

ZnO 薄膜的光学性质研究

贺洪波 易 葵 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用直流反应磁控溅射方法在玻璃基底上成功地淀积了 c 轴取向性好的 ZnO 薄膜。经过优化计算, 获得并分析了不同氧分压下制备的 ZnO 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 的数值; 同时得到了吸收谱和光学带隙 E_{opt} , 用能带模型解释了 E_{opt} 的变化规律。

关键词 ZnO 薄膜, 光学性质, 吸收谱, 光学带隙。

氧化锌是一种有着广阔应用前景的半导体材料, 它被大量用于压电换能器、透明导电材料、光波导和气敏、湿敏传感器等的研究^[1~5]。利用半导体氧化物的电阻变化来测量气体浓度已开展大量的工作^[5, 6], 但是对气敏电阻型的物理化学过程、敏感机理、掺杂与选择性、灵敏度及可靠性的关系仍有许多争论; 加之其选择性差、灵敏度与可靠性也不理想等缺点, 使研究转而关注气敏光学型^[7, 8]。通过检测因气体环境改变引起的光学性质(如透射、吸收)变化来达到检测气体的目的, 有望大大改善检测性能。为了实现 ZnO 薄膜气敏特性的光学检测, 本文研究 ZnO 薄膜的光学常数、光吸收特性以及结构取向与制备工艺条件的关系。

1 实验与测量

采用直流反应磁控溅射方法^[9]制备了 ZnO 薄膜用高纯度金属 Zn 靶(99.999%)和玻璃基底($n_s = 1.516$)。在测得薄膜厚度的前提下, 可以通过测出反射谱和透射谱, 以优化方法计算出折射率 n 和消光系数 k ^[10]。实验中, 用 ALPHA-STEP500 表面轮廓仪测量薄膜厚度, 精度可达 0.1 nm; 测量透射、反射的设备则为美国帕金-埃尔默公司的 Lambda-9 分光光度计, 仪器测量精度为 7×10^{-4} 。

本文报道了在工艺上改变溅射混合气中氩气与氧气比例的有关实验结果(见表 1)。

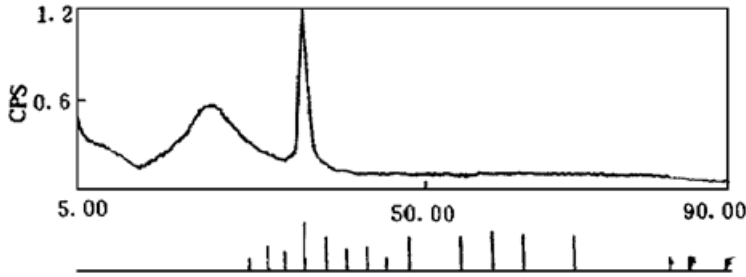
Table 1. Deposition conditions and film properties

sample No.	total pressure /Pa	Ar/O ₂ proportion	cathode current /A	thickness /nm	refractive index n ($\lambda = 600$ nm)	extinction coefficient k ($\lambda = 600$ nm)
1	0.5	1:2	0.6	221.06	1.935	1.64×10^{-2}
2	0.5	1:2.5	0.6	226.78	1.954	9.95×10^{-3}
3	0.5	1:3	0.6	247.03	1.960	6.58×10^{-3}
4	0.5	1:4	0.6	224.32	1.975	4.87×10^{-3}

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射

使用日本 D/M_{ax}-3C 全自动 X 射线衍射仪, 在 Cu K_α 辐射条件下, 用 X 射线衍射方法测



试了样品的结构取向。如图 1 所示: 从 3° 到 90° 的扫描过程中, 只在 2θ 为 33.76° 处出现一个强度很大的尖锐峰, 这是 (002) 晶面的贡献, 说明制备的 ZnO 薄膜具有择优取向——c 轴垂直于基底表面^[11]。图 1 中, 在 2θ 为 21.46° 处出现的峰包是由非晶玻璃基底引起的。

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of a typical ZnO sample

2.2 折射率 *n* 和消光系数 *k*

用于比较的四片样品编号分别为 No. 1、No. 2、No. 3 和 No. 4, 溅射混合气中氩氧比依次为 1·2、1·2.5、1·3 和 1·4。根据测量的透射谱、反射谱和薄膜厚度, 通过优化程序计算得到如图 2、图 3 所示折射率 *n* 和消光系数 *k* 随波长 λ 的变化情况。

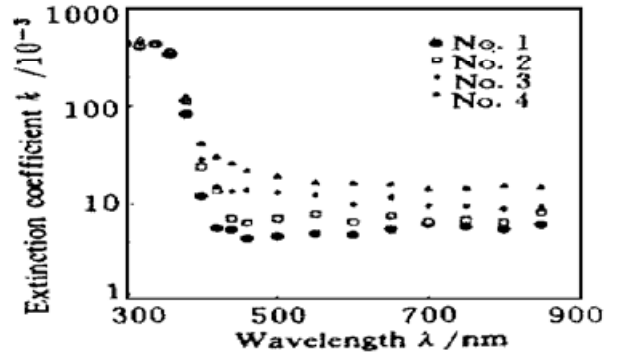
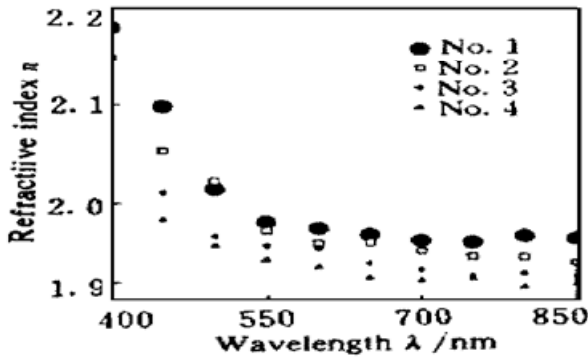


Fig. 2 Refractive index dispersion for ZnO films prepared at different Ar/O₂ proportions

Fig. 3 Variation of extinction coefficient with wavelength for ZnO films prepared at different Ar/O₂ proportions

由图 2 可看出折射率 *n* 服从正常色散规律, 而且随着氧分压的增加, 折射率呈变大的趋势, 这是由于氧分压增加时, 溅射过程中氧化反应更完全, 薄膜组分更接近于理想化学计量比, 从而折射率增大^[12]。

图 3 表明消光系数 *k* 随氧分压的增加而减小。这说明晶格中有过量的间隙锌原子, 当氧比例增加时, 薄膜趋向于接近理想配比, 由于晶格中缺陷中心的减少, 其引起的吸收损耗减少, 从而消光系数 *k* 减小。

由图 3 还可看出吸收边大约在 400 nm 处, 当波长低于 400 nm 后, 消光系数 *k* 急剧增加, 此为强吸收区。

2.3 吸收谱和光学带隙 *E_{opt}*

求得消光系数 *k* 后, 可由公式

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{1}$$

计算出薄膜的吸收系数 α。由样品 No. 4 的 *k* 值得到如图 4 所示的吸收谱, 横轴为光波长换算

出的光子能量 $h\nu$ 。吸收系数 α 的陡峻上升, 反映出 ZnO 的本征吸收为电子的直接跃迁过程, 说明它属于直接带隙半导体^[13]。

Tauc^[14] 等提出可以用公式

$$\alpha(\omega) \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_{\text{opt}})^2 \quad (2)$$

得到光学带隙 E_{opt} , 式中 B 为与材料性质有关的常数, $\hbar \omega$ 为光子能量。光学带隙决定于制备方法和工艺条件。

四个样品 No. 1、No. 2、No. 3 和 No. 4 的吸收系数 α 对波长 λ 的关系转化为 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的关系作图可得到图 5, 将线性区外推得到横轴上的截距即光学带隙 E_{opt} 分别为 2.81 eV、2.84 eV、2.85 eV 和 2.88 eV, 可以发现 E_{opt} 小于禁带宽度 E_g (室温下半导体 ZnO 的禁带宽度为 3.2 eV^[5]); 且发现随着氧分压的增加, E_{opt} 有增大趋势。这应当用能带理论进行解释。

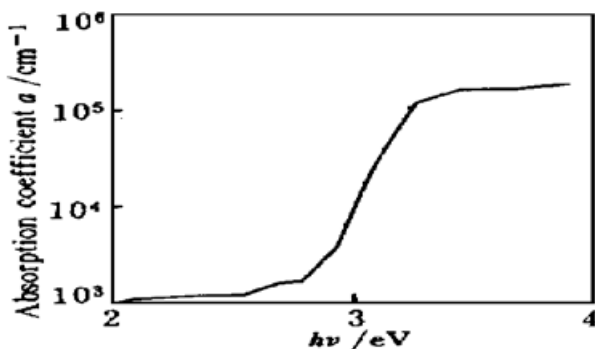


Fig. 4 Absorption spectrum of a ZnO film (mp12)

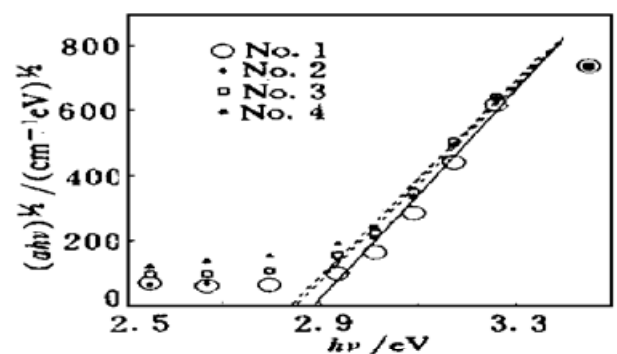


Fig. 5 Values of optical band-gap E_{opt} obtained by extrapolation

前人在研究非晶态结构时, 曾提出 Mott-CFO 能带模型^[15, 16], 认为导带底和价带顶分别产生由定域态组成的带尾, 它们一直延伸到禁带中部并互相交叠。作者认为图 5 中光学带隙 E_{opt} 的数值规律与带尾定域态及缺陷定域态的存在有内在联系, 但由测得的透射谱可以看出 ZnO 薄膜在红外, 甚至在可见光区是透明的, 表明其仍有明确的带隙存在; 而且从本文 X 射线衍射结果可知, 所得 ZnO 薄膜为具有 c 轴取向性的多晶态, 因此不能简单地照搬 Mott-CFO 模型。

图 6 的能带模型中, E_c 为导带底, E_v 为价带顶, E_a 、 E_b 的阴影部分为导带和价带的带尾定域态, 缺陷定域态存在于 E_a 、 E_b 之间, 光学带隙 E_{opt} 可表示为

$$E_{\text{opt}} = E_a - E_b \quad (3)$$

即认为带尾定域态只存在于导带底和价带顶附近, 带尾定域态和缺陷定域态的出现使得 E_{opt} 小于 E_g , 而且定域态的宽度大小与制备方法和工艺条件有关。当氧分压增加时, 氧化更完全, 薄膜组分更接近于理想化学计量比, 使缺陷数目减少, 并且引起带尾定域态变窄, 从而 E_{opt} 增大。这里的解释与折射率 n 和消光系数 k 结果的分析是统一的。

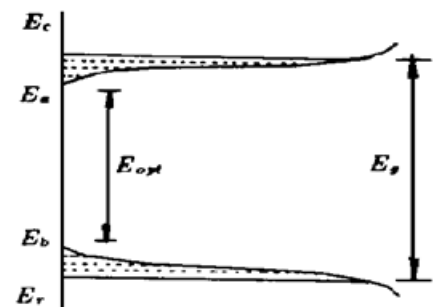


Fig. 6 Energy band model

结 论 用直流反应磁控溅射方法制备了 c 轴取向性好的 ZnO 薄膜, 通过测试光谱、膜厚以及优化计算, 总结并分析了不同氧分压下折射率 n 和消光系数 k 和光学带隙 E_{opt} 的变化规律, 为实现气敏 ZnO 薄膜的光学检测打下了基础。

参 考 文 献

- [1] F. S. Hickernell, Microstructure of ZnO films used for acoustic surface-wave generation. *J. Vacuum. Sci. & Technol.*, 1975, **12**(4) : 879~ 883
- [2] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1984, **23**(5) : L280~ L282
- [3] W. H. G. Horsthuis, ZnO processing for integrated optic sensors. *Thin Solid Films*, 1986, **137**(2) : 185~ 192
- [4] E. Traversa, A. Bearzotti, A novel humidity-detection mechanism for ZnO dense pellets. *Sensors and Actuators*, 1995, **B23**(2-3) : 181~ 186
- [5] S. Basu, A. Dutta, Modified heterojunction based on zinc oxide thin film for hydrogen gas-sensor application. *Sensors and Actuators*, 1994, **B22**(2) : 83~ 87
- [6] 李文范, 刘秀英, 非加热气敏元件气敏机理研究. 材料研究学报, 1994, **8**(4) : 352~ 355
- [7] 李文权, 郭斯淦, 郑顺璇等, 光纤气敏传感材料 SnO₂ 的光学特性研究. 中国激光, 1992, **19**(3) : 215 ~ 218
- [8] K. Eguchi, T. Hashiguchi, K. Sumiyoshi *et al.*, Optical detection of Nitrogen monoxide by metal porphine dispersed in an amorphous silica matrix. *Sensors and Actuators*, 1990, **B1**(1-6) : 154~ 157
- [9] R. K. Waits, Planar magnetron sputtering. *J. Vacuum. Sci. & Technol.*, 1978, **15**(2) : 179~ 187
- [10] 王 豪, 范正修, 干福熹, 非晶态 In-Sb 合金薄膜的光学性质. 光学学报, 1988, **8**(12) : 1115~ 1118
- [11] S. J. Chang, Y. K. Su, Y. P. Shei, High quality ZnO thin films on InP substrates prepared by radio frequency magnetron sputtering, I. Material study. *J. Vacuum. Sci. & Technol.*, 1995, **A13**(2) : 381 ~ 384
- [12] W. Heitmann, Vacuum evaporated films of aluminum fluoride. *Thin Solid Films*, 1970, **5**(1) : 61~ 67
- [13] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 半导体物理学. 北京: 国防工业出版社, 1994, 260
- [14] J. Tauc, R. grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Stat. Soli.*, 1966, **15**(2) : 627~ 637
- [15] N. F. Mott, Electrons in disordered structures. *Adv. in Phys.*, 1967, **16**(61) : 49~ 144
- [16] M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, Simple band model for amorphous semiconducting alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **22**(20) : 1065~ 1068

Optical Properties of ZnO Thin Films

He Hongbo Yi Kui Fan Zhengxiu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 10 July 1997; revised 21 August 1997)

Abstract Zinc oxide films of good *c*-axis preferred orientation have been deposited onto glass substrates using direct-current reactive magnetron sputtering. After optimizing calculation, analyses have been made of refractive index *n* and extinction coefficient *k* of ZnO thin films prepared at different Ar/O₂ proportions. Moreover, absorption spectrum and optical band-gap E_{opt} are derived and the variation of E_{opt} is explained by an energy band model.

Key words ZnO thin films, optical properties, absorption spectrum, optical band-gap.