

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2023.02.006

Al₂O₃ 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光电性能的影响

陈星辉, 陈家辉, 张聚航, 王嘉悦, 邵天一, 陈光伟

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以 ZnAl₂O₄ 陶瓷靶为溅射源, 采用射频磁控溅射法, 利用优化的氧化锌薄膜制备工艺, 在石英衬底上沉积了 Al₂O₃ 掺杂 ZnO (AZO) 透明导电薄膜, 并通过 X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计、薄膜测厚仪、霍尔效应仪对其进行了结构表征和光电性能测试, 研究了靶材中 Al₂O₃ 不同掺杂质量分数(1%~5%)对薄膜结构及光电性能的影响。结果表明: 沉积所得 AZO 薄膜为六方形纤锌矿结构, 沿(002)晶面择优取向生长; 随着 Al₂O₃ 掺杂比例的提高, 薄膜禁带宽度先增大后减小, 电阻率先减小后增大; 当 Al₂O₃ 掺杂质量分数为 4% 时, 薄膜择优取向性最好, 可见光透过率最高, 电阻率最小, 具有最优的结晶质量和光电性能。

关键词: AZO 薄膜; 掺杂; 磁控溅射; 光电性能; 择优取向; 结晶质量

中图分类号: O484.4⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2023)02-0038-06

引文格式: 陈星辉, 陈家辉, 张聚航, 等. Al₂O₃ 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光电性能的影响 [J]. 湖南工业大学学报, 2023, 37(2): 38-43.

Effect of Al₂O₃ Doping on the Structure and Photoelectric Properties of ZnO Films

CHEN Xinghui, CHEN Jiahui, ZHANG Juhang, WANG Jiayue, SHAO Tianyi, CHEN Guangwei

(College of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With ZnAl₂O₄ ceramic target adopted as the sputtering source, Al₂O₃ doped ZnO (AZO) transparent conductive films are deposited on quartz substrate by RF magnetron sputtering with an optimized preparation process of zinc oxide films. The structure and photoelectric properties of the films are characterized by X-ray diffractometer, UV-VIS spectrophotometer, film thickness gauge and Hall effect meter, followed by a study on the effects of Al₂O₃ doping mass fraction (1%~5%) in the target on the structure and photoelectric properties of the films. The results show that the deposited AZO films are characterized with a hexagonal wurtzite structure, which grow along the preferred orientation of the (002) crystal plane. With the increase of Al₂O₃ doping ratio, the band gap width of the films undergoes an initial increase and a subsequent decrease, while the resistance decreases firstly and increases subsequently. With the doping mass percentage of Al₂O₃ reaching 4%, the film is characterized with the best preferred orientation, the largest grain size, the highest average visible light transmittance, the lowest resistivity, and the optimized crystal quality and photoelectric properties.

Keywords: AZO film; doping; magnetron sputtering; photoelectric property; preferred orientation; crystal quality

收稿日期: 2022-09-21

基金项目: 湖南省大学生创新训练基金资助项目(湘教通[2021]197-3035)

作者简介: 陈星辉(1966-), 女, 湖南湘潭人, 湖南工业大学副教授, 主要研究方向为薄膜材料,

E-mail: 442090113@qq.com

通信作者: 陈光伟(1966-), 男, 湖南郴州人, 湖南工业大学副教授, 主要研究方向为实验技术和实验仪器,

E-mail: 994941804@qq.com

0 引言

因透明导电氧化物薄膜 (transparent conductive oxide film, TCO) 具有高可见光透过率和电导率而被作为电极材料广泛应用于太阳能电池、液晶显示器、触摸屏等光电器件中。目前, 常用 TCO 有 Sn 掺杂 In_2O_3 (ITO) 和 F 掺杂 SnO_2 (FTO) 薄膜^[1], 但 In 和 Sn 自然界储量较少, 价格较贵, 且 In 的化合物有毒, ITO 薄膜在氢等离子体中会被还原, 因而寻找它们的替代产品成为当前的研究热点之一。Al 掺杂 ZnO (AZO) 薄膜因有与 ITO 薄膜相媲美的光电性能, 且资源丰富, 价低环保, 热稳定性好, 在氢等离子体中不会被还原, 被认为是最具潜力代替 ITO 的材料。目前, AZO 薄膜已在太阳能电池等领域得到部分应用, 但还没有大规模商业化生产, 主要是因其制备技术和制备工艺还存在不足, 薄膜质量的可靠性不高。AZO 薄膜制备中, Al 掺杂比例和制备工艺会直接影响其结晶质量和光电性能。Al 掺杂比例太低, 薄膜的导电性能难以提高; 掺杂比例太高, 多余的铝原子将成为晶格缺陷和晶格散射中心而降低载流子浓度和迁移率, 降低薄膜可见光区透过率^[2]。因此, 选择合适的 Al 掺杂比例是制备光电性能优良 AZO 薄膜的关键环节。

AZO 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法^[2-4]、脉冲激光沉积法^[5]、原子层沉积法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、水热合成法^[8]等, 其中, 磁控溅射法具有膜厚均匀可控、沉积速率高、沉积温度低、薄膜与衬底黏附性强, 适合大面积工业化生产等优点, 是重要的 AZO 薄膜制备工艺^[9], 众多科研人员在这方面进行了深入研究。王今朝^[3]和张程^[10]先以 Al_2O_3 掺杂质量分数为 2% 的 ZnO 陶瓷靶为研究对象, 获得其优化溅射工艺后, 再以此工艺制备了 Al_2O_3 掺杂比例不同的 AZO 薄膜, 研究了 Al_2O_3 的不同掺杂比例对 AZO 薄膜光电性能的影响, 分别发现陶瓷靶材 Al_2O_3 掺杂质量分数为 1% 和 2% 时, 薄膜的光电性能最好。目前, 公认 Al 的最佳掺杂质量分数为 2%~3%^[10]。本文拟依据前期研究的磁控溅射制备纯 ZnO 薄膜最优工艺^[11-12]制备 AZO 薄膜, 研究靶材中不同掺杂比例 Al_2O_3 对 ZnO 薄膜结构及光电性能的影响规律, 以期作为磁控溅射法制备 AZO 薄膜时 Al_2O_3 掺杂量的选择提供依据。

1 实验

1.1 主要实验设备与器材

高真空多靶磁控溅射镀膜机, JCP-350M2, 北

京泰科诺科技有限公司; 循环冷却水, HONEST, 北京九州同诚科技有限公司; 超声波清洗器, DS-3510DT, 上海生析超声仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计, WFZ-26A, 天津市拓普仪器有限公司; 薄膜测厚仪, SGC-10, 天津港东科技股份有限公司; X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), Ultima IV, 日本理学; 霍尔效应仪, CH-HALL, 北京翠海佳诚磁电科技有限责任公司; Al_2O_3 掺杂质量分数为 1%~5% 的 ZnAl_2O_4 陶瓷靶材, 直径为 50 mm, 厚 4 mm, 质量分数为 99.95%, 北京利承创欣金属材料科技有限公司; 耐高温石英衬底, 厚 1 mm; 无水乙醇, 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司; 丙酮, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 高纯去离子水, 自制。

1.2 AZO 薄膜制备

将石英衬底用丙酮浸泡清洗后经去离子水漂洗, 再依次用丙酮、无水乙醇和高纯去离子水分别超声清洗 10 min, 用吹风机吹干后安装于基片台。以 Al_2O_3 掺杂质量分数分别为 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 的 ZnAl_2O_4 陶瓷靶材为溅射源, 利用高真空多靶磁控溅射镀膜机在石英衬底上沉积系列 AZO 薄膜样品, 依次标记为样品 1~6。保持溅射功率为 160 W, 氩气压强为 0.5 Pa, 衬底温度为 250 °C, 氧气和氩气流量比为 0, 沉积时间为 60 min, 当腔室本底真空度小于 2.7×10^{-3} Pa 后, 通入体积分数为 99.999% 的氩气启辉, 预溅射 5 min 后打开基片挡板镀膜计时。

1.3 结构表征及光电特性测试

将制备的系列 AZO 薄膜样品, 采用 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15046$ nm) 进行结构表征, 测量范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步长为 0.02° ; 采用薄膜测厚仪测量薄膜样品厚度和室温下的折射率; 采用紫外-可见分光光度计测量正入射透过率光谱, 测量范围为 190~900 nm, 扫描步长为 1 nm; 采用霍尔效应仪测量样品在室温下的载流子浓度、迁移率、电阻率等, 测试磁场为 500 mT, 控制电流为 1 mA。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是所得 Al_2O_3 掺杂比例不同的 AZO 薄膜样品的 XRD 图谱。由图可知, 薄膜样品均在衍射峰位 2θ 为 34.3° 附近出现了强主衍射峰, 且掺杂样品的衍射峰强远小于未掺杂样品的, 说明 Al_2O_3 掺杂抑制了薄膜的生长; 靶材中 Al_2O_3 掺杂质量分数为 1% 的样品的峰形宽泛, 在 2θ 为 31.56° 和 36.04° 处还出现了微弱的次衍射峰, 说明薄膜择优取向性不好, 结晶质

量较差。对照 COD 数据库卡片 (No.9004181) 可以判断: 系列薄膜样品均为 ZnO 六方纤锌矿型, 出现的主、次衍射峰分别对应 (002) (100) (101) 晶面, 图中没有出现关于掺杂元素 Al 的衍射峰。

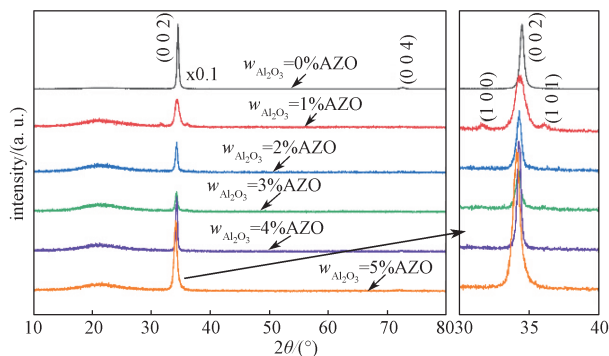


图1 AZO 薄膜 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of AZO films

实验结果表明, 所有薄膜样品均为 ZnO 六方形纤锌矿结构, 依然沿表面能最低的 (002) 晶面择优取向生长, Al_2O_3 掺杂并没有改变 ZnO 的晶体结构, Al 元素以固溶形式存在于薄膜中。部分铝离子替位晶体结构中的锌离子, 或以间隙离子存在, 掺杂使 (002) 衍射峰位向低角度方向移动, 这与王玉新等^[8]的实验结论一致。这主要是因为氧化锌的晶体结构比较开放, 容易实现掺杂, 铝离子半径 ($5.3 \times 10^{-12} \text{ m}$) 小于锌离子半径 ($7.4 \times 10^{-12} \text{ m}$), 薄膜沉积过程中铝离子能够取代锌离子的位置而成为替位杂质, 当铝离子进入氧化锌晶格中时, 氧化锌内部的结合能发生变化, 产生的应力使氧化锌晶格结构畸变, 致使 (002) 衍射峰向低角度方向偏移, 使晶格常数增大^[8]。掺杂范围内 Al 元素含量可能还没达到其在氧化锌晶粒中的固溶极限, 故薄膜中没有产生 Al 的衍射峰^[13]。表 1 给出了 AZO 薄膜样品的 XRD 分析结果。

表 1 AZO 薄膜 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis results of AZO films

AZO 薄膜样品	$2\theta/^\circ$	$d/(\text{Å})$	I/cps	$\beta/^\circ$	$D/(\text{nm})$	$c/(\text{Å})$
1	34.50	2.596 2	57 153.30	0.293	297	5.193 0
2	34.42	2.613 0	2 593.33	0.826	105	5.226 0
3	34.30	2.613 5	2 780.00	0.427	203	5.227 0
4	34.28	2.620 3	1 880.00	0.357	243	5.240 6
5	34.26	2.621 3	4 926.67	0.288	301	5.242 6
6	34.10	2.625 5	6 326.67	0.569	153	5.251 0

由表 1 可知, Al_2O_3 掺杂对 AZO 薄膜 (002) 衍射峰位 2θ 、晶面间距 d 、衍射峰相对强度 I 、衍射峰半高宽 β 、晶粒尺寸 D 均有不同程度的影响。晶格常数 c 按 $c = l [1/d^2 - 4(h^2 + k^2 + hk)/(3a^2)]^{-1/2}$ 计算^[12], 式中 h 、 k 、 l 为晶面指数, a 、 c 为晶格常数。对于 (002)

晶面, 有 $c = 2d$, 其计算结果见表 1。

依据 Bragg 衍射公式^[4]和 Scherrer 公式^[14] $\lambda = 2d \sin \theta$, $D = k\lambda/(\beta \cos \theta)$ (λ 为 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, D 为晶粒尺寸, k 为常数, β 为 (002) 衍射峰半高宽。)可知, d 、 D 、 β 均与 θ 相关。当 (002) 衍射峰 2θ 值减小时, 一方面, 其晶面间距 $d_{(002)}$ 增大, 单胞拉长, c 随之增大, 薄膜沿 C 轴方向被拉伸, 薄膜受面内压应力作用; 另一方面, 由于 AZO 薄膜内部缺氧, Zn 与 O 化学计量比偏离标准值, 氧缺位和间隙中 Al^{3+} 的存在也使 C 轴变长。

分析表 1 中数据可知, 随着靶材中掺杂质量分数的提高 (1%~5%), 薄膜衍射峰的相对强度增大 (3% 样品例外), 衍射峰半高宽先减小后展宽, ($0.826^\circ \rightarrow 0.288^\circ \rightarrow 0.569^\circ$), 晶粒尺寸先增大后减小 ($105.1 \text{ Å} \rightarrow 301 \text{ Å} \rightarrow 153 \text{ Å}$), 说明适量掺杂有利于晶粒生长, 能改善薄膜结晶质量, 过量掺杂反而使晶粒生长缓慢, 择优取向性弱化, 结晶质量变差。掺杂质量分数太小 (1%) 或太大 (5%) 都不利于晶粒生长和薄膜质量提高; 当靶材中 Al_2O_3 掺杂质量分数为 4% 时, 薄膜样品的晶粒尺寸最大, 衍射峰半高宽最小, (002) 衍射峰相对强度较大, 结晶质量最好。这主要是因 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 半径不同, Al^{3+} 替代 Zn^{2+} 导致薄膜晶格畸变, 产生的内应力抑制晶粒生长, 掺杂时 Al^{3+} 优先填充 ZnO 中本征的 VZn, 降低了 Zn 空位缺陷浓度^[6], 减少了氧空位, 随着掺杂比例提高, Al^{3+} 替换 Zn^{2+} 的数量增加, 载流子浓度增大, 薄膜中缺陷浓度降低, 晶粒取向性好转, 半高宽减小, 结晶度提高, 晶粒尺寸增大, 晶界散射降低, 薄膜质量改善; 靶材中掺杂比例太高时, 多余铝离子不能成为有效替位施主杂质, 以间隙杂质存在, 成为晶格缺陷, 薄膜内部受主缺陷浓度增加, 晶格畸变加剧, 内应力增大, 进一步抑制了晶粒生长, 晶粒尺寸减小, 晶界散射增强, 衍射峰半高宽增大, 结晶质量劣化。

2.2 薄膜光学性能分析

2.2.1 薄膜折射率图谱分析

利用薄膜测厚仪测量 AZO 薄膜样品的厚度和折射率, 得到靶材中 Al_2O_3 掺杂质量分数为 0%~5% 时的样品厚度分别为 236.0, 234.3, 231.8, 234.2, 238.6, 236.0 nm。薄膜的厚度差异归因于溅射前腔室本底真空度差异所致。图 2 为 AZO 薄膜样品的折射率图谱。由图可知, Al_2O_3 掺杂对薄膜折射率有明显影响, 测试区间内, 薄膜样品的折射率随波长增加而单调减小, 同一波长处折射率随靶材中 Al_2O_3 掺杂量的提高先减小后增大, 500 nm 波长处对应的折射率分别为 2.038 6, 2.002 9, 1.984 4, 1.976 3, 1.927 7, 2.005 2, 不

掺杂 Al_2O_3 样品的折射率最大, 掺杂质量分数为 1% 和 5% 的样品次之, 掺杂质量分数为 4% 样品的折射率最小。这是因为薄膜折射率大小与其结构、温度和入射波长有关, 相同条件下, 材料中粒子越致密折射率越大。所有薄膜样品均在高温缺氧环境下沉积, 加剧了氧化锌化学计量配比的偏离, 折射率降低。随着 Al_2O_3 掺量提高, 有效替位掺杂效率提高, 载流子浓度增大, 薄膜中缺陷浓度降低, 有利于晶粒生长, 晶粒尺寸增大, 样品致密程度降低, 折射率减小; 当靶材中掺杂比例过高时, 因替位掺杂有限, 过量铝离子以间隙杂质存在, 晶格畸变加剧, 内应力增大, 抑制了晶粒生长, 晶粒尺寸减小, 样品致密程度提高, 折射率增大, 这与 XRD 分析结论一致。

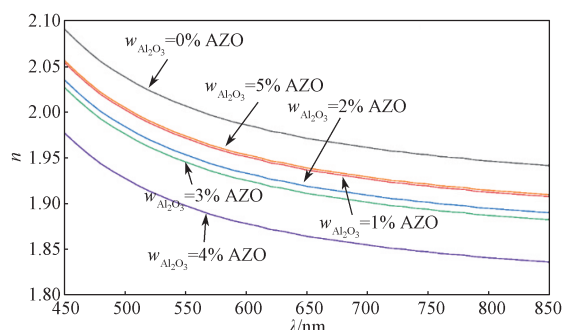


图2 不同 Al_2O_3 掺量的 AZO 薄膜折射率图谱

Fig. 2 Refractive index n patterns of AZO films with different Al_2O_3 content

2.2.2 薄膜透过率和禁带宽度谱分析

图3是AZO薄膜样品的透过率图谱。

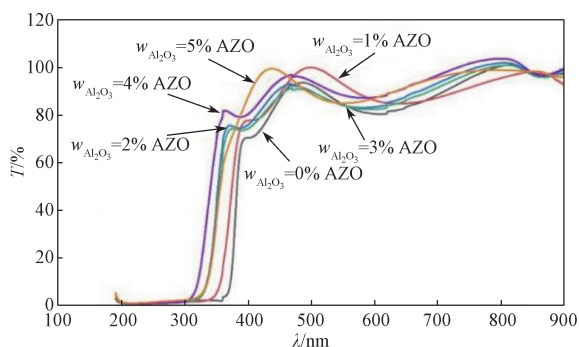


图3 石英衬底 AZO 薄膜透过率图谱

Fig. 3 AZO film transmissivity T -pattern on quartz substrate

由图3可知, 样品都有良好的紫外吸收和可见光高透过率特性, 随着 Al_2O_3 掺量的提高, 紫外吸收边先蓝移后红移。 Al_2O_3 掺杂质量分数为 0%~5% 薄膜样品在 400~800 nm 区间的平均透过率分别为 87.2%, 89.8%, 92.8%, 88.5%, 93.5%, 92.7%。由此可知, 掺杂薄膜样品的透过率均大于未掺杂的, 掺杂质量分数为 4% 的样品可见光区平均透过率最高, 这是由于薄膜本征吸收及 Al_2O_3 掺杂引起费米能级向导带偏移, 禁

带宽度增宽所致。

由于薄膜的紫外吸收边主要由其禁带宽度决定, 氧化锌为直接带隙半导体, 依据 Tauc 公式^[15]和光学吸收系数 $(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$, $\alpha = (-1/d) \ln T$, (式中 h 为普朗克常量, $h\nu$ 为光子能量, C 为带宽常数, E_g 为禁带宽度, d 为薄膜厚度, T 为透过率。), 可利用透射光谱实验数据绘制 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线, 再采用 Tauc 外推法获得薄膜样品的禁带宽度, 如图4所示。靶材中 Al_2O_3 掺杂质量分数为 0%~5% 薄膜样品禁带宽度分别为 3.28, 3.39, 3.60, 3.59, 3.78, 3.57 eV, 均大于可见光的最大禁带宽度 3.1 eV。当可见光照射薄膜时, 由于能量太小而不能把载流子从价带顶激发至导带底, 因而不能被薄膜吸收, 所以 AZO 薄膜在可见光区呈现出高透过率。随着靶材中 Al_2O_3 掺量提高, 薄膜样品禁带宽度先增大后减小, 所有掺杂样品的禁带宽度均大于未掺杂样品的禁带宽度, 当掺杂质量分数为 4% 时, 薄膜样品的禁带宽度最宽。这主要是由 Burstein-Moss 效应引起的, 依据 B-M 禁带效应^[16] $\Delta E_g = [h/(2m_e e)](3\pi^2 n)^{2/3}$ (式中 m_e 、 e 、 n 分别为电子有效质量、电子电荷量、载流子浓度。)可知, 禁带宽度增量 ΔE_g 与载流子浓度 $n^{2/3}$ 正相关。由于铝离子半径小于锌离子半径, 掺杂时 Al^{3+} 可取代部分 Zn^{2+} 进入氧化锌晶格中形成替位掺杂, 同时提供导电电子。随着靶材中 Al_2O_3 掺量提高, 薄膜结晶质量改善, 残留应力减小, 薄膜中导电电子浓度增大。增加的载流子填充于导带中较低能级, 使得费米能级向导带偏移, 价带电子吸收光子后只能跃迁至导带中更高的能级, 导致 AZO 薄膜禁带宽度增大^[15], 紫外吸收边蓝移。当靶材中 Al_2O_3 的掺杂比例太高时, 过量的 Al^{3+} 被离析到晶粒外, 边界缺陷增多, 引入缺陷能级增高, 薄膜内残留应力增大, 导致禁带宽度变窄, 吸收边红移^[16]。

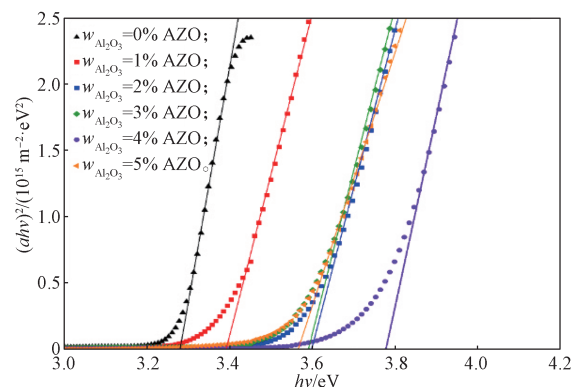


图4 不同掺杂比例 AZO 薄膜的禁带宽度图谱

Fig. 4 Optical band gap width patterns of AZO films with different doping ratios

2.3 薄膜电学特性分析

薄膜的电学特性常用电阻率或电导率表征,依据半导体理论,电阻率 $\rho = 1/(nq\mu)$ (式中 q 为电子电量, μ 为载流子迁移率。),从导电机制上分析,影响薄膜电阻率的因素主要是载流子浓度和载流子迁移率。图5为AZO薄膜样品载流子浓度、迁移率和电阻率随靶材中 Al_2O_3 掺杂的变化情况。

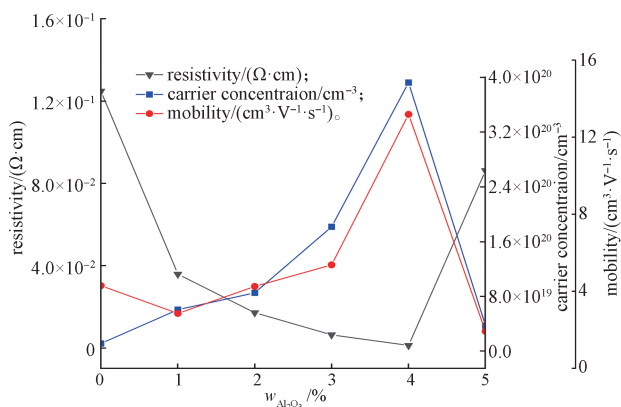


图5 AZO薄膜载流子浓度、迁移率和电阻率图谱

Fig. 5 Patterns of carrier concentration, mobility and resistivity of AZO films

由图5可知,样品中载流子浓度、迁移率和电阻率都与 Al_2O_3 掺杂密切相关。靶材未掺杂 Al_2O_3 时,薄膜样品载流子浓度较小,电阻率较高;随着靶材中 Al_2O_3 掺杂提高,薄膜样品中载流子浓度和迁移率先增大后减小,电阻率先减小后增大。当 Al_2O_3 掺杂质量分数为4%时,样品中载流子浓度最大($3.924 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)、迁移率最高($13.19 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)、电阻率最小($1.20 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$)、导电性能最好。此结果说明,适量掺杂有利于改善和提高薄膜电学特性;但当 Al_2O_3 掺杂质量分数过高(5%)时,其薄膜样品的载流子浓度反而减小($0.376 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$),迁移率降低($1.93 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$),电阻率升高($86.30 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$),说明靶材中过量掺杂反而弱化了薄膜的电学性能。这主要是因为薄膜中载流子浓度和迁移率与薄膜的结晶度、晶粒大小、晶界状态等有关,载流子运动受晶界散射和离子散射等因素影响。在一定掺杂范围内,薄膜生长过程中的杂质元素能够形成替位施主掺杂,随着 Al_2O_3 掺杂提高, Al^{3+} 有效替位 Zn^{2+} 数量增多,提供的导电电子数量增多,载流子浓度增大,薄膜结晶质量改善,残留应力降低。同时,薄膜结晶度提高,晶粒尺寸增大,晶界散射降低,载流子迁移率提高,导电性能增强,电阻率降低。当掺杂质量分数为4%时,薄膜中替位掺杂效率最高、结晶质量最好、晶粒尺寸最大、晶界缺陷最小、残留应力最小、禁带宽度最大,故载流子浓度最大、迁移率最高、导电性

能最好。当 Al_2O_3 掺杂过高时,过量 Al^{3+} 不能进入氧化锌晶格有效替位 Zn^{2+} 而提供更多导电电子,只能偏析到晶界处与其他缺陷态复合,或形成晶界缺陷,阻碍了载流子输运而成为散射中心,同时抑制了晶粒生长,晶粒尺寸减小,晶界散射增强,载流子迁移率降低。此外,因薄膜结晶质量劣化,晶界缺陷增多,被俘获的载流子数量增多,残留应力增大,禁带宽度变窄,使得载流子浓度减小。另外,由于过量掺杂减少了氧空位,也降低了载流子浓度,薄膜的电阻率增大,导电性能变差^[17]。

3 结论

1) 采用射频磁控溅射法在石英衬底上沉积的 Al_2O_3 掺杂ZnO导电薄膜,均为(002)晶面择优取向生长纤锌矿结构,薄膜中Al元素以固溶形式存在,靶材中不同掺杂比例可调控薄膜结构及光电性能。

2) 随着 Al_2O_3 掺杂比例的提高,薄膜致密程度先降低后增大,紫外吸收边先蓝移后红移,禁带宽度先增大后减小,电阻率先减小后增大。

3) 当靶材中的 Al_2O_3 掺杂质量分数为4%时,薄膜样品的晶粒尺寸最大,为 $301 \times 10^{-10} \text{ m}$;衍射峰半高宽最小,为 0.288° ;可见光透过率最高,为93.5%;禁带宽度最宽,为3.78 eV;载流子浓度最大,为 $3.924 \times 10^{20} / \text{cm}^3$,迁移率最高,为 $13.19 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$;电阻率最小,为 $1.20 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$,具有最优的结晶质量和光电性能。

4) 适当掺杂 Al_2O_3 可改善薄膜结晶质量和光电性能,掺杂比例太低或太高都不利于薄膜品质及光电性能的提高。

参考文献:

- [1] 王延峰, 谢希成, 刘晓洁, 等. F, Al共掺杂ZnO透明导电薄膜的制备及掺杂机理研究[J]. 物理学报, 2020, 69(19): 312-320.
WANG Yanfeng, XIE Xicheng, LIU Xiaojie, et al. Insight of the Doping Mechanism of F and Al Co-Doped ZnO Transparent Conductive Films[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(19): 312-320.
- [2] 肖 宾. AZO透明导电薄膜的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
XIAO Bin. Study on Preparation and Characterization of Al-Doped ZnO Transparent Conductive Thin Films[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [3] 王今朝. 掺杂ZnO透明导电薄膜的光电性能与导电机

- 理研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2016.
- WANG Jinchao. Study on the Photoelectric Properties and Conductive Mechanism of Doped ZnO Transparent Conductive Films[D]. Wuhan: Hubei University, 2016.
- [4] 杨帆, 周昕, 何明灿, 等. Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(3): 88-93.
- YANG Fan, ZHOU Xin, HE Mingcan, et al. The Effect of Al-Doped on the Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(3): 88-93.
- [5] 李乾坤. AZO 透明导电薄膜的制备及其光学与电学性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- LI Qiankun. The Preparation and Properties of Optimal and Electrical of AZO Transparent Conductive Thin Film[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013.
- [6] 陈子男. 组分可控的 AZO 薄膜生长及光学特性研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2018.
- CHEN Zinan. Study on the Growth and Optical Properties of AZO Thin Films with Controllable Components[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2018.
- [7] 王航, 师清奎, 李谦, 等. Al 掺杂对 ZnO 薄膜形貌和光学性能的影响[J]. 半导体光电, 2019, 40(2): 234-238.
- WANG Hang, SHI Qingkui, LI Qian, et al. Effect of Al Doping on Morphology and Optical Properties of ZnO Films[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2019, 40(2): 234-238.
- [8] 王玉新, 崔潇文, 藏谷丹, 等. Al 掺杂浓度对氧化锌纳米棒结构和光学性能的影响[J]. 功能材料, 2018, 49(1): 1001-1004.
- WANG Yuxin, CUI Xiaowen, ZANG Gudan, et al. Effect of Al Doping Concentration on the Structure and Optical Properties of Zinc Oxide Nanorods[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(1): 1001-1004.
- [9] 赵斌, 唐立丹, 王冰. 磁控溅射 Al 掺杂 ZnO 薄膜结构及光电性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 147-149.
- ZHAO Bin, TANG Lidan, WANG Bing. Influence of Al Doping Concentration on AZO Thin Film Optical and Electrical Property[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(8): 147-149.
- [10] 张程. AZO 透明导电薄膜的制备及其性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- ZHANG Cheng. Preparation and Properties of AZO Transparent Conductive Films[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [11] 陈星辉, 王军, 范雪婷. 溅射功率对氧化锌薄膜微结构及光学性能的影响[J]. 湖南工业大学学报, 2020, 34(6): 86-91.
- CHEN Xinghui, WANG Jun, FAN Xueting. Effects of Sputtering Power on Microstructure and Optical Properties of ZnO Films[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2020, 34(6): 86-91.
- [12] 陈星辉, 唐颖慧, 王加强, 等. 衬底温度对氧化锌薄膜微结构及光学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(9): 1681-1687, 1722.
- CHEN Xinghui, TANG Yinghui, WANG Jiaqiang, et al. Effect of Substrate Temperature on Microstructure and Optical Properties of ZnO Thin Films[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50(9): 1681-1687, 1722.
- [13] 蔺家骏, 李盛涛, 何锦强, 等. 铝掺杂对氧化锌压敏陶瓷电性能的影响[J]. 无机材料学报, 2016, 31(9): 981-986.
- LIN Jiajun, LI Shengtao, HE Jinqiang, et al. Effect of Al Addition on Electrical Properties of ZnO-Based Varistor Ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(9): 981-986.
- [14] 张云. 磁控溅射法制备掺铝氧化锌透明导电薄膜及其性能的研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2018.
- ZHANG Yun. The Preparation and Study of Al-Doped ZnO Thin Films by Magnetron Sputtering[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2018.
- [15] 何双赐, 钟志成, 汪竞阳, 等. 衬底温度对共溅射制备 AZO 薄膜光电性能影响[J]. 压电与声光, 2018, 40(5): 784-788.
- HE Shuangci, ZHONG Zhicheng, WANG Jingyang, et al. Effect of Substrate Temperature on Photoelectric Properties of Magnetron Co-Sputted AZO Thin Films[J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 2018, 40(5): 784-788.
- [16] 张庆远, 王丽军, 王小平, 等. 掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜的应用及研究评述[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(1): 133-141.
- ZHANG Qingyuan, WANG Lijun, WANG Xiaoping, et al. Application and Current Research Status of Aluminum-Doped Zinc Oxide (AZO) Thin Film[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(1): 133-141.
- [17] 王冶, 王超, 杨帆. 铝掺杂量对于铝锌氧薄膜晶体管的电学性能的影响[J]. 吉林建筑大学学报, 2021, 38(2): 83-88.
- WANG Ye, WANG Chao, YANG Fan. The Influence of Aluminum Doping Amount on the Electrical Performance of Aluminum-Zinc-Oxide Thin-Film Transistors[J]. Journal of Jilin Jianzhu University, 2021, 38(2): 83-88.

(责任编辑: 廖友媛)