

溶剂、溶胶稳定剂和热处理对溶胶 - 凝胶法制备的 ZnO 薄膜微观结构的影响*

黄辉 朱明伟 宫骏 孙超

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

姜辛

(锡根大学材料与表面技术研究所, 德国)

摘要 采用溶胶 - 凝胶法, 通过调整溶剂、溶胶稳定剂和热处理工艺在玻璃片上制备出不同工艺参数的 ZnO 薄膜. 利用 XRD 和 SEM 考察了 ZnO 薄膜的择优取向和表面形貌. 实验结果表明: 采用高沸点溶剂时 ZnO 薄膜择优取向更强; 单乙醇胺为稳定剂时 ZnO 薄膜择优取向很强, 而二乙醇胺或三乙醇胺为稳定剂时择优取向微弱; 预处理温度高于 ZnO 凝胶膜晶化开始温度时择优取向将减弱; 最终处理温度在 500 °C 以下时, 随温度提高, 晶粒尺寸增大, 择优取向增强.

关键词 溶剂, 溶胶稳定剂, 热处理, 择优取向

中图分类号 TB34, TB43 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)10-1043-05

EFFECTS OF SOLVENT, SOL STABILIZER AND HEAT TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE OF ZnO FILMS PREPARED BY SOL-GEL DIP COATING

HUANG Hui, ZHU Mingwei, GONG Jun, SUN Chao

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

JIANG Xin

Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Germany

Correspondent: SUN Chao, professor, Tel: (024)83978232, E-mail: csun@imr.ac.cn

Manuscript received 2007-02-12, in revised form 2007-06-04

ABSTRACT ZnO films have been prepared on glass by sol-gel dip coating. The preferential orientation and surface morphology were characterized by XRD and SEM, respectively. It can be concluded as follows: solvent with higher boiling point helps to obtain ZnO with stronger preferred orientation; MEA is quite effective in formation of ZnO films with strong preferred orientation, while DEA and TEA are not; the preferred orientation will be weakened, when the temperature of pretreatment which aimed to densify the gel films overlaps that of the crystallization of gel film; post-treatment at higher temperatures of 400—500 °C will induce bigger grain size and stronger preferred orientation.

KEY WORDS solvent, sol stabilizer, heat treatment, preferred orientation

ZnO 是一种宽禁带 ($E_g=3.4$ eV) 直接带隙半导体材料, 具有压电效应、电学和光学等方面的综合优异性能, 已被用来制备气敏传感器^[1]、超声振荡器^[2]、太阳能电池的透明电极^[3]等功能材料器件, 得到人们的广泛关注. 目前, ZnO 薄膜制备方法主要包括磁控溅射法^[4]、化学气相沉积^[5]和喷雾热分解法^[6]等. 溶胶 - 凝胶法因具有成本低和易于制备大面积厚度均匀薄膜的优点而备受

青睐. 利用溶胶 - 凝胶法制备 ZnO 薄膜具有广泛的应用前景. Spanhel 和 Anderson^[7]将添加了氢氧化锂作为水解促进剂的二水乙酸锌的乙醇溶液在 80 °C 回流 3 h 后, 成功制备出胶粒低聚物为 $Zn_4O(CH_3COO)_6$ 的 ZnO 溶胶. 后来, Ohyama 等人^[8]以单乙醇胺同时作为水解促进剂和 Zn^{2+} 螯合剂, 二水乙酸锌为先驱物, 乙二醇甲醚为溶剂制备出稳定的溶胶, 并通过提拉成膜和热处理得到了高可见光透过率和沿 (001) 晶面择优取向的 ZnO 薄膜. 之后, 人们广泛地开展了溶胶 - 凝胶法制备 ZnO 薄膜的研究工作. 研究工作主要集中在通过掺杂和调整工艺参数来进一步提高 ZnO 薄膜的光电性能, 但对工艺参

* 收到初稿日期: 2007-02-12, 收到修改稿日期: 2007-06-04

作者简介: 黄辉, 男, 1983 年生, 硕士

数的改变引起的薄膜微观结构的变化缺乏深入的研究. Birkholz 等人^[9]曾指出 ZnO 薄膜中载流子的迁移率与择优取向有关. 本文重点研究了溶剂、溶胶稳定剂和热处理对 ZnO 薄膜的微结构, 特别是择优取向的影响.

1 实验方法

1.1 ZnO 薄膜的制备

本实验采用溶胶-凝胶法, 通过调整溶剂、溶胶稳定剂和热处理工艺制备出不同工艺参数的 ZnO 薄膜, 其工艺流程如图 1 所示.

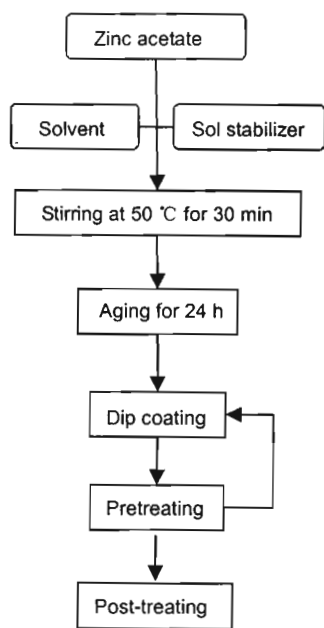


图 1 ZnO 薄膜的制备流程图

Fig.1 Flowchart of preparation of ZnO films

1.1.1 使用不同溶剂制备 ZnO 薄膜 分别将 10.95 g 二水乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 加入乙二醇甲醚、异丙醇和甲醇 3 种溶剂中, 再加入与二水乙酸锌等摩尔比的单乙醇胺 (MEA, 分析纯), 并在 50 °C 磁搅拌 30 min, 形成 3 种 100 mL 透明溶胶. 溶胶陈化 24 h 后待用.

用提拉法在玻璃片沉积一层凝胶膜, 在 250 °C 空气中预处理 10 min. 提拉成膜和预处理重复 5 次, 最后在 450 °C 空气中处理 60 min. 对于以乙二醇甲醚、异丙醇或甲醇为溶剂的溶胶, 由于粘度不同, 分别设定不同的提拉速度, 以得到相同厚度的薄膜.

1.1.2 使用不同溶胶稳定剂制备 ZnO 薄膜 分别与二水乙酸锌等摩尔比的单乙醇胺 (MEA, 分析纯)、乙二醇胺 (DEA, 分析纯) 和三乙醇胺 (TEA, 分析纯) 为溶胶稳定剂, 以乙二醇甲醚为溶剂, 配制出 3 种 100 mL 溶胶. 溶胶陈化 24 h 后, 以一定速率提拉得凝胶膜, 在 250 °C 空气中处理 10 min, 接着在 450 °C 大气中处理

10 min. 提拉和预处理重复 5 次, 最后在空气中 450 °C 处理 30 min.

1.1.3 采用不同热处理方式时 ZnO 薄膜的制备 所用溶胶为以单乙醇胺 (MEA) 为稳定剂, 乙二醇甲醚为溶剂的溶胶. 为分别研究预处理和最终处理的影响, 制备了两组样品: (1) 预处理温度分别定为 200、250 和 300 °C, 最终热处理均为 500 °C; (2) 预处理温度均为 250 °C, 最终处理温度分别为 400、450、500 和 550 °C. 预处理和最终处理时间分别为 10 和 60 min.

1.2 表征

利用 XRD ($\text{CuK}\alpha$) 对 ZnO 膜的晶体结构进行表征. 通过 SEM 观察薄膜的表面形貌.

2 实验结果及讨论

2.1 溶剂的影响

图 2 给出了使用不同溶剂制备的 ZnO 膜的 XRD 图谱. 由图可见, 3 个样品均有 ZnO 的六方密排纤锌矿结构, 且具有良好的 (001) 择优取向. 不同的是, 采用沸点更高的溶剂制备的薄膜具有更强的择优取向. 择优取向的形成是由于, ZnO(001) 晶面具有最低的表面能^[10], (001) 晶面与非晶玻璃衬底之间的界面能最低. 而择优取向强度的差异与采用不同溶剂所得凝胶膜结构存在差异有关.

在提拉成膜过程中, 存在两个竞争因素: 一是有机溶剂的挥发 (它使凝胶膜收缩致密化); 二是胶粒的进一步“聚合” (它使凝胶膜硬化, 抵抗收缩)^[11]. 溶剂沸点越高, 挥发得越慢, 则胶粒有更多的时间“聚合”, 从而得到更大的胶粒. 因此, 源于不同溶剂的凝胶膜中胶粒的总表面积是以乙二醇甲醚 (沸点: 124.5 °C) < 异丙醇 (沸点: 82.5 °C) < 甲醇 (沸点: 64.5 °C) 的顺序递增的.

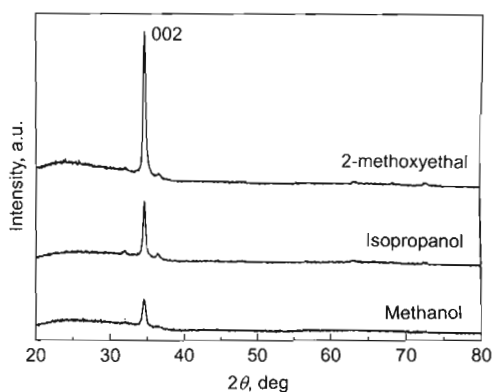


图 2 采用不同溶剂且均在 250 °C 预处理和 450 °C 最终处理的 ZnO 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ZnO films prepared on glass substrate with 2-methoxyethyl, isopropanol, and methanol as solvent, respectively, and with MEA as sol stabilizer, pretreatment at 250 °C for 10 min and post-treatment at 450 °C for 60 min

当凝胶膜在 250 °C 预处理时, 溶剂和单乙醇胺进一步挥发的同时凝胶膜发生致密化. 凝胶膜的致密化主要靠胶粒的表面能提供驱动力 [12]. 因此, 经 250 °C 预处理后薄膜的致密度是以乙二醇甲醚 < 异丙醇 < 甲醇的顺序递增的.

非晶凝胶膜中的 ZnO 形核是扩散控制的过程. 首先在凝胶膜中出现几个大的原子团. 有一些原子迁移到该原子团上, 同时又有一部分原子离开该原子团上. 一些原子团会长大变成形核中心, 而另有一些原子团消失. 所以, 在形核过程中, 原子的扩散输运具有重要作用. 凝胶膜越致密, 原子输运距离越短, 越利于形核中心的形成. 事实上, 与凝胶块体形核不同的是, 凝胶膜的形核存在两种机制: 存在于凝胶膜与衬底界面处的异质形核和存在于凝胶膜内部的内质形核 [12]. 实际上, 由于薄膜二维材料在厚度方向的局限和异质形核比同质形核所需的形核 Gibbs 自由能 $|\Delta G|$ 更低, 异质形核占有很大的优势. ZnO(001) 晶面与非晶玻璃衬底界面的界面能最低. 存在于凝胶膜与非晶玻璃衬底界面处的异质形核中心倾向于以 (001) 晶面平行于衬底的择优取向长大. 因此采用不同溶剂时制备的薄膜均有良好的 (001) 择优取向. 同种衬底提供的形核有利位置 (对应于异质形核中心) 基本相同. 更致密的凝胶膜, 形成更多的同质形核中心, 同质形核中心长大时没有择优取向. 因此相对于同质形核中心, 异质形核中心的数量越多, 则具有更强的择优取向.

2.2 溶胶稳定剂的影响

图 3 是采用不同溶胶稳定剂制备的 ZnO 膜的 XRD 图谱. 由图可见, 以 MEA 为溶胶稳定剂时所得 ZnO 膜具有明显的 (001) 择优取向, 而以 DEA 或 TEA 为稳定

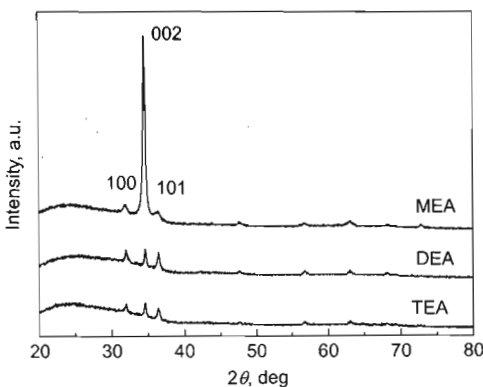


图 3 以乙二醇甲醚为溶剂, 采用不同溶胶稳定剂, 均在 250 °C 预处理和 450 °C 最终处理的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ZnO films born from sol with different sol stabilizers and 2-methoxyethyl as solvent, pretreated at 250 °C and post-treated at 450 °C

剂时, ZnO 有微弱的 (001) 择优取向, 而且同时存在较强的 100 和 101 衍射峰. 择优取向出现差别的主要原因可能是: 胶粒表面键合或者络合的有机分子或原子团的释放对 ZnO 膜结晶的严重的干扰作用. 溶胶稳定剂 (MEA、DEA 或 TEA)、OH⁻ 和 CH₃COO⁻ 相互竞争络合或键合 Zn²⁺ Lewis 酸中心 [13], 所以 MEA (或 DEA, TEA)、OH⁻ 和 CH₃COO⁻ 均可能以键合或者络合的方式存在于 ZnO 胶粒表面. 因为 MEA、DEA 和 TEA 的沸点分别是 170, 269 和 360 °C, 经 250 °C 预处理后凝胶膜中的 MEA 已完全挥发, 而 DEA 和 TEA 还存在于薄膜中. 可以确定的是, ZnO 胶粒表面键合的 CH₃COO⁻ 在 250 °C 和 400 °C 之间释放, 这是 ZnO 膜的结晶温度范围 [14], 因此, 以 DEA 或 TEA 为溶胶稳定剂的凝胶膜在最终热处理时, 除 CH₃COO⁻ 对 ZnO 的结晶过程有干扰作用外, ZnO 胶粒表面键合或者络合的 DEA 或 TEA 有机分子或原子团对 ZnO 的结晶过程也有强烈的干扰作用. 周宏明等人 [15] 以异丙醇为溶剂, DEA 为溶胶稳定剂, 240 °C 预处理, 500 °C 最终处理, 所制备的 ZnO 薄膜也只有微弱的择优取向.

2.3 热处理的影响

图 4 为在不同温度预处理, 500 °C 最终处理, 所制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 预处理温度分别为 200 和 250 °C 的 ZnO 薄膜具有几乎相同强度的择优取向, 而预处理温度为 300 °C 的样品择优取向较弱. 在本实验中, 加入预处理的目的是使凝胶膜在晶化开始之前最大程度的致密化. 否则过快晶化可能导致凝胶膜中已完成结晶的部分“包裹”着还未晶化的含有有机分子或原子团且未致密化的部分 [12], 它将严重干扰进一步的晶化. 而 ZnO 凝胶膜的晶化始于 250 °C [14]. 因此, 在 200 和 250 °C

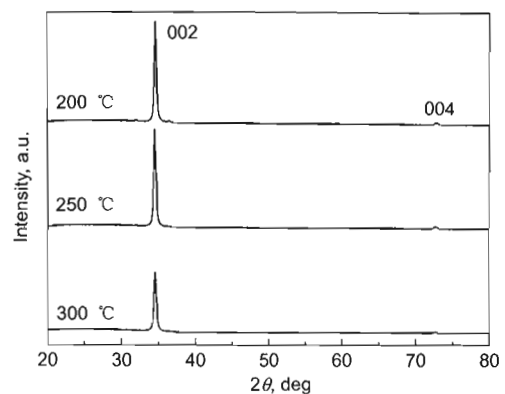


图 4 乙二醇甲醚为溶剂, 单乙醇胺为溶胶稳定剂, 不同温度下预处理, 500 °C 最终处理的 ZnO 薄膜 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of ZnO films pretreated at different temperatures and post-treated at 500 °C, 2-methoxyethyl as solvent and MEA as sol stabilizer

预处理的样品具有比在 300 °C 预处理的样品更强的择优取向。

图 5 和图 6 分别给出了均在 250 °C 预处理、不同温度下最终处理的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱和 SEM 表面形貌照片. 表 1 给出了用 002 和 004 衍射峰, 通过 Scherrer

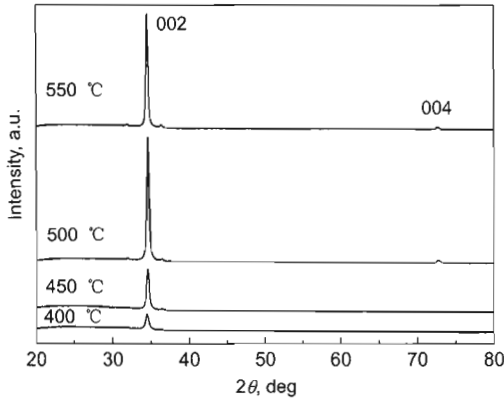


图 5 乙二醇甲醚为溶剂, 单乙醇胺为溶胶稳定剂, 250 °C 预处理而最终处理温度不同的 ZnO 薄膜 XRD 图谱

Fig.5 XRD spectra of ZnO films pretreated at 250 °C and post-treated at different temperatures, 2-methoxyethyl as solvent and MEA as sol stabilizer

公式计算的均在 250 °C 预处理并分别在 500 和 550 °C 最终处理的薄膜的晶粒平均尺寸和应变值. 而在 400 °C 和 450 °C 最终处理的薄膜的 004 衍射峰太弱, 不能准确测出其半高宽, 无法计算其平均晶粒尺寸和应变值. 在 500 和 550 °C 最终处理的薄膜的平均晶粒尺寸约为 36.5 和 46.8 nm (表 1), 而 500 和 550 °C 最终处理的薄膜 SEM 照片中颗粒平均粒径约为 30 和 45 nm. 可见 SEM 照片中的颗粒大部分为单个晶粒. 而本文作者在另外的研究工作中发现, 经 60 °C 烘烤, 再直接在 500 °C 处理所得薄膜中的颗粒有些是多个晶粒的聚合. 由图 5 和图 6 可见, 随着最终处理温度升高, ZnO 薄膜的择优取向逐渐增强, 到 500 °C 时达到最强, 550 °C 时稍有下降, 而晶粒尺寸逐渐增大. 从薄膜的界面能 G_{inter} 考虑, 薄膜界面能 G_{inter} 包括 3 部分: 一是薄膜和衬底之间界面的界面能 $G_{film/sub}$, 存在于膜/衬底界面处的 ZnO 异质形核中心倾向于以 (001) 晶面平行于衬底的方式长大, 薄膜与衬底之间的界面主要由 (001) 与衬底之间的界面组成, 薄膜与衬底之间的界面能 $G_{film/sub}$ 几乎不变; 二是 ZnO 薄膜内的晶界能, 晶粒有长大从而减少晶界能的趋势, 晶体材料的凝胶膜烧结是一个扩散控制的 Oswald 过程^[10], 最终处理温度越高, 越有利于扩散, 得到的晶粒尺寸越大;

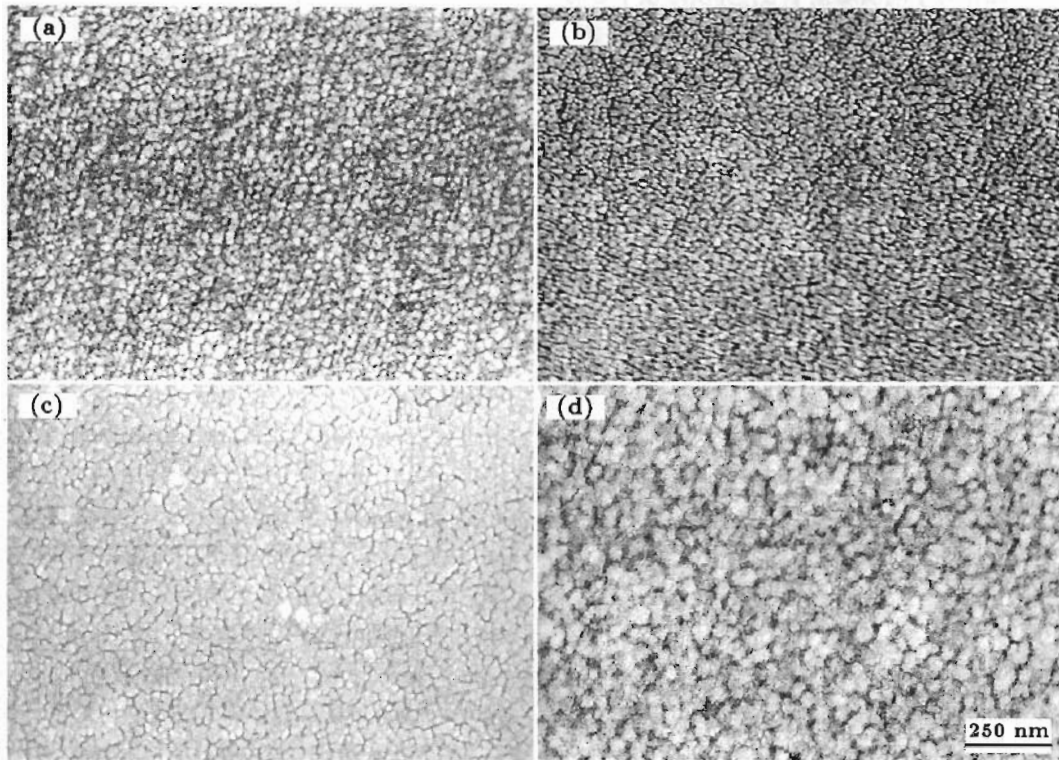


图 6 乙二醇甲醚为溶剂, 单乙醇胺为溶胶稳定剂, 250 °C 预处理, 最终处理温度分别为 400、450、500 和 550 °C 的 ZnO 薄膜表面形貌 SEM 照片

Fig.6 SEM morphologies of the surface of ZnO films prepared with 2-methoxyethyl as solvent and MEA as sol stabilizer, pretreated at 250 °C and post-treated at 400 °C (a), 450 °C (b), 500 °C (c), and 550 °C (d)

表 1 用 002 和 004 衍射峰, 通过 Scherrer 公式计算的在 250 °C 预处理并分别在 500 和 550 °C 最终处理的薄膜晶粒平均尺寸 R 和应变值 ϵ

Table 1 Grain sizes (R) and strain values (ϵ) of films pretreated at 250 °C and post-treated at different time calculated with full-width at half-maximum(FWHM) of peaks of 002 and 004 as parameters in Deby-Sherrer formula

| Post-treating temperature | FWHM | | R nm | ϵ 10^{-3} |
|---------------------------|----------|----------|-----------|-------------------------|
| | 002 peak | 004 peak | | |
| 500 °C | 0.328° | 0.555° | 36.5 | 7.41 |
| 550 °C | 0.301° | 0.477° | 46.8 | 5.77 |

三是 ZnO 薄膜表面的表面能, (001) 晶面具有最低的表面能, 因此, 在薄膜表面的晶粒倾向于以 (001) 晶面平行于薄膜表面, 以减小薄膜的表面能. 最终处理温度的提高也利于生长出具有更强择优取向的 ZnO 薄膜. 而在 550 °C 时择优取向稍有下降, 则可能是玻璃片衬底与 ZnO 薄膜发生化学反应所致.

3 结论

(1) 采用沸点越高的溶剂越有利于 ZnO 薄膜的择优取向. 原因是溶剂沸点的不同导致凝胶膜结构的不同, 从而影响到异质形核中心与同质形核中心比例不同, 最终导致择优取向强度上的差异.

(2) 使用单乙醇胺 (MEA) 为溶胶稳定剂能得到良好的 (001) 择优取向. 而当以二乙醇胺 (DEA) 或者 (TEA) 为稳定剂时, ZnO 薄膜只有微弱的择优取向. 择优取向出现差别的主要原因是: 胶粒表面键合或者络合的 DEA 或 TEA 有机分子或原子团的释放对 ZnO 薄膜结晶的严重的干扰作用.

(3) 预处理温度高于 ZnO 凝胶膜晶化开始温度时, 薄膜择优取向减弱.

(4) 随着最终处理温度的升高, ZnO 薄膜的晶粒尺寸逐渐增大, 择优取向逐渐增强; 但当最终处理温度过高时, ZnO 薄膜会与衬底发生反应, 而使择优取向减弱.

参考文献

- [1] Nishino J, Kawarada T, Ohisho S, Saitoh H, Maruyama K, Kamata K. *J Mater Sci Lett*, 1997; 16: 629
- [2] Wang R P, King L L H, Sleight A W. *J Mater Res*, 1996; 11: 1659
- [3] Messaoudi C, Sayah D, Abdlefdil M. *Phys Status Solidi*, 1995; 151: 93
- [4] Yoon K H, Choi J W, Lee D H. *Thin Solid Film*, 1997; 302: 116
- [5] Hu J H, Gordon R G. *J Appl Phys*, 1992; 72: 5381
- [6] Lokhande B J, Patil P S, Uplane M D. *Mater Lett*, 2002; 57: 573
- [7] Spanhel L, Anderson M. *J Am Chem Soc*, 1991; 113: 2826
- [8] Ohyama M, Sukozyuka H, Yoko T. *Thin Solid Film*, 1997; 306: 78
- [9] Birkholz M, Selle B, Fenske F, Fuhs W. *Phys Rev*, 2003; 68B: 205414
- [10] Fujimura N, Nishihara T, Goto S, Xu J F, Ito T. *J Cryst Growth*, 1993; 130: 269
- [11] Brinker C J, Scherer W G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, Inc, 1990
- [12] Scherer W G. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1997; 8: 353
- [13] Znaidi L, Soler Illia G J A A, Benyahia S, Sanchez C, Kanaev A V. *Thin Solid Film*, 2003; 428: 257
- [14] Spanhel L. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006; 39: 7
- [15] Zhou H M, Yi D Q, Yu Z M, Xiao L R, Li J, Wang B. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 505
(周宏明, 易丹青, 余志明, 肖来荣, 李 荐, 王 斌. 金属学报, 2006; 42: 505)