

溶胶凝胶旋转涂敷技术制备 ZnO:In 薄膜的结构特性*

兰 伟¹⁾ 刘雪芹¹⁾ 黄春明¹⁾ 唐国梅²⁾ 杨扬¹⁾ 王印月^{1)†}

1) 兰州大学物理系, 兰州 730000)

2) 西北民族大学计算机科学与信息工程学院, 兰州 730030)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 6 月 21 日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法结合旋转涂敷技术在石英衬底上制备了 210—240nm 厚度的 ZnO:In 薄膜. 使用掠角入射 X 射线衍射(GI-XRD)、常规 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、原子力显微镜、光致发光谱以及不同入射角 GI-XRD 谱($\alpha = 1, 2, 3$ 和 5°)等手段, 对不同掺杂浓度的 ZnO:In 薄膜进行了结构分析. 发现 ZnO:In 薄膜内部是由大尺寸(002)晶向的无应力 ZnO 晶粒堆积而成, 而薄膜表面主要是小尺寸的(002)和(103)晶粒, 并且适量的 In 掺杂能有效改善 ZnO 薄膜内部的晶体结构特性.

关键词: ZnO:In 薄膜, 晶体结构, 掠角入射 X 射线衍射, 溶胶凝胶法

PACC: 6160, 6110, 8115L

1. 引 言

ZnO 是 II-VI 族直接宽带隙氧化物半导体, 具有六角纤锌矿晶体结构, 晶格常数 $a = 0.32496\text{nm}$, $c = 0.52057\text{nm}$. 因其室温带隙 3.37eV , 在开发短波长发光及检测器件方面具有很大潜力. 高的激子束缚能 (60meV) 使它成为实现室温激子器件的理想材料. ZnO 与 GaN 结构类似且晶格失配仅有 2.2%, 因此被认为可作生长 GaN 的缓冲层^[1]. 此外 ZnO 薄膜作为透明电极能用在平面显示器、太阳能电池等领域.

对于宽带隙半导体而言, 引入少量杂质通常能诱导明显的电学和光学特性变化^[2]. ZnO:In 薄膜也不例外, 掺杂后电阻率一般在 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 量级^[3], 与未掺杂相比降低了 3 个数量级. 掺 In 薄膜的光学特性已经被研究, 发现其光学带隙先蓝移而后突然红移^[4]. 此外 In 掺杂对 ZnO 薄膜微结构的影响也应该引起更多关注. 这方面研究已经有很多报道^[5-7], 不过通常使用常规 X 射线衍射(C-XRD), 掠角入射 X 射线衍射(GI-XRD)则很少用, 测试结果表明薄膜一般为多晶, 且规律性不强. 因此有必要对 ZnO:In 薄膜结构特性作进一步研究和改善. 我们在同一台 X 射线衍射仪上使用 C-XRD 和 GI-XRD 研究了 ZnO:In 薄膜的结构特性.

制备 ZnO 薄膜的技术很多, 包括射频溅射^[8]、分子束外延^[9]、化学汽相沉积^[10]、电子束反应蒸发沉积^[11]以及溶胶凝胶^[12]等. 溶胶凝胶与其它方法相比具有众多优点, 如工艺简单, 可大面积成膜, 化学计量比容易控制, 易掺杂, 最重要的是摆脱了真空系统的束缚, 大大降低生产成本.

2. 实 验

以二水醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为原料, 2-甲氧基乙醇($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, MOE)为溶剂, 乙醇胺($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, MEA)为稳定剂, 按摩尔比 1:17:1 混合. 添加稳定剂是为了使溶胶保持更长的时间. $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(2mol/L)作为 In 掺杂剂, 按 $[\text{In}^{3+}]$ $[\text{Zn}^{2+}]$ 比加入上述溶液中, 剂量在 0—5at% 范围内变化. 将混合溶液 60°C 下剧烈搅拌回流 2h, 直至得到透明的稳定溶胶. 为了增大溶胶粘度, 通常室温下放置两天再使用. 衬底使用石英和 Si 片, 涂敷前将衬底依次用丙酮和无水乙醇分别超声清洗 10min. 将前驱物溶胶滴在 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的衬底上以 3000r/min 转速旋转 20s 成膜, 随后置于预热炉中 350°C 加热 10min 蒸发溶剂去除膜内有机物. 最后再对膜采取 600°C 退火 1h 的热处理, 温度上下偏差 10°C , 处理后

* 国家自然科学基金(批准号 50272027)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangyy@lzu.edu.cn.

样品自然冷却至室温.该退火温度已经被我们证实是最佳的.所得薄膜无任何破裂和砂眼等.

薄膜的结构分析使用 Philips X'per pro MPD 衍射仪(Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.15405\text{nm}$, 45kV, 40mA),在 GI-XRD 和 C-XRD 两种模式下进行.反射式傅里叶变换红外光谱(NEXUS 670)判断薄膜有机前驱物分解程度.Si 衬底上制备的 ZnO:In 薄膜仅测量膜厚,使用椭圆偏仪(Gaertner Scientific Corporation LI16E)进行分析.薄膜表面形貌和光致发光谱分别使用 SPM-9500 原子力显微镜和 RF-540 荧光分光光度计(He-Cd 激光器,激发光波长 325nm)分析.

3. 结果与讨论

图 1 给出石英衬底上不同掺杂浓度 ZnO:In 薄膜(In/Zn = 0, 1, 2, 3 和 5 at%)的掠角入射 X 射线衍射(入射角 $\alpha = 1^\circ$, GI-XRD)和常规 X 射线衍射(C-XRD)谱,是在同一台衍射仪上测量所得.图 1(a)为 GI-XRD 谱,由图可知在 2θ 约为 31.8° , 34.5° , 36.3° , 47.6° 和 62.9° 处分别出现了 ZnO 的(100), (002), (101), (102) 和(103)衍射峰.其中(002) 和(103) 峰与其它衍射峰相比明显突出,并且(002) 峰随着 In 掺杂浓度的增大而降低,而(103) 峰刚好相反逐渐增强.当 In 浓度大于 3at% 后(103) 替代(002) 峰成为最强衍射峰.从图 1(b) C-XRD 谱不难看出,只出现了纤锌矿 ZnO 的(002) 衍射峰,表明所有样品都具有良好的 c 轴取向,其他所有在 GI-XRD 谱中出现的峰都消失了,包括非常关注的(103) 峰.为了验证数据的可靠性,我们在另一台 D/MAXIII A 型衍射仪上对所有样品重新作了 C-XRD 测试,结果完全一致. GI-XRD 和 C-XRD 都未检测到氧化铟或其他铟化合物等杂质相.

通过对掺杂 3at% 浓度的 ZnO:In 薄膜同一样品在刚沉积完和经过热处理(先 350°C 预热 10min 再 600°C 退火 1h)后两个时段测试反射式傅里叶变换红外光谱(FTR),如图 2 所示.在刚沉积完 FTIR 曲线上位于 1413 和 1571cm^{-1} 的两个峰分别对应于羧基(COO^-) 对称和反对称伸缩振动吸收,这来源于原料醋酸锌.处于 $2800\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ 的宽吸收带则与膜内有机物和少量水分有关.比较发现薄膜经过热处理后膜内有机前驱物已经彻底分解.

图 3 为 GI-XRD 和 C-XRD 谱中(002) 衍射峰位置随 In 掺杂浓度的变化曲线.图中水平实线表示

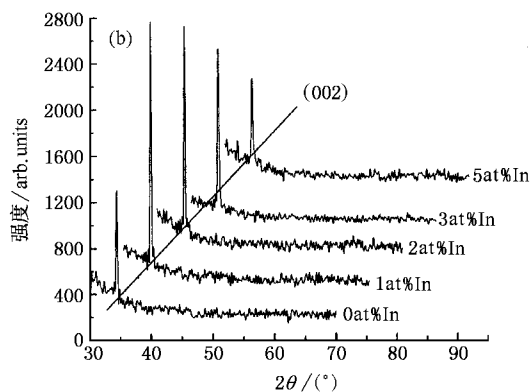
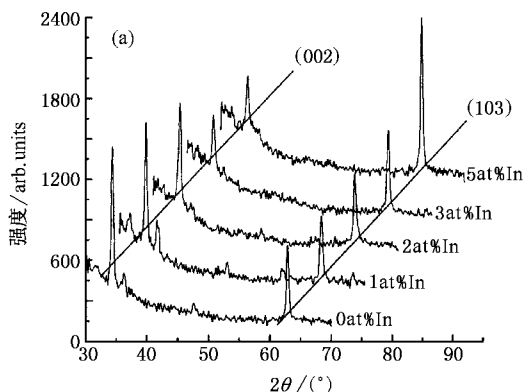


图 1 不同掺杂浓度 ZnO:In 薄膜的 GI-XRD (a) 和 C-XRD (b) 谱图

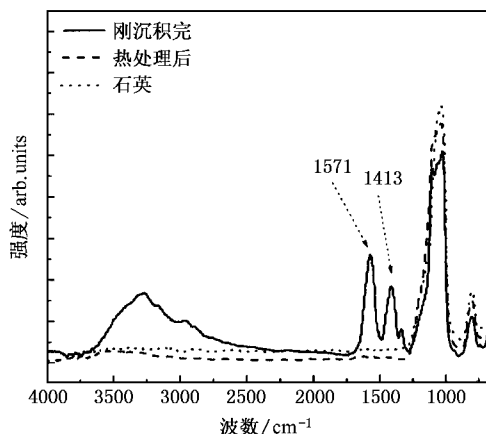


图 2 3at% 浓度 ZnO:In 薄膜刚沉积完和热处理后的反射式 FTIR 谱图

(002) 衍射峰位的标准值,即无应力 ZnO 粉末样品的(002) 峰位($2\theta = 34.426^\circ$, 根据 JCPDS 卡计算所得).由图中 C-XRD 测试结果清晰可见,掺杂样品与未掺杂的相比(002) 峰位明显接近标准值.由 Bragg 方程可知,样品原来表现出垂直于 c 轴的压应力在 In 掺杂后得到了明显减小,即 In 掺杂有效地改善了 ZnO 薄膜结晶状况.而掺 In 样品的 GI-XRD 结果除 5at%

浓度(002)峰位接近粉末值外其它都明显偏小,且无规律变化,这可能与样品表面不平整造成的局部应力差异有关(见图5 AFM 照片).显然两种 XRD 测试的结果存在很大差异.

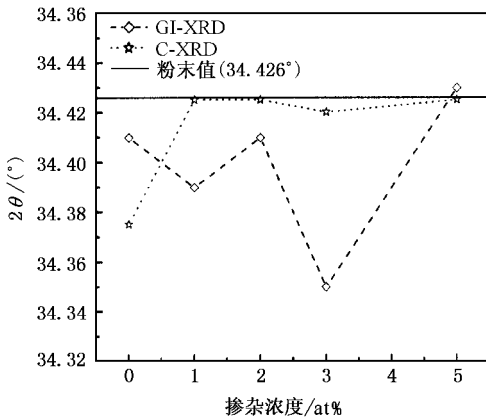


图3 ZnO:In 薄膜的 GI-XRD 和 C-XRD 谱中(002)峰位置随掺杂浓度的变化

由椭圆仪测量的 ZnO:In 薄膜厚度在 210—240nm 范围内变化(表 1).利用 Scherrer 公式: $D = \frac{0.9\lambda}{W \cos\theta}$,计算 GI-XRD 和 C-XRD 谱中(002)(103)衍射峰对应的晶粒尺寸,结果列入表 1.C-XRD 谱中(002)峰和 GI-XRD 谱中(002)(103)峰对应的晶粒尺寸平均值分别为 37.5nm,19.5nm 和 20.8nm,可见前者比后两者大很多.

C-XRD 利用 Bragg 衍射原理,使用聚焦 X 射线在 $\theta-2\theta$ 方式下扫描,由于 X 射线入射到样品表面的角度较大,大部分射线透射到样品中的深度也很大(1—10 μ m),因而对表面或近表面结构特性不敏感^[13].然而 GI-XRD 同时利用 Bragg 衍射和全反射原理,使用平行 X 射线且入射角很小(典型的范围是 1°—3°),几乎与样品表面平行,所以这种方法主要探测样品表面几个到几十个 nm 范围的结构特

性^[13].根据两种衍射方法测量薄膜深度的不同,我们认为 ZnO:In 薄膜表面和内部具有不同的结构特性.薄膜表面主要是由(103)和(002)晶向的 ZnO 小晶粒构成,薄膜内部只是由较大尺寸的无应力(002)晶粒堆积而成.为了进一步验证上述分析结果,对内部结构特性最好的 1at% 浓度 ZnO:In 薄膜作不同入射角($\alpha = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ 和 5°)GI-XRD 测试,入射角越大 X 射线探测的越深.由图 4 不难看出,随着入射角的增大(002)峰基本上增强,而(103)峰先不变后减弱.特别是在 $\alpha = 5^\circ$ 时,现象更加明显,这正好是 ZnO:In 薄膜从表面到内部结构过渡的一个有力证据.

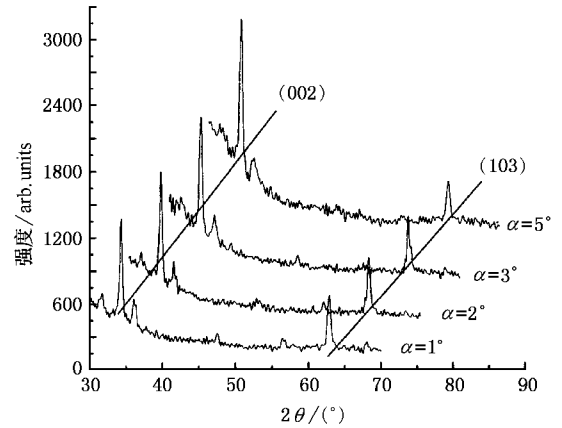


图4 1at% 浓度 ZnO:In 薄膜的不同入射角 GI-XRD 谱图

In 掺杂 ZnO 薄膜内部几乎无应力,说明 In 杂质能有效改善 ZnO 薄膜内部结构特性.从图 1(b)可知,1at% 浓度 ZnO:In 薄膜结构更优,这与文献[14]结果相一致.当掺杂浓度继续增大时(002)峰明显减弱,这归因于 In 杂质的固溶度限制(1—2at%)^[15].掺杂 In 原子在浓度低于其固溶度时,趋于替换 Zn 处于替位,随着浓度增大开始处于晶粒边界,同时由于 In^{3+} (0.081nm) 和 Zn^{2+} (0.074nm) 的半径之差会形成应力,两者共同作用导致当 In 掺杂量过大时薄膜内部(002)晶向生长的退化.在薄膜表面上 In 杂质

表 1 ZnO:In 薄膜的晶粒尺寸、膜厚、折射率和晶格常数 c 值

	晶粒尺寸/nm			膜厚/nm (Si 衬底)	折射率	晶格常数 c /nm	
	C-XRD(002)	GI-XRD(002)	GI-XRD(103)			C-XRD	GI-XRD
0at%	40.4	22.8	22.5	214	1.176	0.52132	0.52081
1at%	38.0	21.3	19.0	232	1.138	0.52059	0.52110
2at%	38.1	17.7	18.6	244	1.105	0.52059	0.52081
3at%	33.7	17.3	20.2	241	1.095	0.52066	0.52169
5at%	37.1	18.5	23.9	214	1.170	0.52059	0.52051

抑制了(002)晶向的生长,同时增强了(103)晶向的生长.这个现象揭示出引入的 In 杂质可能降低了薄膜表面处(103)晶面的表面能.

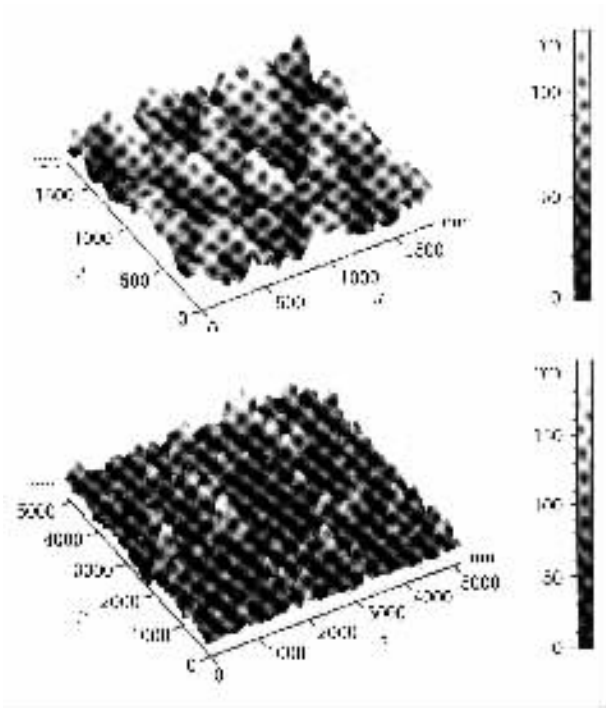


图5 1at%浓度 ZnO:In 薄膜不同放大倍数 AFM 照片

ZnO:In 薄膜典型的 AFM 形貌照片如图 5 所示,图中只给出 1at% 浓度样品,其他与之类似. Murphy 等人^[16]通过改变 Zn 和 O 之比分别制备了富锌和等化学计量比 ZnO 膜,比较 AFM 照片发现富锌膜的表面粗糙度很大(约 83nm),另一个则仅为 4nm,又使用随机生长模型(stochastic growth model)理论模拟,发现结果与实验一致.由图 5 AFM 照片可见 ZnO:In 薄膜表面粗糙度很大,依据上述结论可推断出这些样品属于富锌薄膜,因而可能造成填隙锌和氧空位两种结构缺陷.我们知道氧空位通常使得晶格常数 c 减小,而填隙锌则使之增大,替位 In 也可使 c 值增大归因于 In^{3+} 大的离子半径.由表 1 中 0at% 掺杂样品的 c 值(包括由 C-XRD 和 GI-XRD 计算的结果)偏大,可认为未掺杂 ZnO 薄膜中填隙锌缺陷占主导

地位.掺入 In 杂质会造成更多的氧空位缺陷^[17],这一点可从 PL 光谱得到证实(图 6).一般认为 ZnO 薄膜 510nm 附近的绿光峰源于占据在单电离氧空位的电子和价带空穴的复合发光^[18].不难看出,掺 In 后 ZnO 薄膜的绿色发光峰明显增强,意味着氧空位增加,从而补偿了由于填隙锌和替位 In 导致的晶格常数偏大,最终使得掺杂 ZnO 薄膜内部表现出几乎无应力状态,而薄膜表面可能由于(103)晶粒对(002)晶粒的影响,In 杂质对 ZnO 薄膜结构的改善不能有效表现出来.

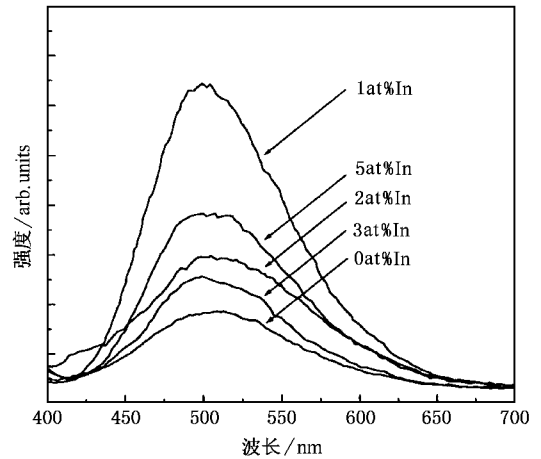


图6 不同掺杂浓度 ZnO:In 薄膜的光致发光光谱图

4. 结 论

用溶胶凝胶法成功制备了不同掺杂浓度的 ZnO:In 薄膜.这些薄膜的 GI-XRD 和 C-XRD 分析结果具有很大的不同,经过不同入射角 GI-XRD,FTIR,AFM 和 PL 谱等手段详细分析,结果表明 ZnO:In 薄膜内部和表面具有不同的晶体结构,即内部是大尺寸无应力的(002)晶粒,而表面主要是小尺寸的(002)和(103)晶粒,并且证明了 1at% 浓度 In 掺杂能更有效地改善 ZnO 薄膜内部结构特性.

[1] Vispute R D, Talyansky V, Trajanovic Z et al 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2735

[2] Sernelius B E, Berggren K F, Jin Z C et al 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10244

[3] Major S, Banerjee A, Chopra K L 1984 *Thin Solid Films* **108** 31

[4] Kim Kwang Joo, Park Young Ran 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 475

[5] Olvera M de la L, Maldonado A, Asomoza R et al 1993 *Thin Solid Films* **229** 196

- [6] Ma Tae Young , Shim Dae Keun 2002 *Thin Solid Films* **410** 8
 [7] Tokumoto M S , Smith A , Santilli C V *et al* 2002 *Thin Solid Films* **416** 284
 [8] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 (in Chinese) [方泽波、龚恒翔、刘雪芹 等 2003 物理学报 **52** 1748]
 [9] Segawa Y , Ohtomo A , Kawasaki M *et al* 1997 *Phys. Stat. Sol. B* **202** 669
 [10] Natsume Y , Sakata H , Hirayama T , Yanagida H 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 4203
 [11] Chen N B , Wu H Z , Qiu D J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 311 (in Chinese) [陈奶波、吴惠楨、邱东江 2004 物理学报 **53** 311]
 [12] Song Y L , Ji Z G , Liu K *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 636 (in Chinese) [宋永梁、季振国、刘 坤 等 2004 物理学报 **53** 636]
 [13] Mo Zh Sh , Zhang H F 2003 *Crystalline Polymers Structure and X-ray Diffraction* (Beijing Science Press) p350 (in Chinese) [莫志深、张宏放 2003 晶态聚合物结构和 X 射线衍射(北京 科学出版社) p350]
 [14] Lee J H , Park B O 2003 *Thin Solid Films* **426** 94
 [15] Nunesa P , Fortunatoa E , Tonelloa P *et al* 2002 *Vacuum* **64** 281
 [16] Murphy T E , Walavalkar S , Phillips J D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6338
 [17] Bae S Y , Choi H C , Na C W *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 033102
 [18] Vanheusden K , Warren W L , Seager C H *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983

Structural properties of ZnO:In thin films prepared by sol-gel spin-coating technique *

Lan Wei¹⁾ Liu Xue-Qin¹⁾ Huang Chun-Ming¹⁾ Tang Guo-Mei²⁾ Yang Yang¹⁾ Wang Yin-Yue^{1)†}

1) (Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

2) (School of Computer Science & Information Engineering , Northwest Minorities University , Lanzhou 730030 , China)

(Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 21 June 2005)

Abstract

ZnO:In thin films with thickness varying in the 210—240nm range were prepared on quartz substrates by sol-gel spin-coating technique. The structural properties of these thin films (In/Zn = 0 , 1 , 2 , 3 and 5at%) were studied by grazing incidence X-ray diffraction , conventional X-ray diffraction , Fourier transform infrared spectroscopy , atomic force microscopy and photoluminescence. It is found that the ZnO:In thin films are composed of the unstressed bulk layer packed up by large grains with (002) plane and the surface layer by small grains with (002) and (103) planes , and a proper In doping concentration can improve structural properties of ZnO thin films. The analytic results were further proved by grazing incidence X-ray diffraction at different incidence angles ($\alpha = 1 , 2 , 3$ and 5°).

Keywords : ZnO:In thin films , crystal structure , grazing incidence X-ray diffraction , sol-gel

PACC : 6160 , 6110 , 8115L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272027).

† Corresponding author. E-mail : wangyy@lzu.edu.cn