

文章编号:1672-6987(2008)03-0227-04

非晶态 ZnO 薄膜的微结构及光学性质

徐林华, 李相银*

(南京理工大学 应用物理系, 江苏 南京 210094)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了非晶态 ZnO 薄膜。用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描探针显微镜(SPM)研究了非晶态 ZnO 薄膜的晶相和微观形貌,用紫外-可见光光度计和荧光光度计研究了非晶态 ZnO 薄膜的光学特性。测试结果表明,XRD 谱没有任何衍射峰,表明所制备的 ZnO 薄膜确实是非晶态;非晶态 ZnO 薄膜的表面平整、光滑,表面粗糙度均值为 1.5 nm;在可见光区有很高的透过率,最高值为 90%;光学带隙为 3.39 eV;其 PL 谱显示在紫外区 384 nm 处有较强的紫外发射。

关键词: 非晶态 ZnO 薄膜;溶胶-凝胶法;透射率;光学带隙;紫外发射

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

Microstructure and Optical Properties of Amorphous ZnO Thin Film

XU Lin-hua, LI Xiang-yin

(Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In this paper, amorphous ZnO thin film was prepared by sol-gel method on glass substrate in order to study optical properties. The crystalline phase and microstructure of amorphous ZnO thin film were investigated by XRD and SPM. The optical properties were measured by UV-visible spectrophotometer and fluorophotometer. No peak was showed from XRD pattern of as-deposited ZnO thin film, which verified that it was amorphous indeed. The surface morphology was flat and smooth, and average surface roughness was 1.5 nm. This film had a high transmittance (up to 90%) in the visible range. The optical band gap of the amorphous ZnO thin film was 3.39 eV. PL spectrum showed a strong ultraviolet emission at 384 nm.

Key words: amorphous ZnO thin film; sol-gel method; transmittance; optical band gap; ultraviolet emission

自从 Bagnall^[1]和 Tang 等^[2]观察到 ZnO 薄膜的受激紫外发射以来,ZnO 迅速引起了人们的关注。ZnO 是一种宽禁带直接带隙半导体材料^[3],其禁带宽度对应于紫外光的波长,有望用来开发蓝光、蓝绿光、紫外光等多种发光器件。ZnO 的激子束缚能高达 60 meV,且激子不易发生热离化,因此,ZnO 是一种室温及更高温度下具有很

大应用潜力的短波长发光材料。ZnO 薄膜是一种透明的导电薄膜,在很多领域有重要应用,如太阳能电池^[4-6]、紫外光电探测器^[7-8]、紫外传感器^[9]、场效应晶体管^[10-11]、发光二极管^[12-13]、气体传感器^[14-15]等。

由于非晶态半导体和晶态半导体有几乎完全相同的短程序,这使两者的基本能带结构相似;但

收稿日期:2007-11-02

作者简介:徐林华(1976~),男,硕士研究生。*通讯联系人。

非晶态半导体不具备长程有序使其出现晶态所没有的带尾定域态。且其生长温度低,能降低生产成本,有利于大面积大规模使用。正是由于这些重要的潜在应用价值,这两年来非晶态 ZnO 薄膜逐渐引起了研究者的重视^[16-19]。本工作采用溶胶-凝胶法制备了非晶态 ZnO 薄膜并对其结构和光学性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Zn(Ac)₂·2H₂O;无水乙醇;乙醇胺。

Bruker D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;CSPM4000 型扫描探针显微镜,广州本原公司;Lambda 950 紫外-可见光光度计,美国 PE 公司;荧光光度计,激发源为 Xe 灯,激发波长 325 nm。

1.2 非晶态 ZnO 薄膜的制备

以双水醋酸锌作为溶质,无水乙醇作为溶剂,乙醇胺作为稳定剂。首先将一定量的醋酸锌溶于无水乙醇中,然后将盛有溶液的烧杯进行 60 的热水浴,在进行热水浴的同时一边往溶液中滴加乙醇胺一边用搅拌器不停地搅拌,乙醇胺与醋酸锌的摩尔比为 1:1,最后得到无色透明的均匀溶液,Zn²⁺ 的浓度为 0.2 mol·L⁻¹。将此溶液陈化 4 h,然后用甩胶机在已经清洗干燥过的玻璃基片上涂膜。每涂完一层,在红外灯下热处理 5 min,涂完最后一层后,将样品放入电阻炉在 250 下退火 0.5 h。用椭偏仪测量出的膜厚为 120 nm。

2 结果与讨论

2.1 非晶态 ZnO 薄膜的微结构

图 1 为所制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。

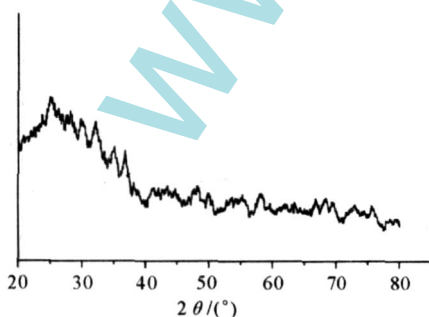


图 1 非晶态 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of amorphous ZnO thin film

由图 1 可见,在 20°~80 的范围内,没有出现任何衍射峰,表明所制备的 ZnO 薄膜为非晶态。

晶态 ZnO 薄膜通常为六角纤锌矿结构,具有 c 轴择优取向,(002) 方向的衍射峰较强。对于溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜,由于薄膜中含有有机杂质,必须经过高温退火才可以得到晶化的 ZnO 薄膜。图 2 为扫描探针显微镜观察到的 ZnO 薄膜的微观形貌。

图 2(a)是非晶态 ZnO 薄膜的微观形貌,可以看到它的表面很平整、光滑,由 SPM 的数据分析结果可知,其表面粗糙度均值为 1.5 nm;薄膜表面看不到 ZnO 颗粒的轮廓,且没有毛孔、空洞或裂痕。

图 2(b)是非晶态 ZnO 薄膜在 600 下退火后形成的晶态 ZnO 薄膜的微观形貌,此时可以明显地看到椭圆形的 ZnO 颗粒轮廓,颗粒的平均直径为 40 nm,且颗粒与颗粒之间出现了细小的毛孔,表面粗糙度由非晶态时的 1.5 nm 增加到 4.0 nm。由以上的结果可知,非晶态 ZnO 薄膜质地均匀,表面光滑平整,适合光学薄膜的要求。

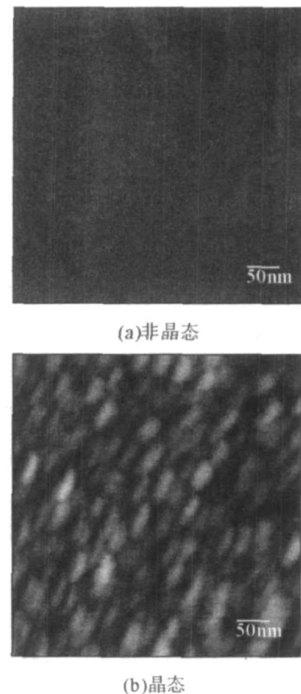


图 2 ZnO 薄膜的微观形貌

Fig. 2 Surface morphologies of ZnO thin film

2.2 非晶态 ZnO 薄膜的光学性质

图 3 为非晶态 ZnO 薄膜的透射谱。由图 3 可看出,其在可见光区有很高的透过率,最高值可达到 90%。Khooshman 等^[16]采用射频磁控溅射技术在 Si 和石英衬底上制备的非晶态的 ZnO 薄膜也得到了较高的透射率。Buono-Core 等^[17]用

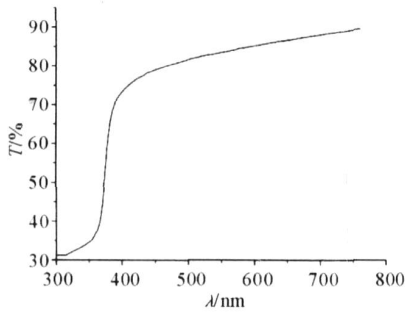


图 3 非晶态 ZnO 薄膜的透射率

Fig. 3 Transmittance of amorphous ZnO thin film

光化学方法制备了非晶态 ZnO 薄膜,同样在可见光区也有很高的透射率。由此可以说明对于非晶态 ZnO 薄膜,其在可见光区的高透射率与制备工艺无多大关系。非晶态 ZnO 薄膜表面平滑,无毛孔,无晶界,这也使得光的散射大大减少,因而在可见光区有高的透射率。

非晶态 ZnO 薄膜的吸收系数可由下式得:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-d) \quad (1)$$

式(1)中, T 为薄膜的透过率, R 为薄膜的反射率, d 是薄膜的厚度。

光学带隙可利用 David-Mott 模型计算,在高吸收区域有:

$$h = D(h - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式(2)中, h 是普朗克常数, ν 是光子的频率, D 是常数, E_g 是光学带隙。

$(ah)^2 \sim h$ 的关系曲线见图 4。将其线性部分外延到横轴,在 $(ah)^2 = 0$ 处便可得到光学带隙 E_g 的值。由上述过程,得到了非晶态 ZnO 薄膜的光学带隙 3.39 eV,这一结果和文献[16]所报道的非晶态 ZnO 薄膜的带隙值很相近。这一数值比晶体 ZnO 的带隙 3.37 eV 稍大一点。可认为这一小的差别主要是非晶态 ZnO 薄膜的无序结构导致的。虽然非晶态材料缺少长程周期性,但从本质上说电子状态取决于原子之间的成键方式,即取决于短程序^[20]。非晶态 ZnO 薄膜和晶态 ZnO 薄膜具有几乎完全相同的短程序,因此它们两者的能带结构应基本相似,但非晶态 ZnO 由于拓扑学上的无序,势场的无序起伏在价带顶和导带底引起定域的“尾巴态”,即允许态向带隙中延伸形成带尾。

非晶态 ZnO 薄膜在室温下的 PL 谱见图 5。在以往的报道中,晶态 ZnO 薄膜通常有一个比较强的紫外发光峰和一个宽而弱的可见光发射带,

已观察到的可见光发射有紫光^[21]、蓝光^[22]、黄光^[23]、绿光^[24]、红光^[25]。由于制备技术、退火温度、掺杂元素等众多条件都会影响到 ZnO 薄膜的发光性质,因此各个报道的发光情况也有很大差别。对于紫外光发射,一般认为是带间跃迁或激子复合所致,而可见光发射常与 ZnO 薄膜的缺陷相联系,如氧空位、锌空位、氧填隙、锌填隙等。但是对于某一颜色的可见光发射,究竟何种因素起主导作用还众说纷纭,尚无定论,这也是有关 ZnO 材料研究的热点问题之一。在所测试的非晶态 ZnO 薄膜的 PL 谱中,只有中心波长位于 384 nm 处的近紫外发射峰,而没有观察到可见光发射信号。这与文献[26]所报道的结果相似,其 PL 谱虽然出现了可见光发射,但非常弱,几乎淬灭了。然而,沈华等^[19]采用电子束蒸发技术在 Si 衬底上制备了非晶态的 ZnO 薄膜,其 PL 谱中出现了很强的紫外发射和紫光发射,而且位于 519 nm 处的黄绿光发射也比较强,这可能与他们使用了 TiO₂ 作过渡层有关。近紫外发光波长 384 nm 对应于光子的能量为 3.24 eV,这比用透射率计算出来的光学带隙 3.39 eV 要小,这个现象可以由斯托克斯(Stokers)效应来解释。

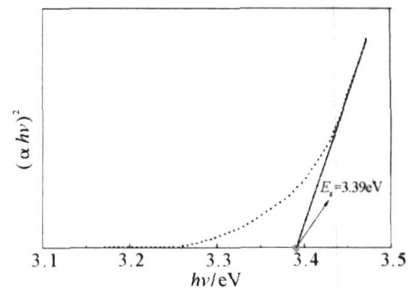


图 4 非晶态 ZnO 薄膜的光学带隙

Fig. 4 Optical band gap of amorphous ZnO thin film

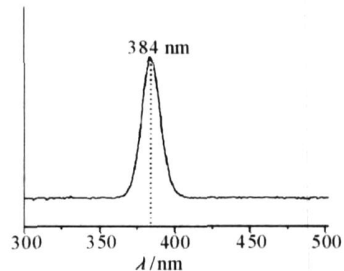


图 5 非晶态 ZnO 薄膜的 PL 谱

Fig. 5 PL spectrum of amorphous ZnO thin film

4 结 论

采用溶胶-凝胶法在普通玻璃衬底上制备了

非晶态 ZnO 薄膜。用 X 射线衍射仪分析了它的晶相,结果 XRD 谱中没有出现任何衍射峰,这表明所制备的 ZnO 薄膜的确是晶态。非晶态 ZnO 薄膜表面平整、光滑,表面粗糙度均值为 1.5 nm,在可见光区有很高的透过率,最高值可达 90%,且吸收边陡直。光致发光研究表明,用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备的非晶态 ZnO 薄膜具有较强的紫外发光性质,而没有观察到可见光发射信号。以上结果表明非晶态 ZnO 薄膜具有良好的光学性质,在太阳能电池、光电器件、电磁屏蔽材料、薄膜晶体管等领域有潜在应用价值。

参 考 文 献

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z Q, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature[J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(17): 2230-2232.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin film[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(25): 3270-3272.
- [3] Chen Y F, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on C-plane sapphire: Growth and characterization [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(7): 3912-3918.
- [4] Jiang C Y, Sun X W, Lo G Q, et al. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 263501.
- [5] Hong R J, Helming K, Jiang X, et al. Texture analysis of Al-doped ZnO films prepared by in-line reactive MF magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2004, 226: 378-386.
- [6] Lin Keh-moh, Tsai P. Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 139: 81-87.
- [7] Mridha S, Basak D. Ultraviolet and visible photoresponse properties of n-ZnO/p-Si heterojunction[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101: 083102.
- [8] Moon T H, Jeong M C, Lee W, et al. The fabrication and characterization of ZnO UV detector [J]. Applied Surface Science, 2005, 240: 280-285.
- [9] Hullavarad S S, Hullavarad N V, Karulkar P C, et al. Ultra violet sensors based on nanostructured ZnO spheres in network of nanowires: a novel approach [J]. Nanoscale Research Letters, 2007(2): 161-167.
- [10] Lee K, Kim J H, Lm S, et al. Low-voltage-driven top-gate ZnO thin-film transistors with polymer/high-k oxide double-layer dielectric [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 133507.
- [11] Hossain F M, Nishii J, Takagi S, et al. Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(12): 7768-7777.
- [12] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, et al. Electroluminescence from nanowires in n-ZnO film/ ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88: 202105.
- [13] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(22): 3257-3259.
- [14] Bhattacharyya P, Basu P K, Saha H, et al. Fast response methane sensor using nanocrystalline zinc oxide thin films derived by sol-gel method [J]. Sensors and Actuators B, 2007, 124: 62-67.
- [15] Ge C Q, Xie C S, Cai S Z. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin film sensors by dip-coating [J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 137: 53-58.
- [16] Khoshman J M, Kordesch M E. Optical constants and band edge of amorphous zinc oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 7393-7399.
- [17] Buono-Core G E, Cabello G, Klahn A H, et al. Characterization of pure ZnO thin films prepared by a direct photochemical method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 4088-4092.
- [18] Hsieh H H, Wu C C. Amorphous ZnO transparent thin-film transistors fabricated by fully lithographic and etching process[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91: 013505.
- [19] 沈华, 史林兴, 王青, 等. 制备温度对 TiO₂基膜表面非晶态 ZnO 薄膜发光特性影响的研究 [J]. 应用光学, 2007, 28(4): 421-425.
- [20] 陈长乐. 固体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [21] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. Influence of the annealing temperature on violet emission of ZnO films obtained by oxidation of Zn film on quartz glass[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41: 2237-2241.
- [22] Wang Z G, Zu X T, Yang S Z, et al. Blue luminescence from carbon modified ZnO nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41: 3729-3733.
- [23] Wang M S, Lee K E, Hahn S H, et al. Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films [J]. Materials Letters, 2007, 61: 1118-1121.
- [24] Ye J D, Gu S L, Qin F, et al. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films [J]. Applied Physics A, 2005, 81: 759-762.
- [25] Shan F K, Kim B I, Liu G X, et al. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO films and aging[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(9): 4772-4776.
- [26] Hwangbo S, Lee Y J, Hwang K S. Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol-gel process[J]. Ceramics International, 2007 (available online at www.sciencedirect.com)