

氧浓度对 MS 法制备的 ZnO :Sb 薄膜的光学性能影响*

朱绍平,马勇,房燕,张爱民

(重庆师范大学物理与工程学院,重庆 400047)

摘要 在玻璃衬底上以 Zn-Sb 合金靶为靶材,采用射频反应磁控溅射法制备出具有良好 C 轴取向的 ZnO :Sb 薄膜。用 X 射线衍射仪、分光光度计和荧光发光光度计等测试手段分析了 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构和光学性质。薄膜在 N₂ 气中 550 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明:Sb 掺杂 ZnO 薄膜主要沿 ZnO 的(002)方向生长,没有检测到其它杂质相的生成。退火前,薄膜的光学带隙随氧浓度的增大而增大,退火后薄膜光学带隙减少。薄膜的室温光致发光谱中有较强的蓝光发射峰,并对蓝光的发射机理作了分析:蓝光(487 nm 左右)的发射与锌填隙(Zn_i)和锌空位(VZn)缺陷能级有关,还与 Sb³⁺ 离子提供了相应的蓝光中心有关;蓝光峰(436 nm 左右)的发射与锌填隙缺陷能级和氧空位(VO)形成的浅施主能级有关,这些蓝光峰的出现对于开发出单色蓝光发光器件有重要意义。

关键词 Sb 掺杂 ZnO,射频磁控溅射,透射率,光致发光,氧浓度

中图分类号 TN304.055, TN304.2

文献标识码 A

文章编号 1672-6693(2010)03-0077-04

ZnO 薄膜作为一种新型的宽禁带氧化物半导体材料,因性能优异、应用广泛和价格低廉等优势,近年来引起了人们的广泛关注。ZnO 薄膜具有很好的光电、压电、光敏、压敏等特性。它的外延生长温度较低,有利于降低设备成本,抑制固相外扩散,提高薄膜质量,也容易实施掺杂。ZnO 薄膜室温下的禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能 60 meV^[1],是一种很好的短波长发光材料。随着对 ZnO 发光特性研究的不断深入,不同波长的蓝光发射已有一些报道,如 446 nm^[2]和 430 nm^[3]处的蓝光发射,还有 Sb 掺杂 ZnO 单晶中心波长位于 489 nm 的蓝光发射^[4]等,这些对研发出蓝光发光器件有重要意义。

ZnO 薄膜的制备方法很多,如超声喷雾热分解(USP)^[5],分子束外延(MBE)^[6],金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[7],磁控溅射(MS)^[8]等,其中磁控溅射方法是制备薄膜常用方法,有利于实现大规模工业化生产。用磁控溅射法制备薄膜,靶材选择范围比较广,能够实施有效掺杂。本文采用 Zn-Sb 合金靶,在相同的射频溅射功率下,制备了不同氧浓度条件下的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜,测试了薄膜的透光率和光致发光性质,探讨了薄膜的发光机理。

1 实验方法

用射频反应磁控溅射制备 Sb 掺杂 ZnO 薄膜,

所用靶材为 Zn-Sb 合金靶,其中 Sb 的含量占 5wt%,靶材纯度 99.99%;溅射气氛为 O₂ 与 Ar 的混合气体,气体纯度达 99.999% 以上。本底真空为 8.0 × 10⁻⁴ Pa,溅射时的压强保持 1.3 Pa 不变,溅射功率保持 80 w 不变,在氧浓度分别为 20%、30%、60% 条件下生长薄膜。溅射时间为 120 min,衬底采用 25 mm × 25 mm 的玻璃。样品都在 N₂ 气中 550 °C 退火 1 h。使用 Ambios 公司的 XP-1 台阶仪对薄膜的厚度进行测量,台阶仪的台阶高度重复率为 1 nm,竖直分辨率/量程分别为 0.15 nm/10 μm、1.5 nm/100 μm、6.2 nm/400 μm。采用岛津 XRD-600X 射线衍射仪表征晶相,衍射角 2θ 变化范围为 25° ~ 75°,步长为 0.02°。采用 HITACHI(日立)公司的 U-4100 双光束紫外/可见/近红外分光光度计,测量不同氧浓度条件下镀制的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜从波长 200 nm 到 2 000 nm 范围内的透射率,入射光垂直于薄膜表面。用 LS45-55 荧光/磷光发光分光光度计测试薄膜在室温下的光致发光,激发光波长为 360 nm。

2 结果与讨论

2.1 溅射率

表 1 为不同氧浓度条件下 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的溅射速率。可见,在相同的溅射功率和溅射气压下,

* 收稿日期 2009-08-24 修回日期 2009-09-12

资助项目:重庆市教委科技项目(No. KJ070804)

作者简介:朱绍平,男,硕士研究生,研究方向为宽带隙半导体及器件,通讯作者;马勇,E-mail:mayong@cqnu.edu.cn

薄膜的溅射率随氧浓度的增大而减少。当氧浓度从20%增加到30%时,溅射率下降较快;当氧浓度进一步增加到60%时,溅射率下降速度变缓。这是由于在溅射压强一定的条件下,氧气含量的增加势必导致氩气含量的相对减少,从而电离的氩离子数目减少,导致轰击靶材表面的氩离子数目减少,所以溅射率下降;另一方面,当氧气含量增加时,还可能加快靶材表面的氧化速率,绝缘的氧化物覆盖于靶材表面,也会使得溅射速率有所下降^[9]。

表1 不同氧浓度条件下Sb掺杂ZnO薄膜的溅射率

样品编号 (未退火)	样品编号 (退火)	氧浓度/ %	溅射时间/ min	膜厚/ nm	溅射率/ (nm/min)
S1	AS1	20	120	664	5.5
S2	AS2	30	120	480	4.0
S3	AS3	60	120	432	3.6

2.2 Sb掺杂ZnO薄膜的结晶性能

图1为Sb掺杂ZnO薄膜退火后的XRD图谱。可见在25°~75°衍射角范围内,所测样品均表现出较强的ZnO(002)衍射峰,这说明薄膜主要沿垂直于基片表面生长,具有良好的C轴择优取向。此外,对于样品AS1,AS2除了具有较强的(002)衍射峰以外,在2θ分别为36.04°,36.02°处还有强度较小的衍射峰,对应ZnO的(101)衍射峰。ZnO薄膜的晶格常数可以由下面的公式算出

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

hkl 为密勒指数, d_{hkl} 为晶面间距。样品AS1、AS2、AS3沿(002)方向的晶面间距 d 分别为0.2614、0.2614、0.2615 nm,晶格常数 c 为晶面间距 d 的2倍。Sb元素在ZnO薄膜中通常存在两种价态,分别为 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} , Sb^{3+} 离子半径是0.092 nm,比 Zn^{2+} 离子的半径(0.074 nm)大, Sb^{3+} 离子以替位式杂质存在; Sb^{5+} 离子的半径大约为0.062 nm,它与ZnO晶格间隙的大小差不多, Sb^{5+} 离子可以以填隙式杂质或替位式杂质存在^[10]。从晶面间距可以得知,样品AS1、AS2和AS3的晶面间距 d_{002} 比ZnO体材料的标准值0.2603 nm稍大,这是由于薄膜中Sb元素主要是以 Sb^{3+} 离子的形式存在, Sb^{3+} 离子替位 Zn^{2+} 离子引起ZnO晶格的微小膨胀。(002)方向衍射峰的强度随氧浓度的增大而减少,这里衍射峰的强度主要受薄膜厚度影响。

2.3 退火前后Sb掺杂ZnO薄膜的光学带隙

图2是薄膜退火前后的透射谱,从图上可以得

知,退火前后薄膜在可见光范围平均透射率达80%以上。

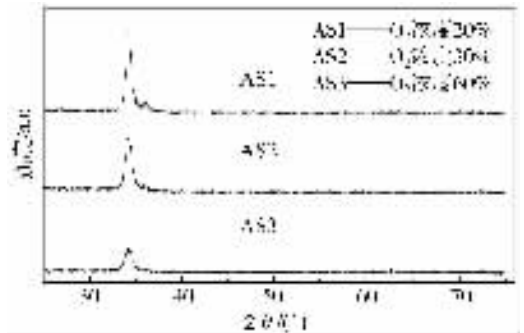


图1 不同氧浓度条件下制备的Sb掺杂ZnO薄膜的XRD谱

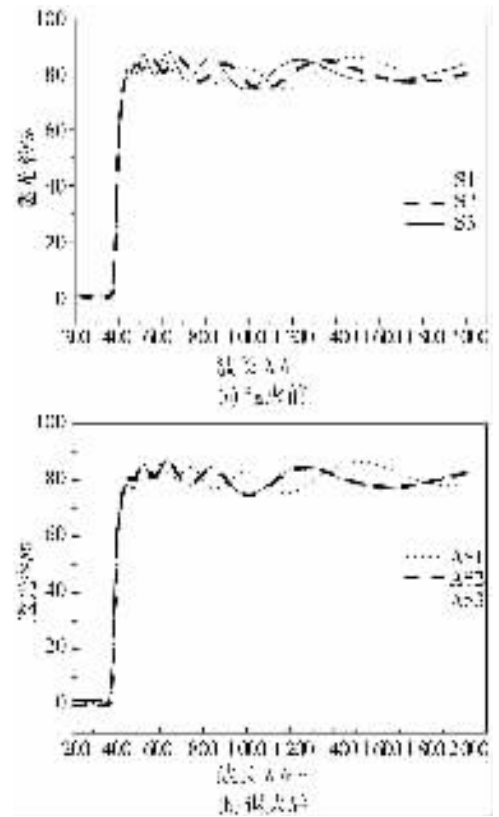


图2 退火前后薄膜的透射率与波长关系曲线

为了确定样品的光学带隙,根据Tauc公式

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$

其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数, A 为常数, hv 为光子能量, E_g 为光学带隙。对于直接带隙半导体 $n = 1/2$ 。以 $(\alpha hv)^2$ 为纵坐标,光子能量 hv 为横坐标,在吸收边附近两者关系为一一直线。将此直线外推到 $(\alpha hv)^2 = 0$ 处,则该直线在横轴上的截距为光学带隙 E_g 。从图3(a)可知,样品S1、S2和S3的光学带隙 E_g 分别为3.26、3.27和3.28 eV。可见,随氧浓度增大,薄膜的光学带隙变大。这是因为在低氧浓

度环境下沉积的薄膜,由于缺氧及高沉积速率,导致晶体的结构缺陷较多。随氧浓度增大,膜厚和晶体的结构缺陷减少,从而使吸收边蓝移。从图 3(b)可以看出,样品 AS1、AS2 和 AS3 的光学带隙 E_g 分别为 3.18、3.24 和 3.21 eV。说明退火后薄膜的光学带隙变小,这是由于退火后薄膜结晶质量变好,禁带中缺陷能级减少,电子直接跃迁的效率大大增加,同时引入大量激子,激子吸收在直接带隙半导体中会与本征吸收边形成连续谱^[11],从而导致吸收边位置向长波方向移动。

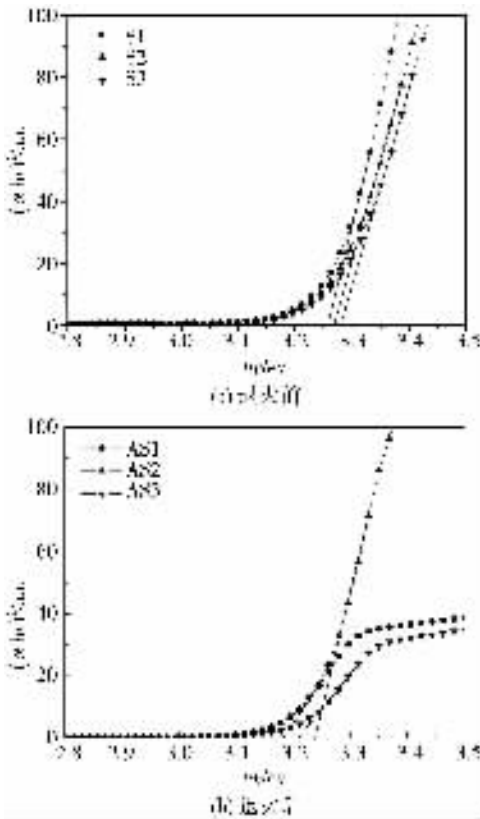


图 3 退火前后薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

2.4 PL 谱分析

图 4 是样品 AS2、AS3 室温下的光致发光光谱。

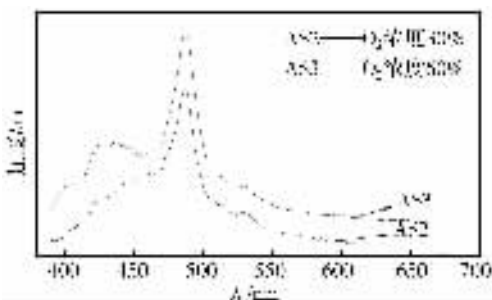


图 4 Sb 掺杂 ZnO 薄膜在室温下的 PL 谱

别为 487.5、487 nm 的较强蓝光发射峰。此外,样品 AS3 还有一个中心波长在 436.5 nm 左右的宽带蓝光峰。蓝光峰的出现与 ZnO 薄膜的缺陷能级及 Sb^{3+} 离子掺入有关。由前面 XRD 分析可知, Sb^{3+} 离子替代 Zn^{2+} 离子后,增大了 ZnO 的晶格间隙,从而使溅射出来的 Zn 原子填隙在 ZnO 薄膜晶格间隙中成为 Zn_i 原子的几率增加。文献 [12] 利用全势的线性多重轨道方法计算得到薄膜中 Zn_i 缺陷能级与 V_{Zn} 缺陷能级的能量差为 2.57 eV,这与笔者观察到的蓝光发射峰 487.5 nm (2.54 eV) 和 487 nm (2.55 eV) 的峰值位置相近。此外,中心波长分别为 487.5 nm 和 487 nm 的蓝光发射峰强度很强,这可能与 Sb^{3+} 离子提供了相应的蓝光中心有关^[13]。因此,这些蓝光峰一方面来自 Zn_i 形成的施主和 V_{Zn} 形成的受主之间的复合;另一方面还与 Sb^{3+} 离子提供的蓝光发光中心有关,是两者相互叠加产生的。 Zn_i 缺陷能级与价带的能级差为 2.87 eV,这与样品 AS3 的蓝光发射峰 436.5 nm (2.84 eV) 的峰值位置相近,所以波长为 436.5 nm (2.84 eV) 的蓝光发射峰可能来自 Zn_i 形成的施主与价带的复合。 VO 可以在导带底 1.3 eV 处产生深施主能级^[12],也可以在导带底 0.3~0.5 eV 之间产生浅施主能级^[14]。文献 [3] 用射频反应溅射制备的 ZnO 薄膜室温光致发光谱中观测到了 430 nm 的蓝光发射,认为是电子由 VO 形成的浅施主能级到价带顶的跃迁。在缺氧环境中,用较高温度退火会使薄膜中的氧原子逸出,产生较多 VO 。因此,样品 AS3 出现 436.5 nm (2.84 eV) 处的蓝光发射峰也可能来自 VO 形成的浅施主能级与价带的复合。对发光机理的认识还有不同的看法,有待进一步研究。

3 结论

在相同溅射功率、不同氧浓度条件下,采用射频反应磁控溅射法在玻璃衬底上制备 Sb 掺杂 ZnO 薄膜,薄膜溅射速率随氧浓度的增大而减少。对不同氧浓度条件下生长的薄膜进行 XRD 衍射,所有薄膜都主要出现 ZnO 的 (002) 方向衍射峰,具有较好的 C 轴择优取向。由于膜厚随氧浓度的增大而减少,导致 (002) 方向衍射峰的强度随氧浓度的增大而减少。薄膜退火前后在可见-近红外波段内都有良好的透光率,透射谱出现一系列波峰波谷,相干效应较明显。退火前,薄膜的光学带隙随氧浓度的增大而增大;退火后,薄膜的光学带隙减少。薄膜的室温光

样品 AS2 和 AS3 的 PL 谱都出现了中心波长分

致发光谱中出现了蓝光峰,蓝光峰(487 nm左右)来自Zn_i形成的施主和V_{Zn}形成的受主之间的复合,也与Sb³⁺离子提供了相应的蓝光中心有关。O₂浓度30%条件下制备的Sb掺杂ZnO薄膜室温光致发光谱中出现了较强的单色蓝光峰,这对于开发出单色蓝光发光器件有重要意义。

参考文献:

[1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalite thin films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 3270-3274.

[2] Wang Q P, Zhang D H, Ma H L, et al. Photoluminescence of ZnO films prepared by r. f. sputtering on different substrates [J]. Appl Surf Sci, 2003, 220: 12-18.

[3] 朋兴平, 王志光, 宋银, 等. 射频反应溅射制备的ZnO薄膜的结构和发光特性[J]. 中国科学, 2007, 37(2): 218-222.

[4] 张瑞张, 赵有文, 董志远, 等. 掺Sb的ZnO单晶的缺陷和性质研究[J]. 半导体学报, 2008, 29(10): 1989-1991.

[5] 赵俊亮, 李效民, 边继明, 等. 喷雾热解法生长N掺杂ZnO薄膜机理分析[J]. 无机材料学报, 2005, 20: 959-964.

[6] Xiu F X, Yang Z, Zhao D T, et al. ZnO growth on Si with low-temperature ZnO buffer layers by ECR-assisted MBE [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286: 61-65.

[7] Candan C, Kutay M A, Ozaktas H M. The discrete fractional Fourier transform [J]. IEEE Trans Signal Proc, 2000, 48(5): 1329-1332.

[8] Subramanyam T K, Naidu B S. Physical properties of Zinc Oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures [J]. Cryst Res Technol, 2000, 35(10): 1193-1202.

[9] 孙彩琴, 杨晓红, 闫勇彦, 等. 氧浓度对磁控溅射Ti/WO₃薄膜光学性能的影响[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2009, 26(1): 86-88.

[10] Zeng D W, Xie C S, Zhu B L, et al. Synthesis and characteristics of Sb-doped ZnO nanoparticles [J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 104: 68-72.

[11] Smith R A. Semiconductor [M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1978: 309.

[12] 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): 359-364.

[13] 计峰, 马瑾, 马洪磊. 铈掺杂对二氧化锡薄膜结构及发光性质的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1423-1424.

[14] Wang Q P, Zhang D H, Ma H L, et al. Photoluminescence of ZnO films prepared by R F sputtering on different substrates [J]. Appl Surf Sci, 2003, 220: 12-18.

Influence of O₂ Concentration on Optical Properties of ZnO/Sb Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

ZHU Shao-ping, MA Yong, FANG Yan, ZHANG Ai-min

(College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: With Sb-doped ZnO films deposited on glass substrates by RF reactive magnetron sputtering, the optical band gap of films increases with the increasing of oxygen concentration before anneal and decreases after anneal in nitrogen. The films show good transmissivity in the visible-near infrared. X-ray diffraction results indicate that the Sb-doped ZnO films grow along the ZnO(002) direction and have highly C-axis preferred orientation after anneal in nitrogen at 550 °C. No manganese oxide or nitride phase are detected after annealing in nitrogen at 550 °C later. The strong blue emission peaks are observed at room temperature photoluminescence spectra of films and the luminescence mechanism of the blue is also discussed. The blue light emission (about 487 nm) is related to Zn_i (zinc interstice), V_{Zn} (zinc vacancy) defect levels and the corresponding blue light center which the Sb³⁺ ions provides with. The blue light peak (about 436 nm) is related to Zn_i (zinc interstice) defect levels and the shallow donor level which VO (oxygen vacancy) forms in the Sb-doped ZnO films. The emergence of Blu-ray peaks have great significance for the development of a monochromatic blue light-emitting devices.

Key words: Sb-doped ZnO; RF magnetron sputtering; transmittance; photoluminescence; oxygen concentration

(责任编辑 欧红叶)