

## 添加剂元素对 AZO 薄膜性能的研究进展

李春光<sup>1,3</sup>, 王 飞<sup>1,3</sup>, 安 涛<sup>1</sup>, 王东新<sup>2</sup>

(1. 西安理工大学自动化与信息工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心 宁夏东方钽业股份有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

(3. 中色(宁夏)东方集团有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)



李春光

**摘 要:** 近年来, 国内外一些研究者对添加剂元素与铝元素共掺杂的 ZnO 薄膜开展了许多研究并发现在 AZO 薄膜掺入添加剂元素不仅会增强 AZO 薄膜的光电特性, 而且还能优化其晶体结构和表面形貌, 某些添加剂元素还可以提高 AZO 薄膜的多项性能和稳定性, 这对研究 AZO 薄膜性能的提高提供了一个更具潜力的研究方向。介绍了 AZO 薄膜的基本结构、基本特性以及光电性能原理。对添加剂元素对 AZO 薄膜结构的研究和光电性能的研究进行了归纳和总结, 并且与 AZO 薄膜进行了对比。综述了添加剂元素掺入的 AZO 薄膜目前所采用的磁控溅射法、溶胶-凝胶法和脉冲激光法三种主要制备技术以及其优缺点, 同时阐述了不同方法掺入添加剂元素的 AZO 薄膜的研究进展。最后介绍了添加剂元素掺入的 AZO 薄膜在光电领域的应用, 展望了其未来发展与研究趋势。

**关键词:** AZO 薄膜; 添加剂元素; 光电性能; 薄膜性能

**中图分类号:** TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)12-0752-08

## Research Progress of Additive Elements on the Properties of AZO Thin Films

LI Chunguang<sup>1,3</sup>, WANG Fei<sup>1,3</sup>, AN Tao<sup>1</sup>, WANG Dongxin<sup>2</sup>

(1. School of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Ningxia Orient Tantalum Industry Co. Ltd., National Engineering Research Center of Tantalum & Niobium Materials, Shizuishan 753000, China)

(3. CNMC Ningxia Orient Group Co. Ltd., Shizuishan 753000, China)

**Abstract:** In recent years, some researchers have carried out many studies on Al doped ZnO thin films with additive elements and found that the properties of AZO thin films with additive elements are better than those of AZO thin films. The research achievements mentioned above are summarized and the basic structure and optoelectronic properties of AZO thin films are introduced. The basic structure and optoelectronic properties of AZO thin films with additive elements are described and compared with those of AZO thin films. The main preparation technology and advancement of additive elements doped AZO thin films are reported and the developments and the research trends of additive elements doped AZO thin films are prospected. The three main technologies of magnetron sputtering, sol AZO film additive elements mixed into the gel and pulsed laser deposition technique and its advantages and disadvantages are summarised, and the research progress of different methods of AZO thin film doped with the elements are expounded. Finally, the authors introduce the application of AZO thin film doped additive elements in the field of optoelectronics, the prospect of its future development and research trend.

**Key words:** AZO films; additive elements; optoelectronic properties; the properties of the films

### 1 前 言

1907年Badeker首次报道了CdO透明导电膜<sup>[1]</sup>, 从而把导电不透明和透明不导电的矛盾性统一起来。1950年前后出现了硬度高、化学稳定的SnO<sub>2</sub>基和综合光电

收稿日期: 2013-04-09

基金项目: 宁夏自然科学基金(NZ12290)

第一作者及通讯作者: 李春光, 男, 1968年生, 硕士生导师, 教授级高级工程师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.12.07

性能优良的  $\text{In}_2\text{O}_3$  基薄膜, 并制造出有应用价值的透明导电膜  $\text{SnO}_2$  薄膜。自 20 世纪 80 年代开始出现了研究 ZnO 基薄膜的热潮<sup>[2]</sup>。随着几十年的发展, 研究者们相继研究出了多种透明导电薄膜材料, 并不断开发它们的应用领域。

目前透明导电薄膜的种类很多, 主要有金属膜、氧化物膜、其它化合物膜、高分子膜以及复合膜等, 而氧化物透明导电膜处于主导地位<sup>[3]</sup>。其中 ITO 薄膜是目前研究和应用最广泛的透明导电氧化物 (TCO) 薄膜, 因其良好的光电特性而被广泛应用于各种光电器件, 但因原材料价格昂贵、铟资源稀少且对环境造成污染, 从而限制了它的发展和应用。而掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜不仅具有与 ITO 相媲美光电特性<sup>[4]</sup>, 而且具有资源丰富、材料无毒、在氢等离子体中化学稳定性好、成本低廉以及耐磨损等优势<sup>[5]</sup>, 因此 AZO 薄膜被视为替代 ITO 薄膜的最佳候选材料, 继而在国内外掀起了研究热潮。

在我国, AZO 薄膜的研究虽然取得了一定的进展, 但与国外相比还有一定的差距, 特别是与日本, 韩国, 美国等国的差距。随着研究的深入, 近年来国内外的一些学者们发现在 AZO 薄膜掺入其他元素会增强 AZO 薄膜的光电特性, 同时还能优化其晶体结构和表面形貌, 而且某些元素也能够提高 AZO 薄膜的多项性能和稳定性, 使研究者们看到提高 AZO 薄膜性能的研究方向, 因此为了进一步提升 AZO 薄膜的各项性能以及稳定性, 一些研究者把目光转向了添加剂元素掺入的 AZO 薄膜上, 以便得到性能更优异, 应用更广泛的添加剂元素掺入的 AZO 透明导电薄膜的报道主要有: Al-Mn 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[6]</sup>, Al-Sc 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[7]</sup>, Al-Gd 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[8-10]</sup>, Al-Ti 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[11]</sup>, Al-N 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[12]</sup>, Al-Zr 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[13]</sup>, Al-Cr 共掺杂 ZnO 薄膜<sup>[14]</sup> 等。

## 2 AZO 薄膜的基本结构和光电原理

### 2.1 AZO 基本结构和基本特性

AZO 薄膜的结构和 ZnO 结构相似, 都是单一稳定的六方纤锌矿结构<sup>[15-16]</sup>。ZnO 结构如图 1 所示。Al 元素替代 Zn 元素后, 就构成 AZO 的结构。六方纤锌矿结构是由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向嵌套而成的, 每个 Zn 原子和最近邻的四个 O 原子构成一个四面体结构; 同样, 每个 O 原子和最近邻的四个 Zn 原子也构成一个四面体结构。ZnO 在 C 轴方向的 Zn-O 间距为 0.199 2 nm, 其它方向的间距为 0.1973 nm, 配位数为 4:4。分子结构的类型介于离子键与共价键之间, 室温

禁带宽度约为 3.37 eV, 晶格常数为  $a = 0.324\ 96\ \text{nm}$ ,  $c = 0.520\ 65\ \text{nm}$ 。由于 ZnO 的 (002) 面具有最低的表面自由能, 在平衡状态下是光滑面, 因此, ZnO 薄膜在生长过程中有强烈的 (002) 面择优取向的特点。对于掺 Al 的氧化锌薄膜, 主要成分还是 ZnO,  $\text{Al}^{3+}$  替换  $\text{Zn}^{2+}$  只占少数, 所以 AZO 也是 (002) 面择优取向, 或称 C 轴择优取向。但通过 XRD 衍射图谱分析知道,  $2\theta$  角向大角度偏移, 这是因为 Al 元素的原子半径比 Zn 元素的原子半径要小, 所以使得晶格常数偏小。一些研究者还通过改变工艺条件使得晶相结构具有其他优先晶相, 如刘耀东<sup>[17]</sup> 等人在室温利用脉冲激光沉积法以石英玻璃为基体沉积 AZO 薄膜时, 发现 AZO 薄膜沿 (101) 取向择优生长, 分析结果表明, Al 作为表面活性物质可能在沉积过程中改变了 Zn 和 O 的扩散速度, 从而改变了 ZnO (002) 取向和 (101) 取向间的能量平衡, 导致 (101) 取向占主导地位。

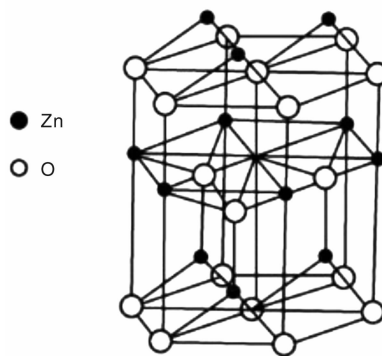


图 1 ZnO 的基本结构

Fig. 1 The basic structure of ZnO

AZO 透明导电薄膜具有以下特性: ①导电性能好, 电阻率可高达  $10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ ; ②在可见光波段透过率高, 可达 85% 以上; ③对紫外线的吸收率较高, 可达 85% 以上; ④对红外线具有反射性, 反射率高于 70%; ⑤对微波具有衰减性, 衰减率可达 80% 以上; ⑥在氢等离子体中化学稳定性好并且耐磨损; ⑦环境友好, 无污染。由于具有上述优良特性, AZO 薄膜被应用于平面显示、太阳能电池透明电极、微波屏蔽和防护镜、交通工具的风挡玻璃等。

### 2.2 导电原理

AZO 薄膜是在 ZnO 薄膜中掺入浅能级杂质 III 族元素 Al, 杂质能级位于半导体禁带, 且靠近导带底。Al 的原子半径与格点的 Zn 原子半径相近, 它将占据  $\text{Zn}^{2+}$  的晶格格点, 与周围元素形成共价键。Al 的价电子数比 Zn 多一个, 出现了弱束缚的电子, 这个多余的电子只需要很少一点能量, 就可以摆脱束缚成为自由电子,

也就是成为导带中的电子。由于 Al 原子向导带提供电子, 所以 Al 是施主元素。而 ZnO 薄膜是新型的 II - VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料, 本征的 ZnO 薄膜是高阻的 n 型半导体<sup>[18]</sup> (电阻率高于  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ), 几乎不导电。另外氧空位和间隙原子也提供一定的载流子。氧空位和间隙原子相比较, 氧空位提供的载流子远远大于间隙原子提供的载流子, 这是因为间隙原子的形成能比较高, 一般不易形成, 而氧空位的形成却比较容易。氧空位可以通过化学计量比偏离、改变生长和退火条件来实现。所以 AZO 薄膜的主要载流子来源是 Al 元素和氧空位提供。理论计算的 AZO 薄膜杂质提供最佳载流子浓度<sup>[19]</sup> 达到  $1.0034 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 氧空位提供最佳载流子浓度  $2.0069 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 但实际应用中最高能达到  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。目前 AZO 薄膜的电子载流子浓度范围<sup>[20]</sup> 为  $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 电子迁移率范围为  $7 \sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 室温电阻率范围为  $10^{-1} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 AZO 薄膜中, 载流子的迁移率取决于晶粒尺寸和晶界散射。晶粒尺寸越大, 晶相结构越规则, 越致密, 从而迁移率也就越大; 晶界的缺陷和其他物相在晶界处堆积越少, 载流子在晶界处的吸收和散射就越小, 迁移率也会增大; 此外要有合适的载流子浓度, 这是因为载流子过大, 载流子与晶体作用加大, 而且载流子之间也会产生相互影响, 从而降低迁移率, 导致导电性能降低。

### 2.3 光学原理

AZO 膜的禁带宽度为 3.37 eV, 大于可见光上限 3.1 eV, 因此主要吸收紫外光线, 这是因为它能够使价带电子跃迁到导带中, 而可见光不能使价电子跃迁, 光子不被吸收, 故可以透过。在 AZO 薄膜中, 点缺陷和外部掺杂可在材料中产生高浓度的载流子, 从而使其变成简并半导体。透明导电膜的光学带隙依赖于材料中载流子浓度。高的载流子浓度一方面使材料的费米能级移进导带, 产生 Burstein-moss 移动, 从而使带隙展宽; 另一方面电子与电子、电子与电离杂质电荷间相互作用以及杂质带与导带的重叠又可使带隙变窄。但对 AZO 透明导电膜来说, Burstein-moss 移动对带隙的影响总是占主导地位, 所以光学带隙在一定范围内总是随载流子浓度的增加而展宽<sup>[21]</sup>, 所以 AZO 透明导电薄膜会发生‘蓝移’现象。但是高浓度的载流子会引起可见光和红外光的吸收, 因此会导致可见光透过率降低和红外反射率的降低。在理论上, AZO 薄膜存在着多种散射中心和吸收中心, 如晶粒边界、掺杂的原子或离子、晶体缺陷等, 这些因素会在禁带产生一些缺陷能级或者杂质能级, 他们与价带顶的能差是处在可见光或者红外范围内

的, 所以会对光波产生吸收; 光与杂质粒子或缺陷以及晶粒边界的反射作用, 对光也有不同程度上的散射。这两个方面影响了光的能量和密度, 在宏观上就表现为 AZO 薄膜的综合透光率, 目前这种综合透光率大于 85% 以上。

## 3 添加剂元素掺杂 AZO 薄膜性能的研究

Al 元素适量的掺杂会使晶粒长大和组织均匀化, 过量就会形成  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  尖晶石化合物在晶界堆积, 从而抑制晶粒的长大并且减小载流子的迁移率, 影响其导电性能。这是由于材料固溶度的限制, 使得掺杂 AZO 薄膜中 Al 掺杂有限, 产生的载流子浓度也受到限制, 理论上最佳掺杂量<sup>[19]</sup> 为  $C \approx 2.9848\%$ 。近年来研究者们发现在 AZO 薄膜掺入其他元素不仅会增强 AZO 薄膜的光电特性, 而且还能优化其晶体结构和表面形貌, 某些元素还可以降低 AZO 薄膜在酸和碱中的刻蚀速率, 从而改善了 AZO 膜的光电特性和化学稳定性。所以一些研究者就通过共掺杂来优化掺杂的影响, 从而取得性能更优的透明导电薄膜。下面归纳添加剂元素掺入的 AZO 薄膜的结构和光电性能。

### 3.1 结构研究

AZO 薄膜的结构与 ZnO 的结构一致, 都是 (002) 择优生长的纤锌矿结构。而对于添加剂元素掺入的 AZO 薄膜, 很多研究者利用 XRD 分析, 得到的结果也是 (002) 择优生长的六方纤锌矿结构, 这说明添加剂元素与 Al 元素替代 Zn 元素后并没有影响主晶相的变化, 如马正洪<sup>[22]</sup> 等人将 Ag 元素加入到 AZO 薄膜, 在高温下会出现 (111) 的晶相结构, 是因为溶胶凝胶法是在室温下制备 Ag-Al 共掺杂 ZnO 薄膜, Ag 是以稳定的  $\text{Ag}_2\text{O}$  存在; 在高温时, 分解为氧和银, 所以会出现 (111) 的晶相结构, 但主晶相仍是 (002) 取向。一些不呈现 (002) 择优生长的薄膜, 可以通过改变制备条件使得主晶相发生转变, 如江民红<sup>[23]</sup> 等人将 Ti 元素掺入 AZO 薄膜, ATZO 薄膜经 500 °C 保温 3 h 退火后, 择优取向由 (002) 向 (100) 方向转变, 是因为当薄膜经 500 °C 退火时, 由于热激活使掺杂原子, 特别是 Ti 原子的扩散能力提高, 半径较小的  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  充分进入晶格, 而取代了  $\text{Zn}^{2+}$  的位置, 改变了各晶面的表面能, 使 (100) 面的表面能降低, 因而在后续退火过程中, ATZO 薄膜倾向于沿 (100) 面择优生长。所以添加剂元素掺入的 AZO 薄膜, 在结构上与 AZO 薄膜保持一致。另外添加剂元素掺入的 AZO 薄膜由于掺入原子的半径不同, 会在微观结构中表现出不同的晶格畸变, 这些畸变会产生相互的影响, 但主晶相不发生改变。

制备好的薄膜, 需要计算平均晶粒尺寸大小, 以便了解结晶的好坏。一般是平均晶粒尺寸越大, 结晶的效果越好。晶粒尺寸的大小一般通过 Scherrer 公式计算:

$$D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中  $D$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为半高宽衍射峰,  $\theta$  为布拉格角。

### 3.2 导电性能研究

AZO 薄膜导电, 主要是因为 Al 元素代替 Zn 元素的晶格位置, 从而产生一个束缚能较低电子, 获得能量后会成为自由电子, 从而参与导电。AZO 薄膜加入其他元素的目的, 也是为了获得更多的自由电子和更高的迁移率, 使导电性能更突出。两种不同的元素掺入 ZnO 薄膜, 由于原子大小和电负性不同, 会在微观结构里表现不同的特性而相互有影响。在对 AZO 薄膜进行元素添加时, 可以利用元素对微观结构影响机理不同, 获取掺杂效率更好的薄膜, 例如陈建林<sup>[24]</sup>等人利用溶胶凝胶法制备 Sc 元素单独掺杂 ZnO 时, 薄膜几乎不导电, 而 Sc-Al 掺杂 ZnO 时, 与 Al 单独掺杂相比, 电阻率增大了 4~5 倍, 但迁移率增大了数量级, 分析认为,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Sc}^{3+}$  替代  $\text{Zn}^{2+}$  时, 由于二者离子半径的差异, 发生晶格畸变, 这为  $\text{Sc}^{3+}$  固溶于 ZnO 创造了条件, 同时也消除了  $\text{Al}^{3+}$  在晶界处的富集, 二者起到协同效应。但 Minami<sup>[25]</sup>等人采用直流磁控溅射法制备 Sc 掺杂 ZnO 薄膜, 在掺杂 2% Sc 时获得最低电阻率达到  $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这可能是制备方法使得元素在生长薄膜时获得的能量不同造成的, 磁控溅射元素获得能量高, 溶胶凝胶是在低温制备, 获得的能量低, 而不能有效的进行晶格替换。另一些研究者发现不是所有的元素掺杂都使 AZO 薄膜导电性能提高, 如阳生红<sup>[26]</sup>等人用溶胶凝胶法制备的 Al-Y 共掺杂 ZnO 薄膜, 导电性比 AZO 薄膜低 1~2 个数量级, 这主要是因为 Y 元素掺入后薄膜结晶特性变差, 晶粒尺寸变小, 从而导电性能降低, 电阻率增加。产生这种情况的另一种解释是由于 Y 元素掺入后引起较大的形变能使晶格畸变导致界面态增加, 从而在晶体中引入了缺陷能级, 这些缺陷能级在禁带中可能成为电子陷阱, 降低了载流子浓度与迁移率, 导致导电性能的降低, 电阻率增大。多元素掺杂 ZnO 薄膜, 与 AZO 薄膜在微观机理上有所不同, 多元素掺杂会因为不同元素在微观结构上的不同性质而相互有影响, 有协同作用, 也存在抑制作用。

### 3.3 光学性能研究

AZO 薄膜能够使可见光透过, 其原因是半导体禁带宽度比较宽, 大于 3.37 eV。要产生本征激发, 必须吸

收高能量的光, 而可见光能量相对较低, 不能使 AZO 材料产生本征激发, 也就不能被吸收, 因此可见光可以透过薄膜。添加剂元素掺入的 AZO 薄膜的禁带大于 3.4 eV, 光学性能与 AZO 薄膜基本一致, 同样具有吸收紫外光, 透过可见光的性能, 并且对红外光也有高的反射率。但在添加剂元素掺入的 AZO 薄膜中, 由于两种元素掺杂, 元素之间会产生相互协同影响, 使得薄膜散射中心减少, 从而具有更好的光学性能, 如王辉<sup>[27]</sup>等人利用直流磁控溅射法制备的 Al-Zr 共掺杂 ZnO 薄膜在可见光区 (500~800 nm) 平均透过率超过 93%; 另外可以由公式:

$$\alpha = (1/d)\ln(1/T) \quad (2)$$

求得吸收系数  $\alpha$ , 式中  $d$  是薄膜厚度,  $T$  是薄膜透过率。再由吸收系数  $\alpha$  的平方随光子能量的公式:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

描绘出  $\alpha - h\nu$  图像, 然后用一切线法求出禁带宽度  $E_g$ 。式中  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  是光子能量。

## 4 制备添加剂元素掺杂 AZO 薄膜的工艺进展

为了获得不同用途不同要求的高质量 AZO 薄膜, 国内外已经研发出多种 AZO 薄膜的制备技术来调控和改善材料的性能。各种技术虽然各具特点但都致力于完善薄膜性能、降低反应温度、提高控制精度、降低制备成本和适应大规模生产。目前 AZO 薄膜的生产方法主要有: 磁控溅射法<sup>[28-33]</sup>、超声喷雾热解法<sup>[34]</sup>、溶胶-凝胶法 (Sol-gel)<sup>[35-36]</sup>、化学气相沉积法 (MOCVD)<sup>[37]</sup>、脉冲激光沉积法 (PLD)<sup>[38-39]</sup> 等。而对于添加剂元素掺入的 AZO 薄膜而言, 目前报道的主要用到磁控溅射法、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法等。下面介绍这几种方法的原理和优缺点以及制备的添加剂元素掺杂 AZO 薄膜的研究进展。

### 4.1 磁控溅射法

磁控溅射法是目前工业上应用最广泛的制膜方法。磁控溅射法可分为直流磁控溅射法和射频磁控溅射法。直流磁控溅射是当前发展最成熟的技术, 其原理是在电场和交变磁场作用下, 通过惰性离子轰击陶瓷靶材表面, 经能量交换后使靶材表面的中性原子脱离原晶格而逸出, 并转移到衬底表面形成薄膜。因为溅射原子与轰击离子的数量是正比的, 所以完全可以精确控制其薄膜的沉积速率。该方法具有沉积速率高、基片温度低、成膜粘附性好、易控制、成本低、适合大面积镀膜、适合工业化生产等优点。其缺点在于: 所需设备非常复杂, 设备投资高。

Minami<sup>[40]</sup>等人在 2001 年提出采用磁控溅射法制备过渡金属(Cr 或 Co)共掺杂 AZO 薄膜,改善其化学稳定性;后来又采用 V 共掺杂 AZO 薄膜,取得良好的效果。张华福<sup>[41]</sup>等人利用直流磁控溅射法在室温玻璃衬底上制备了可见光透过率高、电阻率低的铝锆共掺杂氧化锌(ZAZO)透明导电薄膜。实验结果表明,溅射功率对 ZAZO 薄膜的结构、形貌和电学性能有很大影响,而对其光学性能影响不大。扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究结果表明,ZAZO 薄膜为六方纤锌矿结构的多晶薄膜,具有垂直于衬底方向的 C 轴择优取向。当溅射功率为 120 W 时,薄膜的电阻率达到最小值  $5.28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,其可见光区平均透过率超过 94%。郭美霞<sup>[42]</sup>用直流磁控溅射法在玻璃衬底上成功制备出了铝钛共掺杂氧化锌(ATZO)透明导电薄膜,研究结果表明,所制备的 ATZO 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜,且具有 C 轴择优取向。当溅射压强为 7.5 Pa 时,薄膜的最小电阻率为  $3.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,薄膜的可见光区平均透过率大于 89%。这些数据说明共掺杂是一种获得更优良 AZO 薄膜性能方法。

马瑞新<sup>[43]</sup>等用射频磁控溅射法制备了 Al-F 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜,结果表明:在  $400^\circ\text{C} \times 60 \text{ min}$  的退火处理时,真空和还原性气氛中退火后的薄膜透光率呈现“蓝移”趋势,空气中退火处理后的薄膜透光率则表现为“红移”;在真空和还原性气氛中,使 FAZO 薄膜的电阻率从未退火时的  $2.16 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  分别降低至  $1.41 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  和  $1.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,透光率则上升到 93% 以上;不同退火气氛下,FAZO 薄膜均具有(002)单一择优取向的多晶六方纤锌矿结构。

#### 4.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶(Sol-Gel)法是一种高效的边缘制膜技术,一般以醋酸锌为原料。在较低温度下,使锌的化合物经液相沉积出来,直接制成涂层,并退火得到多晶结构。Sol-Gel 法便于化学计量控制前驱体溶液,容易修改成份,可定制显微组织,容易引入各种官能团或封装传感元件,成膜均匀性好,对衬底附着力强,生长温度低,且无需真空设备,成本低,适于批量生产。但溶胶-凝胶法也存在不足,如薄膜结晶质量不太好,制备时间较长。

师磊<sup>[44]</sup>采用溶胶-凝胶旋涂工艺在普通玻璃基片上制备出 Al-F 共掺杂 ZnO 薄膜,共掺杂离子浓度从 0.25% 增加到 1.25%,退火气氛分别为空气、氢气和氩气,退火温度均为  $450^\circ\text{C}$ 。结果表明:制备的 Al-F 共掺杂 ZnO 薄膜多数表面平整,晶粒致密均匀,随着掺杂浓度的增加,晶粒呈现出沿(002)晶面择优生长并且

晶粒尺寸逐渐变大(由 17.3 nm 增加到 51.4 nm)。不同气氛下制备的薄膜对可见光透过率均超过 80%;通过比较不同气氛下薄膜的电阻率,发现在  $\text{H}_2$  气氛中退火处理后其电阻率最低为  $9.36 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,此外,与单一掺杂 Al 离子或 F 离子的薄膜相比较,Al-F 共掺杂 ZnO 薄膜电阻率最低。许莹<sup>[11]</sup>等人采用溶胶-凝胶法制备了 Al-N 共掺杂 ZnO 薄膜,结果表明:当 ZnO 溶胶浓度为 0.5 mol/L,Al-N 掺杂摩尔浓度为 10%,热处理温度  $600^\circ\text{C}$  工艺条件时,Al-N 共掺杂 ZnO 薄膜的结晶性能、微观形貌和光电性能最佳。彭益文<sup>[45]</sup>等人用溶胶凝胶法制备 Ce-Al 共掺杂 ZnO 薄膜,在 Al 摩尔分数为 4% 时,掺 Ce 的摩尔分数分别为 2%、4%、6%、8% 的 Ce-AZO 薄膜在可见光区的透射率都达到了空白玻璃的透射率,在波长为 600~780 nm 区间的透过率超过了空白玻璃,如在波长 680 nm 空白玻璃只有 90% 的透过率,而 Ce-AZO 薄膜透过率可达 93%。

#### 4.3 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积(PLD)法是上世纪 80 年代后发展起来的一种真空物理沉积方法。PLD 技术是在生长材料时,高能脉冲激光使靶材表面的材料蒸发出来,这样能保证蒸发出来的元素的化学计量比和靶材中的保持一致。蒸发出来的粒子流一般出现在靶材表面,并以很大的速度向远离靶材的方向扩散,最后在衬底上形成薄膜。PLD 的主要优势在于它能产生高能的粒子源,可以在低温衬底上(一般在  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  之间)生长出高质量的薄膜。又因为 PLD 法在沉积过程中相对原子浓度可基本保持不变,所以可以制备出接近理想配比的薄膜。PLD 法具有良好的保成分性、沉积速率高、实验周期短、沉底温度低、制备薄膜均匀、工艺参数可调、对靶材无限制、可制备多种薄膜材料等优点,但其对沉积条件的要求较高,同时 PLD 在掺杂控制、平滑生长多层膜等方面也存在一定的困难,因此难以进一步提高薄膜的质量。

黄文娟<sup>[46]</sup>采用 PLD,在单晶 Si(100)衬底上制备 Co-AZO 薄膜,通过 XRD 谱线分析表明,所有 Co-AZO 薄膜都具有六角纤锌矿结构,且沿(002)方向择优生长。实验表明,薄膜厚度对 ZnO 层结晶有很大的影响,适当的 ZnO 层厚度,可以获得高结晶质量的 ZnO 薄膜。分析还表明,在 Co-AZO 薄膜中,Al,Co 含量存在一个最佳比值,约为 1:1,这个比例使得薄膜具有最好的结晶质量。另外用光致发光(PL)光谱手段分析表明:Co 含量的增加导致薄膜的发光谱线发生明显变化,薄膜的缺陷发光峰增强,薄膜中除了本来存在的锌空位,氧空位和锌反位之外,还出现了一定浓度的锌间隙缺陷。高

浓度的 Al 掺杂, 导致薄膜缺陷发光峰的强度大幅度增强, 其中, 锌空位和锌间隙缺陷的发光峰强度直接增加了一个数量级。

## 5 添加剂元素掺杂 AZO 薄膜的应用与展望

添加剂元素掺入的 AZO 薄膜是为了获得更好的光电特性而在 AZO 薄膜的基础上发展而来。因此它可以用于 AZO 薄膜的所有应用领域, 如太阳能电池的透明电极、屏幕显示、热反射镜、透明表面发热器、柔性发光器件、塑料液晶显示器、可折叠太阳能电池以及计算机房和雷达屏蔽保护等。另外, 随着对掺杂 ZnO 薄膜发光特性研究的深入, 研究人员发现了许多不同波长的发光峰, 特别是蓝紫发光峰, 使得掺杂 ZnO 有可能成为继 GaN 之后又一种新的蓝光材料<sup>[47]</sup>。所以添加剂元素掺入的 AZO 薄膜今后也可能成为性能优良的发光材料。

添加剂元素掺入的 AZO 薄膜因其多项性能优于 AZO 薄膜, 因此有着更为广泛的应用。但目前对该工艺研究还不够深入和全面, 为了促进添加剂元素掺杂 AZO 薄膜技术的成熟和广泛应用, 今后还需要在以下方面重点开展工作:

- (1) 一种或多种添加剂元素掺杂 AZO 薄膜的性能和微观机理研究;
- (2) 低温和室温添加剂元素掺杂 AZO 薄膜的制备以及制备工艺条件;
- (3) 添加剂元素掺杂 AZO 薄膜在纳米尺度上的特性;
- (4) 拓展新的应用领域;
- (5) 不断开发性能优异的实用新型透明导电材料;
- (6) 研究添加剂元素掺入的 AZO 薄膜的发光特性。

随着添加剂掺入的 AZO 薄膜研究的深入, 必将推动 AZO 薄膜技术不断发展、成熟, 拓展其应用领域, 带动 AZO 薄膜产业快速发展。

## 参考文献 References

- [1] Badeker K. Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Ampounds [J]. *Ann Phy*, (Leipzig), 1907, 22(4): 749-766.
- [2] Cheng Lishun(成立顺), Sun Benshuang(孙本双), Zhong Jingming(钟景明), et al. ITO 透明导电薄膜的研究进展 [J]. *Journal of Rare Metals* (稀有金属快报), 2008, 27(3): 10-16.
- [3] Chen Fu(陈 福), Zhao Enlu(赵恩录), Zhang Wenling(张文玲), et al. AZO 导电薄膜的研究进展及应用 [J]. *Journal of Glass* (玻璃), 2007, 34(2): 13-15.
- [4] Xu Shaoliang(徐绍亮), Pang Xiaolu(庞晓露), Yang Huisheng(杨会生), et al. 射频反应磁控溅射法制备 ZnO: Al 透明导电薄膜的光电性能 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2011, 40(1): 451-454.
- [5] Shi Sujun(石素君), Zhu Deliang(朱德亮), Lü Youming(吕有明), et al. 氩气退火对氢掺杂 AZO 薄膜电学性能的影响 [J]. *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报), 2012, 33(7): 742-746.
- [6] Cao H T, Pei Z L, Gong J, et al. Transparent Conductive Al and Mn Doped ZnO Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184(1): 84-92.
- [7] Chie J L, Cheng K P, Hsueh Lung H L, et al. Transparent Conducting Sc-Codoped AZO Film Prepared from ZnO: Al-Sc by RF-DC Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16): 5349-5354.
- [8] Lin W, Ma R X, Shao W, et al. Structural, Electrical and Optical Properties of Gd Doped and Undoped ZnO: Al (AZO) Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(11): 5179-5183.
- [9] Wang X C, Li G M, Wang Y H, et al. Synthesis and Characterization of Well-Aligned Cd-Al Codoped ZnO Nanorod Arrays [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 469(4/6): 308-312.
- [10] Leng Chunbo(冷春波), Lu Shixiang(卢士香), Xu Wenguo(徐文国). 镉、铝共掺杂纳米氧化锌的合成、性质及其光催化降解性能研究 [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2010, 30(11): 51-52.
- [11] Jiang M H, Liu X Y. Structural, Electrical and Optical Properties of Al-Ti Codoped ZnO (ATZO) Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 3175-3178.
- [12] Xu Ying(许 莹), Wang Juan(王 娟), Du Yubo(窦玉博), et al. Al-N 共掺杂型 ZnO 薄膜的制备及其性能研究 [J]. *Journal of Materials Engineering* (材料工程), 2010, (11): 11-16.
- [13] Yuan Yuzhen(袁玉珍), Wang Hui(王 辉), Zhang Huaifu(张化福). 膜厚对 Zr-Al 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜结构和光电性能的影响 [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2010, 29(1): 169-173.
- [14] Zhou Aiping(周爱萍), Liu Hanfa(刘汉法), Zhang Huaifu(张化福). 直流磁控溅射法制备铝铬共掺杂氧化锌薄膜及其结构和光电性能的研究 [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2010, 39(6): 1490-1493.
- [15] Fan Zhixin(范志新), Chen Jiulin(陈玖琳), Sun Yicai(孙以材), et al. AZO 透明导电薄膜的特性、制备与应用 [J]. *Vacuum* (真空), 2000(5): 10-13.
- [16] Sun Yihua(孙宜华). AZO Transparent Conductive Oxide Target Fabrication of Thin Film (AZO 透明导电氧化物靶材及其

- 薄膜制备的研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [17] Liu Yaodong(刘耀东), Fan Weiguang(范伟光), Gu Lijuan(谷立娟), *et al.* 脉冲激光法室温下沉积紫外发光 AZO 薄膜[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2007, 36(z3): 440–442.
- [18] Hsu C Y, Ko T F, Huang Y M. Influence of ZnO Buffer Layer on AZO Film Properties by Radio Frequency Magnetron Sputtering [J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2008, 28: 3 065.
- [19] Fan Zhixin(范志新), Sun Yicai(孙以材), Chen Jiulin(陈玖琳), *et al.* 氧化物半导体透明导电薄膜的最佳掺杂含量理论计算[J]. *Journal of Semiconductors*(半导体学报), 2001, 22(11): 1 382–1 386.
- [20] Gong Feng(巩锋). *Study on Properties of Al: ZnO Films Prepared by The Sol-Gel Method*(溶胶凝胶法制备 Al: ZnO 薄膜及其性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2003.
- [21] Zhang Deheng(张德恒). 透明导电膜中光吸收边的移动[J]. *Semiconductor Magazine*(半导体杂志), 1998, 23(3): 34–43.
- [22] Ma Zhenghong(马正洪), Tan Honglin(谭红琳), Ai Guoqi(艾国齐), *et al.* Ag-Al 共掺杂 ZnO 薄膜的结构及其光学性能的研究[J]. *Hot Working Technology*(热加工工艺), 2011, 40(3): 33–35.
- [23] Jiang Minhong(江民红), Liu Xinyu(刘心宇). [100]取向 Al-Ti 共掺杂 ZnO 薄膜的制备与光电性能研究[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2008, 23(6): 1 101–1 105.
- [24] Chen Jianlin(陈建林), Chen Jian(陈荐), He Jianjun(何建军), *et al.* Al-Sc 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的掺杂机制[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2011, 39(7): 1 112–1 117.
- [25] Minami T, Yamamoto T, Miyata T. Highly Transparent and Conductive Rare Earth-Doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 366(1): 63–68.
- [26] Yang Shenghong(阳生红), Jiang Zhijie(蒋志洁), Zhang Rili(张日理), *et al.* Al-Y 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜制备及光电性能研究[J]. *Journal of Sun Yatsen University*(中山大学学报), 2011, 50(6): 35–38.
- [27] Wang Hui(王辉), Yuan Yuzhen(袁玉珍), Zhang Huaifu(张化福), *et al.* Al-Zr 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜制备及光电性能研究[J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*(光电子·激光), 2009, 20(12): 1 606–1 609.
- [28] Huang Wen(黄稳), Yu Zhou(余洲), Liu Lian(刘连), *et al.* 射频溅射工艺参数对 AZO 薄膜结构和性能的影响[J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2012, 43(12): 1 553–1 555.
- [29] Jia Fang(贾芳), Qiao Xueliang(乔学亮), Chen Jianguo(陈建国), *et al.* 磁控溅射制备 AZO/Ag/AZO 透明导电膜的性能研究[J]. *Optical and Electronic Engineering*(光电工程), 2007, 34(12): 38–41.
- [30] Wu Yuebo(吴跃波), Luo Minxue(罗敏雪), Lei Sheng(雷声), *et al.* 磁控溅射功率对掺 Al 氧化锌薄膜特性的影响[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*(传感器与微系统), 2011, 30(6): 36–38.
- [31] Ma Xiaocui(马晓翠), Ye Jiacong(叶家聪), Cao Peijiang(曹培江), *et al.* 射频溅射功率对 AZO 薄膜结构及光电特性和热稳定性的影响[J]. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), 2010, 31(2): 235–238.
- [32] Zhang Liwei(张丽伟), Lu Jingxiao(卢景霄), Duan Qiliang(段启亮), *et al.* 磁控溅射法制备 AZO 薄膜的工艺研究[J]. *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料), 2005, 24(8): 46–48.
- [33] Guo Xingyuan(郭杏元), Xu Sheng(许生), Zeng Pengju(曾鹏举), *et al.* 直流磁控溅射制备大面积 AZO 透明导电薄膜[J]. *Vacuum*(真空), 2010, 47(4): 46–50.
- [34] Yan Zhichen(严志宸), Zhang Haiming(张海明), Gao Bo(高波), *et al.* 超声喷雾热解法制备铝掺杂氧化锌薄膜[J]. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), 2010, 39(6): 1 376–1 380.
- [35] Li Shuai(李帅), Wang Feng(王峰), Tian Wei(田伟), *et al.* Sol-Gel 法制备 Al 掺杂 ZnO 薄膜及其性能的探究[J]. *Materials Review Network*(材料导报网刊), 2011, 6(1): 25–29.
- [36] Mamta S, Mehra R M. Sol-Gel Derived Zinc Oxide Films Alloyed with Cobalt and Aluminium [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14): 3 725.
- [37] Chen Zhaoquan(陈兆权), Liu Minghai(刘明海), Liu Yuping(刘玉萍), *et al.* PECVD 制备 AZO(ZnO: Al)透明导电薄膜[J]. *Acta Physica Sinica*(物理学报), 2009, 58(6): 4 260–4 266.
- [38] Hu Shaoliu(胡少六), Jiang Chao(江超), Long Hua(龙华), *et al.* AZO 薄膜双靶 PLD 沉积及其光学性能分析[J]. *Piezoelectric and Acoustic Light*(压电与声光), 2004, 26(2): 119–121.
- [39] Jiang Chao(江超), Wang Youqing(王又青). 脉冲激光沉积 AZO 薄膜及其光学性质研究[J]. *Laser Journal*(激光杂志), 2008, 29(5): 79–80.
- [40] Minami T, Suzuki S, Miyata T. Transparent Conducting Impurity Co Doped Al: ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398–399(1): 53–58.
- [41] Zhang Huaifu(张化福), Liu Hanfa(刘汉法), Yuan Changkun(袁长坤), *et al.* 铝锆共掺杂氧化锌透明导电薄膜的低温制备及特性研究[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报), 2010, 30

- (3): 306–310.
- [42] Guo Meixia(郭美霞). 铝钛共掺杂氧化锌透明导电薄膜的制备与性能研究[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*(液晶与显示), 2011, 26(2): 161–164.
- [43] Ma Ruixin(马瑞新), Wang Haifeng(王海峰), Wang Mukong(王目孔), *et al.* 退火气氛对 Al-F 共掺杂 ZnO 薄膜结构和光电性能的影响[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报), 2011, 32(1): 49–52.
- [44] Shi Lei(师磊). 掺杂工艺对 Al-F 共掺杂 ZnO 薄膜性能的影响[J]. *Science and Technology of Overseas Building Materials*(国外建材科技), 2008, 29(2): 56–63.
- [45] Peng Yiwen(彭益文), Zeng Heping(曾和平), Yu Li(余力). 纳米铈-铝共掺杂氧化锌透明薄膜的光学性能研究[J]. *Journal of South China Normal University*(华南师范大学学报), 2012, 44(4): 77–81.
- [46] Huang Wenjuan(黄文娟). *Study on the Synthesis and Properties of Al-Co Doped ZnO Thin Films*(Al-Co 共掺杂 ZnO 薄膜制备与性能研究)[D]. Anhui: University of Anhui, 2011.
- [47] Meng Junxia(孟军霞), Ma Shuyi(马书懿), Chen Haixia(陈海霞), *et al.* Al 掺杂 ZnO 薄膜的微结构及光学特性研究[J]. *Functional Materials*(功能材料), 2010, 41(8): 1317–1320.

## 中科院理化技术研究所高稳定石墨烯基催化剂研究取得进展

由于石墨烯独特的物理化学性质及其与其它材料的协同效应,以石墨烯为基础的复合催化剂在电催化、光催化领域引起科研工作者的广泛关注,并取得一系列重要进展。相比之下,石墨烯基催化剂在热催化领域的发展仍较为缓慢。这主要归因于石墨烯基催化剂在热催化中的固有缺点:首先,石墨烯纳米片之间的强  $\pi$ - $\pi$  相互作用力使催化剂团聚严重从而遮蔽了大量活性位点;其次,石墨烯与其表面负载的纳米催化剂之间作用力较弱,使得负载的纳米催化剂颗粒容易发生迁移、团聚长大从而降低甚至失去催化活性。因此,发展新的策略来解决以上问题是石墨烯基催化剂在热催化领域广泛应用的前提。

近期,中科院理化技术研究所超分子光化学研究团队张铁锐研究员和美国加州大学河滨分校殷亚东教授合作发展了一种“介孔二氧化硅封装保护”策略成功解决了上述问题。在题为“Graphene-Supported Ultrafine Metal Nanoparticles Encapsulated by Mesoporous Silica: Robust Catalysts for Oxidation and Reduction Reactions”的文章中,研究人员将石墨烯/铂纳米颗粒复合催化剂封装在介孔二氧化硅纳米片中。这种三明治结构不仅能够利用介孔二氧化硅的限域空间有效抑制金属纳米颗粒在石墨烯表面的团聚和长大,使催化剂在高达 700 °C 的高温条件下仍然能够保持稳定,还可以减少石墨烯纳米片之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用,使该复合催化剂在溶液中具有优异的分散性能。这种介孔二氧化硅保护的催化剂不仅在硝基苯加氢反应中显示出较高的催化活性和可多次循环使用性能,而且在诸如一氧化碳氧化和水汽反应等高温催化反应中也都显示出极佳的稳定性。此外,即使该催化剂被有机毒化分子毒化,也可以通过简单的热处理完全恢复活性。该方法还具有很好的通用性,铂纳米颗粒可以替换成诸如钯、钌等其它金属纳米催化剂。

相关研究结果以“热点文章(Hot Paper)”形式发表在国际化学领域期刊《德国应用化学》(Angewandte Chemie International Edition),并被选为当期“内封面(Inside Cover)”向读者重点推荐。随后国际著名科学媒体 Materials Views 以“A Robust Graphene-Supported Catalyst”为题对该研究进行了亮点点评(Highlight)。该报道认为,这种石墨烯模板和“介孔二氧化硅封装保护”策略的组合提供了一个健壮的开发高稳定工业相关催化剂的平台。

相关研究工作得到了科技部国家重点基础研究计划,国家自然科学基金委优秀青年科学基金项目、重大研究计划培育项目、面上项目,中组部青年拔尖人才支持计划,中国科学院知识创新项目及太阳能行动计划的大力支持。

(From [http://www.cas.cn/ky/kyjz/201312/t20131217\\_4000282.shtml](http://www.cas.cn/ky/kyjz/201312/t20131217_4000282.shtml))