

水热法制备 In 掺杂 ZnO 薄膜的 表面形貌及其光学性质

戴结林, 江瑶瑶, 尚凤娇, 周智涛, 王 峰, 赵 敏, 吕建国

(合肥师范学院电子信息工程学院, 合肥 230601)

摘要: 采用水热法在 ZnO 籽晶层上制备了不同 In 掺杂量的 ZnO 薄膜, 用 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、紫外可见分光光度计和荧光光谱仪等测试分析薄膜的微结构、表面形貌、透射谱和室温光致发光谱。结果表明 In 离子的掺入未改变薄膜的晶相结构, 但抑制了 ZnO 晶粒的生长, 使得 ZnO 的结晶度明显下降。随着 In 含量的增加, 薄膜表面 rms 粗糙度和平均颗粒尺寸均逐渐减小, 光学带隙 E_g 先增大后减小。所有薄膜的 PL 谱中均观察到 405 nm 左右的紫光发光带, 研究了 In 掺杂量对紫光发光带的强度和峰位的影响, 并对其紫光发射机理进行了探讨。

关键词: In 掺杂; ZnO 薄膜; 表面形貌; 光致发光谱

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2015)05-1219-04

DOI: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2015.05.007

Surface Pattern and Optical Properties of In-doped ZnO Thin Films by Hydrothermal Method

DAI Jie-lin, JIANG Yao-yao, SHANG Feng-jiao, ZHOU Zhi-tao, WANG Feng, ZHAO Min, LV Jian-guo

(School of Electronic and Information Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China)

Abstract: Zinc oxide films doped with various contents of indium were deposited on ZnO seed crystal by hydrothermal method. Microstructure, surface topography, transmission spectrum and photoluminescent spectrum were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), UV-Vis spectrometer and fluorescence spectrometer. Results showed that crystal phase structure of ZnO was not changed but crystallinity decreased with the variation of indium content. With increasing indium content, surface rms roughness and average grain size decreased, and the optical band gap E_g increased first then decreased. Each of the thin film had a violet band at about 405 nm. Effect of indium content on intensities and peaks position of these violet bands were studied, and the mechanism of violet emission was also discussed.

Key words: In-doped; ZnO thin film; surface pattern; photoluminescent spectrum

1 引 言

ZnO 是一种性能优异的直接带隙的氧化物半导体材料,它具有较宽的带隙 ($E_g = 3.37$ eV) 和较大的激

基金项目: 国家自然科学基金 (51102072)

作者简介: 戴结林 (1957-) 男, 副教授, 主要从事光电功能薄膜材料方面的研究。

通讯作者: 吕建国 教授。

子束缚能(60 meV)。因此,ZnO有望取代GaN用于新一代短波长发光器件。人们采用分子束外延(MBE)^[1]、射频磁控溅射技术^[2]、脉冲激光沉积(PLD)^[3]、化学气相沉积(CVD)^[4]、溶胶-凝胶^[5]和水热法^[6]等多种方法制备出具有良好光学性能的ZnO基薄膜,水热法因其设备简单、成本低、反应温度较低等优点而被广泛采用。目前,对ZnO基薄膜发光特性研究主要集中在紫外激子辐射^[7]、蓝光发射^[8]和黄绿发射^[9]。而有关ZnO基薄膜紫光发射及其发光机理的研究工作相对较少^[10]。

本文采用水热法在ZnO籽晶层上生长未掺杂和In掺杂ZnO薄膜,利用X射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和荧光光谱仪(FL)等研究了In掺杂量的改变对薄膜微结构、表面形貌及其光学性能的影响,并对其紫光发射机理进行了探讨。

2 实验

2.1 样品制备

采用两步法在玻璃衬底制备In掺杂ZnO薄膜,首先,采用文献[11]报道的方法制备ZnO溶胶,然后在玻璃衬底上均匀涂覆ZnO溶胶,预处理温度和时间分别为150℃和10 min,以上过程重复2次,在500℃条件下退火1 h,得到ZnO籽晶层。选用六水硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]和六次甲基四胺[HMT]配置成水溶液,向上述溶液中加入一定量的五水硝酸铟[In(NO₃)₃·5H₂O]和去离子水,使溶液总体积为40 mL,Zn²⁺和HMT的浓度均为0.06 mol/L,溶液中In/Zn的原子比分别为0at%、4at%、8at%、16at%。将上述溶液转移到50 mL内衬聚四氟乙烯的高压釜中,将ZnO籽晶层水平倒置在高压釜内,反应时间和温度分别为6 h和160℃,反应结束后,取出基片,用去离子水反复冲洗,60℃条件下烘干。

2.2 样品表征

用MACM18XHF型转靶X射线衍射仪测试不同In掺杂ZnO薄膜的微结构。掠射角为2°,X射线用CuK_α(波长=0.154056 nm),电压为100 kV,电流为40 mA。扫描速度为8°/min,2θ扫描范围为30°~80°。用CSPM-4000原子力显微镜测试薄膜的表面形貌,原子力显微镜的横向分辨率为0.26 nm,纵向分辨率优于0.1 nm,扫描方式为接触模式,扫描范围为3 μm×3 μm。用UV-2550型紫外-可见分光光度计测试了薄膜在200~900 nm范围内透射光谱。用FL4500型荧光光谱仪在室温条件下测试薄膜的光致发光谱,波长扫描范围为350~600 nm,激波长为325 nm。

3 结果与讨论

图1给出不同In掺杂ZnO薄膜的XRD图,可以看出,当In/Zn原子比小于8at%时,XRD图谱在31.77、34.42、36.26、47.54、56.60、62.86和67.96附近均出现明显的衍射峰,它们分别对应于六角纤锌矿结构ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)衍射峰,当In/Zn原子比为16at%时,衍射峰强度急剧下降,只有(100)、(002)和(101)三个衍射峰隐约可见,所有样品的XRD谱中均未出现In及其氧化物的衍射峰。该结果表明,实验所制备的ZnO薄膜呈六角纤锌矿结构,In离子以替位或填隙形式进入ZnO薄膜中,且当In含量较大时,In离子的掺入极大地抑制了ZnO晶粒的生长,使得ZnO薄膜的结晶度下降。

图2给出不同In掺杂ZnO薄膜的AFM图像,可以看出,In/Zn的原子比为0at%的ZnO薄膜的颗粒尺寸较大,大小分布不均匀;当In/Zn原子比为16at%

时,薄膜表面颗粒尺寸较小,大小分布比较均匀。表1给出不同In掺杂ZnO薄膜的rms粗糙度,可以看出,随着In含量的增加,rms粗糙度逐渐减小。该结果表明,In离子的掺入,抑制ZnO晶粒的生长,使得薄膜颗

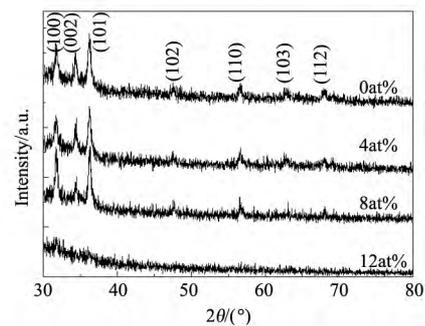


图1 不同In掺杂ZnO薄膜的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of ZnO thin films with different In doping

粒尺寸减小,表面粗糙度下降,与 XRD 观察结果一致。

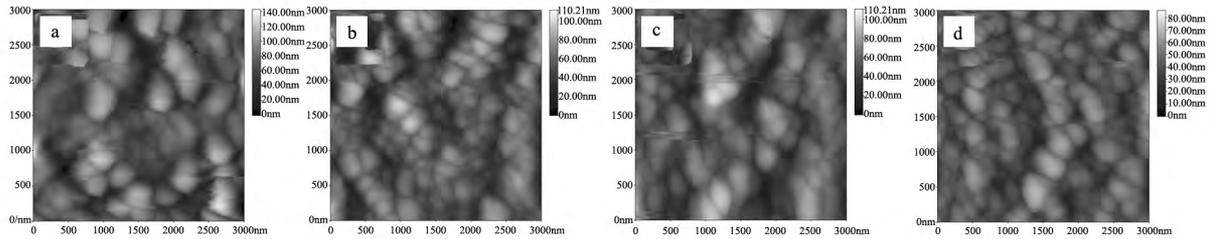


图 2 不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 图像 (a) 0at% ; (b) 4at% ; (c) 8at% ; (d) 16at%

Fig.2 AFM images of ZnO thin films with different In doping (a) 0at% ; (b) 4at% ; (c) 8at% ; (d) 16at%

表 1 不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的 rms 粗糙度和光学带宽

Tab.1 rms and optical band gap of ZnO thin films with different In doping

In 掺杂量 /at%	rms /nm	光学带宽 /eV
0	20.1	3.27
4	15.3	3.28
8	14.8	3.29
16	9.0	3.26

图 3 给出 In 掺杂 ZnO 薄膜的紫外可见透射谱,可以看出,所有样品在可见光范围内的平均透射率均大于 70%。在紫外区域出现明显的吸收边。利用薄膜的透射谱可以计算出 In 掺杂 ZnO 薄膜的光学带宽 E_g , 在吸收边附近,吸收系数可表示为:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

其中 d 是膜厚, T 是薄膜的透过率。考虑到 ZnO 是直隙宽禁带半导体材料,光学带宽可表示为^[12]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中 A 为常数, $h\nu$ 为光子能量。图 4 给出不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线,可以通过将曲线中的线性部分延伸至 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 处得到薄膜的光学带宽 E_g 。 E_g 值列于表 1。可以看出,随着 In 掺杂量的增加, E_g 先增大后减小。薄膜光学带宽的增大取决于 Moss-Burstein 效应。根据 Moss-Burstein 理论,在重掺杂情况下,大量施主电子占据了导带底,价带电子需要更多的能量才能被激发到导带中能量更高的能态,从而使得薄膜的光学带宽 E_g 值增大。而当 In/Zn 原子比大于 8at% 时,薄膜光学带宽 E_g 减小,则与掺杂浓度^[13]、薄膜表面缺陷^[14]和杂质与 ZnO 的轨道杂化^[15]等因素有关。

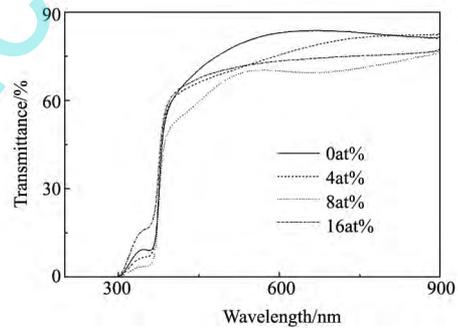


图 3 不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱

Fig.3 Optical transmittance spectra of ZnO thin films with different In doping

图 5 给出不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光谱,可以看出,所有样品都只有一个紫光发射带,发射峰位分别为 406 nm、405 nm、404 nm 和 406 nm。随着 In 掺杂量的增加,紫光发射强度先减小后增大。一般认为,光致发光谱中紫光发射源于导带底以下的局域能级至价带顶和锌空位受主能级之间的电子跃迁^[16],导带底局域能级改变与自由杂质原子、表面和界面缺陷浓度、结晶质量以及掺杂浓度等因素有关^[17,18]。研究结果表明,随着 In 掺杂量的增加,薄膜表面颗粒尺寸和 rms 粗糙度逐渐减小,结晶质量明显下降。我们认为由于 In 离子的掺入导致 ZnO 薄膜结晶质量、表面和界面缺陷浓度以及杂质离子浓度等发生改变,使得薄膜的导带底局域能级和锌空位受主能级等发生改变,最终引起薄膜紫光发射峰位的移动和峰强的改变。

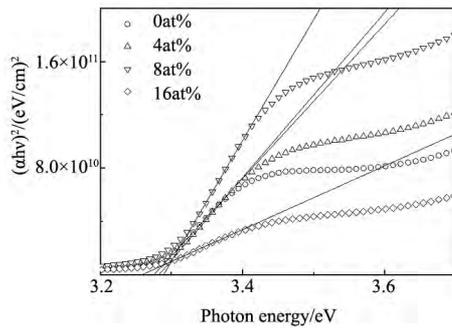
图 4 不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线

Fig. 4 $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy of ZnO thin films with different In doping

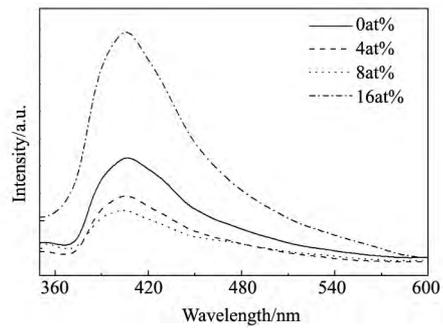


图 5 不同 In 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光谱线

Fig. 5 PL spectra of ZnO thin films with different In doping

4 结 论

采用两步法在玻璃基片上制备了 In 掺杂 ZnO 薄膜,对薄膜微结构分析结果显示,In 掺杂 ZnO 薄膜仍为六角纤锌矿结构,未出现 In 及其氧化物的衍射峰。当 In 含量较大时,In 离子的掺入会破坏 ZnO 晶粒的生长,使得 ZnO 薄膜的结晶度明显下降。AFM 研究结果显示,随着 In 含量的增加,薄膜表面 rms 粗糙度从 20.1 nm 减小到 9.0 nm,颗粒尺寸也减小。光学性质研究结果表明,随着 In 掺杂量的增加,光学带宽 E_g 先增大后减小;所有样品的 PL 谱中都只出现一个紫光发射带,随着 In 掺杂量的增加,发射强度先减小后增大。

参 考 文 献

- [1] Chen Y F, Tuan N T, Segawa Y, et al. Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers[J]. *Appl. Phys. Lett.* 2001, **78**(11): 1469-1471.
- [2] Chen H, Ding J, Ma S. Structural and optical properties of ZnO: Mg thin films grown under different oxygen partial pressures[J]. *Physica E* 2010, **42**(5): 1487-1491.
- [3] Van L H, Hong M H, Ding J. Structural and magnetic property of Co-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *J. Alloy Compd.* 2008, **449**(1-2): 207-209.
- [4] Ramgir N S, Mulla I S, Vijayamohan K. Micropencils and microhexagonal cones of ZnO[J]. *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**(9): 3995-4001.
- [5] Wang D Y, Zhou J, Liu G Z. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. *J. Alloy Compd.* 2009, **481**(1-2): 802-805.
- [6] Sun Y, He T, Guo H, et al. Structural and optical properties of the S-doped ZnO particles synthesized by hydrothermal method[J]. *Applied Surface Science* 2010, **257**(3): 1125-1128.
- [7] Patra A, Damodara Das V, Kasiviswanathan S. Optical and photoluminescence studies of gold nanoparticles embedded ZnO thin films[J]. *Thin Solid Films* 2009, **518**(5): 1399-1401.
- [8] Wei X Q, Zhang Z G, Liu M, et al. Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics* 2007, **101**(2-3): 285-290.
- [9] Lü J, Huang K, Zhu J, et al. Preparation and characterization of Na-doped ZnO thin films by sol-gel method[J]. *Physica B* 2010, **405**(15): 3167-3171.
- [10] Wang Q P, Zhang D H, Xue Z Y, et al. Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science* 2002, **201**(1-4): 123-128.
- [11] Lv J, Liu C, Wang F, et al. Influence of solution concentrations on surface morphology and wettability of ZnO thin films[J]. *Electronic Materials Letters* 2013, **9**(2): 171-176.
- [12] Sarkar A, Ghosh A, Chaudhuri S, et al. Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films[J]. *Thin Solid Films* 1991, **204**(2): 255-264.
- [13] He H P, Zhuge F, Ye Z Z, et al. Strain and its effect on optical properties of Al-N Co-doped ZnO films[J]. *Journal of Applied Physics* 2006, **99**(2): 023503-5.

(下第 1228 页)

2013 **96**: 228-232.

- [10] 郭效军,王爱平,赵磊华,等. 室温固相结合水热处理制备纳米 Mg-Al 层状双金属氢氧化物[J]. 硅酸盐通报, 2011, **30**(4): 789-792.
- [11] 郭效军,包霞珍,赵琴,等. 水热辅助下 MgFe-CO₃-LDH 的室温固相制备[J]. 硅酸盐通报, 2012, **31**(3): 740-743.
- [12] Feng J, Hu X, Yue P L. Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton discoloration and mineralization of orange II[J]. *Environ. Sci. Technol* 2004, **38**: 269-275.
- [13] Pham A L T, Lee C, Doyle F M et al. A silica-supported iron activating hydrogen peroxide at neutral pH values [J]. *Environ. Sci. Technol* 2009, **43**: 8930-8935.
- [14] Li B, Wu P, Ruan B et al. Study on the adsorption of DNA on the layered double hydroxides (LDHs) [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, **121**: 387-393.
- [15] Xue X F, Hanna K, Abdelmoula M et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: kinetic experiments and spectroscopic investigations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, **89**(3/4): 432-440.
- [16] 吴德礼,段冬,马鲁铭. 黄铁矿烧渣催化 H₂O₂ 氧化废水中难降解污染物[J]. 化工学报, 2010, **61**(4): 1001-1008.
- [17] 刘森,杨俊佼,武国庆,等. 镁铝双金属氢氧化物及氧化物去除硫离子(S²⁻)性能及其机理研究[J]. 无机化学学报, 2006, **22**(10): 1771-1777.

(上接第 1222 页)

- [14] Gao X Y, Lin Q G, Feng H L et al. Study on the structural, electrical and optical properties of aluminum-doped zinc oxide films by direct current pulse reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films* 2009, **517**(16): 4684-4688.
- [15] Gabas M, Gota S, Barrado J R R et al. Unraveling the conduction mechanism of Al-doped ZnO films by valence band soft X-ray photoemission spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters* 2005, **86**(4): 23-27.
- [16] Jin B J, Im S, Lee S Y et al. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films* 2000, **366**(1-2): 107-110.
- [17] Behera D, Acharya B S. Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy [J]. *Journal of Luminescence* 2008, **128**(10): 1577-1586.
- [18] Cho S, Ma J, Kim Y et al. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn [J]. *Applied Physics Letters* 1999, **75**(18): 2761-2763.