

试验与研究

氧氩比对磁控溅射 ZnO 薄膜结构及光致发光性能的影响

刘 丹, 李合琴, 刘 涛, 武大伟

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要:采用射频反应磁控溅射法以不同的氧氩比在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜,并对薄膜进行了退火处理;利用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)分别对薄膜的物相组成和表面形貌进行了分析,利用荧光分光光度计对 ZnO 薄膜的室温光致发光(PL)谱进行了测试。结果表明:当氧氩气体积比为 7:5 时,所制备的 ZnO 薄膜晶粒细小均匀,薄膜结晶质量最好;ZnO 薄膜具有紫光、蓝光和绿光三个发光峰,随着氧氩比的增加,蓝光的发射强度增强,而紫光和绿光的发射强度先增强后减弱,当氧氩气体积比为 7:5 时紫光和绿光的发射强度最强。

关键词:ZnO 薄膜;射频反应磁控溅射;光致发光

中图分类号:TB43 文献标志码:A 文章编号:1001-4012(2011)12-0763-04

Effects of O₂/Ar Ratios on the Structure and Photoluminescence of ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

LIU Dan, LI He-qin, LIU Tao, WU Da-wei

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: ZnO thin films were deposited on glass substrates by the reactive radio-frequency magnetron sputtering with different O₂/Ar ratios. The phase compositions and morphology of the ZnO thin films were analyzed by XRD and AFM. The room-temperature photoluminescence(PL) of ZnO films were measured by fluorescence photometer. The results show that when the O₂/Ar ratio was 7:5, the prepared ZnO thin film had the best crystallization quality with fine and homogeneous grain structure. The violet, blue and green peaks were observed on the PL spectra. With the increase of O₂/Ar ratio, the blue emission was enhanced, while the violet and green emission was increased first and then decrease, and when the O₂/Ar ratio was 7:5, the violet and green emission intensity was the strongest.

Keywords: ZnO thin film; reactive radio-frequency magnetron sputtering; photoluminescence

ZnO 具有六角纤锌矿晶体结构,在室温下具有宽禁带、直接带隙($E_g = 3.37$ eV),激子束缚能高达 60 meV。这使得 ZnO 中的激子在较高的温度下仍能够存在,在室温下就能产生基于激子复合的激光

发射行为,从理论上具备了从紫外光至可见光稳定发射的本领。在紫外探测器、太阳能电池窗口、场致发射显示、LED 和 LD 等领域有广泛的应用前景。

ZnO 的发光机理比较复杂,大多数认为 ZnO 可见光发射与薄膜内部的本征缺陷氧空位(V_O)、锌空位(V_{Zn})、锌填隙(Zn_i)、氧填隙(O_i)、氧替位(O_{Zn})以及锌替位(Zn_O)等有关^[1-3],但对于 ZnO 薄膜的发光机理目前尚无定论,仍存在较大的争议,还有待更深入的研究。笔者采用射频反应磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜,研究了氧氩比对 ZnO 薄

收稿日期:2011-05-14

基金项目:国家“973”计划资助项目(2008CB717802);安徽省自然科学基金资助项目(090414182,11040606M63);安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2009A091)

作者简介:刘丹(1983-),女,硕士研究生。

通讯作者:李合琴(1956-),女,教授,博士。

膜物相组成、表面形貌和室温光致发光性能的影响。所制备的 ZnO 薄膜具有紫光(406 nm)、蓝光(465 nm)和绿光(530 nm)三个发光峰位,其中位于 465 nm 处的蓝光发射很少有文献报道,对研究 ZnO 薄膜的蓝光发光机理具有重要意义。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

采用射频反应磁控溅射法在 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备上制备 ZnO 薄膜。试验靶材为直径 60 mm、厚度 5 mm 的高纯锌靶(纯度 99.99%,质量分数);基片为载玻片,先用丙酮超声清洗 15 min,再用乙醇超声清洗 2 次,每次 15 min。溅射前先抽真空至 1.0×10^{-4} Pa,溅射时工作气体为氩气,反应气体为氧气,气体纯度均为 99.99%(体积分数);氧气与氩气的体积比分别为 1:5,4:5,7:5,10:5。溅射气压为 1.0 Pa,功率为 100 W,时间为 1 h。最后将制备的薄膜试样在 1400X 型管式炉中通入氮气于 450 °C 退火 2 h。

1.2 试验方法

采用 D/Max- γ B 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406$ nm)在薄膜模式下对薄膜的物相组成进行分析;用 CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)观测薄膜的表面形貌;用 FL-4500 型荧光分光光度计在室温下对薄膜进行荧光光谱测试,激发源为氙灯,激发波长为 300 nm。

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 所示为不同氧氩比所制备 ZnO 薄膜的 XRD 谱。由图 1 可以看出,所有试样均在 $2\theta = 34^\circ$ 和 $2\theta = 72^\circ$ 附近出现很强的 (002) 衍射峰和较弱的 (004) 衍射峰,其中 (004) 峰为 ZnO(002) 峰的二级衍射峰,表明所制备的 ZnO 薄膜具有高度的 C 轴择优取向。衍射峰的强度随氧氩比的增大先增强后减

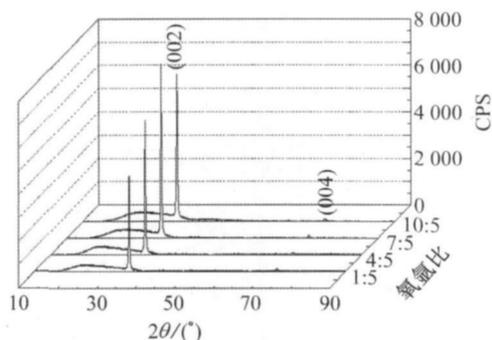


图 1 不同氧氩比所制备 ZnO 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films prepared with different O_2/Ar ratios

弱,在氧氩比为 7:5 时,(002) 衍射峰的相对强度最强,氧氩比继续增大,衍射峰的强度又有所减弱。衍射峰的半高宽(FWHM)是衡量薄膜结晶质量的又一关键参数,FWHM 值越小,晶体的质量越好。4 种氧氩比所制备 ZnO 薄膜试样的 FWHM 分别为 0.299° , 0.292° , 0.174° , 0.306° ,可见氧氩比为 7:5 时试样的 FWHM 最小,说明其 C 轴择优取向最好。氧氩比为 10:5 时,(002) 衍射峰的半高宽开始宽化,说明 C 轴择优取向变差。这是由于氧氩比过大时,工作气体中氩气的相对含量降低,氩离子对靶材的轰击作用降低,而氧离子的轰击作用增加,总体溅射速率下降,导致薄膜结晶质量下降^[4]。

2.2 表面形貌

图 2 所示为不同氧氩比所制备 ZnO 薄膜的 AFM 形貌,扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。从图 2 可以看出,氧氩比对 ZnO 薄膜的表面形貌有较大的影响,当氧氩比为 1:5 时,所得 ZnO 薄膜的晶粒大小不均匀,且有空洞存在,薄膜结晶质量较差;当氧氩比为 4:5 时,ZnO 薄膜的晶粒变大且大小均匀,表面平滑,薄膜结晶质量有所改善。这是由于当氧氩比较小时,ZnO 晶格将处于缺氧状态,降低了薄膜的晶化程度^[5]。当氧氩比增至 7:5 时,晶粒变得细小致密,且晶粒大小也很均匀,此时薄膜结晶质量最

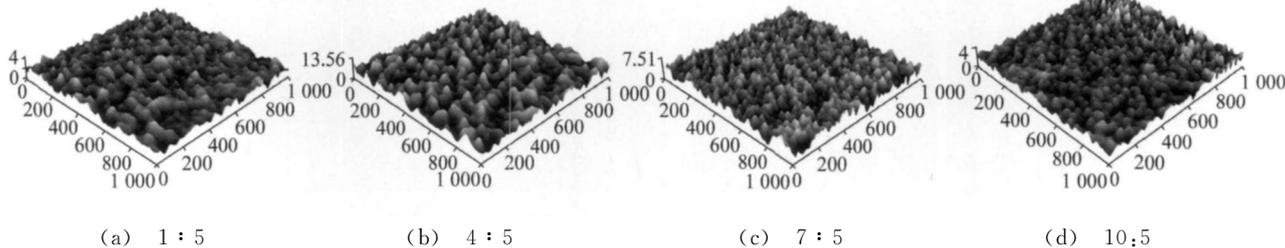


图 2 不同氧氩比所制备 ZnO 薄膜的 AFM 形貌(nm)

Fig. 2 AFM images of ZnO thin films prepared with different O_2/Ar ratios

好。当氧氩比为 10 : 5 时,晶粒的致密度也较大,但均匀性降低,因而结晶质量有所下降。AFM 观察结果与 XRD 分析结果基本一致。

2.3 光致发光性能

图 3 给出了不同氧氩比所制备 ZnO 薄膜在室温下用 300 nm 发射光激发下的光致发光 (PL) 谱。由图 3 可见,所制备的 ZnO 薄膜共出现了波长为 406 nm、465 nm 和 530 nm 左右的三个发光峰,且各峰的强度随氧氩比的变化而变化。不同的氧气量将改变 ZnO 薄膜中锌与氧的化学配比,从而会影响薄膜中多种本征缺陷的浓度,因此 ZnO 薄膜的发射光谱随氧氩比的变化与薄膜中缺陷的变化有关。

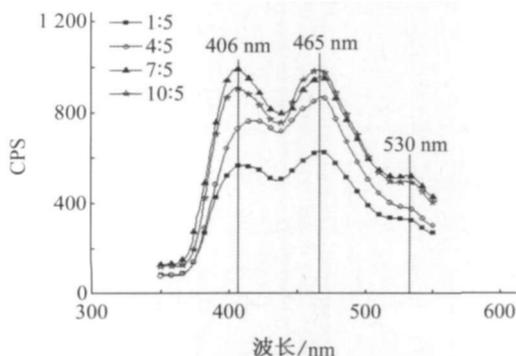


图 3 不同氧氩比所制备 ZnO 薄膜的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of ZnO thin films prepared with different O₂/Ar ratios

李伙全^[6]、徐小丽^[7]、薛华^[8]等认为 ZnO 薄膜 400 nm 附近紫峰的出现与激子的存在有很大关系。室温下 ZnO 的激子束缚能为 60 meV,远大于它在室温下的热离化能(26 meV),从理论上讲在室温下可以观察到激子发光。紫光的发射强度随氧氩比的增大先增强后减弱,在氧氩比为 7 : 5 时强度最高,这是由于激子的存在与 ZnO 薄膜的结晶质量密切相关。在结晶质量差的薄膜中,存在大量的缺陷和杂质会造成激子的猝灭,导致激子密度较低,进而使 ZnO 薄膜的紫光发射强度较弱。

目前,对于 ZnO 薄膜在 430~460 nm 附近蓝光的发光机理主要有三种观点:①电子从 V_O 浅施主能级到价带顶跃迁;②电子从 Zn_i 浅施主能级到价带顶跃迁;③电子从 Zn_i 和 V_O 浅施主能级到价带顶跃迁的共同作用。魏显起^[9]等认为 ZnO 薄膜 465 nm 的蓝光发射主要是由施主能级的 Zn_i 到受主能级的 V_{Zn} 之间的电子跃迁产生的,而郑越^[10]等认为与 Si-O 相关的缺陷形成的发光中心有关。徐彭寿^[11]等利用 FP-LMTO 方法计算出了 ZnO

及其几种本征点缺陷的电子结构,图 4 为根据计算结果画出的能级图。从图 4 可以看出,ZnO 薄膜 465 nm(2.67 eV)的蓝光发射与电子从 V_O 到 V_{Zn} 的能量差(2.57~2.77 eV)十分相近。因此蓝光峰可能是电子从 V_O 到 V_{Zn} 跃迁产生的。

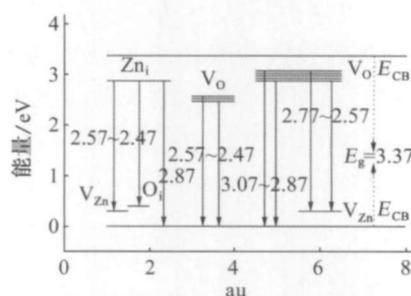


图 4 ZnO 的能级图

Fig. 4 The energy level of ZnO

根据林碧霞^[12]等人的研究,ZnO 薄膜中 V_O 的浓度与氧分压 (p_{O_2})^{-1/2} 成正比,V_{Zn} 的浓度与氧分压 (p_{O_2})^{1/2} 成正比。在氧氩比较小时,氧分压较小,薄膜中的 V_O 浓度较高,V_{Zn} 的浓度较低;氧氩比增大,V_O 的浓度降低,V_{Zn} 的浓度升高。制备的 ZnO 薄膜均经氮气气氛退火处理,ZnO 薄膜在退火过程中由于氧压不足使表面氧原子逸出^[13]: $ZnO = Zn_{Zn} + V_O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$ 或 $ZnO = Zn_i + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$,因此薄膜在退火处理时将产生 V_O 缺陷。本试验中磁控溅射的工作气压为 1.0 Pa,在氧氩比为 10 : 5 时,氧分压只有 0.67 Pa,试验中的氧分压并不大,因此蓝光的发光强度应主要取决于 V_{Zn} 的浓度。这就是 ZnO 薄膜 PL 谱中蓝光发射的强度随氧氩比的增大而增强的原因。

对于 ZnO 薄膜绿光的产生原因,目前还存在较大的争议^[14]。孙贤开等^[15]认为 520 nm 左右绿光发射峰能量与电子从导带底到 O_{Zn} 的能量差 2.38 eV 相等,绿光发光中心与 O_{Zn} 有关。试验中观察到的 530 nm 处绿峰的能量为 2.34 eV,与 2.38 eV 十分相近,因此该绿峰可能是由电子从导带底到 O_{Zn} 的跃迁引起的。

3 结论

(1) 利用射频反应磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 C 轴高度择优取向的 ZnO 薄膜,在氧氩气体积比为 7 : 5 时薄膜的晶粒细小均匀,薄膜结晶质量最好。

(2) 所制备 ZnO 薄膜的室温光致发光谱有紫光(406 nm)、蓝光(465 nm)和绿光(530 nm)三个发光峰,其中蓝光的发射强度随氧氩比的增大而增强,而紫光和绿光的发射强度随氧氩比的增大先增强后减弱。

(3) 发光机理分析认为,射频发应磁控溅射所制备 ZnO 薄膜的紫光峰是由自由激光的跃迁产生的,与薄膜的结晶质量有很大的关系;蓝光峰是电子从 V_O 至 V_{Zn} 的跃迁产生的,绿光峰可能是由电子从导带底至 O_{Zn} 的跃迁引起的。

参考文献:

[1] 薛忠营,张德恒,王卿璞. ZnO 薄膜材料的发光谱[J]. 功能材料,2003,34(1):17-19.

[2] 蓝镇立,张希清,杨广武,等. MBE 生长 ZnO 薄膜的结构和光学特性的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(2):253-255.

[3] 贾迎飞,马书懿,陈海霞,等. Zn 缓冲层对氧化锌薄膜的结构和光学特性的影响[J]. 功能材料,2010,41(9):1615-1618.

[4] 马晓翠,柳文军,朱德亮,等. 氧含量对 RF 磁控溅射 ZnO 薄膜结构特性的影响[J]. 半导体学报,2007,28(增):160-162.

[5] 邓丁葳,倪晟,赵强,等. 不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性[J]. 发光学报,2007,27(4):739-743.

[6] 李伙全,宁兆远,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.

[7] 徐小丽,马书懿,陈彦,等. 磁控溅射制备 ZnO 薄膜的机构及发光特性研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(9):2028-2032.

[8] 薛华,张国恒,张浩. 氧分压对纳米 ZnO 薄膜光致发光特性的影响[J]. 半导体技术,2009,34(2):123-126.

[9] 魏显起. 脉冲激光沉积制备 ZnO 薄膜及其光电性质研究[D]. 济南:山东师范大学,2007.

[10] 郑越. SiC/ZnO 纳米颗粒薄膜的微观结构及其光致发光性能[D]. 天津:天津大学,2007.

[11] 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,2001,31(4):358-365.

[12] 林碧霞,傅竹西,贾云波,等. 非掺杂 ZnO 薄膜中紫外与绿色发光中心[J]. 物理学报,2001,50(11):2208-2211.

[13] 林碧霞,傅竹西,廖桂红. 氧化锌薄膜 Zn/O 比和发光性能的关系[J]. 发光学报,2005,26(2):225-228.

[14] 魏伟,杨端霞,王如,等. 衬底温度对 ZnO 薄膜结构和

光学特性的影响[J]. 河北工业大学学报,2009,38(6):53-56.

[15] 孙贤开,林碧霞,朱俊杰,等. LP-MOCVD 异质外延 ZnO 薄膜中的应力及对缺陷的影响[J]. 物理学报,2005,54(6):2899-2903.

(上接第 759 页)

[3] RAMACHANDRAN G. The economics of fire protection[M]. London: E & FN Spon,1998:23-28.

[4] KENNEDY R B. Statistical analysis of barefoot impressions[J]. Journal of Forensic Science,2003,48(1):55-63.

[5] 张金专,罗亮,文玉秀,等. 消防射水对导线火烧熔痕金相组织的影响[J]. 消防科学与技术,2007,16(2):105-110.

(上接第 762 页)

[3] 刘倩,牟强,张方辉. 碲化铅单晶及薄膜物理特性的研究[J]. 陕西科技大学学报,2005,23(2):45-49.

[4] 崔教林,钱欣,赵新兵. 不同温度烧结的两元合金 (PbTe)_(1-x)(SbTe)_x 电学性能[J]. 无机材料学报,2003,18(2):413-420.

[5] FENG X, YOO B Y, RYAN M A, et al. Electrodeposition of PbTe thin films from acidic nitrate baths[J]. Electrochim Acta,2006,52(3):1101-1107.

[6] KOENIG J D, WINKLER M, BOETTNER H, et al. Transport properties of doped, nanostructured IV-VI epitaxial films grown by MBE[J]. J Electron Mater, 2009,38(7):1418-1422.

[7] BANGA D O, VAIDYANATHAN R, LIANG X H, et al. Formation of PbTe nanofilms by electrochemical atomic layer deposition (ALD)[J]. Electrochim Acta, 2008,53(23):6988-6994.

[8] 任士远. 热壁外延法制备高取向 PbTe 薄膜及其结构和性质的研究[D]. 吉林:吉林大学,2010.

[9] KUNGUMADEVI L, RAJASEKAR K, SUBBARAYAN A, et al. Structural and conduction studies on PbTe thin films[J]. Onics,2008,14(1):63-67.

[10] JDANOV A, PELLEGGI J, DASHEVSKY Z, et al. Growth and characterization of PbTe films by magnetron sputtering [J]. Mater Sci Eng B, 2004, 106:89-94.

[11] 裴光文,钟维烈,岳树彬. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M]. 济南:山东大学出版社,1986:6.