

蓝宝石基底上制备蠕虫状 ZnO 及强紫外发光性能研究

刘姿彤^{1*}, 尤聂薇¹, 朱亚彬^{1**}, 张致诚¹, 刘歌², 陈云琳^{2***}¹北京交通大学理学院物理系, 北京 100044;²北京交通大学理学院微纳材料及应用研究所, 北京 100044

摘要 选用纳米球刻蚀技术在蓝宝石(Al_2O_3)基底上制备 350 nm 聚苯乙烯(PS)微球密排掩模版,然后采用反应射频磁控溅射方法分别在 PS/ Al_2O_3 和 Al_2O_3 基底上沉积氧化锌(ZnO)薄膜,去除掩模版的 PS 微球后,对经退火处理的两种样品进行 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜观察和荧光光谱测试。结果表明,在 PS/ Al_2O_3 上生长的 ZnO 薄膜(样品 1)的晶粒呈明显的蠕虫状,而直接在 Al_2O_3 基底上生长的 ZnO 薄膜(样品 2)表面晶粒为不完全六棱台形状。样品 2 的结晶性能优于样品 1,但是在 362 nm 附近样品 1 的近带边缘荧光发射峰强度比样品 2 的发射峰强 43 倍。

关键词 薄膜; 紫外波段; 光致发光; 氧化锌薄膜; 反应射频磁控溅射; 纳米球刻蚀技术

中图分类号 O482.31

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0536001

Preparation and Strong Ultraviolet Luminescence Performance of Worm-Like ZnO on Sapphire Substrates

Liu Zitong^{1*}, You Niewei¹, Zhu Yabin^{1**}, Zhang Zhicheng¹, Liu Ge², Chen Yunlin^{2***}¹Department of Physics, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;²Institute of Applied Micro-Nano Materials, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract 350 nm polystyrene microspheres (PSs) are prepared on sapphire substrates as masks by nanosphere lithography technique, and then ZnO thin films are grown on PS/ Al_2O_3 and Al_2O_3 substrates by reactive radio frequency magnetron sputtering method, respectively. X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope observation, and photoluminescence (PL) test are used to measure two kinds of samples after annealing; the PS mask is removed from the Al_2O_3 substrate. The results show that the grains of the ZnO thin film grown on the PS/ Al_2O_3 (sample 1) are obviously worm-like; the grains of the ZnO thin film directly grown on the Al_2O_3 substrate (sample 2) show incomplete hexagonal prism shape. Although the crystallization of sample 2 is better than that of sample 1, the intensity of near band edge photoluminescence peak of sample 1 around 362 nm is 43 times stronger than that of sample 2.

Key words thin films; ultraviolet band; photoluminescence; ZnO thin film; reactive radio frequency magnetron sputtering; nanosphere lithography technique

低维结构氧化锌(ZnO)的化学和热稳定性优良,比表面积大,电子迁移率高,而且短波长反射和散射强,这些特性使其成为紫外光电器件首选的材料^[1-5]。1997年,Service^[6]在 *Science* 上点评了日本

的 Kawasaki 等制备的高质量 ZnO 薄膜在紫外激子激光研究方面的进展,指出无缺陷的高质量薄膜是实现紫外发射的关键因素。2003年,哈尔滨师范大学的张喜田课题组采用低压-金属有机气相外延法

收稿日期: 2021-11-02; 修回日期: 2021-11-26; 录用日期: 2021-12-30

基金项目: 国家大学生创新训练计划(210170067)

通信作者: *18272007@bjtu.edu.cn; **ybzhu@bjtu.edu.cn; ***ylchen@bjtu.edu.cn

在二氧化硅基底上制备了较高质量的纳米氧化锌薄膜并观察到极强的紫外光发射^[7]。2004 年,东北师范大学杨桦课题组利用聚氧化乙烯(PEO)修饰 ZnO 表面,发现 PEO 包覆的 ZnO 紫外发光效率大大提高^[8]。2006 年,南昌大学的肖宗湖等^[9-10]总结了 ZnO 薄膜各种结构缺陷与发光性能的关系,重点研究点缺陷、位错和界面的性质对 ZnO 发光性能的影响。2014 年,本课题组利用纳米球刻蚀技术(NSL)结合反应射频磁控溅射方法在玻璃衬底上制备了 ZnO 微米和纳米阵列,测试了其荧光和吸收特性,观察到较强的紫外发射峰^[11]。2019 年,武汉大学的刘姿等^[12]在 p 型氮化镓衬底上制备聚苯乙烯(PS)掩模版,采用热蒸发的方法在 PS 掩模版上沉积金属铝薄膜,去除 PS 后,得到 Al 纳米颗粒阵列,再采用原子层沉积法在阵列上依次制备 Al₂O₃ 和 ZnO,发现 Al 纳米颗粒表面等离子激元增强了 ZnO 光致发光性能。从目前报道的文献看,通过调控 ZnO 的微纳米结构以及各种缺陷和有机物修饰等方法可以改变 ZnO 的发光特性,而且 ZnO 材料的性质极大地依赖于其中杂质和缺陷的组成^[13]。为进一步提高紫外发射效率,采用反应射频磁控溅射技术(纯度为 99.99% 的金属 Zn 靶,Ar、O₂ 的流量比为 20:30,生长温度为 200 °C,沉积时间为 30 min)在耐高温的蓝宝石基底上制备 ZnO/PS/Al₂O₃(样品 1),通过直接溅射镀制 ZnO/Al₂O₃(样品 2)。去除样品 1 中的 PS 微球后,将两种样品放在马弗炉中,在空气环境温度为 1000 °C 下保持 1 h

后,从 1000 °C 自然降到室温,得到蠕虫状 ZnO 薄膜。通过 X 射线衍射(XRD)测试样品 1 和样品 2 的结晶情况,激发波长为 320 nm,利用扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌,采用 Fluorolog-III 荧光光谱仪测试光致发光(PL)谱,比较实验结果。

图 1 是 XRD 图谱,扫描范围为 30°~80°(PDFCard #36-1451 和 #13-0311)。从图 1(a)可以看出,蠕虫状 ZnO 薄膜(样品 1)的结晶取向并不单一,除了有较强的(002)和(004)衍射峰外,还有(100)、(101)和 ZnO₂ 的衍射峰存在。图 1(b)为直接溅射生长的 ZnO 薄膜(样品 2)的 XRD 图谱,其除了含一个非常弱的 ZnO₂ 的衍射峰外,还具有明显的(002)方向的择优取向。样品 1 中其他取向衍射峰存在的原因可能是 PS 微球粒径不均匀以及掩模版存在缺陷导致磁控溅射过程中 ZnO 晶粒沿着不同取向生长。两个样品中均有 ZnO₂ 衍射峰存在,其主要原因是:与之前在玻璃衬底上生长 ZnO 微纳米阵列相比较^[11],在样品生长过程中增加 O₂ 的流量,使 Ar、O₂ 的流量比为 1:1.5;将退火温度提高到 1000 °C,退火 1 h,导致富氧相形成。样品 1 的 XRD 图谱中的(002)衍射峰的半峰全宽为 0.13°,而样品 2 的 XRD 图谱中的(002)衍射峰的半峰全宽为 0.33°。根据 Scherrer 公式:

$$D = 0.94\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

式中: $\lambda = 0.15406$ nm; θ 为衍射角; β 为衍射峰的半峰全宽。通过计算得到样品 1 的晶粒直径大小约为 80 nm,而样品 2 的晶粒直径大小约为 30 nm。

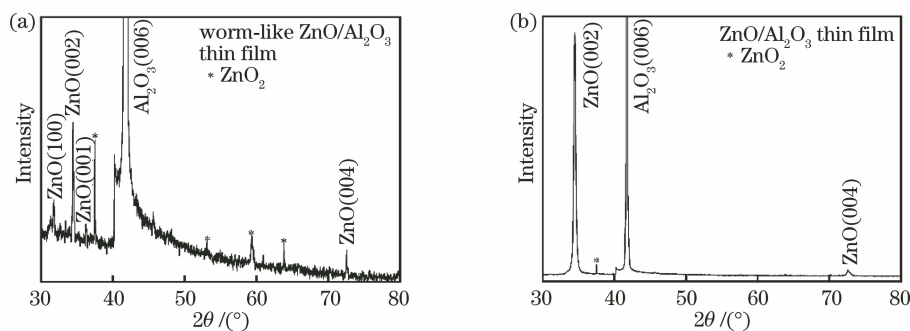


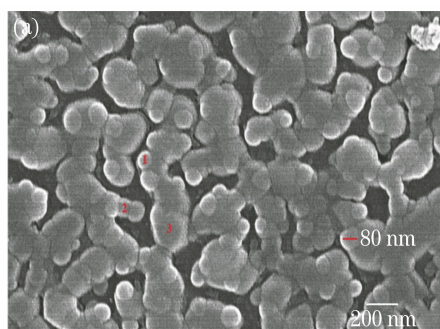
图 1 蓝宝石基底上薄膜的 XRD 图谱。(a)蠕虫状 ZnO 薄膜;(b) ZnO 薄膜

Fig. 1 XRD patterns of films on sapphire substrate. (a) Worm-like ZnO thin film; (b) ZnO thin film

图 2 为 SEM 图,从图 2(a)中可观察到扁球状的晶粒直径约为 80 nm,这与(1)式计算的结果相符。晶粒的排布呈蠕虫状,图 2(a)中位置 1 的扁球状晶粒突出附着在其他区域,如蠕虫的触角或触足;图 2(a)中位置 2 和位置 3 处有几个扁球状晶粒拼接或融合在一起,类似蠕虫的躯干;蠕虫状晶粒之间

还存在一定空隙。这种结构的形成过程是:在样品 1 的沉积过程中,掩模版的每个 PS 微球周围会沉积 6 个三棱台状的 ZnO 团簇(参见文献^[11]中的 SEM 图),将 PS 微球去除后出现空位,在 1000 °C 下保温 1 h 进行退火,ZnO 团簇局部熔融后重结晶。这与赵雯媛等^[14]的研究结论一致,退火处理可以使薄膜重

新生长和结晶。图 2(b)中的大部分晶粒呈不完全六棱台状并堆叠在一起,整体较为规整,晶粒的直径约



为 30 nm,这与(1)式的计算结果一致,图中的白色亮点应该是由测量 SEM 前喷碳所导致的。

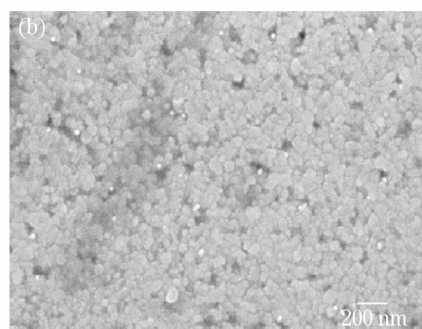


图 2 扫描电子显微镜图。(a)蠕虫状 ZnO 薄膜;(b)ZnO 薄膜

Fig. 2 Scanning electron microscopy images. (a) Worm-like ZnO thin film; (b) ZnO thin film

图 3 为样品 1 和样品 2 的荧光光谱,从图中可以看出,在 362 nm 附近样品 1 的紫外发射峰强而窄,而样品 2 的发射峰弱而宽,样品 1 的发射峰强度约为样品 2 发射峰强度的 43 倍;从图 3 中插图还可以看到:在 395 nm 附近,样品 1 的紫外发射峰强度是样品 2 发射峰强度的 3.5 倍;430 nm 到 496 nm 范围内出现一个较弱而宽、具有精细结构的蓝色发光带,并且出现了 437, 447, 460, 486 nm 4 个发射峰,此处,样品 2 的发射峰都略高于样品 1;在 546 nm 处,样品 2 的绿色发射峰强度是样品 1 的 1.4 倍。紫外、蓝色和绿色发射峰均存在,表明样品中存在激子激发和深能级发射两种机制^[15-16]。ZnO 的激子束缚能是 60 meV,远大于室温下 26 meV 的热离化能,因此在室温下可以观察到激子的发射峰,目前人们普遍认为激子复合起主要作用^[17]。深能级发射的蓝色和绿色发射峰是由杂质或缺陷引发的,但是具体是氧空位、锌空位、锌间隙起主要作用,还是表面位错或表面态起主要作用,至今仍然存在争议^[18-20]。从图 1 的 XRD 图谱结晶情况看,本文样品含 ZnO₂ 相,其发光应该属于 Zn 空位引起的蓝色和绿色发射。蓝色发射宽带上的精细结构是荧光在密排的 ZnO 晶粒上经多次散射叠加而出现的^[21],认为图 2(a)中突出的扁球晶粒和蠕虫之间的空隙,以及图 2(b)中堆叠的晶粒均符合多次散射叠加形成精细结构的条件。紫外发射的强度与深能级发射的强度比值被认为是衡量 ZnO 薄膜质量和结构缺陷多少的标准,比值越大,则说明 ZnO 薄膜质量越好,紫外发光效率越高^[8]。样品 1 的紫外发射峰(362 nm)强度是其深能级发射峰强度(437 nm)的 28 倍,而样品 2 的紫外发射峰强度低于其深能级发射峰的强度,说明具有蠕虫状结构的样品 1 的质

量明显好于直接溅射生长的 ZnO 薄膜(样品 2)。在 362 nm 附近,样品 1 的紫外发射峰强度约为样品 2 发射峰强度的 43 倍,这个结果与张栋等^[22-23]的发现一致。他们认为紫外发射峰的强度受晶粒尺寸的影响很大,而且最强的发射峰并没有出现在择优取向的样品中。这种蠕虫状 ZnO 微晶结构为紫外激光器的研发提供了一种新的思路^[24-25]。

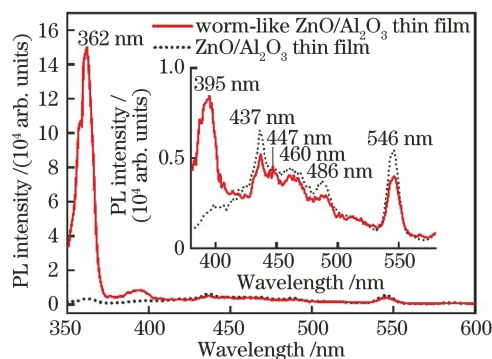


图 3 蠕虫状 ZnO 薄膜和 ZnO 薄膜的荧光光谱

Fig. 3 PL spectra of worm-like ZnO thin film and ZnO thin film samples

本文采用 NSL 和反应射频磁控溅射相结合的技术,在 PS/Al₂O₃ 上沉积 ZnO 薄膜,再经过高温退火后得到蠕虫状的 ZnO 薄膜,在 362 nm 和 395 nm 附近均观察到强紫外发射峰,而且在 362 nm 附近其紫外发射强度是其深能级发射强度的 28 倍,是直接溅射生长的 ZnO 薄膜的紫外发射强度的 43 倍;在 430~496 nm 非紫外波段,发射峰存在精细结构,并且发射峰强度低于直接溅射生长的 ZnO 薄膜。这些特性均说明该工艺进一步提高了 ZnO 紫外发射效率,并且提高了 ZnO 紫外发射性能。但是,X 射线衍射结果表明蠕虫状 ZnO 晶粒生长取向不单一,这可能是由掩模版存在缺陷和退火条件控

制不当导致,因此还需要在掩模版制备环节、退火气氛、退火温度和退火时间等方面深入细致地开展研究工作,以进一步提高蠕虫状的 ZnO 薄膜的质量。

参 考 文 献

- [1] Liu Y Y, Xiong Y. Research progress of nano-ZnO sensors [J]. *Semiconductor Technology*, 2021, 46(1): 15-23, 29.
刘雨雨,熊艳. 纳米氧化锌传感器的研究进展[J]. *半导体技术*, 2021, 46(1): 15-23, 29.
- [2] Gao T, Zhang Q, Chen J N, et al. Performance-enhancing broadband and flexible photodetectors based on perovskite/ZnO-nanowire hybrid structures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(12): 1700206.
- [3] Wang S L, Zhu Z F, Zou Y S, et al. A low-dimension structure strategy for flexible photodetectors based on perovskite nanosheets/ZnO nanowires with broadband photoresponse[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(1): 100-109.
- [4] Zhou Y, Zhang Y J, Ding Z Y, et al. Modulating the photoresponse performance of the flexible Si/ZnO film heterojunction photodetectors by piezophototronic effect [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(12): 121104.
- [5] Zhang Z P, Chen M N, Bai X P, et al. Sensitive direct-conversion X-ray detectors formed by ZnO nanowire field emitters and β -Ga₂O₃ photoconductor targets with an electron bombardment induced photoconductivity mechanism [J]. *Photonics Research*, 2021, 9(12): 12002420.
- [6] Service R F. Will UV lasers beat the blues? [J]. *Science*, 1997, 276(5314): 895.
- [7] Zhang X T, Liu Y C, Zhi Z Z, et al. Investigation on nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(1): 44-48.
张喜田,刘益春,支壮志,等. 热氧化制备纳米氧化锌薄膜的光致发光和室温紫外激光发射[J]. *半导体学报*, 2003, 24(1): 44-48.
- [8] Yang H, Tong Y H, Zhao D X, et al. Optical properties in polyethylene oxide surface modified ZnO nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, 25(5): 524-528.
杨桦,童艳红,赵东旭,等. 聚氧化乙烯表面修饰对 ZnO 光学性质的影响[J]. *发光学报*, 2004, 25(5): 524-528.
- [9] Xiao Z H, Zhang M. Investigation of structure defects and luminescence properties of ZnO thin films (I)[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, 35(6): 1322-1327, 1331.
肖宗湖,张萌. ZnO 薄膜结构缺陷与发光性能研究(一)[J]. *人工晶体学报*, 2006, 35(6): 1322-1327, 1331.
- [10] Xiao Z H, Zhang M, Ma H X. Investigation on defects and luminescence properties of ZnO thin film (II) [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, 36(1): 175-179, 221.
肖宗湖,张萌,马红霞. ZnO 薄膜结构缺陷与发光性能研究(二)[J]. *人工晶体学报*, 2007, 36(1): 175-179, 221.
- [11] Zhang R, Zhu Y B, Bi Y, et al. Fabrication and its optical properties of ordered ZnO nanoparticle arrays [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(6): 0630003.
张锐,朱亚彬,毕玉,等. 有序 ZnO 纳米阵列的制备及其光学特性 [J]. *光学学报*, 2014, 34(6): 0630003.
- [12] Liu Z, Zhang H, Wu H, et al. Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(10): 107301.
刘姿,张恒,吴昊,等. Al 纳米颗粒表面等离子体对 ZnO 光致发光增强的研究 [J]. *物理学报*, 2019, 68(10): 107301.
- [13] Tang K, Yao Z R, Xu Z H, et al. Identification and control of defects in nitrogen-doped ZnO [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(25): 2708-2720.
汤琨,姚峥嵘,许钟华,等. N 掺杂 ZnO 的缺陷识别与物性调控 [J]. *科学通报*, 2020, 65(25): 2708-2720.
- [14] Zhao W Y, Zhang M Y, Bi R, et al. Infrared Hf-doped ZnO transparent conductive film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2031002.
赵雯媛,张梦瑶,毕然,等. 掺铪氧化锌红外透明导电薄膜 [J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2031002.
- [15] Cho S, Ma J, Kim Y K, et al. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(18): 2761-2763.
- [16] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(25): 3270-3272.
- [17] Zhang Y, Lin B X, Sun X K, et al. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si(100) substrates by the sol-gel process [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(13): 131910.
- [18] Yao Z R, Tang K, Xu Z H, et al. The luminescent inhomogeneity and the distribution of zinc vacancy-related acceptor-like defects in N-doped ZnO

- microrods[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 511.
- [19] Simmons J G, Foreman J V, Liu J, et al. The dependence of ZnO photoluminescence efficiency on excitation conditions and defect densities[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(20): 201110.
- [20] Janotti A, van de Walle C G. Native point defects in ZnO[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(16): 165202.
- [21] Lin C J, Wang Y S, Zheng D, et al. Photoluminescence of ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2006, 42(4): 367-371.
林传金, 王引书, 郑东, 等. 纳米氧化锌颗粒的荧光光谱特性及测试条件的影响[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2006, 42(4): 367-371.
- [22] Zhang D, Wang C Z, He Y. Influence of substrate temperature on the structure and band edge luminescence of ZnO thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(10): 2938-2942.
张栋, 王长征, 何英. 生长温度对 ZnO 薄膜晶体质量和发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2009, 29(10): 2938-2942.
- [23] Zhu B L, Sun X H, Zhao X Z, et al. The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Vacuum*, 2008, 82(5): 495-500.
- [24] Mao W Q, Jiang M M, Ji J L, et al. Microcrystal modulated exciton-polariton emissions from single ZnO@ZnO: Ga microwire[J]. *Photonics Research*, 2020, 8(2): 175-185.
- [25] Cao W T, Du W M, Su F H, et al. Anti-stokes photoluminescence in ZnO microcrystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 031902.