

摘要: 采用不同浓度的 ZnCl_2 的非水二甲基亚砷溶液做电解液, 用阴极电沉积法在 Si 衬底上制备出了一系列的 ZnO 薄膜。实验发现 ZnCl_2 的浓度对 ZnO 薄膜的结构和光学性质有着重要的影响。薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 表明 ZnCl_2 浓度较低时, ZnO 的特征峰被衬底 Si 的衍射峰掩盖而较弱, 当 ZnCl_2 浓度为 0.05mol/L 时 ZnO 的特征峰非常明显。随着 ZnCl_2 浓度的减小, 薄膜的光致发光的发射谱变好, 当 ZnCl_2 溶液浓度为 0.01mol/L 时光学性能最好, 此时出现两个峰, 分别对应紫峰和绿峰。同时研究了沉积时间和退火对薄膜的光学性能的影响。

关键词: 阴极电沉积; ZnO; X 射线衍射谱; 光致发光

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1000-2162(2005)03-0079-04

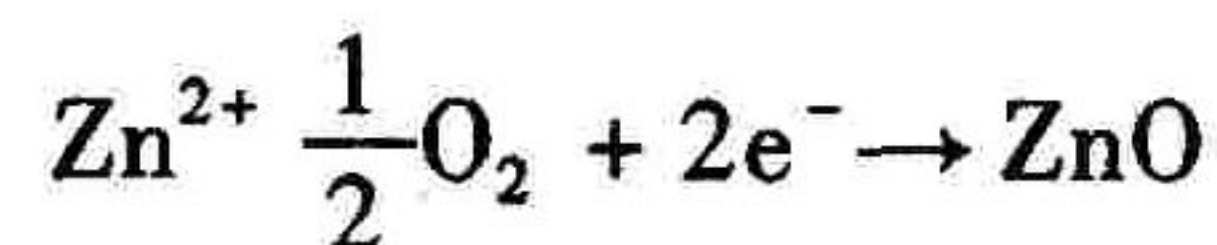
近年来, 世界上对高存储密度光盘读写激光探头的研究极为火热。现在的激光探头使用的是近红外光, 如果能使用短波长更高分辨率的蓝光, 那么一张光盘的存储量将是现今光盘的四倍, 用紫外光更理想。在日本有报道 ZnO 薄膜在室温下受激发射紫外激光, 这使得 ZnO 可能成为制造下一代激光探头的首选材料。

ZnO 薄膜是一种具有六方结构的自激活宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.36eV , 它的激子结合能高达 60meV , 比同是宽禁带材料的 ZnSe 和 GaN 高出许多。ZnO 熔点高达 1975°C , 具有很高的热稳定性和化学稳定性, 而它的制备温度很低。这些特点使得 ZnO 作为室温短波长光电子材料有许多的潜在优点。目前对 ZnO 材料的研究已经非常广泛和深入。在薄膜制备方面, 已经采用的方法有: 激光辅助的 MBE 生长^[1], 电化学法^[2], 电泳法^[3], MOCVD 方法^[4] 等。对 ZnO 薄膜的物理特性也作了深入的研究: ZnO 单晶的结晶状态^[5], 光学常数^[6], 光生伏特效应^[7] 和电子的传输性质^[8] 等。

在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜有利于光电集成, 而且 ZnO/Si 异质结构的光生伏特效应可应用于紫外探测和太阳能电池, 这将大大提高光电池短路电流, 从而增加光电池转换效率, 因此在 Si 衬底制备 ZnO 薄膜有着重要的应用前景^[9]。本文中运用阴极电沉积法在 Si 衬底上制备出了一系列的 ZnO 薄膜, 并研究了它的结构和光学性质。

1 实验原理和方法

用阴极电沉积法制备 ZnO 薄膜的基本原理是: 以含锌盐的溶液做电解液, 用溶液中溶解的氧气作为氧化物合成的氧源, 在阴极上发生还原反应沉积得到 ZnO 薄膜, 反应的化学方程式为



根据热动力学原理, 当给阴极施加低于标准电势的负电压时, 阴极发生还原反应, 衬底上得到 ZnO 薄膜。电化学沉积法具有沉积速率高, 可低温操作, 成本低, 适合大规模工业生产等优点, 受到人们的广泛重视。

实验用含有 0.01mol/L , 0.03mol/L 和 0.05mol/L ZnCl_2 的二甲基亚砷溶液做电解液, 0.1mol/L 的

KCl 作辅助电解液。沉积前对 Si 衬底进行清洗:首先用洗涤剂浸泡,用试管刷刷去表面有机物,然后用自来水冲洗干净,再将 Si 衬底放入洗净的烧杯中,倒入适量无水乙醇震荡清洗,然后在丙酮中超声 10min,最后用去离子水冲洗干净。Si 衬底做衬底,衬底做阴极,纯度为 99.99 的铂片做阳极。两电极平行放置,距离为 2cm,沉积在室温下进行,沉积电流恒定为 1mA,沉积时间为 20min,40min 和 60min。

2 结果和讨论

图 1 为对应 ZnCl_2 浓度分别为 0.01mol/L 和 0.05mol/L 而制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。从图 1 中可以看出,当 ZnCl_2 浓度较低时(0.01mol/L),ZnO 薄膜的特征峰强度与衬底的衍射峰相当,当 ZnCl_2 的浓度增大为 0.05mol/L 时,ZnO 薄膜的特征峰基本都出现了,6 个峰分别位于 $2\theta = 31.74, 34.34, 36.26, 47.50, 56.62$ 和 62.90 处,分别对应(100),(002),(101),(102),(110)和(200)晶向,表明薄膜为多晶的六角纤锌矿结构。 ZnCl_2 的浓度对 XRD 的影响,认为是薄膜厚度的原因:在沉积电流和沉积时间都相同的情况下,浓度大的溶液得到的薄膜厚度一定大于浓度低的溶液,由于衬底是 Si 片,当薄膜厚度很薄时,薄膜的衍射峰将被衬底的衍射峰掩盖。

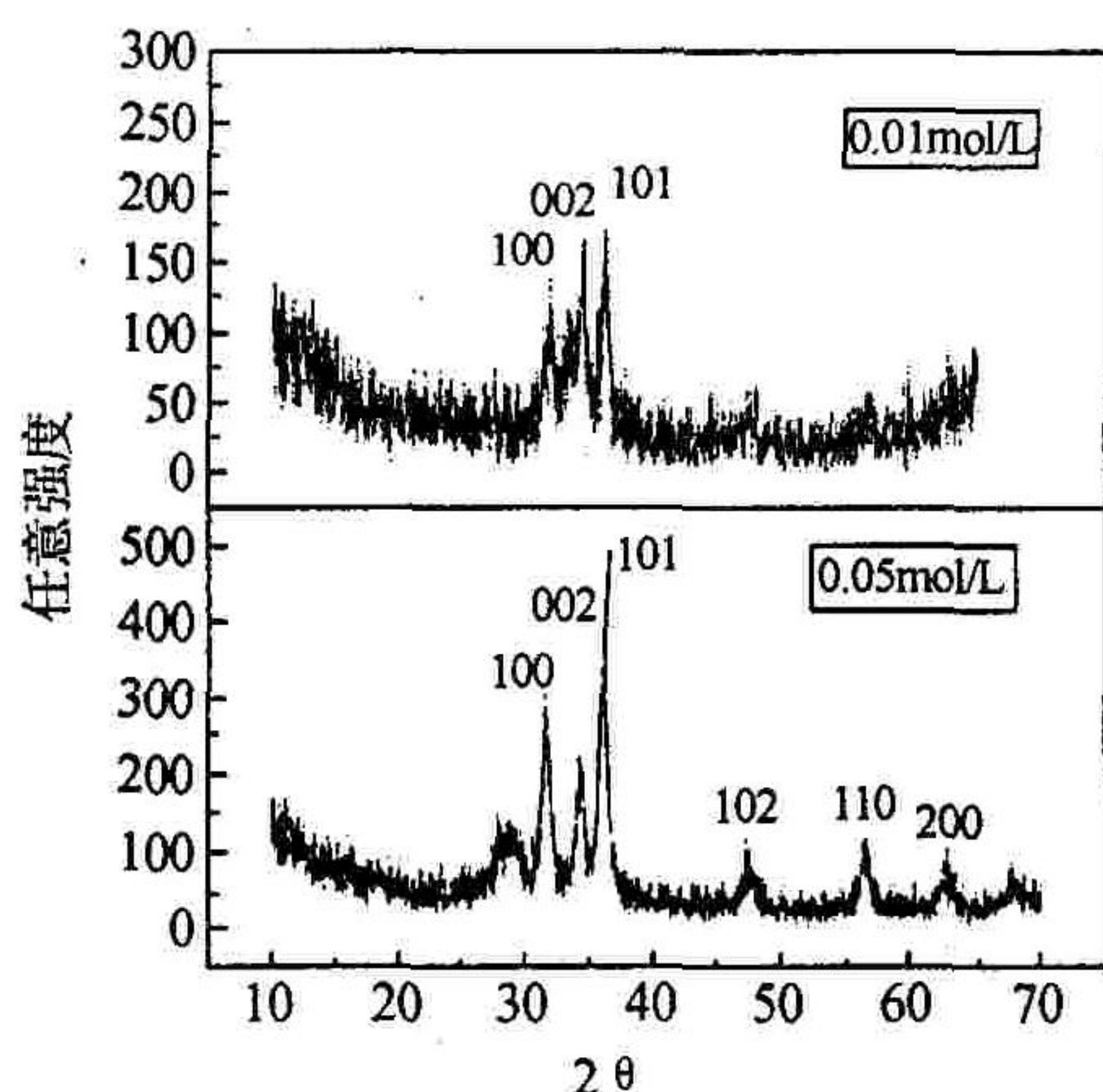


图 1 不同 ZnCl_2 浓度的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

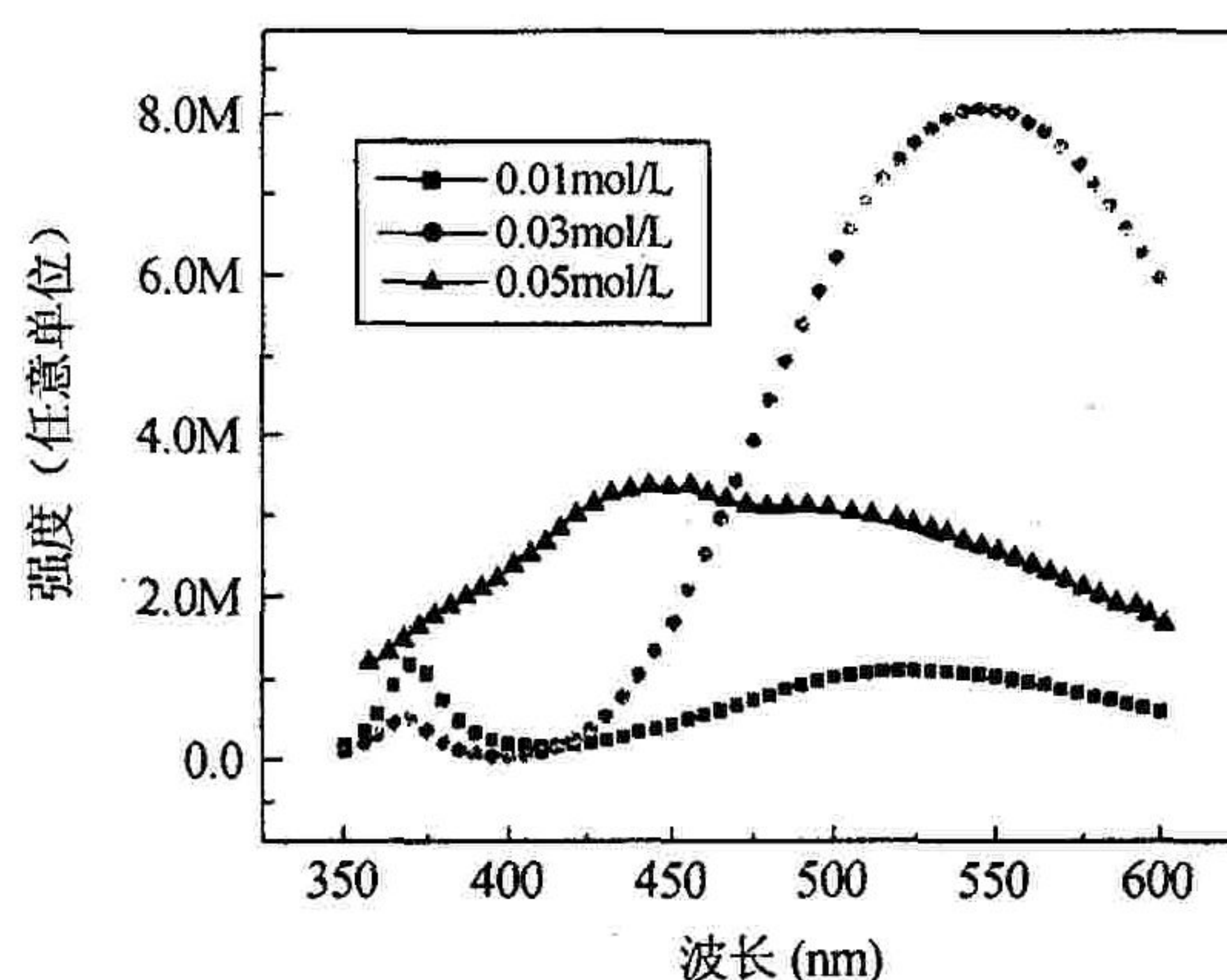


图 2 不同 ZnCl_2 浓度下得到的 ZnO 薄膜的发射谱

图 2 为 ZnCl_2 浓度分别为 0.01mol/L, 0.03mol/L 和 0.05mol/L 而得到的 ZnO 薄膜的发射谱,沉积时间为 40min。图中采用的激发波长均为 325nm。根据目前较成熟的研究,一般较纯的 ZnO 晶体发射谱有两个峰^[10]:一个是中心波长位于 390nm 左右的“紫峰”,此峰较为尖锐,被认为是激子发射峰,此峰对晶体的质量非常敏感;另一个是中心波长位于 505nm 的宽带“绿峰”,绿峰的产生机理被认为是与 GaN 中“黄色荧光”峰相似,产生于“施主—受主对”跃迁,与薄膜中的氧空位缺陷有关。从图 2 中可以看出:当 ZnCl_2 浓度为 0.01mol/L 时,薄膜的发射谱有两个峰,中心波长分别为 371nm 和 525nm,分别对应“紫峰”和“绿峰”;当 ZnCl_2 浓度为 0.03mol/L 时,薄膜的发射谱也有两个峰,中心波长分别为 369nm 和 546nm,与 ZnCl_2 浓度为 0.01mol/L 时相比,此时的“紫峰”强度减弱,并且有微小的“蓝移”,而“绿峰”的强度却大大增强,这表明随着 ZnCl_2 浓度的增大薄膜的晶体质量差;当 ZnCl_2 浓度为 0.05mol/L 时更加说明了这个问题,此时薄膜的发射谱只有一个很宽的发射峰,对应波长为 447nm,“紫峰”已经不存在了。 ZnCl_2 的浓度对薄膜的光学性质的影响,我们认为是如下原因:当薄膜的沉积电流和沉积时间都相同的情况下,浓度低的溶液沉积速度较慢,得到的薄膜比较均匀致密,薄膜的结晶状态较好,反映晶体质量的“紫峰”较强;而浓度大的溶液沉积速度过快,造成薄膜中的氧空位缺陷增多,对应的“绿峰”较强。

图 3 是沉积时间分别为 20min, 40min 和 60min 而得到的 ZnO 薄膜的发射谱,激发波长为 325nm, ZnCl_2 的浓度为 0.01mol/L。从图 3 中可以看出,当沉积时间为 20min 时,薄膜的发射谱只有一个很宽的峰,对应中心波长为 431nm;当沉积时间为 40min 时,薄膜发射谱出现两个峰,波长分别对应为 371nm 和 525nm;当沉积时间为 60min 时,发射谱也有两个峰,对应波长为 367nm 和 544nm,与沉积时

间为40min的薄膜相比,此时的“紫峰”减弱,并有微小的“蓝移”,而此时的“绿峰”强度大大增强,表明薄膜的晶体质量变差。对比三个不同沉积时间的发射谱可以得到结论:晶体质量好的薄膜的沉积时间既不能太短,也不能太长,需要适中的时间,最佳的沉积时间需要实验摸索。

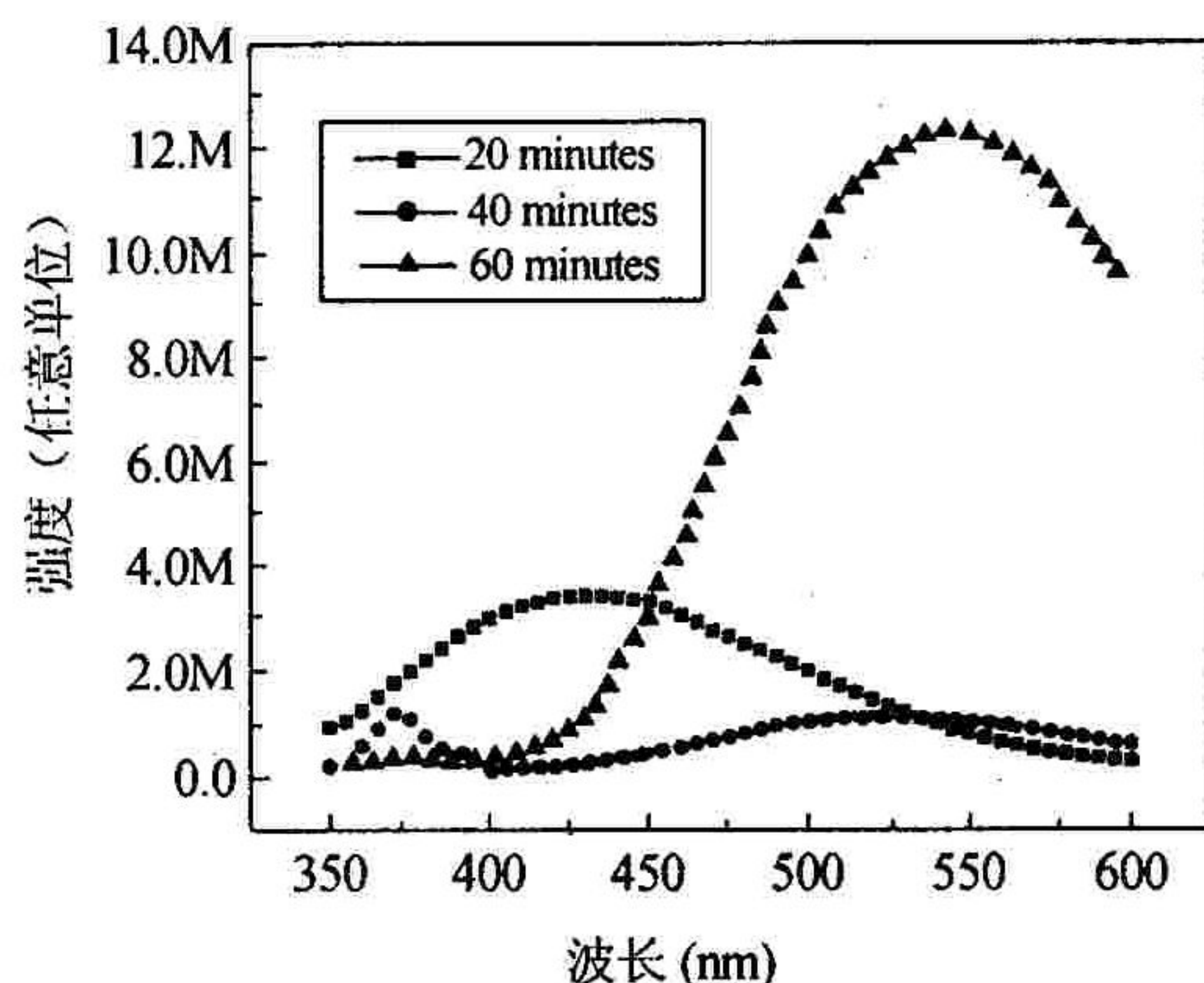


图3 不同沉积时间下的 ZnO 薄膜的发射谱

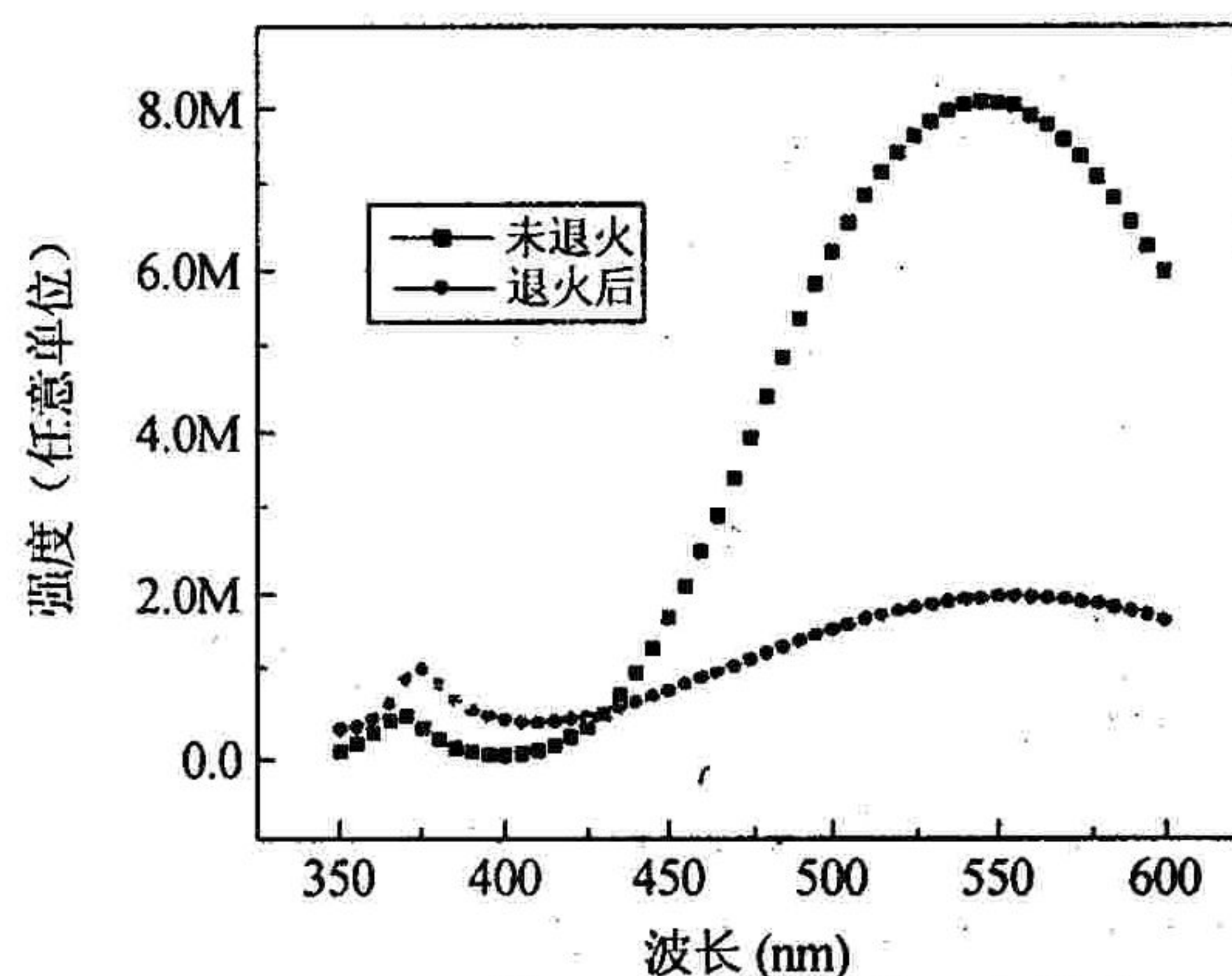


图4 退火前后的 ZnO 薄膜的发射谱

图4是沉积时间为40min, ZnCl_2 浓度为0.03mol/L的ZnO薄膜退火前后的发射谱。退火温度为200℃,退火时间为1h。退火前的ZnO薄膜的发射谱,两个峰对应波长为369nm和546nm,而退火后的发射谱,两个峰对应波长为374nm和555nm,对比退火前后的发射谱可以得出结论:退火后薄膜的“紫峰”增强,表明晶体质量变好,而“绿峰”强度大大减弱,表明薄膜中的氧空位缺陷大大减少。

3 结束语

用 ZnCl_2 的非水二甲基亚砷溶液作电解液,运用阴极电沉积法在Si衬底上制备出了一系列的ZnO薄膜。薄膜的XRD分析表明薄膜是ZnO多晶的六角纤锌矿结构。实验发现薄膜的光学性质与 ZnCl_2 的浓度、沉积时间和退火因素有关,对每一个因素都做了具体的实验研究。

参考文献:

- [1] Segawa Y, Ohtomo A. Growth of ZnO thin film by laser MBE: Lasing of excitation at room temperature[J]. Phys Stat Sol(b), 1997, 202: 669 - 672.
- [2] 刘英麟,刘益春,王维彪,等. 一种新的制备 ZnO 纳米粒子的方法—阴极电沉积法[J]. 发光学报, 2003, 24(3): 289 - 292.
- [3] Yanbo Jin, Bei Zhang, Shuming Yang. Room temperature UV emission of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films[J]. Solid State Communications, 2001, 119: 409 - 413.
- [4] Haga K, Katahira K. Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical - vapor deposition using zinc acetate and ozone[J]. Thin Solid Films, 1999, 343/344: 145 - 147.
- [5] Ohta Y, Haga T. Crystallographic features of ZnO single crystals[J]. Japan Appl Phys, 1997, 36: 1040 - 1043.
- [6] Kawa H Y, Adachi S. Optical constants of ZnO[J]. Japan Appl Phys, 1997, 36: 3237 - 3243.
- [7] Fu Z X. Photovoltaic effects of ZnO hetero structure[J]. Chin Phys Lett, 1999, 16(10): 753 - 757.
- [8] Matsushita T. Optical recording in Ga and In - doped zinc oxide thin films grown by radio - frequency magnetron sputtering[J]. Japan Appl Phys, 1998, 37: 50 - 52.
- [9] Sakohara Shuji, Lane D Tickanen, Luminescence Properties of Thin Zinc Oxide Membranes Prepared by the Sol - Gel Technique: Change in Visible Luminescence during Firing [J]. Phys. Chem. 1992, 96, 11086 - 11091.
- [10] Guo C. X, Fu Z. X, Shi C. S. Ultraviolet Super - Radiation Luminescence of Sputtering ZnO Film Under Cathode - Ray Excitation at Room Temperature Chin. Phys. Lett. 1999, 16(2): 146.