

文章编号: 1007-4627(2009)02-0154-04

## 改进的SILAR法制备ZnO薄膜及其表征<sup>\*</sup>

张 苓<sup>1</sup>, 刘 杰<sup>1</sup>, 侯明东<sup>1</sup>, 孙友梅<sup>1</sup>, 段敬来<sup>1</sup>, 姚会军<sup>1</sup>, 莫 丹<sup>1,2</sup>, 陈艳峰<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 采用一种改进的液相成膜技术——连续离子层吸附与反应(SILAR)法, 用锌氨络离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液作为独立的前驱体溶液, 以载玻片为衬底, 在 $(125 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的温度下沉积出致密、透明的ZnO薄膜。分别用冷场发射型扫描电镜(FESEM)和X射线衍射(XRD)分析了薄膜样品的表面形貌和结晶状态, 用紫外-可见分光光度计(UV-Vis spectroscopy)研究了薄膜样品的发光性能。结果表明: 获得样品为六角纤锌矿结构的多晶薄膜材料沿 $[002]$ 方向择优生长; 样品表面均匀、致密, 厚度约为550 nm; 在可见光波段具有高的透射率( $>80\%$ )。

**关键词:** SILAR法; ZnO; 薄膜; 表征

**中图分类号:** O484      **文献标识码:** A

### 1 引言

ZnO 是一种重要的氧化物半导体材料, 具有宽的带隙(3.37 eV), 在室温下激子束缚能高达60 meV, 可实现室温紫外激光发射; 在大气中具有高的化学稳定性和热稳定性<sup>[1]</sup>, 无毒, 是种“绿色”环保材料。因此被广泛应用于表面声波器件、气体传感器、太阳能电池电极和紫外光发射器件<sup>[2]</sup>。ZnO薄膜的制备方法主要有溶胶-凝胶<sup>[3]</sup>、射频磁控溅射<sup>[4]</sup>、分子束外延<sup>[5]</sup>、金属有机物化学气相沉积<sup>[6]</sup>和脉冲激光沉积<sup>[7]</sup>等。与前述方法不同, 由Nicolau首创并应用于薄膜制备的连续离子层吸附与反应法<sup>[8]</sup>(SILAR; successive ionic layer adsorption and reaction)是种简单易行的方法。它集化学浴沉积和原子层外延生长的优点于一身, 无需大型的真空设备, 生产成本低, 薄膜厚度可控, 易掺杂, 适于大面积成膜。用SILAR法生长薄膜已经引起了国内外学者的研究兴趣, 开展了单一组分和多组分复合薄膜的研究, 包括II-VI, I-VI 或V-VI族化合物半导体薄膜, 如单一组分膜  $\text{ZnS}$ <sup>[9]</sup>,  $\text{CdS}$ <sup>[10]</sup>,  $\text{CuS}$ <sup>[11]</sup>,  $\text{AgS}$ <sup>[12]</sup>和  $\text{Zn Se}$ <sup>[13]</sup>; 多组分复合膜  $\text{Cd}_x\text{-Zn}_{1-x}\text{S}$ <sup>[14]</sup>,  $\text{CuInS}_2$ <sup>[15]</sup>,  $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{S}$ <sup>[16]</sup>和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ <sup>[17]</sup> 等。

ZnO薄膜的SILAR法制备已有成功的报道<sup>[18]</sup>。

众所周知, 薄膜性能强烈地依赖于工艺参数。在常规 SILAR 法中, 采用  $90^\circ\text{C}$  水浴作为热源。虽然用这种方法沉积的薄膜生长速率较快, 但是薄膜的颗粒尺寸较大(150—300 nm)、结晶度较低、晶粒的择优取向不太显著和可见光透射率较低( $<50\%$ )。通过对 SILAR 法生长机理的深入分析, 发现前驱体层的快速热分解对获得薄膜的微观结构有重要影响。因此选用一种比水的沸点更高的热源可以显著地提高薄膜的质量。

本文采用改进的 SILAR 法制备出了均匀、致密、透光性好的 ZnO 薄膜。热源选用温度为 $(125 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的有机溶液乙二醇(沸点为 $197.6^\circ\text{C}$ )。采用冷场发射型扫描电镜(FESEM)、X射线衍射(XRD)及紫外-可见分光光度计(UV-Vis spectroscopy)对获得的样品进行表征, 并简要地分析了薄膜的生长机理。

### 2 实验

ZnO 薄膜分别采用常规SILAR法和改进的SILAR法制备。实验中选用载玻片(75 mm×25

\* 收稿日期: 2008-10-09; 修改日期: 2008-11-04

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10775161, 10375079, 10575125); 中国科学院“西部之光”人才培养计划联合学者项目(O850130XL0)

作者简介: 张苓(1980—), 女(汉族), 陕西西安人, 研究实习员, 从事粒子与固体之间相互作用研究;

E-mail: zhangling@impcas.ac.cn

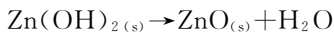
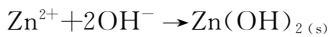
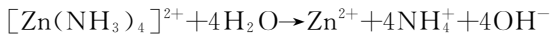
mm×1 mm)为衬底,经严格洁净处理干燥后备用。配置一定浓度的锌氨络离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 前驱体溶液,pH值为9.0—11.0,循环次数一般为50—100 cycle。具体步骤为:先将洁净的衬底放入前驱体溶液20 s,吸附锌氨络离子;然后在去离子水中静置25 s,使锌氨络离子水解转化为氢氧化锌;接着在超声仪器中清洗30 s,细化薄膜颗粒并去除附着力不强的大颗粒;最后将衬底浸入到热源中20 s。完成上述4步为薄膜生长的一个周期,循环数个周期得到一定厚度的薄膜。

采用FESEM(JSM-6701F),XRD(X'pert PRO,Cu靶 $K_\alpha$ , $\lambda=0.154056$  nm)和UV-Vis spectroscopy(Lambda 900,Perkin Elmer)研究了薄膜的形貌、结构及光学性质。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 生长机理

根据实验步骤,衬底浸入前驱体溶液片刻后取出,衬底上吸附的一层液体称为前驱体层。本实验中,前驱体层是锌氨络离子。将衬底静置于水中,前驱体层发生如下反应:



第1反应式为水解反应,随着 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{OH}^-$ 浓度的不断增加,在衬底上形成一层固态 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。依据液相化学成膜机理<sup>[19]</sup>,首先发生非均相沉积,这有利于形成连续、致密的薄膜。最后关键的一步是将衬底浸入到高温介质中,由于衬底经历一个快速的升温时间,吸附在衬底上的水蒸发,同时高温可使中间体相 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 发生脱水反应,有利于完全转变为 $\text{ZnO}$ 。这样就获得了一层 $\text{ZnO}$ 薄膜。循环数次,即得一定厚度的 $\text{ZnO}$ 薄膜。

#### 3.2 微观形貌分析

用改进的SILAR法所得的样品宏观上呈现亮红色,表面光滑,透光性好,与衬底的附着力强。图1(a)是常规SILAR法经过100次循环周期获得的样品A的表面形貌;图1(b)是改进方法后经过100cycle循环获得的典型样品B的表面形貌。图1(c)和(d)分别是样品B的高倍表面形貌和断面形

貌。可以看出,样品B表面均匀、连续性好,基本上无孔洞,具有明显的非均相生长特征,其致密性远远高于样品A。高倍FESEM照片显示薄膜表面由圆球状颗粒密集排列而成,颗粒尺寸大小在100 nm左右,厚度约为550 nm。说明用改进的方法获得的薄膜颗粒尺寸和均匀度均优于常规SILAR法获得的薄膜,从而提高了 $\text{ZnO}$ 薄膜的质量。

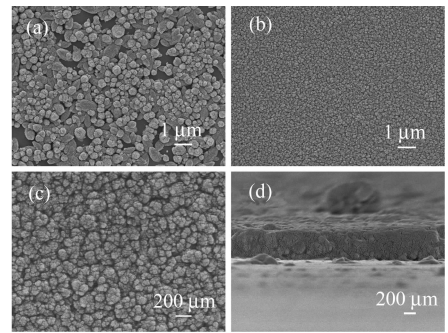


图1  $\text{ZnO}$  薄膜的 FESEM 形貌

(a)常规SILAR法制备的典型样品A,(b)改进 SILAR 法制备的典型样品B,(c)样品B的高倍形貌,(d)样品B的断面形貌。

#### 3.3 XRD 分析

图2(a)和(b)它们分别是样品A和B的XRD谱,图2(c)是 $\text{ZnO}$ 粉末衍射标准卡片(JCPDS 36—1451)谱。与标准卡对比可知,样品的衍射峰均来自

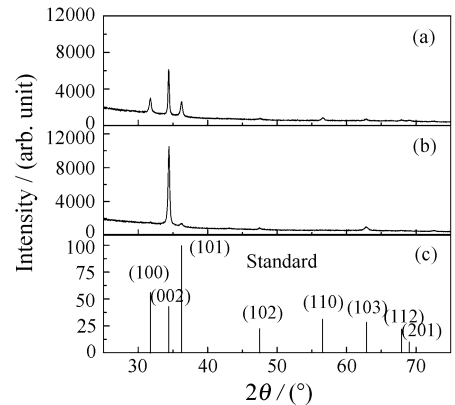


图2  $\text{Zn}$  薄膜的XRD谱

(a)常规 SILAR 法制备的典型样品A,(b)改进SILAR法制备的典型样品B,(c) $\text{ZnO}$ 粉末的标准谱。

$\text{ZnO}$ ,没有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的衍射峰出现。位于 $31.75^\circ$ , $34.42^\circ$ , $36.25^\circ$ , $47.50^\circ$ 和 $62.87^\circ$ 的5个衍射峰分别对应于 $\text{ZnO}$ 的(100),(002),(101),(102)和(103)晶面,表明样品均属于六角纤锌矿结构。其各衍射峰的相对强度与 $\text{ZnO}$ 粉末衍射标准卡片的不

同,说明样品沿某一晶面择优生长。研究表明,晶粒的择优取向是影响薄膜性能的一个重要因素<sup>[20]</sup>。

为了确定薄膜的择优取向,用织构系数(TC)定量地表示出薄膜沿各晶面的生长情况。计算公式<sup>[21]</sup>如下:

$$TC(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i) / I_0(h_i k_i l_i)}{(1/N) \times \sum_{i=1}^N (I(h_i k_i l_i) / I_0(h_i k_i l_i))}$$

其中,  $I_0(h_i k_i l_i)$  代表 ZnO 粉末衍射标准卡片中对应  $(h_i k_i l_i)$  晶面的衍射强度,  $I(h_i k_i l_i)$  为分析样品的  $(h_i k_i l_i)$  晶面的衍射强度,  $N$  为发生衍射晶面的个数。在多晶样品中,各晶面的  $TC(h_i k_i l_i) = 1$ ; 如果  $TC(h_i k_i l_i) > 1$ , 表明沿  $(h_i k_i l_i)$  晶面方向择优取向生长。图3给出了样品B经计算获得的(100), (002), (101), (102)和(103)晶面的织构系数值。可见,除了(002)晶面的织构系数值达到3.4外,其余晶面(100), (101), (102)和(103)的TC值都小于0.6, 说明样品B沿(002)晶面择优取向生长。

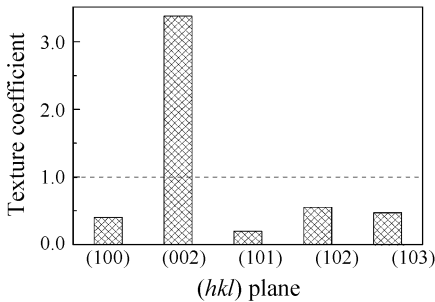


图3 改进的 SILAR 法制备 ZnO 薄膜(100), (002), (101), (102)和(103)晶面的织构系数值

### 3.4 光学性能分析

图4给出了改进的 SILAR 法在室温下 300—800 nm 波段的透射光谱,表现为高的透射率(>80%)。

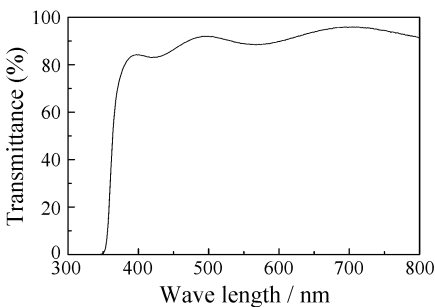


图4 改进的 SILAR 法制备 ZnO 薄膜的透射光谱

这种具有高透射率的 ZnO 薄膜在用作太阳能电池

窗口材料方面具有很大的潜力<sup>[2]</sup>。吸收边在 350—380 nm 之间突变,说明薄膜的结晶度好,这与 XRD 谱显示结果一致。

对于直接带隙半导体材料,薄膜的吸收系数可以用  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  公式计算,其中  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  是入射光子的能量,  $E_g$  是价带和导带的能量差,即能隙,  $A$  为与材料相关的常数。根据上式和透射光谱图中的数据进行处理并作  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线(见图5),得到线性吸收边。将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交,即  $\alpha = 0$  处,可以确定 ZnO 薄膜的光学带隙  $E_g = 3.49$  eV,比常规报道的 ZnO 带隙值 3.37 eV<sup>[2]</sup> 略大。

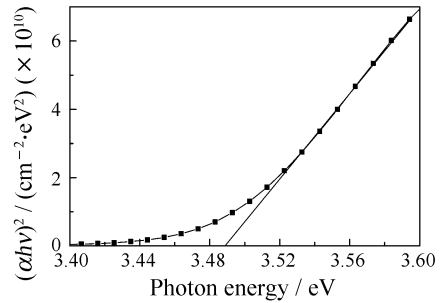


图5 改进的 SILAR 法制备 ZnO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  图

## 4 结论

用改进的 SILAR 法在玻璃衬底上制备了透明的 ZnO 薄膜,用光谱学方法确定薄膜的带隙为 3.49 eV。结果表明,选用温度为  $(125 \pm 5)$  °C 的乙二醇作为热源可以有效地提高 ZnO 薄膜的质量,获得均匀、致密、沿 [002] 方向择优生长、在可见光波段具有高的透射率(>80%)的薄膜。另外,这种改进的软化学成膜方法,可以用于其它氧化物半导体的制备,具有潜在的应用价值。

### 参考文献 (References):

[1] Chen Guanghua, Deng Jinxiang. Nanometer Thin Film Technology and Application, Beijing: Chemistry Industry Press, 2004, 88(in Chinese).  
(陈光华, 邓金祥. 纳米薄膜技术与应用, 北京: 化学工业出版社, 2004, 88.)

[2] Peng X P, Xu J Z, Zang H, et al. J Luminescence, 2008, 128: 297.

[3] Liu Z F, Jin Z G, Li W, et al. Mater Lett, 2005, 59: 3620.

- [4] Kim D, Shimomura T, Wakaiki S, *et al.* Phys, 2006, B376/377: 741.
- [5] Ko H J, Chen Y, Hong S K, *et al.* J Crystal Grow, 2000, 209: 816.
- [6] Kim D C, Kong B H, Jun S O, *et al.* Thin Solid Films, 2008, 516: 5562.
- [7] Villanueva Y Y, Liu D R, Cheng P T. Thin Solid Films, 2006, 291: 175.
- [8] Nicolau Y F. Appl Surf Sci, 1985, 22/23: 1061.
- [9] Laukaitis G, Lindroos S, Tamulevičius S, *et al.* Mater Sci & Eng, 2000, A288: 223.
- [10] Sankapal B R, Mane R S, Lokhande C D. Mater Res Bull, 2000, 35: 177.
- [11] Lindroos S, Arnold A, Leskelä M. Appl Surf Sci, 2000, 158: 75.
- [12] Pathan H M, Salunkhe P V, Sankapal B R, *et al.* Mater Chem and Phys, 2001, 72: 105.
- [13] Kale R B, Lokhande C D. Mater Res Bull, 2004, 39: 1829.
- [14] Laukaitis G, Lindroos S, Tamulevičius S, *et al.* Appl Surf Sci, 2000, 161: 396.
- [15] Sankapal B R, Ennaoui A, Guminskaya T, *et al.* Thin Solid Films, 2005, 480/481: 142.
- [16] Kundakci M, Ates A, Astam A, *et al.* Phys: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, E40: 600.
- [17] Lokhande C D, Sankapal B R, Sartale S D, *et al.* Appl Surf Sci, 2001, 182: 413.
- [18] Gao X D, Li X M, Yu W D, *et al.* J Crystal Grow, 2006, 291: 175.
- [19] Jin Zhengguo, Liu Xiaoxin, Bu Shaojing, *et al.* Materials Review, 2003, 17(3): 66(in Chinese).  
(靳正国, 刘晓新, 步绍静等. 材料导报, 2003, 17(3): 66.)
- [20] Liu Xiaolin, Chen Xiaoqin, Qi Yajun, *et al.* Physics Progress, 2006, 6(3, 4): 495(in Chinese).  
(刘晓林, 陈晓琴, 祁亚军等. 物理学进展, 2006, 6(3, 4): 495.)
- [21] Liu J, Duan J L, Toimil-Molares M E, *et al.* Nanotechnology, 2006, 17: 1922.

## Preparation and Characterization of ZnO Films by Modified SILAR Method\*

ZHANG Ling<sup>1, 1)</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, HOU Ming-dong<sup>1</sup>, SUN You-mei<sup>1</sup>,  
DUAN Jin-lai<sup>1</sup>, YAO Hui-jun<sup>1</sup>, MO Dan<sup>1, 2</sup>, CHEN Yan-feng<sup>1, 2</sup>

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

**Abstract:** A modified solution method, successive ionic layer adsorption and reaction(SILAR), was applied to prepare transparent zinc oxide(ZnO) film on glass substrate at  $(125 \pm 5)^\circ\text{C}$  in mixed ion precursor solution. The surface morphology and crystallizations of films were analyzed by field emission scanning microscopy(FESEM) and X-ray diffraction(XRD), respectively. The optical properties of the films were studied by ultraviolet visible(UV-Vis)spectroscopy. The results show that the obtained samples are polycrystalline films of hexagonal wurtzite structure, with the preference of  $[002]$  orientation. The as-deposited films exhibit uniform and compact surface morphology, with the film thickness of 550 nm, and have high transmittance in the visible band( $>80\%$ ).

**Key words:** SILAR method; zinc oxide; thin film; characterization

\* **Received date:** 9 Oct. 2008; **Revised date:** 4 Nov. 2008

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10775161, 10375079, 10575125); Western Light Talents Training Co-scholar Program of Chinese Academy of Sciences(O850130XL0)

1) E-mail: zhangling@impcas.ac.cn