

# 氧氩比变化对于 ZnO 薄膜结构及其荧光发射的影响<sup>\*</sup>

李 勇, 马书懿, 蔡丽霞, 李锡森

(西北师范大学 物理电子工程学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘 要:**不同氧氩比对于 ZnO 薄膜的结构及其荧光发光的影响。随着氧氩比的增加, ZnO 薄膜 (002) 面的衍射峰明显增高, 且变得更尖锐, 薄膜的晶化得到改善。所有制备的样品均出现了波长位于 446nm 左右的蓝光峰。随氧分压逐渐增大, 样品的 PL 谱中蓝光峰相对强度比增加。

**关键词:**氧氩比; XRD; 光致发光

**中图分类号:** TB303

新型功能材料是现代科技革命的先导, 是当代文明的三大支柱之一。回顾半导体的发展历程, 随着不同时期新材料的出现, 半导体材料先后出现了几次飞跃, 从硅材料到砷化镓, 半导体的应用进入光电子学领域。而目前以氧化锌和氮化镓为代表的宽带半导体, 因其特殊的光电转换特性而被誉为第三代光电子半导体材料。特别是 1997 年日本和香港科学家实现了氧化锌薄膜室温下的光泵浦激光<sup>[1]</sup>, 使得氧化锌材料迅速成为继氮化镓后, 宽带半导体光电材料领域研究的热点之一。

## 1 实验

ZnO 薄膜是在 JGP560BIV 型超高真空磁控溅射设备上利用射频磁控溅射法, 在玻璃衬底上制备所得。采用纯度优于 99.99% 的金属 ZnO 靶, 直径 60mm, 厚度 4mm。Fe 与 ZnO 的面积比 3:100, 基片为玻璃衬底, 制备前用丙酮、无水乙醇及去离子水中依次进行超声清洗 15min, 交替清洗三次, 清洗完毕用干燥 N<sub>2</sub> 气吹干后迅速放入真空室。真空室连接一个由机械泵和分子泵组成的两级抽气系统, 50min 后能使真空室达到 10<sup>-4</sup> Pa 并以纯度优于 99.99% Ar 为工作气体。控制溅射过程中工作气压为 2.0Pa, Ar 表观质量流量为 20sccm, 氧氩比分别为 5:10, 10:10, 15:10, 20:10。基片温度为 250℃。所有样品制备过程中, 溅射功率 90W, 样品沉积时间 1h。

薄膜光致荧光光谱采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 LS-55 的荧光磷光分光光度计, 对样品进行 PL 谱的测量, 其光谱范围为 300~650nm, 激发光

源为波长 325nm 的脉冲氙灯。样品的吸收谱及透射谱采用 SHIMADZU UV-2550PC 型紫外分光光度计测量, 测量范围为 200~800nm。以上所有测量均在室温下完成。

## 2 结论

### 2.1 氧氩比对 ZnO 薄膜透射的影响

薄膜的光学性能取决于薄膜的结晶质量, 光学特性分析可以反映出薄膜更细微层次上的结晶特性, 如缺陷和杂质方面的信息。从图 1 可以看出, 所有的样品在紫外区均表现出很强的光吸收, 在可见光区的平均透过率达到 80% 以上, 表明薄膜内部的缺陷和杂质吸收很小。

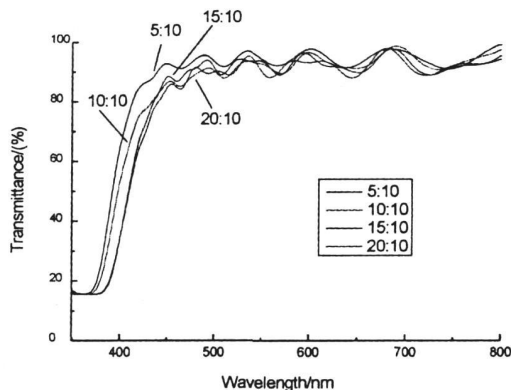


图 1 不同氧氩比对于 ZnO 薄膜透射的影响

### 2.2 氧氩比对 ZnO 薄膜结构的影响

图 2 是溅射气压 3Pa, 溅射功率 90W, 衬底温度 250℃ 时, 不同氧流量下制备的薄膜的 XRD 曲线。由图 2 可以看到, 当氧氩比从 5:10 增大到 20:10 时, (002) 面的衍射峰明显增高, 且变得更尖锐, 氧

氮比太小将使 ZnO 晶格处于缺氧状态, 将造成较多的空位缺陷, 从而降低膜的晶化程度; 但当氧流量继续增加时, 衍射峰高度有所降低。这可能是随着氧流量增大, 氧气与锌能够充分反应, 使薄膜的晶化得到改善<sup>[1]</sup>。

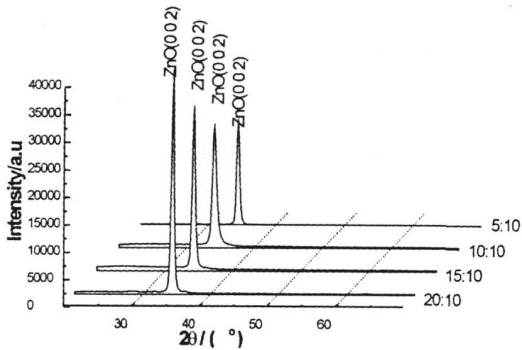


图 2 不同氧氮比对于 ZnO 薄膜 XRD 的影响

### 2.3 氧氮比对 ZnO 薄膜荧光发光的影响

从图 3 中可以看出, 所有制备的样品均出现了波长位于 446 nm 左右的蓝光峰。随 O 分压逐渐增大, 样品的 PL 谱中蓝光峰相对强度比的变化趋势如图 3 所示。李伙全等人<sup>[2]</sup>研究了射频磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移, 认为 400 nm 左右紫峰的存在与激子的存在有极大关系。由于光激发形成自由激子所需要的能量比激发自由电子从价带跃迁到导带需要的能量小, 以致自由激子复合发光的概率比带-带复合发光的概率大, 自由激子复合发光的强度也更强。从图 3 可以看出, 制备的样品均出现了 446 nm 左右的蓝光峰。用反应溅射制备 ZnO 薄膜时, 一般都会出现 Zn 过剩而缺氧, 即易有过量的 Zn 成为填隙原子<sup>[3]</sup>。徐彭寿等人<sup>[4]</sup>利用全势能线性多重轨道方法计算了 ZnO 中 VO、Zni 等几种本征缺陷能级的位置, 其中 Zni 缺陷能级与导带底间的能量差为 0.15 eV, 这与所观察到的 446 nm (2.78 eV) 左右蓝光峰的能量相近。此外, ZnO 薄膜的光学性能与薄膜的结晶情况有关, 而薄膜的结晶特性在一定程度上反映着薄膜缺陷和杂质方面的信息。从图 3 可以看出, 4 号样品的半高宽最小, 晶粒尺寸最大, c 轴择优取向最好。IT Tang 等人<sup>[5]</sup>认为 (002) 峰的相对强度趋于减小是因为成膜空间中 Ar 的减少引起未电离中性氧原子的增加, 中性氧原子与 Zn 原子等溅射粒子相互作用, 消耗了 Zn 原子的能量, 使得 Zn 原子没有足够的能量扩散到低能位置, 形成 Zn 间隙原子 Zni 导致晶体缺陷, 使得薄膜 c 轴择优取向变差。结合以上分析, 认为图 3 中 446 nm 左右的蓝光峰可能来源于 Zn 缺陷到

价带顶的跃迁。通过图 3 可以看出 2 号样品蓝光峰与紫光峰相对强度比最大, 即 2 号样品中含有较多的 Zn 原子, 缺陷的存在使得 400 nm 左右的激子发光相对减弱而 446 nm 左右的缺陷发光峰相对强度增强。此外, 当工作气压恒定时, 用射频反应磁控溅射制备 ZnO 薄膜时 O<sub>2</sub> 与 Ar 的质量流量比的增大根本上导致成膜空间氧密度的增大, 即 O 填隙原子等的存在也可能对薄膜样品的光致发光特性产生一定的影响。

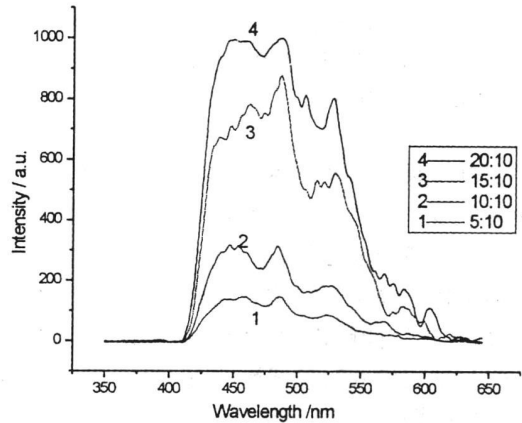


图 3 不同氧氮比对于 ZnO 薄膜光致发光的影响

### 3 结语

不同氧氮比对于 ZnO 薄膜的结构及其荧光发光的影响。随着氧氮比的增加 ZnO 薄膜 (002) 面的衍射峰明显增高, 且变得更尖锐, 薄膜的晶化得到改善。所有制备的样品均出现了波长位于 446 nm 左右的蓝光峰。随 O 分压逐渐增大, 样品的 PL 谱中蓝光峰相对强度比增加。

#### 参考文献:

- [1] 王卿璞. ZnO 薄膜的制备及发光特性的研究 [D]. 山东大学, 2003.
- [2] 李伙全, 宁兆元, 程珊华, 等. 射频磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的光致发光中心与漂移 [J]. 物理学报, 2004, 53 (3): 867-870.
- [3] 傅竹西, 林碧霞, 祝杰, 等. MOCVD 方法生长的氧化锌薄膜及其发光特性 [J]. 发光学报, 2001, 22 (2): 119-124.
- [4] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 及其缺陷的电子结构 [J]. 中国科学 A 辑, 2001, 31 (4): 358-365.
- [5] TANG I T, WANG Y C, HWANG W C, et al. Investigation of piezoelectric ZnO film deposited on diamond like carbon coated onto Si substrate under different sputtering conditions [J]. J Cryst Growth, 2003, 252 (123): 190-198.