

# 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 N<sub>2</sub> 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<sub>i</sub>)和锌空位(VZn)缺陷能级有关,还与 Sb<sup>3+</sup> 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<sup>[1]</sup>,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<sup>[2]</sup>和 430 nm<sup>[3]</sup>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<sup>[4]</sup>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)<sup>[5]</sup>,分子束外延(MBE)<sup>[6]</sup>,金属有机化学气相沉积(MOCVD)<sup>[7]</sup>,磁控溅射(MS)<sup>[8]</sup>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 O<sub>2</sub> 与 Ar 的混合气体,气体纯度达 99.999% 以上。本底真空为 8.0 × 10<sup>-4</sup> 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 N<sub>2</sub> 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<sup>[9]</sup>。

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<sup>[10]</sup>。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。

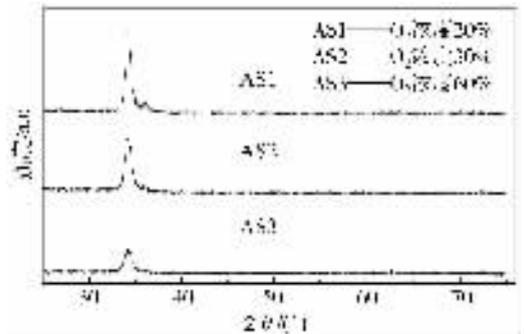


图1 不同氧浓度条件下制备的Sb掺杂ZnO薄膜的XRD谱

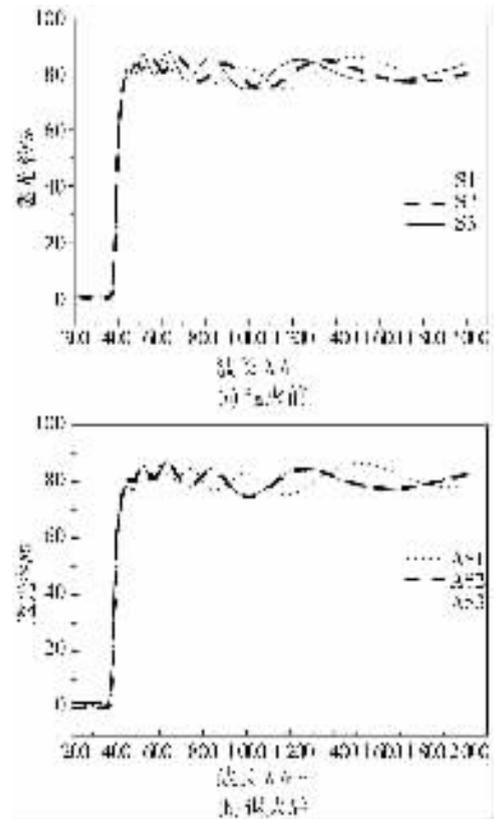


图2 退火前后薄膜的透射率与波长关系曲线

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 $\alpha$ 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<sup>[11]</sup>, 从而导致吸收边位置向长波方向移动。

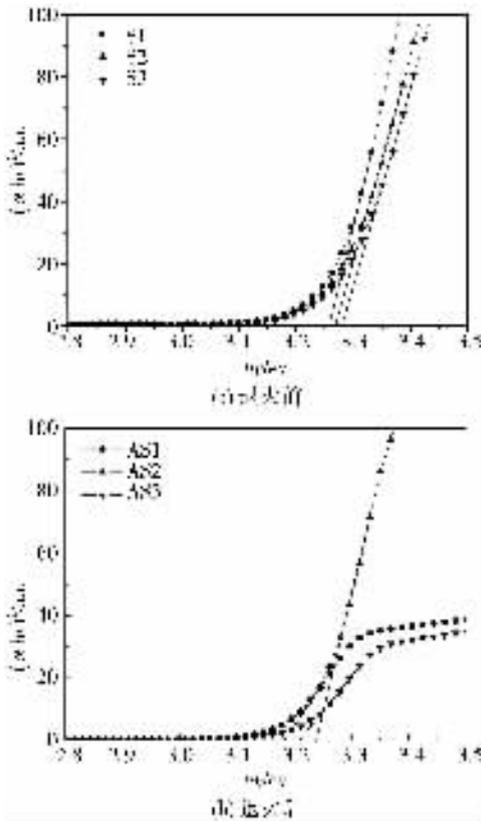


图 3 退火前后薄膜的  $(\alpha hv)^2$  与  $hv$  的关系曲线

### 2.4 PL 谱分析

图 4 是样品 AS2、AS3 室温下的光致发光光谱。

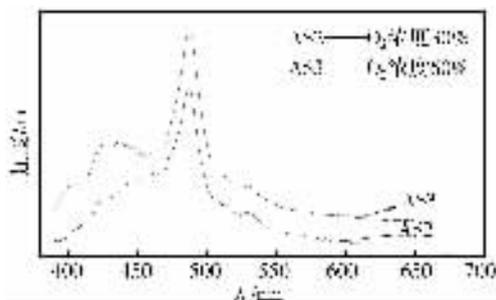


图 4 Sb 掺杂 ZnO 薄膜在室温下的 PL 谱

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<sup>[13]</sup>。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<sup>[12]</sup>, 也可以在导带底 0.3 ~ 0.5 eV 之间产生浅施主能级<sup>[14]</sup>。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<sub>i</sub> 形成的施主和 V<sub>Zn</sub> 形成的受主之间的复合,也与 Sb<sup>3+</sup> 离子提供了相应的蓝光中心有关。O<sub>2</sub> 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 Fouriertransform[ 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/WO<sub>3</sub> 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. 铟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 O<sub>2</sub> 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<sub>i</sub> ( zinc interstice ) , V<sub>Zn</sub> ( zinc vacancy ) defect levels and the corresponding blue light center which the Sb<sup>3+</sup> ions provides with . The blue light peak ( about 436 nm ) is related to Zn<sub>i</sub> ( 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 )