

氧化锌基薄膜的制备及其光学性质的研究现状

吴艳南

(四川工商学院数理教研室, 四川 成都 611745)

摘要: ZnO 作为制造高效率短波长发光和激光器件的理想材料, 在磁学和电学等方面已经取得了巨大的研究进展, 但是在掺杂状态对调控 ZnO 薄膜的发光行为方面至今鲜有报道。介绍了 ZnO 薄膜材料的基本结构和特性, 综述了 ZnO 基薄膜的制备技术及其优缺点。此外, 借助紫外发光和可见发光这两种发光机制, 探讨了 Co、Sn 单掺及 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜的可见光发光特性, 同时指出掺杂元素和掺杂量对薄膜能带结构的影响。最后, 对 ZnO 基薄膜材料的应用工作和今后的发展方向进行了展望。

关键词: ZnO 薄膜; 制备技术; 发光机制; 发光特性

中图分类号: TQ132.41; TB383.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1891(2019)01-0054-04

Current Researches on Preparation of ZnO Thin Film and Its Optical Properties

WU Yannan

(Mathematics Teaching and Research Section, Sichuan Technology and Business University, Chengdu, Sichuan 611745, China)

Abstract: As an ideal material for efficient short-wavelength luminescence and laser devices, ZnO has witnessed great research progress in magnetism and electronics. However, researches on regulation of the luminescence behavior of ZnO films in doped states are still rarely reported. This paper first introduces the fundamental structures and traits of ZnO-based thin films, then reviews the ZnO film preparation technologies and their advantages and disadvantages. Besides, adopting UV and visible light emission mechanisms, this paper discusses the luminescence mechanism and traits of Co and/or Sn doped ZnO films, and points out the effects of doping elements and doping levels on the band structure of ZnO thin films. Finally, it describes the applications and the future development of ZnO-based thin films.

Keywords: ZnO thin films; preparation technology; luminescence mechanism; luminescence traits

0 引言

ZnO 是一种 II-VI 族直接宽禁带半导体薄膜材料, 分子之间的结合类型介于离子键和共价键之间, 其激子束缚能和禁带宽度分别为 3.37 eV 和 60 meV, 具有稳定的热学和化学性质。在自然状态下 ZnO 的结晶态具有稳定的六方纤锌矿结构, 由于 ZnO 中离子的极化, 使得其配位数和键性都发生了变化, 故此结构是 ZnO 在室温下最稳定的构形。而盐矿结构只能在高压的条件下制得, 闪锌矿结构的衬底则只能选择立方型的基底材料。

ZnO 是一种很好的基稀磁半导体薄膜窗口材料, 具有稳定的热学和化学性质, 通过物理或化学的方式可以将其它元素以替位式或填隙式的掺杂

方式进入到 ZnO 晶格中, 通过影响薄膜的禁带宽度从而对其结构和发光行为产生影响。本文主要针对 ZnO 基薄膜的制备技术, Co、Sn 单掺及 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜的杂质调控、发光机制和发光特性等方面进行了研究, 期望能对 ZnO 材料在未来的实际应用中起到一定的促进作用。

1 ZnO 基薄膜的优异特性

透明导电薄膜的种类繁多, 而其中研究比较早的是金属氧化物^[1]。ZnO 薄膜的膜质优良稳定, 取向性也较好, 是目前研究最多和最广泛的一种廉价制膜材料。此外, 与掺 Sn 氧化铟薄膜相比, ZnO 基透明导电薄膜具有很多其无法比拟的性能^[2]。ZnO 薄膜材料具有较大的带隙, 在可见光区具有极强的

透过性,同时折射率也较大,具有较好的光响应特性^[9]和较高的能量转换效率,可以用来制备出高性能和低损耗的光波导材料。纳米 ZnO 粒子的尺寸小、比表面大,具有表面效应和量子尺寸效应等特性,具备许多特殊的光学和压电性能。

ZnO 的光学性质和压电性能与化学的组成、氧空位的数量、能带的结构和结晶的密度等因素密切相关,不同的制备条件和掺杂元素的不同及掺杂浓度都将导致其发生变化,一直是我们研究的重点和热点。ZnO 薄膜具有很多优异的导电性和磁性,其中 ITO 薄膜的导电性实质上是因为它是一种高简并的 n 型半导体^[4-7]。此外,Lawes 等人^[8]采用溶胶-凝胶法制备出的 TM 掺杂 ZnO 薄膜显示出很好的顺磁性。ZnO 压敏薄膜还具有非线性系数大、耐浪涌能力强和限电压特性优良等特点,其发生光致发光和受激辐射的阈值也比较低,并且随着制膜掺杂工艺的不断其性能越来越好,因此对 ZnO 薄膜材料及其光学性质的研究具有十分重要的意义。

2 ZnO 基薄膜材料制备工艺的现状

随着对 ZnO 基薄膜材料的研究越来越受到重视^[9-13],目前已经发展了很多先进的沉积和生长技术。

2.1 磁控溅射法

磁控溅射法(Magnetron sputtering)被公认为是工艺最为成熟,应用也最为广泛的最佳制膜方法,已经用于商业化生产。磁控溅射技术主要分为直流磁控溅射、射频磁控溅射和中频磁控溅射三种,靶材的选择通常采用 Al:Zn 合金或陶瓷。磁控溅射工作原理是通过电场的作用使电子与氩原子发生碰撞,使氩原子发生电离而产生大量的氩离子,然后氩离子再轰击靶材使其溅射出的原子或分子沉积在衬底材料上而制成薄膜。此种溅射法能够准确地控制源气,生长温度较低,沉积速度较高,能够有效地调节掺杂种类和浓度,有助于进行大面积的产业化生产。但是,磁控溅射法要求的设备比较复杂且昂贵,射频电源的功率往往很高,极板间的偏压也会对薄膜产生一定程度的损伤。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-gel)基于水解缩合反应,是一种制备具有高性能薄膜的边缘技术。通常采用醋酸锌作为原料,将其分散在溶剂中,然后从溶液中大面积地沉淀出氧化物涂层,最后经干燥和热处理形成晶体薄膜。利用这种方法制膜时,选择合适的溶剂和溶质,合理地调整掺杂浓度,适当地添加稳

定剂和催化剂,能够有效地控制溶胶性质,最终影响到薄膜的质量和性能。溶胶-凝胶法制膜反应易于控制,能够方便化学计量从而控制前驱体溶液,设备简单,容易修改成分,工艺便于控制,薄膜生长温度低,薄膜在衬底上的附着力较强,成本较低,产物的纯度高,有利于进行大面积成膜,更加适于大批量处理。但是采用该方法制膜时退火时间较长,不利于产业化生产。

2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)法是通过在基底表面使气态反应物发生化学反应而制备半导体薄膜的一项新技术,现在已经被广泛应用。通常采用 Zn(C₂H₅)₂ 和 Zn(CH₃)₂ 作为锌源,同时采用 H₂O、O₂ 和 CO₂ 作为氧源,将其热分解和原位氧化,再以其它气体作为载体运送到沉淀区从而在衬底上形成薄膜,最后再进行预热和退火处理。研究表明采用化学气相沉积法掺入不同的杂质能够制成导电性能不同的透明薄膜,但是重掺杂将使得 ZnO 薄膜的晶粒尺寸缩小,从而导致迁移率降低。采用 CVD 法生长 ZnO 薄膜需要较高的反应温度,在衬底与膜层之间容易形成扩散层,能够提高薄膜的结合力,更加适合于进行批量生产。但是该方法需要高温和高压的条件来生成薄膜,因此不能够满足柔性衬底的需求。

2.4 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积(PLD)法是 20 世纪 80 年代后期发展起来的一种真空物理沉积方法。该方法制膜首先要制备沉积用的靶材料,然后在超高真空系统中采用高强度脉冲激光束会聚在靶表面,使靶材表面产生高温瞬时熔融出高温高压等离子体,然后沉积到加热的衬底上形成薄膜。此法对于靶材的质量和表面没有要求,整个反应时间短,合成及沉积能够同时完成,有利于制备出理想配比的薄膜。但是该方法在生长多层膜和控制掺杂等方面存在着一定问题,对沉积条件具有很高的要求,不利于规模化生产透明导电薄膜。

生长 ZnO 基稀磁半导体薄膜的方法还有很多,如分子束外延法、喷雾热分解法和电子束加热蒸镀法等。我们实验室主要采用的是溶胶-凝胶法和磁控溅射法来制备掺杂 ZnO 基薄膜材料,也在储备人力和物力来改进已有技术,引入其他新设备和方法来改善生产工艺,进一步提高 ZnO 基导电薄膜的结构和光学性能。

3 ZnO 基薄膜材料的光学性质

随着人们对 ZnO 薄膜材料不断地深入了解和

研究,现在普遍认为 ZnO 在不同波长下的发光峰是由不同的发光机制所产生的^[14]。ZnO 基半导体薄膜材料的发光带主要由两部分构成,位于 380 nm 附近仅次于吸收边的紫外带边发射峰以及位于 510 nm 和 650 nm 左右的强而宽的绿色和红色发射峰,主要是由激子复合引起的发光(紫外发光)和主带间跃迁引起的发光(可见发光)这两种机制。下面将对 ZnO 基半导体薄膜材料这两种发光带的发光机制进行阐述,进而介绍了 Co 单掺及 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜的光学特性,研究中指出如何通过掺杂来控制长波中的蓝光和绿光发光峰,并对不同波段可见光的发光机理和掺杂状态之间的关系进行了分析。

3.1 紫外发光机制

ZnO 基半导体薄膜材料的紫外发光峰已被认为是激子发射,激子是束缚在一起的空穴对,是一个能够储存能量的系统,在适当的条件下可以释放出能量,使电子获得了一种能量状态从而导致发光。在 ZnO 的激子发光中,低温下激子和基质中痕量杂质的复合也会导致激子复合发光,此种情况中本征吸收边缘低能一侧将出现能量带隙宽度较小的边缘发射(也称 Ewles-Kroger 发光)。研究表明激子发光在室温下也可以被观察到,但随着退火处理过程中温度的升高,使得激子的热离化变弱,从而使得激子发光减弱。

3.2 可见发光机制

ZnO 基半导体薄膜材料的可见发光分为以下两种形式,电子从导带跃迁到价带引起的辐射,以及电子从导带的次能谷跃迁到缺陷或杂质的能级引起的辐射。作为宽禁带半导体材料,ZnO 薄膜的价带上具有较高的自由电子浓度,从而导致可见光的吸收,随着掺杂浓度的升高,光吸收边界的现象越加显著。ZnO 的可见发光机制理论主要有氧空位发光模型、晶体缺陷发光模型、陷阱复合发光模型、导带底与氧位错缺陷能级跃迁发光模型这几种模型。研究表明紫外发光峰与自由杂质原子各种不同的缺陷有关,然而光谱中出现的红光和绿光主要来源于 ZnO 薄膜晶格中的 Zn 填隙离子和 O 空位。

3.3 ZnO 薄膜材料的发光特性

最近几年来,随着对宽禁带半导体材料产生了极大的兴趣,人们对 ZnO 薄膜材料发光特性的研究取得了巨大的进步。相关报道认为蓝光发射和绿光发射均与 ZnO 薄膜晶格中的 O 空位及填隙离子有关。研究表明,如果掺杂离子的半径小于锌离子

的半径,其能够以替位掺杂的形式进入到 ZnO 晶格,通过调节锌空位及锌填隙缺陷的浓度来改变 ZnO 薄膜中的发光行为。

我们采用溶胶-凝胶旋涂法制备了 Co 单掺及 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜^[15,16],在制备的薄膜样品中均出现了蓝光发光带和绿光发光带,我们一致认为光致发光峰的出现主要是由电子从能带到缺陷能级之间的跃迁产生的。其中蓝光的出现主要是由于电子从导带底跃迁到锌空位能级或者电子从锌填隙跃迁到价带顶而导致的^[17],而绿光发光峰的出现是由于电子从导带底跃迁到氧空位缺陷能级^[18]或氧反替位 Zn 缺陷能级产生的^[19]。此外,我们的研究还指出随着退火温度的升高,绿光可见发射减弱,而紫外发射增强,且紫峰和绿峰均出现了红移现象。这里,可以指认样品的紫带发射主要来自于导带中的电子和价带中的空位形成的激子复合而产生的。S. H. Bae 等人^[20]采用激光脉冲沉积法在蓝宝石沉底上制备出的 ZnO 薄膜样品中观察到了绿-黄色光宽带发光特性,且薄膜样品在紫外光的照射下,对可见光的透过率基本保持不变;同时还发现紫外光发光强度随结晶度的增加而增强。

采用多种方法都能够制出具有优异发光性能的氧化锌基薄膜,但由于质量不同,其发光特性也有很大的不同。P. Zu 等人^[21]采用激光分子束外延法制备出的 ZnO 薄膜不仅观察到了明显的自发辐射,同时还产生了强烈的受激辐射。曹培江等人^[22]利用脉冲激光沉积法制出的 ZnO 薄膜在氧气流量 50 sccm 时具有较好的发光特性和较高的光学透过率。张国斌等人采用直流溅射法制备的 ZnO 薄膜中除了 380 nm 和 520 nm 的发光峰外,还出现了 290 nm 的发光峰,其是在 ZnO 体材料不曾发现过的次能谷结构。虽然对于 ZnO 薄膜发光特性的研究已经取得了比较大的进步,但不同位置的发光现象还缺乏充足的了解,有待进一步探究。

4 展望

近几年,对 ZnO 基透明导电薄膜的制备及其发光机制和特性的研究是当前十分活跃的领域,主要研究方向集中在:

- (1) 制备方法的研究。体现在改进生长工艺,降低薄膜的缺陷浓度,提高薄膜纯度;
- (2) 研究重点主要是表面化学反应的机理;
- (3) ZnO 紫外发射机理的研究,其关键是 p 型 ZnO 半导体的实现;
- (4) 对 ZnO 薄膜材料中不同能量位置的发光现

象做进一步的研究;

(5)开发新的透明导电薄膜材料,开拓出新的透明导电薄膜的应用领域。

为此,针对以上问题和困难加以剖析并探索出

新的研究途径,是以后工作的研究重点,同时对于制造紫外光半导体激光器、光伏技术和产业、光信息存储等方面的普及和推广应用具有十分积极的意义。

参考文献:

- [1] 张亚萍,殷海荣,黄剑锋,等.透明导电薄膜的研究进展[Z].研究生论坛,2006,2:56-60.
- [2] 谭天亚,江雪,崔春阳,等.ZnO基透明导电薄膜制备方法研究进展[J].辽宁大学学报(自然科学版),2007,34(4):334-338.
- [3] SERVICE R F. Will UV lasers beat the blues[J].Science, 1997,276:895-897.
- [4] DONG C J, XIAO X C, Chen G, *et al.* Gas sensing properties of porous NiO nanosheets self-grown on alumina tube with Au electrodes and platinum wires using a novel flash synthesis[J].RSC Adv,2015,5:4880-4885.
- [5] KUNISUKE M. Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD[J].J Thin Solids Films,2003,445:224.
- [6] 沈耀国.一种水热生长的ZnO纳米线特性研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2014,27(3):80-85.
- [7] 李芝华,任冬燕.溶胶-凝胶法制备ITO透明导电薄膜的研究进展[J].材料导报,2005,19(5):4-6,10.
- [8] LAWES G, RISBUD A S, RAMIREZ A P, *et al.* Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline[J]. Phys Rev B, 2005, 71: 045201.
- [9] 钟志有,康淮,陆轴,等.掺镁氧化锌薄膜结构及其光学性质的研究[J].中南民族大学学报(自然科学版),2017,36(1):64-70.
- [10] 王银玲,徐雪青,何新华,等.化学法制备掺铝氧化锌透明导电薄膜的研究进展[J].化工新型材料,2008,36(3): 9-11.
- [11] 胡文远,杨定明,刘勋.氧化锌基纳米发光材料的研究进展[J].材料导报,2007,21(S1):108-112.
- [12] 张化福,袁玉珍,刘汉法,等.掺Al ZnO柔性透明导电薄膜研究进展[J].半导体技术,2008,33(6):461-465.
- [13] DONG C J, LIU X, HAN B Q, *et al.* Nonaqueous synthesis of Ag-functionalized In₂O₃/ZnO nanocomposites for highly sensitive formaldehyde sensor[J]. Sens. Actuators B: Chem, 2016, 224: 193-200.
- [14] 郑勇平,张志城,卢宇,等.Co掺杂对Zn_{1-x}Co_xO稀磁半导体光学性质的影响[J].福建师范大学学报(自然科学版),2007, 23(5): 50-53.
- [15] 吴艳南,吴定才,邓司浩,等.Co掺杂ZnO薄膜的结构及光磁性能研究[J].四川师范大学学报(自然科学版),2012,35(1): 85-100.
- [16] 吴艳南,徐明,吴定才,等.Co,Sn共掺ZnO薄膜结构与光致发光的研究[J].物理学报,2011,60(7):723-729.
- [17] 吴定才,胡志刚,段满益,等.Co与Cu掺杂ZnO薄膜的制备与光致发光研究[J].物理学报,2009,58(10):7261-7266.
- [18] 王卿璞,张德恒,马洪磊,等.射频磁控溅射法制备ZnO薄膜的绿光发射[J].发光学报,2004,25(3):291-294.
- [19] 林碧霞,傅竹西,贾云波,等.非掺杂ZnO薄膜中紫外与绿光发射中心[J].物理学报,2001,50: 2208-2211.
- [20] BAE S H, PARK W, CHOI D H, *et al.* Palliative radiotherapy in patients with a symptomatic pelvic mass of metastatic colorectal cancer[J]. Radiation Oncology, 2011,6(52):1-8.
- [21] ZU P, TANG Z K, WONG G K L, *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature[J]. Solid State Communications, 1997,103:459.
- [22] 曹培江,林传强,曾玉祥,等.氧气流量对脉冲激光沉积ZnO薄膜的形貌及光学性质影响[J].发光学报,2010,31(2): 239-242.

(责任编辑:曲继鹏)