

# 基于组分调节减小 AZO 表面等离子体损耗的研究

陈子男, 王登魁\*, 魏志鹏, 方铨, 房丹, 王新伟, 王晓华

长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022

**摘要** 在蓝宝石衬底上制备了具有不同铝(Al)掺杂浓度的掺铝氧化锌(AZO)薄膜,并对其进行紫外-可见吸收光谱、霍尔效应、折射率及介电常数测试,研究了 Al 组分对 AZO 薄膜的光电、表面等离子体性质的影响。随着 Al 组分浓度的逐渐增大,AZO 薄膜吸收边发生蓝移且吸收强度逐渐减小,光学损耗减小;同时,载流子浓度与迁移率先增大后减小,而电学损耗先减小后增大。

**关键词** 薄膜;表面等离子体;掺铝氧化锌;光学带隙;光学损耗;电学损耗

**中图分类号** O484.1; O484.4

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201845.0503001

## Research on Reducement of AZO Surface Plasma Loss Based on Composition Adjustment

Chen Zinan, Wang Dengkui, Wei Zhipeng, Fang Xuan, Fang Dan,  
Wang Xinwei, Wang Xiaohua

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology,  
Changchun, Jilin 130022, China

**Abstract** The Al-doped ZnO (AZO) films with different Al doping concentrations are fabricated on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates. The effects of Al composition on the photoelectric and surface plasma properties of AZO films are analyzed by the ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra, Hall measurement, refractive index and dielectric constant measurements. With the increase of Al composition concentration, the absorption edge is blue-shifted and the absorption intensity decreases gradually, which means the optical loss is reduced. Meanwhile, the carrier concentration and mobility first increase and then decrease, while the electrical loss first decreases and then increases.

**Key words** thin films; surface plasmas; Al-doped ZnO; optical band gap; optical loss; electrical loss

**OCIS codes** 310.6860; 310.6870; 160.6000; 260.3060

## 1 引 言

表面等离子体是目前纳米光电子学科的一个重要研究方向,在衍射分辨率成像<sup>[1]</sup>、亚波长器件<sup>[2]</sup>、光学纳米天线<sup>[3-5]</sup>、光学隐身<sup>[6-7]</sup>、增强发光<sup>[8]</sup>等方面具有广泛的应用。氧化锌(ZnO)具有带隙宽、发光效率高等优点,引起了研究人员的极大兴趣<sup>[9-14]</sup>。通过 Al 元素掺杂之后,ZnO 材料的载流子浓度(粒

子数浓度,全文同)大幅增大,具有很强的金属性,在中红外波段可实现表面等离子体效应,并且可调谐表面等离子体波长。这些特性使 Al 掺杂的 ZnO (AZO)在中红外光电子器件方面具有广阔的应用前景<sup>[15-17]</sup>。目前,关于掺铝氧化锌表面等离子体的研究主要集中在通过调控 Al 组分<sup>[18-19]</sup>、外加电场<sup>[20]</sup>、退火<sup>[21]</sup>等方式来调控等离子体的交叉波长,而关于表面等离子体损耗的研究鲜有报道。

**收稿日期:** 2017-11-23; **收到修改稿日期:** 2018-01-03

**基金项目:** 国家自然科学基金(61574022, 61504012, 61674021, 61704011)、吉林省科技发展计划(20160519007JH, 20160101255JC, 20160204074GX, 20170520117JH)

**作者简介:** 陈子男(1992—),男,硕士研究生,主要从事半导体纳米材料方面的研究。E-mail: 569758213@qq.com

**导师简介:** 王晓华(1967—),女,博士,教授,主要从事半导体材料与器件方面的研究。E-mail: biewang2001@126.com

\* **通信联系人.** E-mail: wccwss@foxmail.com

表面等离子体材料的损耗会严重损害其性质,减小表面等离子体共振波的传播距离,从而限制材料的许多潜在应用。目前,减小损耗最常用的方法是增益介质补偿法<sup>[22-24]</sup>和合金化法<sup>[25-26]</sup>。在理论上,通过改变 AZO 中 Al 的掺杂浓度,可以增大材料的迁移率和载流子浓度,从而达到减小损耗的目的。

本文利用掺杂后的布尔斯坦效应,使 AZO 费米能级进入导带,增宽光学带隙,降低电子带间跃迁几率,从而减小光学损耗。通过调节 Al 的掺杂浓度,提高了 AZO 的迁移率,降低其阻尼力,从而达到减小电学损耗的目的。

## 2 实 验

采用北京英作纳米科技有限公司的 LabNano™ 9000 Thermal ALD 原子层沉积设备,在蓝宝石衬底上制备 AZO 薄膜。前驱体分别采用二甲基锌、三甲基铝和水,在温度为 200 °C 的条件下,制备不同 Al 掺杂浓度的样品。采用的 Al 与 Zn 的周期数比值分别为 1:34、1:25、1:20 和 1:15,Al 对应的原子数分数分别为 2.86%、3.85%、4.76% 和 6.25%。为了便于分析,将四个样品分别编号为 A34、A25、A20 和 A15。所有样品的尺寸均为 1 cm×1 cm,薄膜的厚度约为 60 nm。

采用美国 Bio-Rad 公司的 HL5500 型霍尔测试设备对薄膜的电学性能进行分析,测定薄膜的载流子浓度与迁移率。采用日本岛津公司的 UV-2450 型紫外分光光度计测定薄膜吸收光谱,扫描范围为 200~600 nm。采用美国 HORIBA 公司的 UVISEL 2 型研究级全自动椭圆偏仪测试薄膜折射率与介电常数。

## 3 实验结果与讨论

为研究不同 Al 原子数分数样品的晶格质量,对样品进行 X 射线衍射(XRD)测试,结果如图 1 所示,其中 X 射线衍射峰对应的衍射角( $2\theta$ )分别为 31.76°、34.42°、36.27°、37.5°。通过对比标准 PDF 峰位卡片可以发现,四个衍射峰分别对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)晶面与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(311)晶面,晶体结构为六方纤锌矿型结构。对比不同样本的 XRD 测试结果发现,随着 Al 组分的增加,ZnO 衍射峰的强度先增大后减小。造成这种现象的原因是随着 Al 掺杂浓度的逐渐增大,Al 填充进锌空位( $V_{Zn}$ )中,减小了缺陷浓度,提高了晶体质量<sup>[27]</sup>。随着 Al 掺杂浓度的进一步增大,样品产生新的施主型缺陷,晶体质量变差<sup>[28]</sup>。

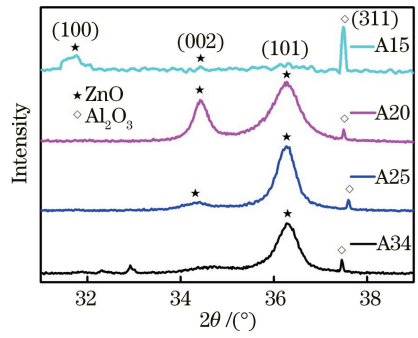


图 1 不同 Al 组分 AZO 样品的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD spectra of AZO samples with different Al compositions

表面等离子体的光学损耗主要是由材料的带间跃迁引起的,光学带隙越宽,材料的光学损耗越小<sup>[29]</sup>。所有样品的吸收光谱如图 2 所示,可以看出,四个样品的吸收边分别位于 396、391、386、375 nm 处,随着 Al 组分的逐渐增大,吸收边发生蓝移。对于半导体材料,光学带隙与吸收系数的关系为

$$ahv = (hv - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

式中  $a$  为吸收系数, $h$  为普朗克常数, $v$  为光子频率, $E_g$  为光学带隙。对吸收光谱进行计算处理,处理后曲线与  $x$  轴的交点等于光学带隙宽度。使用外推法计算得到的所有样品的带隙宽度如图 2 插图所示。四个样品的光学带隙分别为 3.13、3.17、3.21、3.31 eV,带隙宽度随着 Al 组分的增大而逐渐变大。这是由于泡利不相容原理,Al 的电子态与 O 的电子态互相排斥,位于导带底的 Al 与 O 的电子态向高能级方向移动,更多的费米能级进入导带<sup>[30]</sup>,增大了 AZO 的带隙宽度。AZO 的光学带隙变宽会导致电子的带间跃迁变得更加困难。

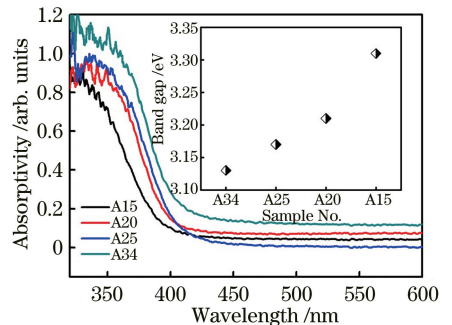


图 2 不同 Al 组分 AZO 样品的吸收光谱  
Fig. 2 Absorption spectra of AZO samples with different Al compositions

众所周知,在复折射率与复介电常数中,实部表征的是波的传播速度,虚部表征的是表面等离子体

的光学及电学损耗。材料的折射率虚部越大,意味着对光的吸收能力越强,光的传播距离越短,光学损耗越大。介电常数的虚部表征的是材料极化带来的损耗,介电常数的虚部越大,弛豫极化越明显,电学损耗越大。

图 3(a)所示为不同样品折射率的虚部和实部图。可以发现,A34 样品的折射率虚部最小,几乎为零。这是由于该样品掺杂浓度过小,AZO 的性质与 ZnO 相似,而 ZnO 在红外波段是完全透明材料<sup>[22]</sup>,故 A34 样品的折射率虚部几乎可以忽略。A25 样品的折射率虚部最大,表明其光学损耗最大。这是由于掺杂浓度相对较小时,样品光学带隙较窄。随着 Al 组分的进一步增大,光学损耗逐渐减小。这是由于随着 Al 组分的增大,AZO 的带隙逐渐变大,减小了电子带间跃迁的几率,降低了材料对光的吸收能力。另一方面,当电子跃迁到更高能级时,会发生吸收入射光子的现象,通过增大光学带隙可以有效抑制这一过程,从而使样品的折射率虚部减小,损耗减小。

图 3(b)所示为不同样品的介电常数实部与虚部示意图。可以看出,A34 样品的介电常数虚部最小,产生这种现象原因与其折射率虚部最小的原因相同。介电常数虚部随着 Al 组分的增大先减小后增大,表明 AZO 的电学损耗先减小后增大。这是

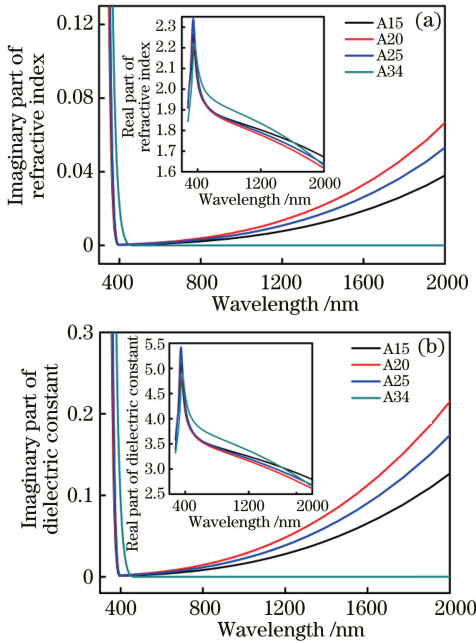


图 3 不同 Al 组分样品的(a)折射率和(b)介电常数的实部和虚部

Fig. 3 Real and imaginary parts of (a) refractive index and (b) dielectric constant of samples under different Al compositions

由于 Al 组分的增加改变了 AZO 的电子迁移率,迁移率与材料内部载流子的散射概率成反比,当散射概率较小即迁移率较大时,电子移动的方向较为统一,表面等离子体波的传播距离较大。另一方面,当迁移率较大时,材料中的缺陷较少,对电子的束缚作用较小,减小了阻尼力,从而减小了损耗。

为了进一步解释材料损耗变化机制,对所有样品进行了载流子浓度与迁移率的测试,结果如图 4 所示。可以发现,载流子浓度与迁移率随着 Al 组分的增大先增大后减小。在掺杂浓度较小时,掺杂的 Al 原子优先填充 ZnO 中本征的  $V_{Zn}$ <sup>[27]</sup>,减小了 Zn 空位的缺陷浓度及缺陷对电子的束缚作用。同时,Al 作为施主杂质为 AZO 提供了大量电子,使得载流子浓度增大。此外,Al 原子的掺入可以形成 Al—O—Al 键,这使得薄膜中形成了  $AlO_x$ ,  $AlO_x$  可以夺取 ZnO 中的 O 原子,从而产生提供电子的正电荷中心缺陷<sup>[31]</sup>,使得样品载流子浓度增大。在 Al 组分浓度较大时,由于晶体的自补偿效应,晶体将自发产生具有相反电荷的缺陷中心,即受主电荷中心,使得载流子浓度减小。因此,随 Al 掺杂浓度的逐渐增大,Al 优先填充 Zn 空位缺陷,减小了 AZO 的缺陷密度及阻尼力,使损耗减小。当掺杂浓度继续增大时,AZO 内部受主缺陷浓度增大,损耗增大。

在迁移率变化方面,当 Al 组分浓度较小时,Al 填充  $V_{Zn}$ ,Zn 空位缺陷减少,使得迁移率增大;当 Al 组分浓度继续增大时,杂质散射成为影响迁移率的主要因素,大量的 Al 间隙原子( $Al_i$ )带来的杂质散射使迁移率减小<sup>[32]</sup>。此外,较大 Al 掺杂浓度使晶体质量变差,C 轴变长<sup>[28]</sup>,且增大了晶界散射概率<sup>[33]</sup>,减小了载流子迁移率。当迁移率逐渐变大时,由于材料散射概率减小,电子移动方向较统一,缺陷浓度减小,对电子的束缚力减小,导致阻尼力减小,材料损耗减小。当迁移率变小时,AZO 的散射概率与缺陷浓度增大,导致对电子的束缚力减小,损耗增大。

## 4 结 论

通过原子层沉积技术制备了不同 Al 组分的 AZO 薄膜,通过紫外-可见吸收光谱、霍尔效应及折射率和介电常数的测试,研究了 Al 组分变化所引起的 AZO 薄膜光电性质的变化,进而分析了该变化对表面等离子体损耗的影响。研究结果发现,随着 Al 组分的增大,AZO 的吸收边发生蓝移,AZO

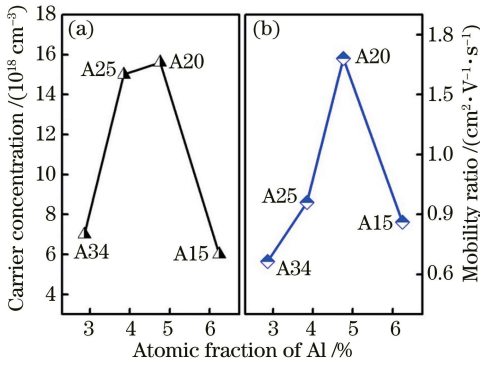


图 4 Al 组分与(a)载流子浓度和(b)迁移率间的关系

Fig. 4 Relationship between Al composition and (a) carrier concentration or (b) mobility ratio

的光学带隙变宽。这使得电子的带间跃迁更加困难,降低了材料对表面等离子体的吸收能力,有效抑制了电子从低能级向高能级跃迁时吸收光子现象的发生,从而有效减小了 AZO 的损耗。

参 考 文 献

[1] Pendry J B. Negative refraction makes a perfect lens [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(18): 3966-3969.

[2] Bozhevolnyi S I, Volkov V S, Devaux E, *et al.* Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators[J]. Nature, 2006, 440(7083): 508-511.

[3] Ozbay E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions[J]. Science, 2006, 311(5758): 189-193.

[4] Alu A, Engheta N. Input impedance, nanocircuit loading, and radiation tuning of optical nanoantennas [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(4): 043901.

[5] Lee B, Liu W, Naylor C H, *et al.* Electrical tuning of exciton-plasmon polariton coupling in monolayer MoS<sub>2</sub> integrated with plasmonic nanoantenna lattice [J]. Nano Letters, 2017, 17(7): 4541-4545.

[6] Pendry J B, Schurig D, Smith D R. Controlling electromagnetic fields [J]. Science, 2006, 312(5781): 1780-1782.

[7] Schurig D, Mock J J, Justice B J, *et al.* Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies[J]. Science, 2006, 314(5801): 977-980.

[8] Johnson A D, Cheng F, Tsai Y, *et al.* Giant enhancement of defect bound exciton luminescence and suppression of band edge luminescence in monolayer WSe<sub>2</sub>-Ag plasmonic hybrid structures[J]. Nano Letters, 2017, 17(7): 4317-4322.

[9] Tian H, Fan H, Li M, *et al.* Zeolitic imidazolate

framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor[J]. ACS Sensors, 2015, 1(3): 243-250.

[10] Liu Q, Zhou L, Zhou Y. Phase shift of optical fiber sensor coated with ZnO based on hybrid particle swarm optimization algorithm[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(1): 0122002. 刘奇, 周力, 周雅. 基于混合粒子群优化算法的 ZnO 镀膜光纤传感器的相位偏移 [J]. 光学学报, 2017, 37(1): 0122002.

[11] Cai Y, Fan H, Xu M, *et al.* Rapid photocatalytic activity and honeycomb Ag/ZnO heterostructures via solution combustion synthesis[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436(35): 787-795.

[12] Fang J, Fan H, Tian H, *et al.* Morphology control of ZnO nanostructures for high efficient dye-sensitized solar cells [J]. Materials Characterization, 2015, 108(10): 51-57.

[13] Guo K, Yu Y, Song B B, *et al.* Fabrication and opto-electronic properties of ZnO/Ag/ZnO composite films at room temperature[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(10): 103102. 郭凯, 于涛, 宋斌斌, 等. 常温下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的制备及其光电特性 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(10): 103102.

[14] Liu C L, Dou Y, Chen C, *et al.* Performance of oxygen passivation silicon-based ZnO/nanoporous Si pillar array heterojunction near white light LED[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(11): 112302. 刘春玲, 窦宇, 陈琛, 等. 氧钝化硅基 ZnO/纳米多孔硅柱阵列异质结近白光 LED 的性能 [J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(11): 112302.

[15] Lin S L. Study of composite window layer of thin film solar cells[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2014. 林斯乐. 薄膜太阳能电池复合窗口层 (PAA/glass/AZO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 的研究 [D]. 福州: 福州大学, 2014.

[16] Wang X. Optical and electronic study of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by atomic layer deposition method[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014. 王兴. ALD 法制备 AZO 薄膜及光电性质研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2014.

[17] Xu T T, Li Y, Chen P Z, *et al.* Infrared modulator based on AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure due to electric field induced phase transition[J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(24): 248102. 徐婷婷, 李毅, 陈培祖, 等. 基于 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 结构的电压诱导相变红外光调制器 [J]. 物理学报,

- 2016, 65(24): 248102.
- [18] Naik G V, Bolatasseva A. A comparative study of semiconductor-based plasmonic metamaterials[J]. *Metamaterials*, 2011, 5(1): 1-7.
- [19] Calzolari A, Ruini A, Catellani A. Transparent conductive oxides as near-IR plasmonic materials: The case of Al-doped ZnO derivatives[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(8): 703-709.
- [20] Lin J Y, Zhong K D, Lee P T. Plasmonic behaviors of metallic AZO thin film and AZO nanodisk array [J]. *Optics Express*, 2016, 24(5): 5125-5135.
- [21] Pradhan A K, Mundle R M, Santiago K, *et al.* Extreme tunability in aluminum doped zinc oxide plasmonic materials for near-infrared applications[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(9): 6415-6421.
- [22] Noginov M A, Zhu G, Bahoura M, *et al.* Enhancement of surface plasmons in an Ag aggregate by optical gain in a dielectric medium[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(20): 3022-3024.
- [23] Naik G V, Liu J, Kildishev A V, *et al.* Demonstration of Al: ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(23): 8834-8838.
- [24] Yang Y, Miller O D, Christensen T, *et al.* Low-loss plasmonic dielectric nanoresonators[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 3238-3245.
- [25] Bobb D A, Zhu G, Mayy M, *et al.* Engineering of low-loss metal for nanoplasmonic and metamaterials applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(15): 151102.
- [26] Blaber M G, Arnold M D, Ford M J. Optical properties of intermetallic compounds from first principles calculations: A search for the ideal plasmonic material[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(14): 1118-1129.
- [27] Yu Y S, Kim G Y, Min B H, *et al.* Optical characteristics of Ge doped ZnO compound[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1865-1868.
- [28] Musat V, Teixeira B, Fortunato E, *et al.* Al-doped ZnO thin films by sol-gel method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180(2): 659-662.
- [29] West P R, Ishii S, Naik G V, *et al.* Searching for better plasmonic materials[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(6): 795-808.
- [30] Yang Y, Chen J. Optical band gap blue shift and Stokes shift in Al-doped ZnO nanorods by electrodeposition[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(10): 1165-1171.  
汤洋, 陈颀. 电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学带隙蓝移与斯托克斯位移[J]. *发光学报*, 2014, 35(10): 1165-1171.
- [31] Lee D J, Kwon J Y, Kim S H, *et al.* Effect of Al distribution on carrier generation of atomic layer deposited Al-doped ZnO films[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(5): D277-D281.
- [32] Banerjee P, Lee W J, Bae K R, *et al.* Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(4): 043504.
- [33] Lin J P, Wu J M. The effect of annealing processes on electronic properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(13): 134103.