

Pulsed Laser Deposition Methods Made Aluminum Doped ZnO Conductive Films

Shuang Liu*, Wei Wang

School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang, China

Email address:

380146481@qq.com (Shuang Liu), 13940363849@163.com (Wei Wang)

To cite this article:

Shuang Liu, Wei Wang. Pulsed Laser Deposition Methods Made Aluminum Doped ZnO Conductive Films. *International Journal of Materials Science and Applications*. Vol. 4, No. 5, 2015, pp. 364-367. doi: 10.11648/j.ijmsa.20150405.23

Abstract: Zinc Oxide is a novel semiconductor compound of II-VI group of the 3.37eV band gap. At room temperature, its exciton binding energy is 60 meV, which is one of the most potential light emitting devices in the field of ultraviolet. This experiment, using pulsed laser deposition, preparing ZnO conductive films doping Al_2O_3 on silicon substrates and adopting ZnO waler, sintered, with Al_2O_3 as the target material, studies the influence of the dopant amount of alumina on thin film electrical conductivity and film crystallization conditions. The result shows: The thin film prepared by pulsed laser deposition method is mixed evenly, easy to control. Moreover, when the doping quantity of Al_2O_3 is 3.5%, the ZnO thin film has the least resistance rate and its crystallization is in the best condition.

Keywords: Pulsed Laser Deposition, ZnO, Al_2O_3 , Thin Films, Resistance Rate, Target Material, Doping Quantity

脉冲激光沉积法制备铝参杂的氧化锌导电薄膜

刘爽*, 王维

理学院, 沈阳工业大学, 沈阳市, 中国

邮箱

380146481@qq.com(刘爽), 13940363849@163.com(王维)

摘要: 氧化锌是一种禁带宽度为3.37eV的II-VI族新型半导体化合物, 在常温下的激子束缚能为60meV, 是一种在紫外发光领域中最具潜力的发光器件材料。实验使用脉冲激光沉积法在硅片基底上制备氧化铝参杂的氧化锌导电薄膜, 采用经过烧结的参杂氧化铝的氧化锌薄片为靶材, 研究氧化铝的参杂量对薄膜导电率及薄膜结晶状况的影响。结果表明: 利用脉冲激光沉积法制备的薄膜参杂均匀、比例易于控制, 且氧化铝的参杂量为3.5%时所获得的ZnO薄膜具有最小的电阻率, 薄膜的结晶状况最好。

关键词: 脉冲激光沉积, 氧化锌, 氧化铝, 薄膜, 电阻率, 靶材, 参杂量

1. 引言

目前, 透明导电薄膜广泛应用于平板显示器、薄膜太阳能电池等各种光电器件上, 掺 Al^{3+} 氧化锌薄膜因其热稳定性高、成本低等特点引起了人们的广泛关注。ZnO是一种具有六角纤锌矿结构的直接带隙宽禁带半导体材料[1], 可以作为透明电极和紫外发射装置[2], 有非常好的应用

前景, 其离子性在共价化合物和离子化合物之间, 热力学稳定, 其室温禁带宽度为3.37eV, 激子激活能为60meV, 且具有较强的自由激子跃迁发光特性, 因此在发声表面波器件、光器件、气敏-压敏传感器件、光波导器件、透明导电电极、医药、化妆品及涂料等领域都有非常重要的应用前景与开发价值[3, 4]。他的激子发射效应即使在很低的温度下也能发生, 这一特性使ZnO的发光效率非常之高,

并且能够实现低阈值的光泵浦激光发射[5]。制备Ag掺杂的ZnO导电薄膜的方法有很多,其中包括溶胶凝胶法[6]、化学气相沉积法[7]、分子束外延法[8]、磁控溅射法、反应溅射法和脉冲激光沉积法等[9]。其中使用脉冲激光沉积法制备薄膜的方法具有装置简单安全,沉积速率较高,薄膜厚度容易控制,被广泛应用于各种功能薄膜、梯度膜和多层膜的制备与研究[10]。为了制得更好的ZnO薄膜,有人曾在Si基片上采用Zn做过渡层依据多晶格匹配原理改善薄膜质量[11],但结果都不是特别的理想。本次实验利用掺杂氧化铝的氧化锌薄片做为靶材,在温度为400℃下于硅片基底上沉积薄膜,并研究了氧化铝的掺杂量对薄膜导电率及薄膜结晶情况的影响。

2. 实验

实验所用药品(表1)和仪器(表2)。

表1 实验所用药品。

药品	化学式	用途
氧化锌	ZnO	靶材
氧化铝	Al ₂ O ₃	掺杂
丙酮	CH ₃ COCH ₃	清洗
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	清洗

表2 实验仪器。

仪器名称	型号	用途
超声清洗器	KQ-100	清洗硅片
电子天平	BS-124S	称量药品
脉冲激光沉积设备	PLD-450A	制备薄膜
准分子激光器	TOL-25B	产生激光
四探针测试仪	ST2253	测电阻率
数显式压力试验机	YAW-300	制备靶材
立式电炉	GWL-1600LB	烧结靶材

2.1. 靶材的制备

将Al₂O₃与ZnO按照一定比例进行混合后的粉末,在压力试验机下用25千牛的力将其压成直径为20mm,厚度为2mm的小圆薄片。

将制得的小圆薄片在电炉中进行烧结,烧结的具体温度设置为:在25℃-800℃过程中按照2℃/min的升温速度进行加温,800℃-1300℃过程中按照4℃/min的升温速度进行加温,然后在1300℃恒定温度维持5小时,最后将之冷却到室温,取出样品。

2.2. 激光的调试

本次实验使用的激光器是TOL型系列准分子激光器,其主要参数为:(1)波长193nm、248nm、308nm;(2)单脉冲能量分别为100-500mJ;(3)输出功率5-100W;(4)重复频率300Hz;(5)脉宽25ns;(6)光束发散角3-5mrad。实验前,应当对激光器进行充配气体。充配气体的过程为:先排除激光器里原有的气体,直到压力数字显示读数接近50mbar,然后充气,将氦气,氟氢混合气,氮气按一定的比例进行充气,最后用氦气补齐,直至压力数字显示读书

为2500mbar为止。关掉所有阀门,激光器可进入升高压工作状态。充气完毕后,可进行打激光操作及对激光光路的调节。

2.3. 镀膜

实验采用脉冲激光沉积法制备所需的薄膜:采用Si(100)作基底,在沉积之前,使用丙酮及无水乙醇对Si基底进行清洗,然后用N₂吹干。采用经过烧结的掺杂氧化铝的氧化锌小圆薄片作靶材,当基底与靶材之间的距离为5.00cm、主腔的真空度在10⁻⁴Pa左右、基底温度为400℃的条件下,激光光源输出频率5Hz,脉冲能量取150mJ、沉积时间40min制备纯氧化锌薄膜。在相同条件下,将靶材换为不同掺杂量的氧化锌小圆薄片,制得所需薄膜。

2.4. 样品的烧结结晶

烧结结晶的主要目的是能够有利于对薄膜吸附氧的解析,能够减小堆积在晶界附近的吸附氧等缺陷数目,使得薄膜的晶面更加完整,这有利于之后X射线的检测。

烧结结晶实验中的温度设定:从25℃升温到300℃的过程中按照5℃/min的升温速度进行升温,在到达300℃后进行恒温维持1小时,从300℃升温到550℃的过程中也按照5℃/min的升温速度进行升温,在到达550℃后进行恒温维持2小时,然后关闭加热开关,等温度显示表显示的温度低于500℃时可断开电源开关使之自然冷却。

3. 实验结果与分析

3.1. 掺杂量对薄膜导电性能的影响

从所做的试验样品中挑选较好的薄膜进行薄膜厚度及薄膜电阻率的测试,其数据如表3所示,

表3 实验测量数据记录。

掺杂浓度	薄膜厚度 (nm)	薄膜电阻率 (Ω·cm)
0.5%	83.3%	1.590
2%	78.9%	1.360
3.5%	83.5%	1.150
5%	80.4%	1.280

从表3中可以看出,样品薄膜表面的电阻率先是随着掺杂浓度的增加而逐渐降低,当掺杂浓度增加到5%时,样品薄膜表面的电阻率没有继续降低反而有一定程度的回升,这一现象说明了外来的掺杂元素铝在晶体中取代了锌的位置,从而提高了载流子的浓度,不过当掺杂浓度增加到一定程度时,薄膜的结构也会发生变化,引起了一些载流子的失去,使得电阻率有一定的反弹。

3.2. X射线测定实验记录及分析

图1是不同氧化铝掺杂量所得AZO薄膜(002)面的XRD放大图,由此图可以看出:布拉格衍射角随着氧化铝的掺杂量从0.5%增加到3.5%的同时偏向大的方向转移,尽管改变的幅度不是特别大,但是仍然可以说明随着氧化铝掺杂量的增加晶粒的体积变大。

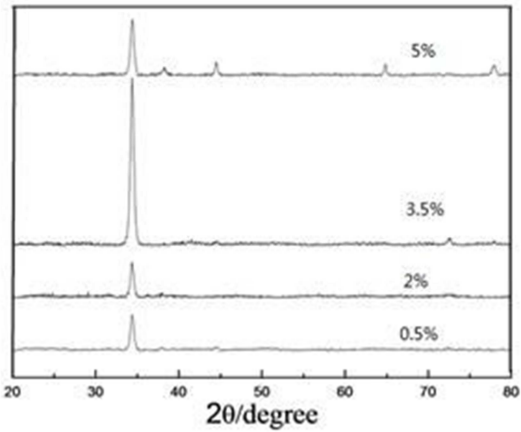


图1 不同氧化铝掺杂量的AZO薄膜的XRD图。

3.3. 氧化铝掺杂量对AZO薄膜表面形貌的影响

利用扫描电镜对氧化铝掺杂量为0.5%、2%、3.5%、5%样品的薄膜表面进行扫描，其扫描电镜的照片如图2所示：

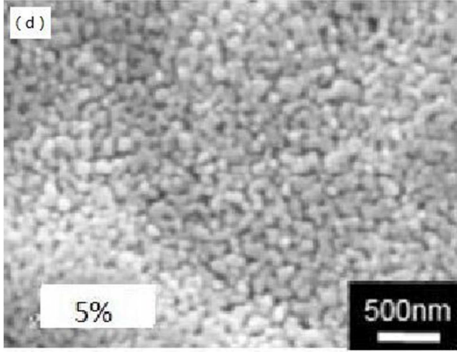
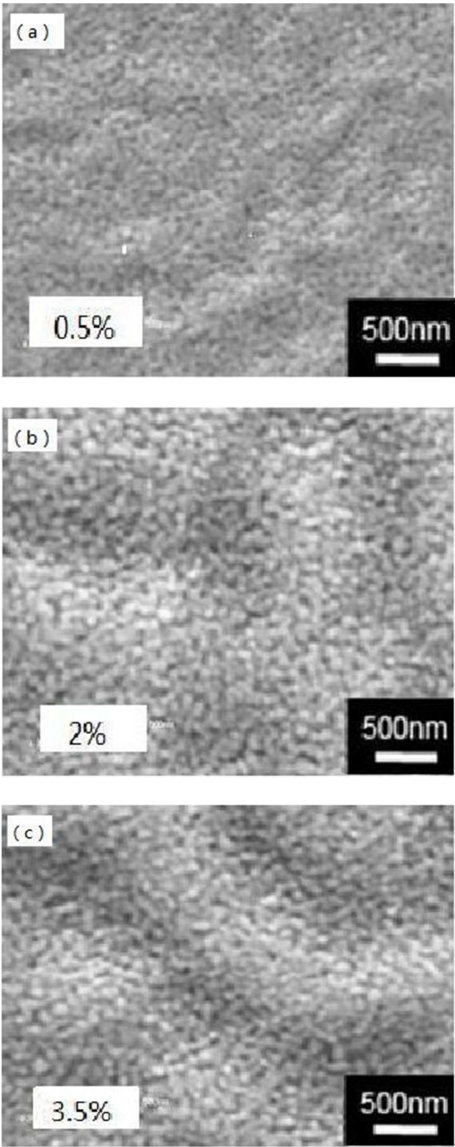


图2 不同Al₂O₃掺杂量的AZO薄膜的SEM图。

由扫描照片可以观察到晶体晶粒直径的大小随着浓度的增加而明显的变大。在掺杂浓度从0.5%增加5%依次来看，0.5%的样品照片中粒子直径非常小，而且表面的均匀度比较差；2%浓度的样品对比前一浓度的样品而言粒子直径有着明显的增大，而且表面的平整状况也有一定提升；再看浓度分布为3.5%和5%的两组样品，粒子直径又有一定程度的增加，但是5%浓度的样品中粒子大小分布十分不均匀，并且排列状况与其它的相比也要差一些，粒子与粒子间的晶体界面不清晰。所以综合来说制备的薄膜样品中浓度为3.5%的形貌状况是最好的。

4. 结束语

通过实验可以得到，用脉冲激光沉淀法制备的氧化铝掺杂的氧化锌导电膜，导电膜表面平整、厚度均匀，成膜质量较高；利用该方法制备的掺杂导电膜，掺杂比例易于控制，掺杂均匀。在氧化铝掺杂的氧化锌薄膜中，薄膜的电阻率随着掺杂量的增加而降低，当掺杂量达到5%时，电阻率反而回升；晶粒的体积随着掺杂浓度的增加而变大，薄膜表面的平整状况也有一定的提升，但在掺杂浓度为5%时薄膜表面的状况开始下降。所以，氧化铝的掺杂量对薄膜导电率及薄膜表面情况是有一定影响的，因此只有掌握好氧化铝掺杂量，才能制得更好的氧化锌导电薄膜。

参考文献

[1] 邱春霞，阮永丰，张灵翠等. Cu掺杂ZnO薄膜的制备及其光谱特性[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(5):1130-1135。

[2] 吴定财，胡志刚，段满益等. Co与Cu掺杂ZnO磁性薄膜的溶胶-凝胶旋涂法制备[J]. 半导体光电, 2010, 31(4):575-578。

[3] Kishwar S, ul Hasan K, Tzamalīs G, et al. Electro-optical and Cathodoluminescence Properties of Low Temperature Grown ZnO Nanorods/p-GaN White Light Emitting Diodes[J]. Phys. Stat. Sol. (a), 2010, 207(1):67-72.

[4] 张振飞，刘海瑞，张华等. ZnO/Ag微米球的合成与光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(12):2827-2833。

- [5] Makino T, Chia C H, Tuan Nguen T, et al. Radiative and nonradiative recombination processes in lattice-matched (Cd, Zn)O/(Mg, Zn)O multiquantum wells[J]. Appl. Phys. Lett, 2000, 77 (11): 1632-1634.
- [6] 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]. Electroraic Materials Lxtters, 2014, 10 (4):869-878.
- [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] 黄佳木, 徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响[J]. 光学学报, 2005, 25(9):1293-1296。
- [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] 罗乐, 方尚旭, 方晓东. 衬底温度对脉冲激光沉积类金刚石薄膜的影响[J]. 中国激光, 2010, 37(8):2063-2067。
- [11] 刘益春, 张喜田, 张吉英等. 氧化锌可见区发光机制[J]. 发光学报, 2002, 23(6):563-569。