

# 退火处理对氧化锌透明导电膜的结构及电学特性的影响

马 瑾 计 峰 李淑英 马洪磊

(山东大学光电材料与器件研究所 济南 250100)

**摘要** 采用真空蒸发技术,以醋酸锌和氯化铝作为蒸发物质,在加热的玻璃衬底上制备出氧化锌和铝掺杂的氧化锌透明导电薄膜.研究了氢气、空气和真空退火处理对制备薄膜的结构及电学性能的影响

PACC: 6855, 7390

## 1 引言

氧化锌透明导电膜是一种重要的光电子信息材料,优良的光电特性使其在压电转换、光电器件及非晶硅太阳电池等方面得到广泛的应用.制备氧化锌透明导电薄膜的方法主要有:溅射法、蒸发法、金属有机物化学汽相沉积法(MOCVD)和高温热解喷涂法<sup>[1~6]</sup>.纯氧化锌是一种宽带隙( $E_g = 3.3\text{eV}$ )n型半导体材料,适量掺入铝、镉或氟等<sup>[7]</sup>,可有效地提高薄膜的电导率,改变薄膜的性能.制备薄膜的后退火处理可以改变薄膜的结构,改善薄膜的光电特性.

我们采用真空蒸发醋酸锌和氯化铝,在玻璃衬底上制备出了氧化锌(ZnO)和铝掺杂的氧化锌(ZnO:Al)透明导电膜<sup>[3,4]</sup>.对制备的 ZnO 和 ZnO:Al 膜进行氢气、空气和真空退火处理,研究了退火处理对薄膜的结构和光电性能的影响.

## 2 实验

用两个钨丝加热的石英玻璃舟分别蒸发纯净的醋酸锌和氯化铝,玻璃基片到蒸发源的距离为 15cm.衬底温度从室温到 500℃ 范围内连续可调.

薄膜的性质依赖于衬底温度、源的蒸发速率等生长条件.醋酸锌的蒸发功率为 30W,掺杂源的功率为 40W.设备的基础真空度为  $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ .对制备薄膜进行氢气、空气和真空退火处理.氢气退火处理在常压下充满氢气的石英玻璃管中进行.用 X 射线衍射谱和扫描电

马 瑾 男,1960 年出生,副教授,从事氧化物半导体研究  
马洪磊 男,博士生导师,从事非晶硅和氧化物半导体研究  
1997-02-23 收到,1997-05-12 定稿

镜研究薄膜的结构, 观察薄膜的形貌, 并对不同条件下制备的薄膜的电阻率随退火温度的变化进行了测量分析

### 3 实验结果和讨论

在薄膜生长过程中, 基底温度对薄膜的结构有着重要的影响 图 1 给出了不同衬底温度

下制备 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱 可以看到, 随着基片温度的升高, 衍射峰的强度增加, 半高宽减小 这表明薄膜的平均粒度随基片温度的升高而增大 将制备的 ZnO 薄膜样品置于空气中加热到 450 退火 30 分钟, 图 2 给出了退火后薄膜的 X 射线衍射谱 图中衍射峰的强度明显增大, 半高宽减小, 衍射峰的位置没有明显的改变, 也没有产生新的衍射峰 这说明退火处理使薄膜晶粒度增大的同时, 并没有改变微晶体本身的结构和取向度

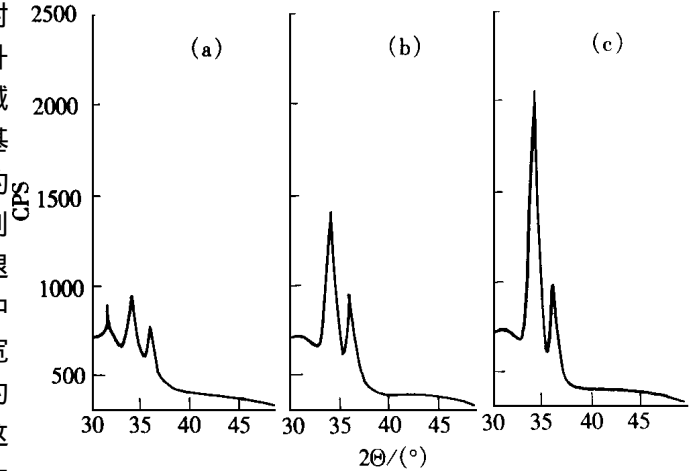


图 1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱  
基片温度: (a) 350 , (b) 450 , (c) 500 .

图 3 为 400 衬底温度下制备的 ZnO 薄膜在空气中退火前后的扫描电镜照片. 同样可以看到, 退火后薄膜的结晶颗粒度明显增大 这与 X 射线衍射实验的结果是一致的

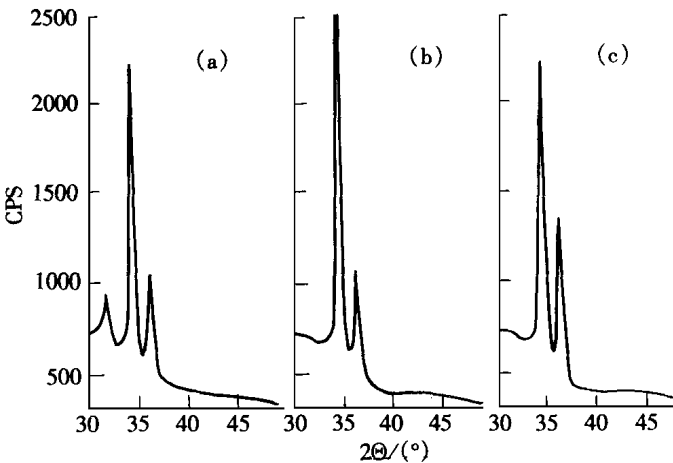


图 2 退火处理后 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱  
基片温度: (a) 350 , (b) 450 , (c) 500 .

ZnO 薄膜在空气中退火处理前后平均晶粒度与生长温度的变化关系如图 4 所示 实验结果表明, 退火前薄膜的平均粒度随基片温度的升高而增大; 退火处理后, 薄膜的平均粒度显著增大, 不同衬底温度下制备薄膜的晶粒大小差别很小, 与制备温度关系不大, 这是由于退火使处理薄膜再结晶的缘故

ZnO 薄膜的电导率随氢退火时间的变化关系如图 5 所示 图中曲线 (1)、(2) 和 (3) 对应的退火温度分别为 450 、 400 和

350 . 为了保持实验条件的一致性, 上述实验样品为同一块薄膜分割而成 图中样品的电导率随着退火温度的升高更快地趋向一个饱和值 氢退火处理可以使 ZnO 薄膜的电阻率下降 5~ 6 个数量级, 最低电阻率达到  $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . 氢退火处理使得载流子浓度和迁移率增

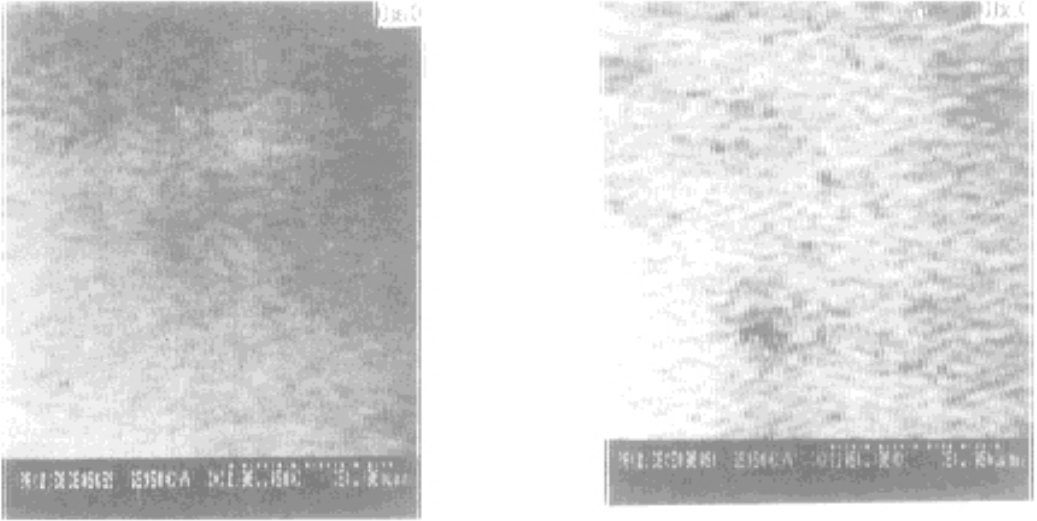


图 3 ZnO 薄膜退火处理后的扫描电镜照片  
衬底温度: 500 ; 曲线 a: 退火前, 曲线 b: 退火后

加, 因而使得薄膜电阻率下降 造成载流子浓度增加的原因主要归结为氢退火处理使得电子解脱了陷阱能级的束缚和晶粒间界吸附氧逸出<sup>[6]</sup>. 氢退火处理使得载流子迁移率的增加可以利用晶界散射模型加以解释<sup>[2, 8]</sup>.

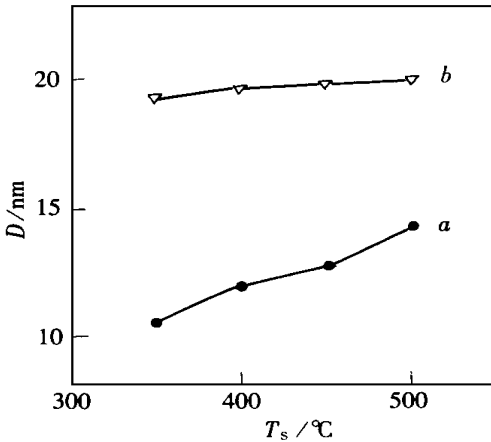


图 4 ZnO 薄膜退火处理前后平均晶粒度  $D$  与生长温度  $T_s$  的变化关系  
曲线 a 为退火前; 曲线 b 为退火后

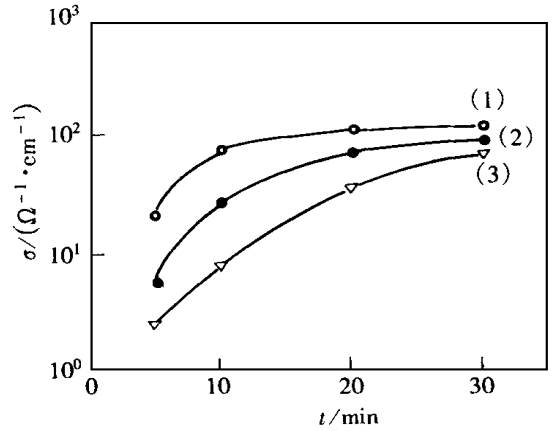


图 5 ZnO 薄膜的电导率  $\sigma$  随氢退火时间  $t$  的变化关系  
退火温度: (1) 450 , (2) 400 , (3) 350 .

将制备的 ZnO 和 ZnO A1 薄膜分别在空气和真空中进行退火处理, 在加温的同时测量其电阻率的变化 升温的速率控制在约 5 /分钟, 真空度为 1Pa. 纯氧化锌和铝掺杂的氧化锌 (0.9 at % Al) 薄膜的电阻率随退火温度的变化如图 6 所示 可以看到, ZnO A1 膜的电阻率在真空退火后下降较小, 退火处理后室温时达到  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ; 在空气中退火使 ZnO A1 膜的电阻率升高约两个数量级 在空气中 670K 退火处理后使 ZnO 膜的电阻率增

大, 室温时达到  $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 作为比较, 同样的样品在真空中退火处理后, 室温时的电阻率从  $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  降到  $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ , 下降了约 5 个数量级。真空退火处理同样可以使得电子解脱陷阱能级的束缚, 导致吸附氧逸出, 使晶粒间界面势垒下降, 从而使薄膜电阻率下降; 空气中退火处理的情况正好相反, 因而使薄膜电阻率升高。对于简并型的半导体薄膜, 利用晶界散射模型<sup>[2,81]</sup>, 可以写出迁移率随温度的变化关系,

$$\mu = \mu_0 T^{-1/2} \exp(-\Delta E/kT)$$

式中  $\Delta E$  为晶粒间界面势垒高度。根据图 6 曲线 a、b、c 和 d 降温段作  $\ln(\sigma T^{-1/2}) \sim 1/T$  曲线, 取其线性部分, 可估算出晶粒间界面势垒高度分别为:  $\Delta E_b = 0.121\text{eV}$ 、 $\Delta E_c = 0.125\text{eV}$  和  $\Delta E_d = 0.105\text{eV}$ 。由此可见, 在空气中退火处理的 ZnO Al 薄膜与在真空中退火后的 ZnO 薄膜的晶粒间界面势垒高度基本相当, 而在真空中退火的 ZnO Al 膜, 其晶粒间界面势垒高度明显低于以上两种薄膜。

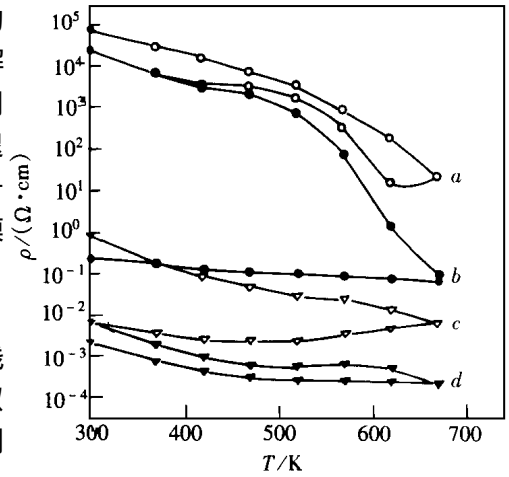


图 6 ZnO 和 ZnO Al 薄膜的电阻率  $\rho$  随退火温度的变化  
空气中退火: a ZnO, c ZnO Al;  
真空中退火: b ZnO, d ZnO Al

### 4 结论

真空蒸发醋酸锌和氯化铝, 在加热的玻璃衬底上制备出 ZnO 和 ZnO Al 透明导电薄膜。经空气退火处理, 可使薄膜晶粒度增大, 但不影响薄膜微晶体本身的结构和取向, 薄膜的电阻率增大。氢退火处理使 ZnO 薄膜的电阻率下降 5~6 个数量级, 最低电阻率达到  $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 略高于未经退火的 ZnO Al 薄膜。真空退火处理可使 ZnO 和 ZnO Al 膜的电阻率分别下降约 5 个和 1/2 个数量级。经真空退火处理后, ZnO Al 膜的电阻率达到  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 比真空退火处理后的 ZnO 膜的电阻率低约 2 个数量级。

### 参 考 文 献

[ 1 ] H. Nanto *et al* , J. Appl Phys , 1984, **55**: 1029  
 [ 2 ] T. Minami *et al* , Thin Solid Films , 1984, **111**: 167  
 [ 3 ] J. Ma *et al* , J. Vac Sci Technol , A, 1995, **13**: 92  
 [ 4 ] J. Ma *et al* , Thin Solid Films , 1996, **279**: 213  
 [ 5 ] K. Sorab *et al* , Appl Phys Lett , 1980, **37**: 449  
 [ 6 ] A. Julio *et al* , J. Vac Sci Technol , 1979, **16**: 994  
 [ 7 ] K. L. Chopra *et al* , Thin Solid Films , 1983, **102**: 1  
 [ 8 ] E. Shanthi *et al* , J. Appl Phys , 1980, **51**: 6243

## Affect of Heat Treatment on Structure and Electrical Properties of Zinc Oxide Films

Ma Jin, Ji Feng, Li Shuying, Ma Honglei

(*Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shandong University, Jinan 250100*)

Received 23 February 1997, revised manuscript received 12 May 1997

**Abstract** Undoped and aluminum-doped zinc oxide films were prepared by evaporation of zinc acetate and aluminum chloride onto heated glass substrate. The affect of heat treatment in air, hydrogen gas and vacuum on the structure and electrical properties of the films are studied. Heat treatment in hydrogen gas and vacuum significantly decreases the resistivity of these ZnO films by more than five or six orders of magnitude. This behavior can be understood in terms of a grain boundary trapping model.

**PACC:** 6855, 7390