

文章编号: 1001-4322(2006)01-0169-04

退火对 ZnO:Al 薄膜光致发光性能的影响*

徐自强^{1,2}, 邓宏², 谢娟², 李燕², 陈航², 祖小涛³, 薛书文³

(1. 电子科技大学 电子科学研究所, 成都 610054; 2. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054;
3. 电子科技大学 物理电子学院, 成都 610054)

摘要: 采用溶胶-凝胶工艺在石英衬底上制备 ZnO:Al(AZO)薄膜,通过不同温度的退火处理,研究了退火对 AZO 薄膜结构和光致发光特性的影响。XRD 图谱表明:所制备的薄膜具有 c 轴择优取向,随着退火温度的升高,(002)峰的强度逐渐增强,同时(002)峰的半高宽逐渐减小,表明晶粒在不断增大。未退火样品的光致发光(PL)谱由 361 nm 附近的紫外带边发射峰和 500 nm 附近的深能级发射峰组成。样品经退火后,以 500 nm 为中心的绿带发射逐渐减弱,而带边发射强度有所增强,并且逐渐红移到 366 nm 附近,与吸收边移动的测试结果相吻合。对经过不同时间退火的样品分析表明,AZO 薄膜的发光特性与退火时间也有很大关系,时间过短可见波段的发射较强,但时间过长会使晶粒发生团聚,导致紫外发射峰强度减弱。

关键词: 溶胶-凝胶法; ZnO:Al 薄膜; 退火处理; 光致发光; 红移

中图分类号: O484.41 **文献标识码:** A

ZnO:Al(AZO)薄膜不仅具有与传统掺锡 In₂O₃(ITO)薄膜相比拟的光电性质,而且原材料丰富、价格低、无毒、沉积温度低、热稳定性高,特别是 ZnO-基薄膜在氢等离子体环境中具有很高的化学稳定性,不易导致太阳能电池材料活性降低。因此,AZO 薄膜逐渐成为 ITO 薄膜的最佳替代材料,被广泛地应用于光电显示、太阳能电池和热镜等领域中^[1-2]。由于 AZO 薄膜的性能受生长和后处理工艺参数的影响,尤其是退火工艺,因此研究退火对 AZO 薄膜性能的影响具有重要意义。

本文利用溶胶-凝胶法易于原子级掺杂且可精确控制掺杂的优点,在石英衬底上使用旋转涂覆技术生长了具有 c 轴择优取向的 AZO 透明导电薄膜,重点分析了退火对薄膜光致发光性能的影响。

1 实验

采用分析纯的二水合醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)作为前驱体,乙二醇甲醚(2-methoxyethano)和无水乙醇作为溶剂,乙醇氨(MEA)作为稳定剂。实验中将一定量的醋酸锌溶解在乙二醇甲醚和无水乙醇混合溶剂中,加入与醋酸锌等物质的量的乙醇氨,经充分搅拌后,形成透明均匀的溶液 A。为制备掺 Al 的溶液,先根据需要将一定量九水硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)溶于无水乙醇中制成透明溶液 B,再将其加入 A 中,调制成 0.4 mol/L 的溶液 C。

实验采用石英玻璃片作为衬底,采用旋转涂覆技术进行涂膜,先在较低转速下向衬底滴加溶液,然后在 4 000 r/min 的转速下旋转 30 s。形成的湿膜在 300 °C 下预处理 15 min,然后进行第二次涂膜,反复多次,直至达到所需厚度。本实验中制备的是掺 Al 浓度为 1 mol%,涂膜层数为 12 层,将样品在 400,500,600,800 °C 下进行 1 h 的退火处理。

利用 X 射线衍射仪(BEDE D I 型高分辨 X 射线衍射仪,CuK_α,λ=0.154 nm)分析薄膜的晶相结构。利用 SHIMADZU 的 UV-2550 型双光束分光光度计测量薄膜的透射谱。利用 SHIMADZU 的 RF-5301PC 荧光分光光度计测试薄膜的光致发光(PL)谱,激发波长为 280 nm。

2 结果与讨论

用 X 射线衍射仪对未退火和在不同温度下退火的样品进行结构测量,获得的衍射图如图 1 所示。由图可见,掺 Al 并没有改变 ZnO 薄膜的晶体结构,而是取代了 Zn 的替位掺杂,与标准粉末样品的衍射图相比,样品

* 收稿日期:2005-06-09; 修订日期:2005-09-22

基金项目:国家 973 项目资助课题(51310Z09-4);国家自然科学基金重大项目资助课题(60390073)

作者简介:徐自强(1980—),男,硕士,从事半导体器件与性能的研究; nanterxu@sohu.com;

邓宏(1963—),男,教授,从事宽禁带半导体的研究; hdeng@uestc.edu.cn。

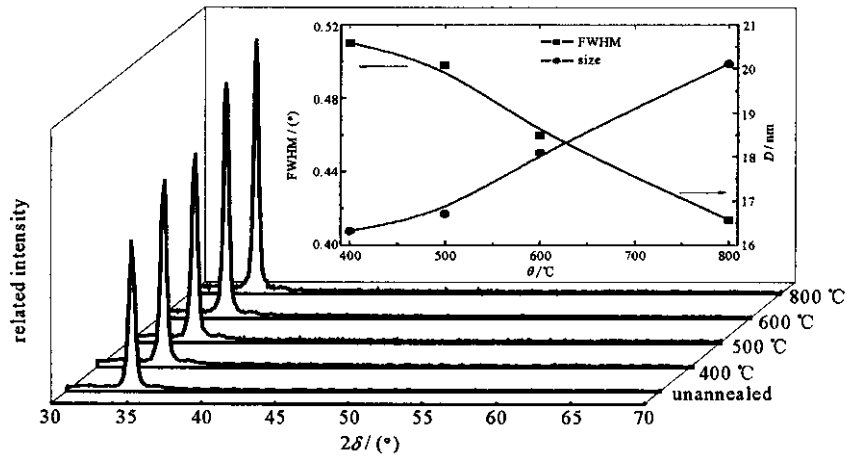


Fig. 1 XRD pattern of AZO thin films at different annealing temperature. The inset shows FWHM and particle size of the samples as a function of temperature

图 1 不同退火温度下样品的 XRD 图谱;插图为样品的 FWHM 和晶粒尺寸与退火温度的关系曲线

只在 34.50° 附近出现 (002) 衍射峰, 说明样品均为平行于衬底的 (002) 晶面择优取向的六方纤锌矿结构^[3]。随着退火温度的升高, (002) 峰的强度逐渐增强, 样品的取向性和结晶度都明显变好。插图给出了样品 (002) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 和根据 Scherrer 公式^[4] 估算的纳米粒子平均晶粒尺寸。可以发现 AZO 薄膜中的纳米颗粒尺寸随着退火温度的升高逐渐增大, 样品的 c 轴择优取向并不改变, 只是 (002) 衍射峰的半高宽逐渐变窄。其原因在于退火引起晶粒的逐渐长大, 薄膜中氧空位和锌填隙原子缺陷减少, 使得样品的结晶质量提高^[5]。

图 2(a) 为不同退火温度下的 AZO 薄膜的透过率随波长变化的特性曲线。由图可见, 未退火和退火的样品在可见光范围内都具有高透过性, 其平均透过率大于 85%, 入射波长小于 370 nm 后, 透过率急剧下降, 形成陡峭的吸收边。但随着退火温度的增加, 吸收边呈现向长波长方向红移的趋势。光学吸收因子 α , 可由公式 $\alpha = (1/t) \ln[T/(1-R)^2]$ 得到, 其中 t 是薄膜厚度, T 是透过率, R 是反射率。通过光吸收因子, 可以给出光学能带隙 A 的表达式

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

式中: A 为带宽系数; 光学能带隙 E_g 可以通过线性拟合 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 曲线上的 $\alpha = 0$ 点得到。实验中样品的光学能带隙随着退火温度的升高而降低, 从没退火时的 3.44 eV 减少到退火后的 3.39 eV。退火使薄膜光学吸收边向长波长方向移动这一点可基于 Burstein-Moss 效应引起的能隙变化加以解释^[5]。退火引起晶粒增大, 网络无序度下降, 锌填隙原子缺陷和氧空位浓度减少, 使得原来导带底以下由氧空位缺陷能级逐渐发展成的连续能带分离, 因而样品的光禁带随退火温度的增加而下降^[6]。

图 2(b) 给出了未退火和不同退火温度下 AZO 薄膜的光致发光谱 (PL)。由图可以看出, 未退火样品的 PL 谱由 362 nm 附近的紫外带边发射峰和 500 nm 附近的深能级发射峰组成。退火后的样品带边发射强度有所增强, 并且逐渐红移到 366 nm 附近。而以 500 nm 为中心的绿带则随着温度的升高而逐渐减弱, 说明高温退火对抑制绿带发光和提高晶体的发光特性非常有效。普遍认为^[7] 深能级发光与 ZnO 晶格中的氧空位和填隙

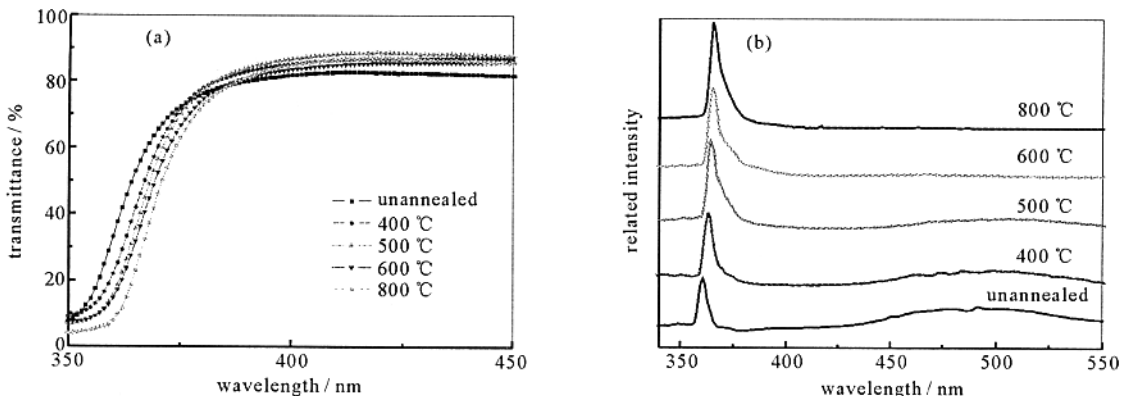


Fig. 2 Transmittance spectra (a) and PL spectra (b) of ZAO thin films as a function of annealing temperature

图 2 不同退火温度下样品的透射光谱(a)和 PL 谱(b)

锌离子有关,退火引起晶粒的逐渐长大,薄膜中氧空位和锌填隙原子缺陷减少,使得样品的结晶质量提高,深能级缺陷发光强度相对于紫外发光强度逐渐减弱,同时紫外发射峰的峰位出现红移,这与吸收边红移的结果相吻合。未退火样品的紫外发射峰在 3.43 eV,随着退火温度的升高,样品的紫外发射峰逐渐向低能侧移动,当退火温度为 800 °C 时,紫外发光峰位移动到 3.388 eV。

图 3 所示为由 PL 谱得到的光学带隙和由透射谱线性拟合得到的光学带隙的比较图。由图可以看出,两种方法得到的能带宽度变化趋势完全一致,都呈线性增长,由 PL 谱得到的带隙宽度稍小于由透射谱线性拟合得到的带隙宽度^[7]。

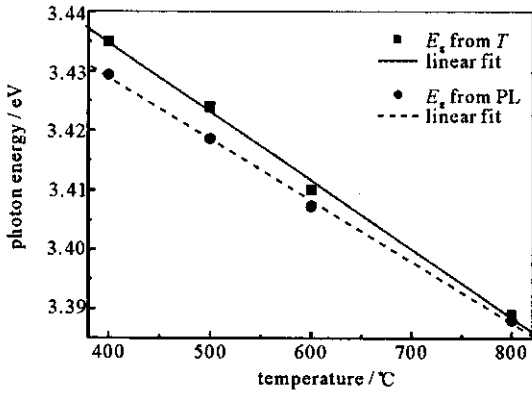


Fig. 3 Band gap of ZAO thin films with different annealing temperature

图 3 不同退火温度下样品的光学带隙

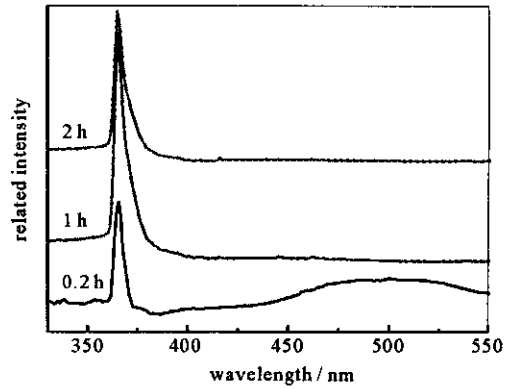


Fig. 4 PL spectra of ZAO thin films with different annealing time

图 4 不同退火时间下样品的 PL 谱

图 4 给出了样品在 800 °C 经过不同时间退火后的 PL 谱。可以看到,热处理时间为 0.2 h 时,样品在吸收边附近有很弱的紫外发射峰,并且在可见波段观察到较强的深能级发射。退火时间为 1 h 时,样品在吸收边附近有较强的紫外发射峰,而深能级发射消失。热处理时间为 2 h,样品虽无可见波段的发射,但是吸收边附近的紫外发射带强度有所减弱,这可能是因为退火时间过长使得晶粒发生团聚^[6],导致紫外发射峰的强度减弱。可见在本试验中,经过 1 h 的退火,样品可以得到最佳的紫外发光性能。

3 结 论

采用溶胶-凝胶工艺在石英衬底上制备了具有 c 轴高度择优取向的 AZO 薄膜,重点研究了退火和退火时间对 AZO 薄膜光致发光特性的影响。结果表明:随着退火温度的增加,样品的吸收边呈现向长波长方向红移的趋势。未退火样品的 PL 谱由紫外带边发射峰和深能级发射峰组成。样品经退火后,以 500 nm 为中心的深能级发射逐渐减弱,而带边发射强度有所增强,并且逐渐红移到 366 nm 附近,与吸收边移动的结果相吻合。对经过不同时间退火的样品分析表明,AZO 薄膜的发光特性与退火时间也有很大关系,时间过短可见波段的发射较强,但时间过长会使晶粒发生团聚,导致紫外发射峰强度减弱。

参考文献:

- [1] Jiang X, Wong F L, Fung M K, et al. Al-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **83** (9):1875-1877.
- [2] 王旭东,何世禹,杨德庄. 电子通量对 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2002, **14**(3):476-480. (Wang X D, He S Y, Yang D Z. Electron flux effects on the optical properties of ZnO/K₂SiO₃ thermal control coating. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14** (3):476-480)
- [3] Deng H, Gong B, Petrella A J, et al. Characterization of the ZnO thin film prepared by single source chemical vapor deposition under low vacuum condition[J]. *Sci China Ser E*, 2003, **46**(3):355-360.
- [4] Deng H, Russell J J, Lamb R N, et al. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **458**:43-46.
- [5] Mass J, Bhattacharya P, Katiyar R S. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, **103**:9-15.
- [6] Lee H W, Lau S P, Wang Y G, et al. Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique[J]. *J Crystal Growth*, 2004, **268**:596-601.

- [7] Shan F K, Kim B I, Liu G X, et al. Blueshift of near band emission in Mg doped ZnO thin films and aging[J]. *J Appl Phys*, 2004, **95**: 4772-4776.

Effect of annealing on photoluminescence of ZnO: Al thin films prepared by sol-gel method

XU Zi-qiang^{1,2}, DENG Hong², XIE Juan², LI Yan², CHEN Hang², ZU Xiao-tao³, XUE Shu-wen³

(1. *Research Institute of University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;*

2. *School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;*

3. *School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)*

Abstract: Al doped ZnO thin films were fabricated on quartz substrates by sol-gel method. An X-ray diffraction (XRD) was used to analyse the structural properties of the thin films. All the thin films have a preferential c-axis orientation, which enhances in the annealing process. From the spectrometer transmittance data, the optical absorption of AZO films was found to have a redshift with an increase in annealing temperature. From the PL measurement the near band edge (NBE) emission and deep-level (DL) emission are observed in unannealed AZO thin films. However, after annealing at high temperature, the DL emissions of the thin films are depressed. As the annealing temperature increases, the peak of NBE emission has a shift to region of lower photon energy, which is coincident with the results from the transmittance data. Results also show that the PL spectrum depends not only on the processing temperature but also on the processing time.

Key words: Sol-Gel; ZnO:Al thin films; Annealing; Photoluminescence; Redshift

