S , et al. Power and Pressure Effects upon Magnetron Sputtered Aluminum Doped ZnO Films Properties [J]. *Thin Solid Films* 2010 **519**(1) : 5-10.
- [14] 朱 华 , 万文琼 , 况慧芸 等. 氩氧流量对 ZAO 薄膜微结构及其光学性能影响 [J]. *人工晶体学报* 2013 **42**(9) : 1808-1813.
Zhu H , Wan W Q , Kuang H Y , et al. Effects of Argon Oxygen Flow Rate on the Microstructure and Optical Properties of ZAO Thin Films [J]. *Journal of Synthetic Crystal* 2013 **42**(9) : 1808-1813(in Chinese) .
- [15] 刘小青 , 何 峰 , 房 玉. 硼硅酸盐玻璃结构与其熔体性质研究 [J]. *硅酸盐通报* 2013 **32**(5) : 804-807.
Liu X Q , He F , Fang Y. Structures and Melt Properties of Borosilicate Glasses [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* 2013 **32**(5) : 804-807 (in Chinese) .