

文章编号: 0258-7025(2004)01-0097-04

氧化锌薄膜的电化学沉积法制备及受激发射研究

张宇^{1,3}, 王刚², 崔一平², 翁健³, 马懿³, 徐岭³, 徐骏³, 陈坤基³, 张海黔¹, 顾宁¹

(东南大学¹ 分子与生物分子电子学教育部重点实验室,² 电子工程系, 江苏 南京 210096)

³ 南京大学物理系固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093

摘要 采用一种简单的电化学沉积法,在三电极化学池中,以单一的硝酸锌水溶液作为电沉积液,制备了高光学质量的半导体 ZnO 薄膜。透射光谱测量表明其光学带隙为 3.35 eV,400~2000 nm 波段的光学透过率大于 80%。X 射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)研究表明,ZnO 薄膜为纤锌矿结构的无序多晶颗粒膜,微晶尺寸小于 250 nm。当用 355 nm 的皮秒脉冲激光作为抽运源垂直入射薄膜表面时,可以检测到 400 nm 附近的近紫外受激发射光,其强度随入射强度呈超线性增长关系,阈值在 196.8 kW/cm² 处,并且激光发射是多模的和各个方向的,还与被激发的面积有关,表现为随机激光发射机制。

关键词 薄膜物理学;氧化锌薄膜;电化学沉积;受激发射;随机激光

中图分类号 O 484.1;O 484.4 文献标识码 A

Electrochemical Deposition and Stimulated Emission of Zinc Oxide Thin Films

ZHANG Yu^{1,3}, WANG Gang², CUI Yi-ping², WENG Jian³, MA Yi³,
XU Ling³, XU Jun³, CHEN Kun-ji³, ZHANG Hai-qian¹, GU Ning¹

¹ National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics,

² Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China

³ National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics,

Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

Abstract Wide bandgap semiconductor zinc oxide thin films have been prepared by an electrochemical deposition performed in a chemical cell with three-electrodes, using an aqueous solution of Zn(NO₃)₂ as electrodeposition solution. The obtained ZnO thin films have optical bandgap of 3.35 eV and optical transmittance larger than 80% in the range of 400~2000 nm determined from their optical transmission spectra. XRD pattern indicates hexagonal wurtzite structure without *c* axis orientation for the ZnO thin films. AFM studies show a dense, irregular polycrystalline film structure with grain size below 250 nm. Stimulated emission occurs at a close ultraviolet wavelength of 403.9 nm under 355 nm optical pumping. When the excitation intensity exceeds a threshold (about 196.8 kW/cm²), very narrow emission peak (FWHM=0.5 nm) emerges and its intensity increases superlinearly with increasing the pump power. The stimulated emission light is multimode laser relative to incident area and can be observed in all directions, showing a random laser emission due to the formation of a closed-loop path for scattered light in the ZnO thin film.

Key words thin film physics; zinc oxide thin films; electrochemical deposition; stimulated emission; random laser

收稿日期:2003-03-04; 收到修改稿日期:2003-06-23

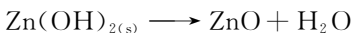
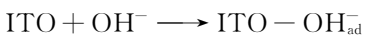
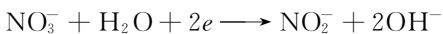
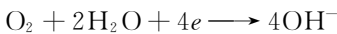
基金项目:国家自然科学基金(No. 50202009,10074023)资助项目。

作者简介:张宇(1974—),男,辽宁人,东南大学生物医学系副教授,博士,主要从事半导体纳米、薄膜材料的光学非线性及激光研究。万方数据 zhangyu@seu.edu.cn

1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种性能很好的材料,在电子、光学、声学及化学等领域都有广泛应用。ZnO为纤锌矿结构的直接带隙半导体材料,室温下禁带宽度为3.37 eV,激子结合能高达60 meV,因此具备了发射蓝光或近紫外光的优越条件。而且,ZnO可实现*p*-型或*n*-型掺杂,有很高的导电、导热性能,化学性质稳定,用它来制备发光器件必然具有高的稳定性和较低的价格。1997年报道了ZnO的光抽运近紫外受激发射现象^[1],由于其发射的波长比GaN蓝光更短,将在提高光记录密度和光信息的存取速度方面起到非常重要的作用,引发了ZnO半导体激光器件的研究热潮。

近年来,随着材料生长工艺的改进,许多先进的生长技术被用于ZnO薄膜的制备,如直流反应溅射法、脉冲激光沉积(PLD)法、分子束外延(MBE)法、金属有机化学气相沉积(MOCVD)法等。对于ZnO基紫外激光的研究,主要是基于上述技术制备的ZnO单晶膜、六角柱形蜂巢状纳米微晶结构ZnO薄膜以及颗粒微晶结构ZnO粉末或膜。但是这些ZnO薄膜在制备方法上难度较大,条件苛刻,如一般需要高温、一定的气体氛围或是高真空度,并且代价昂贵、耗时。由此可见,发展简单可控、低成本的ZnO薄膜制备方法具有十分重要的意义。值得一提的是电化学沉积法,它以Zn(NO₃)₂的含氧水溶液作为电沉积液,通过一个简单的阴极还原反应来制备ZnO薄膜^[2,3]。其制备氧化锌的电化学反应(在ITO导电玻璃上)机制如下



由于其简单、低成本、膜厚和形貌可控(通过调节电化学参数),适合于复杂基底制膜,相对高的沉积速率,小于100℃的制备温度,因此一经提出便受到广泛的重视。本文采用电化学沉积法成功制备了高光学质量的ZnO薄膜。

2 实 验

2.1 样品制备

电化学沉积法制备ZnO薄膜使用电化学工作

站配备的三电极电化学池(工作电极接ITO导电玻璃,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极),具体实验步骤如下:

1) 基片(ITO导电玻璃)清洗:用碱性洗液(25%氨水:30% H₂O₂:H₂O=1:2:5)煮沸15 min,然后用大量去离子水冲洗,100℃下干燥后留用。使用前再用丙酮和去离子水依次超声15 min。

2) 采用阴极恒电流模式对基片进行预电活化处理,阴极电流控制在2 mA,作用时间为15 s。在阴极电流作用下,溶液中的Zn²⁺首先在ITO电极表面被还原为一层纳米级的金属锌,有利于进一步诱导生成高质量的ZnO薄膜^[4]。

3) 采用阴极恒电压模式电沉积ZnO薄膜,电压控制在-0.9 V,沉积溶液为0.1 mol/L Zn(NO₃)₂水溶液(O₂浓度为反应温度时的饱和浓度),恒温水浴控制反应温度为65℃,沉积时间为10 min。

4) 电沉积后用去离子水漂洗制备的ZnO薄膜,然后自然晾干。

2.2 样品测试

透射光谱测量采用U-3400分光光度计,波长范围200~2000 nm;XRD测量采用D/Max-RA型旋转阳极X射线衍射仪,Cu靶,输出功率12 kW;AFM测量采用Nanoscope III型原子力显微镜,使用Tapping模式。研究受激辐射使用的激光光源为YG901C型锁模Nd:YAG激光器,输出的基频光波长为1064 nm,脉冲宽度为35 ps,重复频率10 Hz,基频光经三倍频晶体后,产生实验所需的355 nm激光脉冲。用Rm-3700型能量计配Rjp-435型探头监视入射脉冲能量。实验时,355 nm的抽运光垂直于样品表面入射,ZnO薄膜的受激发射谱在与入射光夹角约15°的方向探测。ZnO的受激发射光首先经Spectra Pro-300i型光谱仪(入射狭缝宽度为40 μm,分辨率0.1 nm),然后用SpectuMM型CCD探测系统记录光谱。

3 结果和讨论

实验步骤2所述的恒电流预电活化处理是关键的一步,它能够有效地改善ZnO薄膜的光学质量。其原理是:在阴极恒电流工作模式下,先使电沉积溶液中的Zn²⁺离子在ITO衬底表面还原成金属锌纳米颗粒,作为进一步形成ZnO薄膜的诱导层^[4],这一诱导层能够使ZnO晶粒均匀成核并生长,从而有效地改善了ZnO的成膜质量。通过这种

预活化处理后制备的 ZnO 薄膜肉眼观察有光泽且透明性好。未经过这种预活化处理而直接用步骤 3 制备的 ZnO 薄膜则表面粗糙,呈乳白色不透明。图 1 给出了经预活化处理后制备的 ZnO 薄膜的透射光谱(以 ITO 导电玻璃作为参比),在 400~2000 nm 的波长范围内表现出大于 80% 的透过率。透射边在 370 nm 左右,对应 ZnO 的光学带隙为 3.35 eV。由于平整的薄膜上下表面对光的干涉作用,导致了透射谱上出现周期性的起伏,根据这个特征可以计算薄膜的厚度^[5]。由图 1 估算制备的 ZnO 薄膜的厚度为 234 nm 左右。

图 2 表示经预活化处理后制备的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。图中,星号代表衬底 ITO 的衍射峰,其余的 4 个峰都是 ZnO 的衍射峰,依次分别对应纤锌矿结构的(100), (002), (101)和(102)晶面,从衍射强度上看没有出现任何方向上的取向生长。可见,电化学沉积制备 ZnO 薄膜可以直接得到 ZnO 晶体,无需后续的高温热退火处理,是直接电结晶过程。

图 3 表示经预活化处理后制备的 ZnO 薄膜的 AFM 图像(扫描范围 2 μm × 2 μm)。可以看到 ZnO 薄膜为无序的多晶颗粒膜,晶粒呈不规则多面体形,表现为面内随机取向,其尺寸小于 250 nm,这与对 ZnO 薄膜厚度的估算基本一致。

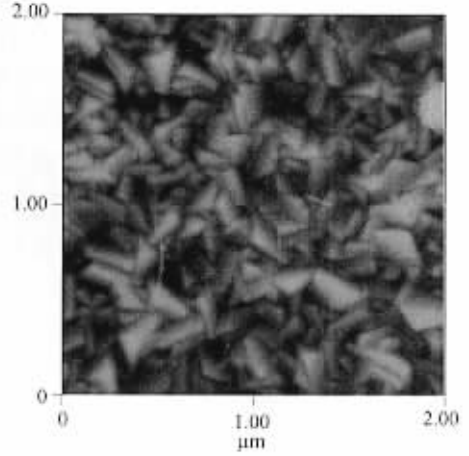


图 3 电沉积 ZnO 薄膜的 AFM 图像

Fig. 3 AFM image of electrodeposited ZnO thin film (2 μm × 2 μm)

H. Cao 等首次在半导体 ZnO 粉末(采用溶胶-凝胶法并结合电泳进行沉积)^[6]和多晶薄膜(采用激光消融法制备)^[7]中观察到了紫外受激发射(阈值分别为 700 kW/cm² 和 380 kW/cm²),并且用随机激光理论进行了解释。在一个无序的多晶薄膜体系中,当散射的平均自由程小于等于光的波长时,由于颗粒间的强散射作用,被散射的光子可以回到第一个散射微晶颗粒上,随机形成一个闭合的散射回路,即环形谐振腔,从而提供了激光形成所需的相干反馈。当抽运能量增加,闭合散射回路中的光子增加超过光损失时,就形成了一定频率的激光振荡。对于用电化学沉积法制备的 ZnO 多晶颗粒薄膜,当用 355 nm 的皮秒脉冲激光作为抽运源垂直入射薄膜表面,同样检测到了 403.9 nm 的近紫外受激发射光(FWHM=0.5 nm),如图 4 所示。受激发射强度随入射强度呈超线性增长关系(图 5),阈值在 196.8 kW/cm² 处,并且激光发射可以在各个方向观察到,表现为随机激光发射机制。和 H. Cao 等报道的激光阈值相比较,阈值偏低是由于对样品的激发面积较大(圆斑直径 3 mm)。这实际上是随机激光的一个特征,激光抽运阈值强度与受激发样品面积有密切关系,激发面积越大,阈值越低。由图 4 的受激发射峰可以发现其存在一个肩峰,这说明得到的激光

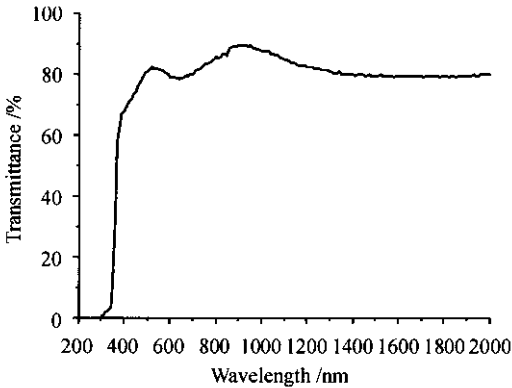


图 1 电沉积 ZnO 薄膜的透射谱

Fig. 1 Transmission spectrum of electrodeposited ZnO thin film

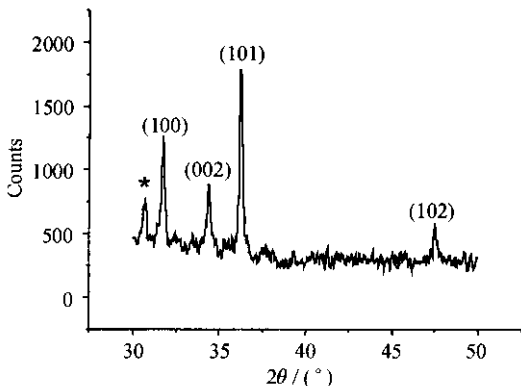


图 2 电沉积 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of electrodeposited ZnO thin film on ITO glass

可能是多模的。改变激发面积(圆斑直径 4 mm)和激发区域,实验中发现不仅激光的抽运阈值强度有所降低,而且激光峰明显表现出多模的特征,并且激光峰移动到 396 nm 附近,如图 6 所示。按照随机激光理论,激发条件下的 ZnO 薄膜中可以同时形成多个循环光散射回路,激发面积越大,形成的微结构峰也就越多,因而多模发射特性越明显,这与 H. Cao 等的报道是一致的。图 4 和图 6 中不同的受激发射波长可能是由于不同的激发区域及面积条件下 ZnO 多晶颗粒膜内部微结构的不同所导致的,即形成了不同的循环光散射回路。图 6 中插图表示入射激光强度略大于抽运阈值强度条件下的发射谱,包括自发辐射和尖锐的受激辐射。宽的自发辐射峰从 375~415 nm,因而可以推断在激光抽运条件下形成的循环光谐振腔的不同选模作用导致了上述峰值波长的不同。

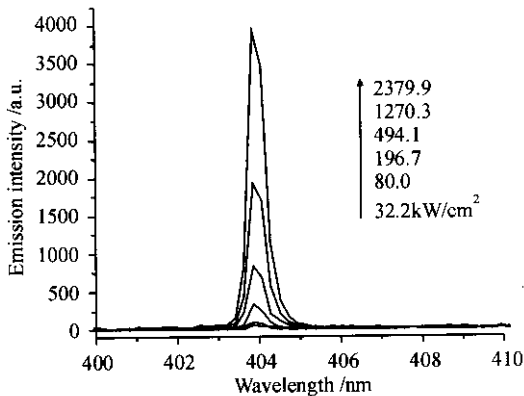


图 4 电沉积 ZnO 薄膜在不同抽运激光强度下的发射谱(入射光斑直径 3 mm)

Fig. 4 Emission spectra of electrodeposited ZnO thin film excited by 355 nm laser with different pump power

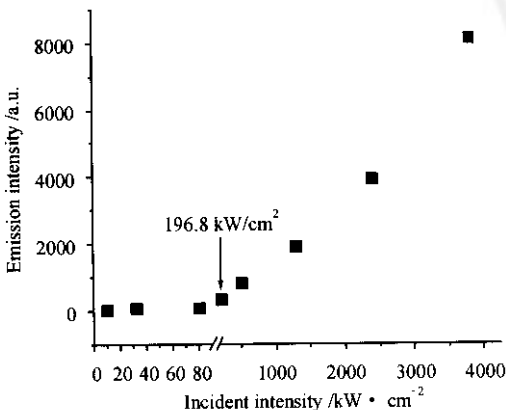


图 5 电沉积 ZnO 薄膜发射强度随抽运激光强度的变化

Fig. 5 Emission intensity as a function of incident laser intensity of electrodeposited ZnO thin film

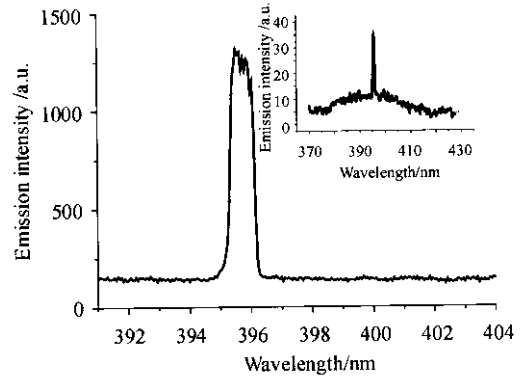


图 6 电沉积 ZnO 薄膜在远大于和接近(插图)抽运阈值激光强度下的发射谱(入射光斑直径 4 mm)

Fig. 6 Emission spectra of electrodeposited ZnO thin film excited by 355 nm laser with incident intensity larger than pump threshold (inset: incident intensity is close to pump threshold)

4 结 论

本文介绍了电化学沉积法制备 ZnO 薄膜的一般方法、原理及相对于其他方法的优越性。可以明显地看到,电化学沉积法是一个低成本、沉积速度快、简单可控的低温沉积技术,可以成为一种可选择的宽禁带半导体 ZnO 薄膜的制备方法。这种方法对 ZnO 薄膜形貌的控制已发展到可以制备出六角柱形蜂巢状纳米微晶结构^[8],这对进一步利用晶粒平行边界作为激光谐振腔,从而降低激光阈值提供了一个简单的方法。实验已经观察到电化学沉积法制备的 ZnO 薄膜的近紫外受激发射。

参 考 文 献

- 1 D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu *et al.*, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17):2230~2232
- 2 S. Peulon, D. Lincot. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films [J]. *Adv. Mater.*, 1996, **8**:166~169
- 3 M. Izaki, T. Omi. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(17):2439~2440
- 4 B. Canava, D. Lincot. Nucleation effects on structure and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, **30**:711~716
- 5 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. *J. Phys. E*, 1983, **16**(12):1214~1222
- 6 H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho *et al.*, Random laser action in semiconductor powder [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(11):2278~2281
- 7 H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong *et al.*, Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(25):3656~3658
- 8 Th. Pauporte, D. Lincot. Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(24):3817~3819