

不同衬底温度对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响

贾相华, 黄海亮, 付斯年, 朱瑞华, 左桂鸿, 曹洪忠, 李月英

(牡丹江师范学院 黑龙江省新型碳基功能与超硬材料重点实验室, 黑龙江 牡丹江 157001)

摘 要: 利用磁控溅射在玻璃基片上制备了不同衬底温度下的 ZnO 薄膜. 借助 X 射线衍射仪 (XRD)、吸收光谱、光致发光谱 (PL) 等手段研究了衬底温度对 ZnO 薄膜的微结构、光致发光性能的影响. 结果表明: 所有样品均呈现 ZnO 六角纤锌矿结构且具有高度 c 轴择优取向; ZnO 薄膜在可见区的吸收系数很小, 在紫外区有很高的吸收系数; 室温下的荧光光谱显示薄膜具有较强的紫光发射.

关键词: ZnO 薄膜; 衬底温度; 光致发光谱

中图分类号: TN304

文献标志码: A

文章编号: 1007-2683(2014)01-0108-04

Effect of Substrate Temperature on Crystalline Characteristics and Optical Properties of ZnO Thin Films

JIA Xiang-hua, HUANG Hai-liang, FU Si-nian, ZHU Rui-hua,
ZUO Gui-hong, CAO Hong-zhong, LI Yue-ying

(Mudanjiang Normal College, Heilongjiang Province of Carbon-based Function and Superhard Materials Laboratory, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: ZnO thin films were deposited on glass substrates under different substrate temperatures by rf reactive sputtering. We have studied the influence of growth temperature on microstructural, photoluminescence properties of ZnO thin films of by X-ray diffraction (XRD), absorption spectrum, photoluminescence spectrum (PL). The results indicate that ZnO thin films exhibits a hexagonal wurtzite structure with preferred c-axis orientation; absorption coefficient of the ZnO films in the visible region very small, with absorption coefficient is very high in the ultra-violet region; photoluminescence spectra show that the thin films have strong emission of and violet light.

Key words: ZnO thin film; substrate temperature; photoluminescence

0 引 言

ZnO 是一种直接宽带隙半导体, 其带隙为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV. 由于具有优异的光学和电学性能, 在紫外发光二极管、蓝光、蓝绿光等多种发光器件^[1-2]、太阳能电池^[3]、压电换能器^[4]、表面声波

器件^[5]、气敏传感器^[6]、显示屏^[7-8]和照明等方面具有重要的应用前景. 高质量的 ZnO 薄膜制备是人们关注的重点问题之一^[9-12]. 近年来, 人们对紫光等短波长发光材料的需求越来越迫切^[13-15]. 因此, 研究者们通过掺杂不同掺杂剂或通过寻找更合适的实验条件来实现对 ZnO 发光性能的调节和探求 ZnO 缺陷发光机理. 比如文^[14]利用对靶磁控溅射

收稿日期: 2013-07-23

基金项目: 牡丹江师范学院科学技术研究项目 (QC200904); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (12521577).

作者简介: 贾相华 (1981—), 女, 硕士, 讲师, E-mail: jiexianghua2000@163.com;

黄海亮 (1981—), 男, 硕士, 讲师;

付斯年 (1980—), 男, 硕士, 讲师.

法制备的 Fe 掺杂 ZnO 薄膜出现了位于 418 nm (2.97eV) 紫光发射,文 [5] 利用溶胶-凝胶制备的 Li-N 共掺 ZnO 薄膜发现了位于 361-379nm 的近紫外区和 390-440nm 的紫光发射. 但迄今为止,紫光发射的机理仍存在争议.

为了改善 ZnO 薄膜的质量,各国学者对各种 ZnO 薄膜的生长行为进行广泛研究,并取得重要的进展 [6-9]. ZnO 的制备方法很多,如水热法 [10]、溶胶-凝胶法 [11]、化学气相沉积 [12]、磁控溅射法 [12,13] 等. 磁控溅射方法具有操作简单、制备的薄膜致密、薄膜的附着性好等优点. ZnO 薄膜的结构及光学特性强烈依赖制备条件,衬底温度对于薄膜的生长是一个重要的参数. 因此,在本文中采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上成功制备了 c 轴高择优生长的 ZnO 薄膜,研究了衬底温度对 ZnO 薄膜结构、光学性能的影响. 发现了 ZnO 薄膜在 400nm 处的紫外发射峰.

1 实 验

采用射频磁控溅射法在玻璃基片上制备了不同衬底温度的 ZnO 薄膜. 基片先后在丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗 10 min,最后用纯 N₂ 气吹干并迅速放入真空室. 反应溅射所采用的靶材分别为金属 Zn 靶(纯度均为 99.99%),实验过程中,溅射气体采用氧分压为 40% 的 O₂ (99.99%) 和 Ar (99.99%) 混合气体,本底真空度为 5.5×10^{-4} Pa,溅射气压为 2.5 Pa,溅射功率为 120 W,溅射时间为 12 min. 溅射过程中基台匀速旋转,以保证镀膜均匀. 靶材与基片距离 40 mm,衬底温度分别为室温、100 °C、200 °C、250 °C、300 °C 下制备出样品.

采用利用日本理学 D/210 型的 X 测试射线衍射仪(CuK α , $\lambda = 0.15406$ nm) 表征样品的晶体结构. 采用日立公司生产的 U-3010 双光束紫外/可见/近红外分光光度计测量样品的吸收光谱. 采用日立的 F7000 型光致发光谱检测样品的的光致发光谱,激发光波长为 325 nm. 所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 薄膜结晶质量

图 1 是不同基底温度下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 由图 1 可见,均只有一个强衍射峰,是 ZnO(002) 晶面衍射的结果,这表明不同衬底温度下,ZnO 薄膜

均具有六方纤锌矿型晶体结构,且沿(002) 晶面择优生长. 随着基底温度的升高,(002) 衍射峰的强度由小到大增加后又减小. 衍射峰的位置向高角度方向移动,从原理上讲,薄膜内有应力时,会使衍射峰的位置发生位移,同时也会使衍射峰的宽度发生变化. 薄膜在生长过程中有残存的应力是不可避免的 [14].

表 1 给出了在不同温度下(002) 衍射峰的位置宽度,半峰宽和由谢乐公式计算出的晶粒尺寸,从数据清楚的能看出衍射角随温度的升高向高角方向移动,半峰宽也在逐渐增加,计算得到的晶粒尺寸先增加后又减小.

可见,衬底温度对于薄膜的生长是一个重要的参数,基底温度较低时,在基底上吸附的锌原子和氧原子由于原子的能量较低,在薄膜中不易进行原子重排,薄膜的取向性较差; 粒子尺寸也比较小,随着衬底温度的升高,表面吸附原子的动能增大,跨越表面势垒的几率增大 [14],容易结晶化,薄膜的质量提高. 晶粒尺寸变大,衍射峰变强,结晶质量变好,当温度超过一定限度后,跨越的粒子数太多,结晶变差,衍射峰强度和晶粒尺寸也开始变差.

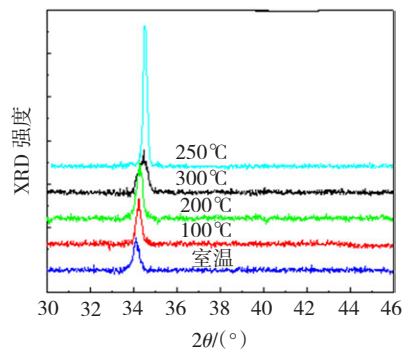


图 1 不同衬底温度的 ZnO 的 XRD 谱图

表 1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 XRD 数据

温度/(°C)	衍射角/(°)	FWHM	晶粒尺寸/nm
室温	34.12	0.26	5.29
100	34.24	0.26	5.33
200	34.28	0.28	4.95
250	34.3	0.36	5.33
300	34.46	0.36	5.36

2.2 光谱性质

2.2.1 吸收光谱

图 2 为样品吸收谱. 从图 2 中可以看出,所有样品在可见光区的吸收系数较低,紫外区均有较强的光吸收,且随着衬底温度的升高,其紫外吸收系数增

大,紫外吸收能力增强.在可见光区的光吸收主要为自由载流子吸收,而 ZnO 薄膜的自由载流子迁移率很高,致使自由载流子吸收系数很小,所有 ZnO 在可见区有很高的透射率.所制备的样品的透射率基本都超过 80%.在紫外区表现为能隙的吸收,由于 ZnO 的能隙比可见区的能量高,因此在紫外区有很高的吸收系数.且在 250 °C 的吸收系数最低,因为在 250 °C 下薄膜的结晶质量最高,缺陷少,表面平整度高,散射和反射光最小.

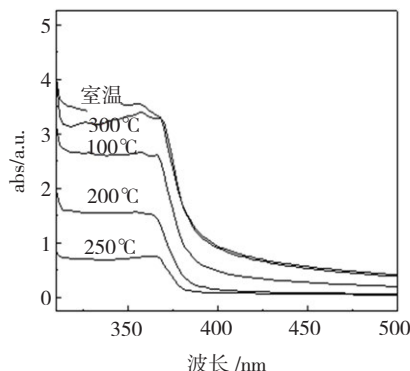


图2 不同衬底温度下的 ZnO 薄膜的吸收光谱

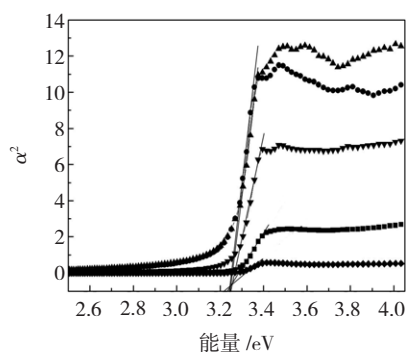


图3 不同衬底温度下 α^2 与 $h\nu$ 的关系

为了确定我们所作样品的光学带隙,应公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数, A 为常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙, 对于直接带隙半导体,通过线性拟合与 $h\nu$ 曲线上的 $\alpha = 0$ 点可得到光学带隙 E_g . 图3所示为不同衬底温度下 α^2 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线图,从图中能够带隙宽度随衬底温度有变化,但变化的很小,我们知道薄膜内有应力的存在,会引起能带隙宽度的变化,通过 XRD 的分析我们知道薄膜内有应力存在.

2.2.2 荧光光谱

普遍认为由磁控溅射方法制备的 ZnO 薄膜荧光发射很弱,所以此样品只有 250 °C 的样品观察到荧光光谱,其他的样品荧光都很弱,测到的荧光光谱如图4所示,从图中看到最强的发光峰在 400 nm 的

位置,普遍认为紫外区发射主要有以下几种解释^[20-23]: 1) 由带间跃迁引发的, 2) 是由激子复合引发的, 3) 缺陷或杂质引发的. 带间跃迁发光的光子能量要比禁带宽度大, 372 nm 对应的能量是 3.34 eV, 比禁带宽度略大, 所以 372 nm 的发射峰是由带边跃迁产生的.

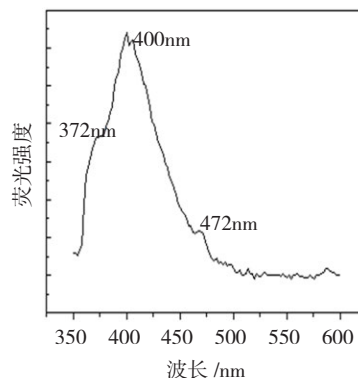


图4 衬底温度为 250 °C ZnO 薄膜的荧光光谱

400 nm 和 472 nm 的发射峰属于可见光,普遍的理论认为:在可见光的发射与薄膜内的缺陷有关,包括氧空位、锌空位、锌填隙、氧填隙、氧错位.到底是有何种缺陷产生的到现在还没有定论. 400 nm 发光峰对应的能量是 3.10 eV, 文^[2]等认为 400 nm 处的紫光发射是由氧空位和价带之间的电子跃迁. 吴忠浩^[3]等认为 400 nm 处的紫光发射是由激子复合产生. 薄膜内有应力的存在,薄膜内就会有缺陷的存在,同时本征 ZnO 是 n 型半导体,所以 400 nm 处的发光最有可能的原因就是氧空位到价带之间的电子的跃迁.

3 结 论

采用射频磁控溅射法成功在玻璃衬底上制备了 c 轴择优生长的 ZnO 薄膜,研究了衬底温度对制备的 ZnO 薄膜的微观结构、光学吸收和荧光光谱特性的影响. 结果表明在合适的温度下能够提高薄膜的结晶质量,在 250 °C 下薄膜的 XRD 衍射峰最大,晶粒的尺寸也最大;薄膜在紫外区表现为较强的吸收,在可见区有很强的透射率;在 400 nm 处有很强的荧光发射峰,对于开发 ZnO 基紫光器件有着非常重要的应用价值.

参 考 文 献:

- [1] YOUSEFI R, JAMALI F, ABDOIHOSAIN S, et al. Influence of Lead Concentration on Morphology and Optical Properties of Pb-

- doped ZnO nanowires [1]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9115 – 9119.
- [2] SOWR B K, ARAMACHANDRA R, SUJAT C, et al. Annealing Effects on Photoluminescence of ZnO Nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2013, 110(1): 10 – 12.
- [3] NAYERI F D, SOLEIMANI E A, SALEHI F, et al. Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires Grown on Different Seed Layers: The Application for Dye-sensitized Solar Cells [J]. *Renewable Energy*, 2013, 60(12): 246 – 255.
- [4] CHANG W T, CHEN Y C, LIN R C, et al. Wind-power Generators Based on ZnO Piezoelectric Thin Films on Stainless Steel Substrates [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(1): S333 – S338.
- [5] MEHTA S K, SINGH K, UMAR A, et al. Ultra-high Sensitive Hydrodrazine Chemical Sensor Based on Low-temperature Grown ZnO Nanoparticles [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69(1): 128 – 133.
- [6] PANG H F, FU Y Q, LI Z J, et al. mode Surface Acoustic Wave Ultraviolet Sensor Using ZnO Films Deposited on 36° Y – cut LiTaO₃ [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, 193(15): 87 – 94.
- [7] LIANG Y N, LOK B K, WANG L, et al. Effects of the Morphology of Inkjet Printed Zinc Oxide (ZnO) on thin Film Transistor Performance and Seeded ZnO Nanorod Growth [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 544(1): 509 – 514.
- [8] HYUNG G W, PARK J, KOO J R, et al. ZnO thin-film Transistors with a Polymeric Gate insulator Built on a Polyethersulfone Substrate [J]. *Solid-State Electronics*, 2012, 69, (3) 27 – 30.
- [9] KIOMARSIPOUR N, RAZAVI R S. Hydrothermal Synthesis and Optical Property of Scale-and Spindle-like ZnO [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1): 813 – 818.
- [10] POPA M, MEREU R A, FILIP M, et al. Highly C-axis Oriented ZnO Thin Film Using 1-propanol as Solvent in Sol-gel Synthesis [J]. *Materials Letters*, 2013, 92(1): 267 – 270.
- [11] KIOMARSIPOUR N, RAZAVI R S. Characterization and Optical Property of ZnO Nano-submicron and Microrod Synthesized by Hydrothermal Method on a Large-scale [J]. *Original Superlattices and Microstructures*, 2012, 52(4): 704 – 710.
- [12] CHEN H C, DING J J, MA S. Violet and Blue-green Luminescence from Ti-doped ZnO films Deposited by RF Reactive Magnetron Sputtering [J]. *Super-lattices and Microstructures*, 2011, 49(2): 176 – 182.
- [13] 吴忠浩, 徐明, 段文倩, Fe 掺杂对溶胶凝胶法制备的 ZnO: Ni 薄膜结构及发光特性的影响 [J]. *物理学报*, 2012, 61 (13): 137502 – 1 – 137502 – 7.
- [14] WANG C Z, CHEN Z, HE Y, et al. Structure, Morphology and Properties of Fe-doped ZnO Films Prepared by Facing-target Magnetron Sputtering System [J]. *Applied Surface Science* 2009, 255 (15): 6881 – 6887.
- [15] 高德义, 高书霞, 李刚等, 溶胶 – 凝胶法制备 Li – N 双掺 p 型 ZnO 薄膜的结构、光学和电学性能 [J]. *物理学报*, 2010, 59 (5): 3473 – 1 – 3473 – 6.
- [16] LEE Y S, LEE S N, PARK K – K. Effects of Defects in Ga-doped ZnO Nanorods Formed by a Hydrothermal Method on CO Sensing Properties [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 187(9): 191 – 197.
- [17] ZHANG C Y, High-quality Oriented ZnO Films Grown by Sol-gel Process Assisted with Zn layer [J]. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 2010, 71(3): 364 – 369.
- [18] BISWAS P, KUNDU S. Super Rapid Response of Humidity Sensor Based on MOCVD Grown ZnO Nanotips Array [J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 178(1): 331 – 338.
- [19] 关丽, 李强, 金利涛, 等. Al, Ni 掺杂 ZnO 的电子结构与光学性质 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 58(8): 1293 – 1298.
- [20] 孙成伟, 刘志文, 秦福文, 等. 生长温度对磁控溅射 ZnO 薄膜的结晶特性和光学性能的影响 [J]. *物理学报*, 2006, 55(3): 1390 – 1397.
- [21] MAZILU M, TIGAU N, MUSAT V, et al. Optical Properties of Undoped and Al-doped ZnO Nanostructures Grown from Aqueous Solution on Glass Substrate [J]. *Optical Materials*, 2012, 34 (11): 1833 – 1838.
- [22] 关丽, 李强, 赵庆勋, 等. Al 和 Ni 共掺 ZnO 光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报* 2009, 58(8): 5264 – 5231.
- [23] XIAN F L, LI X Y. Effect of Nd Doping Level on Optical and Structural Properties of ZnO: Nd Thin Films Synthesized by the sol-gel route [J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 45(2): 508 – 512.

(编辑: 关 毅)