

# 溶胶凝胶法制备氧化锌薄膜的研究

程宇奇

(江汉大学物理与信息工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:** 利用溶胶凝胶法(Sol-Gel)以非晶玻璃为衬底生成氧化锌薄膜, 探究了退火温度对氧化锌薄膜电学性能、透光性以及微观结构的影响。利用扫描探针显微镜(AFM)分析发现样品颗粒基本成球形, 粒径大小在15~80nm以内, 比表面积较大; 利用四探针仪对其电阻率进行测定, 发现其最低电阻率在 $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ ; 利用双光束分光计对其进行了测定分析, 发现在可见光范围(420nm~700nm)内, 薄膜的透射率能到达82%。

**关键词:** 氧化锌; 溶胶凝胶法; 薄膜; 退火温度

近些年来, 随着光波导材料、平板显示器、导电气敏传感器等的大力发展<sup>[2]</sup>, 人们对导电透明氧化物薄膜的研究越来越多, 目前应用得最成熟的是锡掺杂的氧化铟(ITO)薄膜, 但随着相关矿产资源的逐渐减少, 成本逐渐升高, 人们将研究目标转移到新一代半导体氧化物薄膜: ZnO薄膜, 氧化锌是一种性质优良的II-VI族宽禁带(3.37eV)半导体材料, 相对于传统的宽禁带半导体材料GaN、AlN、SiC等, 它具备更优异的光电性能。而掺铝的氧化锌(ZAO)薄膜电阻率更低, 不仅在可见光区透明度高, 而且具备良好的刻蚀性, 制备成本低廉, 原材料丰富, 是ITO薄膜的理想替代品。

当前, 制备纳米氧化锌薄膜的主要技术有如下几种: 溶胶-凝胶法、喷雾热解法、脉冲激光沉积法、分子束外延法、湿化学沉积法<sup>[1]</sup>等。其中由于溶胶-凝胶法操作简单, 成膜质量高, 附着力较强, 易于掺杂, 成本低的这些优点, 受到科研人员的普遍关注, 是目前制备透明导电氧化锌的主要方法。

退火处理是溶胶凝胶法中的关键一环, 对最终的成膜质量有很大影响, 本文就采用溶胶凝胶法在玻璃衬底上制备氧化锌薄膜, 研究了在不同退火条件下, 薄膜的形貌、电学特性、光学特性的变化。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

仪器: JH2013型电子天平, 乐其精密电子仪器有限公司; SPIN-1200D型台式匀胶机, 科睿设备有限公司; NBD-1型箱式节能电阻炉, 诺巴迪材料科技有限公司; FRQ-1045型超声波清洗机, 杭州法兰特超声科技有限公司; FCH202型磁力搅拌器, 弗鲁克(上海)流体机械制造有限公司。

试剂: 二水合醋酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ , 九水合硝酸铝 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ , 无水乙醇 $[CH_3CH_2OH]$ , 二乙醇胺 $[C_2H_5NH_2]$ , 所有试剂均为市售分析纯, 实验用水为超纯水。

### 1.2 溶胶的制备

以 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 作为锌源,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为铝源, 二乙醇胺为稳定剂, 无水乙醇为溶剂<sup>[3]</sup>, 将一定浓度的二水合醋酸锌溶液与二乙醇胺的混合, 二水合醋酸锌与二乙醇胺的物质的量之比为1:1, 在60℃的水浴中磁力搅拌1h; 将一定量的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于无水乙醇中, 再逐步加入到之前所配制的混合溶液中, 继续在水浴中搅拌1.5h, 按此方法配制掺杂浓度为2.0%的0.8mol/L溶胶, 陈化24h待用。

### 1.3 旋涂法制膜

将20mm×20mm的载玻片依次用浓氨水、浓硫酸、去离子水、无水乙醇超声清洗15min, 烘干后放入无水乙醇中备用。

制膜工艺: 先取出干净的载玻片, 置于300℃的马弗炉中前处理15min, 随后取出载玻片, 待冷却至常温后, 放到台式匀胶机上进行涂膜, 将制备好的溶胶慢慢的滴加0.2mL到载玻片中心部位, 随着匀胶机的高速转动, 溶胶会均匀覆盖到载玻片上, 涂膜时间设置为30s, 匀胶机转速设置为低转速500r/min, 高转速2500r/min涂膜, 涂完膜静置2min, 待膜完全干燥之后, 放入500℃马弗炉中热处理15min, 取出后冷却至室温。

依此方法重复涂膜10次, 最后一次热处理完成后, 分别用400℃, 500℃, 600℃的温度进行退火, 处理时间为1h, 之后随炉冷却至室温。

### 1.4 分析测试

采用 CSPM5500 型扫描探针显微镜（本原纳米仪器有限公司）测量薄膜表面的形貌；采用 RTS-7 型四探针测试仪（广州四探针科技有限公司）检测样品的电阻率；采用 UV-2600/2700 型双光束分光光度计（岛津企业管理有限公司）测量在 300~800nm 波段内薄膜的透光率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 退火温度对薄膜微观结构的影响

图 1 分别为在 400℃、500℃、600℃ 的温度下退火后的 AFM 形貌图，从图中可看出，经过三种不同退火温度的样品

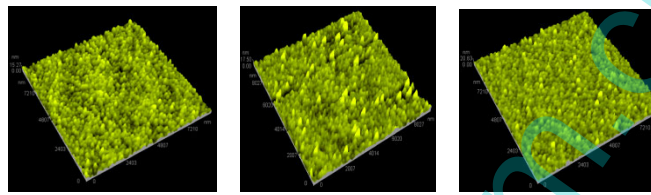


图 1 不同温度下样品的 AFM 扫图

### 2.2 退火温度对薄膜光学性能的影响

紫外吸收是评价透明导电薄膜的另一个重要特性，图 2 是经过不同退火处理后薄膜的透过率曲线，从曲线可看出三种处理条件下的薄膜透光率均达到 80% 以上，具有良好的透光率，在 380nm 波段，透光率最大，说明氧化锌薄膜在紫外吸收方面具有重要应用<sup>[4]</sup>，同时也发现退火温度对薄膜透光率影响不大。

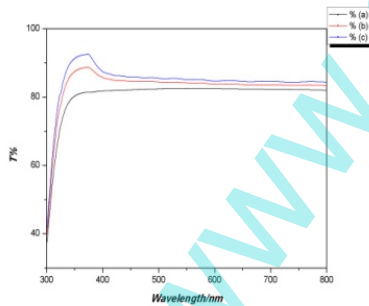


图 2 薄膜的透光曲线

### 2.3 退火温度对薄膜电学性能的影响

表 1 电学性能

退火温度/℃	薄膜厚度/nm	方阻/(Ω/□)
400	285	2850
500	297	2200
600	290	3500

从表 1 中可知，薄膜的方阻先降后升，随着温度的升高，

都得到了连续的薄膜，晶体颗粒基本成球形<sup>[10]</sup>。但由于退火温度的不同，在 400℃ 的退火温度下，薄膜中的溶剂和无机阴离子分解不完全，得到的薄膜不够致密，颗粒空隙较大，有深色凹陷处<sup>[8]</sup>；当温度升高到 500℃ 的时候，薄膜中残留的溶剂和无机阴离子分解完全<sup>[7]</sup>，晶粒之间的空隙和晶体内的缺陷变少，得到的薄膜表面致密均匀，粗糙度降低，无明显凹陷，更加平整；当温度进一步升高到 600℃ 时，晶粒生长得更大，薄膜表面变得不再致密均匀，粗糙度升高，颗粒之间的间隙增加。

薄膜的致密度逐步升高，空隙变少。这是因为在温度比较低的时候，薄膜中有残余碳的混杂物，这使得氧化过程非常缓慢。同时残余碳也使得氧化锌再结晶变得困难，薄膜形貌粗糙，最终导致载流子的迁移速度受到影响，所以它们的导电性不好。而当温度升高到 500℃ 后，薄膜的微观形貌变得致密均匀。薄膜中残余 C 被全部氧化了，有利于 ZA0 薄膜进一步的结晶完整化<sup>[6]</sup>。晶粒之间的空隙和晶体中的缺陷减少直接导致成膜质量提高。但是当温度升到 600℃ 的时候，薄膜表面的微观结构再次变化，晶粒生长更大，不再致密均匀，使得载流子的迁移率变低<sup>[12]</sup>，导致导电性能变差。

## 3 结论

本文以溶胶凝胶法制备氧化锌薄膜，通过控制不同退火温度，测量样品的表面形貌，紫外透过率以及薄膜的电学性能。实验表明退火温度对薄膜的表面形貌有明显影响，当温度升高时，薄膜中的溶剂和杂质逐渐挥发，整体形貌更加致密，平整度较高，随着温度继续升高，晶粒生长得更大，造成薄膜表面凹凸不平，晶粒间隙变大；而退火温度对薄膜的透光率影响很小，整体透过率都达到 80% 以上<sup>[5]</sup>，具有良好的透过率；在电学性能方面，随着退火温度提高，样品中有残余碳的混杂物逐渐挥发，氧化锌逐步结晶，薄膜方阻也随之减小，当退火温度超过 500℃ 后继续升高后，晶粒生长过大，影响导电性，方阻降低，经计算得出薄膜的电阻率最低能达到  $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 。

## 参考文献

- [1] 贾艳强, 施冬梅, 郭毅. 液相法制备氧化锌纳米粉体的研究进展[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2010(2): 122-124.
- [2] 吕玮, 谢珍珍, 林爱琴, 等. 氧化锌纳米材料的制备及应用研究进展[J]. 福建师范大学福清分校学报, 2009(2): 1-6.
- [3] 李萌, 司秀娟. 纳米氧化锌的制备及应用研究[J]. 广州化工, 2010(1): 51-53.
- [4] 李向召, 谢康, 黄志凡, 等. 激光粒度仪的技术发展与展望[J]. 现代科学仪器, 2009(1): 146-148.
- [5] 黄林清, 黄婧, 张恩娟, 等. 纳米氧化锌的制备及紫外吸收特性考察[J]. 中国药业, 2011, 20(6): 4849.
- [6] 李秀艳, 刘平安, 曾令可, 等. 纳米 ZnO 光催化降解甲基橙研究[J]. 分析测试学报, 2007, 26(1): 38-41.
- [7] 姜秀平. 溶胶凝胶法制纳米 ZnO 粒子形貌的研究[D]. 太原: 中北大学, 2007: 17.
- [8] 肖宗湖, 张萌, 郭米艳. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的特性研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(4): 1003-1007.
- [9] HARISHB, SAMANTASB. Nano and micro structural studies of thin film of ZnO[J]. J Mater Sci, 2006, 41: 7562-7570.
- [10] Joseph B, Manoj P K, VaidyanV K. Studies On the Structural. Electrical and Optical Properties of Al<sup>3+</sup>Doped ZnO Thin Films Prepared by Chemical Spray Deposition[J]. Ceramics International, 2006, 32(5): 487-493.

# Study on Zinc Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

CHENG Yuqi

(Institute of Physics and Information Engineering, Jiangnan University, wuhan. 430056, china)

**Abstract:** zinc oxide thin films are prepared on glass substrate by sol-gel method, The influence of annealing temperature on thin film structure, transmittance, electricity function is studied. The sample particles substantially spherical is observed by AFM, their averaged diameters are uniform at 15~80nm in spherical shape. A high conductive ZnO film with resistivity of  $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  and visible light transmittance above 82% was tested by Four-probe meter and double beam spectrometer.

**Keyword:** ZnO; Sol-Gel; thin film; annealing temperature