

厚度对未掺杂 ZnO 薄膜光谱性能的影响

杨昌虎, 袁剑辉

长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410114

摘要 X射线衍射光谱、拉曼光谱和紫外可见透射光谱技术是薄膜材料检测的重要技术手段。通过对薄膜材料光谱性能的分析,可以获得薄膜材料的物相、晶体结构和透光性能等信息。为了解厚度对未掺杂 ZnO 薄膜的 X射线衍射光谱、拉曼光谱和紫外可见透射光谱性能的影响,利用溶胶-凝胶法在石英衬底上旋涂制备了不同厚度的未掺杂 ZnO 薄膜样品,并对薄膜样品进行了 X射线衍射光谱、拉曼光谱和紫外可见透射光谱的检测。首先,通过 X射线衍射光谱检测发现,薄膜样品呈现出(002)晶面的衍射峰,ZnO 薄膜为六角纤锌矿结构,均沿着 C 轴择优取向生长,且随着薄膜厚度的增加,衍射峰明显增强,ZnO 薄膜的晶粒尺寸随着膜厚的增加而长大。利用扫描电子显微镜对薄膜样品的表面形貌分析显示,薄膜表面致密均匀,具有纳米晶体的结构,其晶粒具有明显的六角形状。通过拉曼光谱检测发现,薄膜样品均出现了 437 cm^{-1} 的拉曼峰,这是 ZnO 纤锌矿结构的特征峰,且随着薄膜厚度的增加,其特征拉曼峰强度也增加,进一步说明了随着 ZnO 薄膜厚度的增加,ZnO 薄膜晶化得到了加强。最后,通过紫外可见透射光谱测试发现,随着膜厚的增加,薄膜的吸收边发生一定红移,薄膜样品在可见光区域内的透过率随着膜厚度增加而略有降低,但平均透过率都超过 90%。通过对薄膜样品的紫外-可见透射光谱进一步分析,估算了薄膜样品的折射率,定量计算了薄膜样品的光学禁带宽度,计算结果表明:厚度的改变对薄膜样品的折射率影响不大,但其禁带宽度随着薄膜厚度的增加而变窄,且均大于未掺杂 ZnO 禁带宽度的理论值 3.37 eV。进一步分析表明,ZnO 薄膜厚度的变化与 ZnO 晶粒尺寸的变化呈正相关,本质上,吸收边或光学禁带宽度的变化是由于 ZnO 晶粒尺寸变化引起的。

关键词 ZnO 薄膜; 光谱; 溶胶-凝胶; 带隙

中图分类号: O614.24 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2835-04

引言

ZnO 是一种宽禁带半导体,在室温下的禁带宽度(带隙)为 $3.37\text{ eV}^{[1]}$ 。ZnO 薄膜具有很高的导电性和化学稳定性,而且在可见光范围内透过率非常高^[2],使得 ZnO 薄膜已经成为制备各种光电子器件的优良材料,具有极大的开发和实际应用价值^[3]。未掺杂 ZnO 薄膜由于其载流子浓度较低,电阻率较高,在实际应用中存在很大的局限性,可以通过各种掺杂来改善其性能,掺杂后的 ZnO 薄膜在光、电、磁等方面均表现出新的特性^[4-5]。虽说 ZnO 薄膜的掺杂是其研究的核心,但对未掺杂 ZnO 薄膜的研究有助于更深入的掌握掺杂对其改性的机理。然而相对于掺杂 ZnO 薄膜研究的热度而言,对未掺杂 ZnO 薄膜特性的研究目前还非常缺乏,尤其是薄膜厚度对其光谱性能影响的研究,更是缺乏系统性^[6-7]。鉴于薄膜厚度是实际应用中必须要考量的物理参数之一,系

统研究厚度的变化对未掺杂 ZnO 薄膜光谱性能的影响就显得十分必要。

考虑到研究的重点和方便制膜,采用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上制备了不同厚度的 ZnO 薄膜。虽然只给出了 10 层、15 层、20 层三个样品的实验数据,但是每个薄膜样品的层数相差比较大,应足以反映出薄膜厚度的变化对 ZnO 薄膜光谱性能的影响规律,为精练起见,仅选取了 3 组数据。通过对其 X 射线衍射光谱(XRD 谱)、拉曼光谱、紫外可见光透射光谱的分析,系统研究了厚度改变对未掺杂 ZnO 薄膜光谱性能的影响。

1 实验部分

1.1 制备方法

实验前驱体采用二水合醋酸锌,溶剂和稳定剂分别采用乙二醇甲醚和二乙醇胺,锌离子的浓度取 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采

收稿日期: 2020-09-08, 修订日期: 2021-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61771076)资助

作者简介: 杨昌虎, 1964 年生, 长沙理工大学物理与电子科学学院副教授 e-mails: ych.zrwq@163.com

用匀胶机在石英衬底上旋涂镀膜,涂膜的时间为 30 s。形成的湿膜在 80 °C 的恒温下烘干 5 分钟,然后放在 300 °C 的烤胶机上烘烤 5 分钟。待样品冷却至室温后再重复以上操作,即得到不同层数的 ZnO 薄膜,本实验涂膜层数分别为 10、15 和 20 层。最后将薄膜样品放入管式退火炉中进行高温晶化退火处理,温度为 600 °C,时间为 2 h。

1.2 光谱测试

使用 D\max-2550 型 X 射线衍射仪,采用 Cu K α 射线($\lambda = 0.15448$ nm)检测 XRD 谱;拉曼光谱测试使用 UV-Vis Raman System 1000 型共焦显微拉曼光谱仪,激光波长为 785 nm,拉曼谱的分辨力小于 1 cm^{-1} ;透射光谱测试使用 TU1901 型紫外可见分光光度计,采样间隔为 1 nm,测试范围为 300~900 nm。

2 结果与讨论

图 1 是不同厚度的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,在 $2\theta = 35^\circ$ 附近呈现出(002)晶面的衍射峰,说明薄膜为六角纤锌矿结构,都沿着 C 轴择优取向生长^[8]。随着膜厚的增加,衍射峰明显增强,说明厚度的增加改善了 ZnO 薄膜的结晶质量。图 1 中 10 层厚度的 ZnO 薄膜(002)晶面的衍射峰几乎看不见的原因是其晶化程度较低,晶粒很小的缘故。

晶粒尺寸的大小变化可以根据 Scherrer 公式判断^[9],见式(1)

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

式(1)中, D 为晶粒尺寸, k 为 Scherrer 常数取 0.89, θ 为布拉格衍射角, λ 为 X 射线的波长,为 0.154 nm, β 为(002)峰的半高宽度。从式(1)中可以看出,晶粒尺寸 D 大小显然与

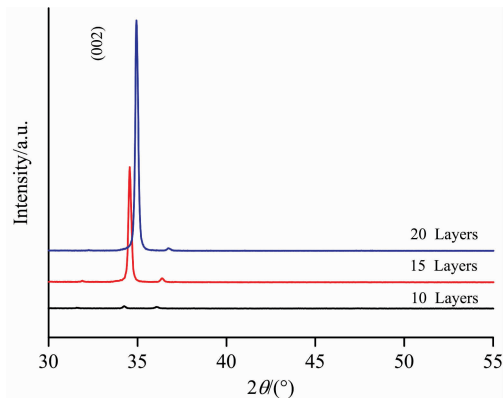


图 1 不同厚度 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO films with different thickness

衍射峰的半高宽 β 和衍射角 θ 密切相关。从图 1 可以看出,随着薄膜厚度从 15 层变到 20 层, 2θ 显然在增大,而半高宽从 0.24 度减小至 0.20 度。这两方面因素均使得 ZnO 薄膜的晶粒尺寸 D 将增大。XRD 测量结果表明,ZnO 薄膜的晶粒尺寸随着膜厚的增加而增大。

为进一步了解薄膜样品的表面形貌,对样品进行了扫描电镜(SEM)测试。图 2 是厚度分别为 15 层、20 层样品的 SEM 照片。由图 2 可以看出:所制备的 ZnO 薄膜表面致密均匀且晶粒细小,具有纳米尺寸,其晶粒呈明显的六角形状,并沿着 C 轴方向生长。随着厚度的增加,ZnO 薄膜的晶粒尺寸从 15 层厚度的约 72.5 nm 增加到 20 层厚度的约 118.1 nm,与根据 Scherrer 公式估算出的样品晶粒尺寸大小变化趋势的结果相一致。因 15 层与 20 层结果差异已经较大,为简明起见,略去了 10 层样品的 SEM 测试。

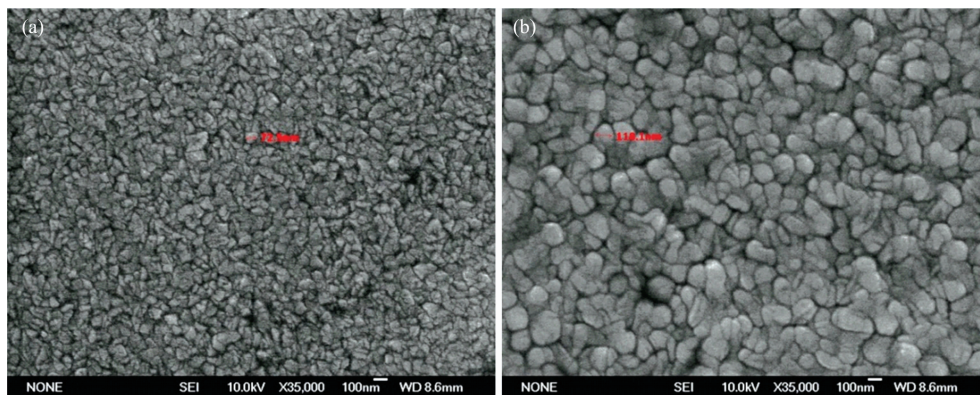


图 2 不同厚度 ZnO 薄膜样品的 SEM 照片

(a): 15 层; (b): 20 层

Fig. 2 SEM surface morphology of ZnO films with different thickness

(a): 15 Layers; (b): 20 Layers

ZnO 薄膜的拉曼光谱如图 3 所示,三个样品均出现了 437 cm^{-1} 拉曼峰,这是 ZnO 晶体纤锌矿结构的特征拉曼峰^[10]。随着厚度的增加,其特征拉曼峰强度也增加,进一步说明了随着 ZnO 薄膜厚度的增加,ZnO 晶化得到加强,这与 XRD 和 SEM 所观测到的结果是一致的。比较图 1 和图 3,样品的拉曼光谱在 10 层时即出现了 ZnO 晶体的特征拉曼峰,

而此时其 X 衍射峰并不明显,分析认为由于仪器的灵敏度和样品对这两种图谱的敏感度不同所导致。

图 4 为不同 ZnO 薄膜厚度的透射谱。从图 4 中可以明显看出,每个薄膜样品在可见光区域内的平均透过率都超过 90%,且透过率随着膜厚的增加而略有降低,说明制备出的样品在可见光区域内具有高透明性。从图 4 还可以看出,样

品在紫外光区域有着陡峭的吸收边, 分析认为 ZnO 的禁带宽度对应于紫外光波长段(200~390 nm), 对紫外光有很强的吸收。但薄膜厚度不同, 吸收程度有所不同。在较薄的薄膜中, 由于存在着较大的缺陷, 薄膜对紫外光的吸收能力会有所下降, 反映在薄膜透射谱上吸收边相对于厚膜材料发生蓝移^[11]。随着膜厚的增加, 晶粒长大, 应力得到释放, 缺陷减少, 薄膜对紫外光的吸收明显增加, 吸收边随厚度增加而发生很小的红移, 这从图 4 吸收边的放大部分看得非常清楚。

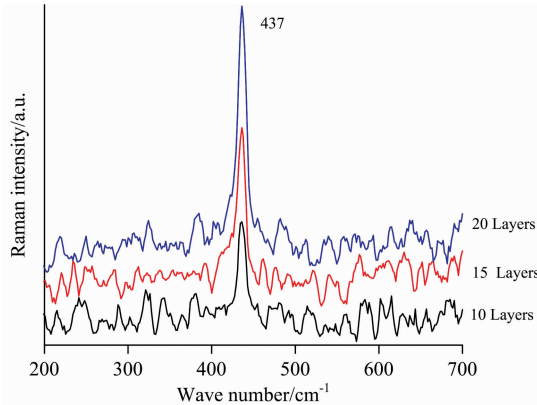


图 3 不同厚度 ZnO 薄膜的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of ZnO films with different thickness

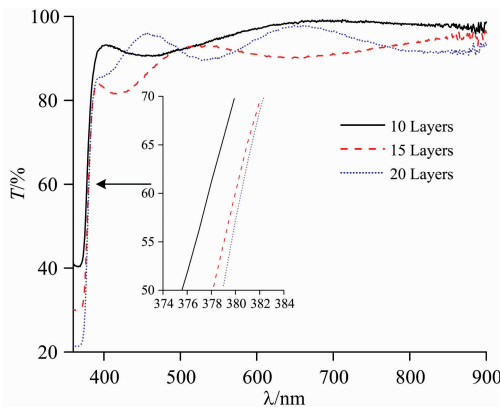


图 4 不同厚度 ZnO 薄膜的透射谱

Fig. 4 Transmission spectra of ZnO films with different thickness

进一步估算 ZnO 薄膜折射率大小, 薄膜的折射率(n)可通过式(2)和式(3)估算^[12-13]。

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2)$$

$$N = (1 + n_s^2)/2 + 2n_s(T_{\max} - T_{\min})/T_{\max} T_{\min} \quad (3)$$

式(2)和式(3)中的 n_s 为石英衬底的折射率, 取 546 nm 波长下的折射率数值 1.46; 式(3)中的 T_{\max} 和 T_{\min} 为某一薄膜样品透射谱中相邻的最大和最小的透过率。各样品折射率(对应 546 nm 波长)的计算结果见表 1。

从表 1 可以看出, 厚度的改变对薄膜的折射率影响并不大。薄膜厚度 d 通过高精度台阶仪(Ambios XP-2 Stylus Profiler, 美国)测得, 其测量结果见表 1。因为 ZnO 是一种直接

跃迁型半导体, 故其光学禁带宽度 E_g (带隙)可以根据如下的关系式来确定^[14]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

式(4)中, $\alpha = -\ln T/d$ 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, A 为一常数。可以通过做图, 延长 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 直线外推至 x 轴来确定 E_g 的大小。图 5 即为求 ZnO 薄膜样品的带隙图。

表 1 ZnO 薄膜样品折射率和带隙的计算结果

Table 1 Calculation results of refractive index, thickness and band gap of ZnO films

层数	膜厚 d /nm	折射率	带隙 E_g /eV
10	310	1.57	3.80
15	452	1.58	3.74
20	614	1.59	3.64

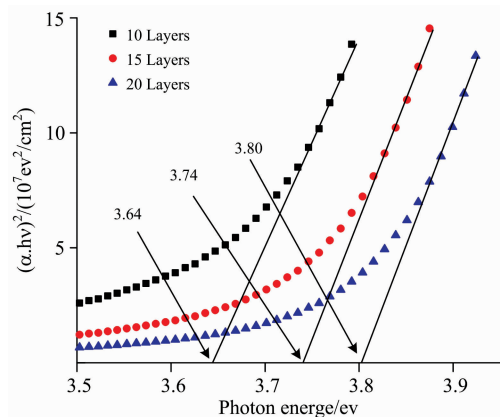


图 5 不同厚度 ZnO 薄膜带隙的计算值

Fig. 5 Calculated of the band gap of ZnO thin films with different thickness

随着膜厚的增加, 晶粒长大, 缺陷减少, 吸收边发生小的红移; 也正是因为吸收边的红移, 膜厚增加导致对应的带隙减小。所以, 从本质上吸收边或带隙的变化是由 ZnO 晶粒尺寸变化引起的。从图 5 中可以看出, 随着厚度的增加, ZnO 薄膜的带隙分别为 3.80, 3.74 和 3.64 eV(见表 1), 均大于未掺杂 ZnO 带隙的理论值(3.37 eV), 这是因为实验样品具有纳米结构, 由于纳米尺寸效应应使其带隙相比未掺杂 ZnO 带隙的理论值增加得较多^[15]。

3 结 论

用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上用旋涂法制备了未掺杂的不同厚度的 ZnO 薄膜, 研究了具有不同厚度的未掺杂 ZnO 薄膜的表面形貌、XRD 谱、拉曼光谱和光学透射谱。结果表明, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜晶体的颗粒变大, ZnO 晶体的结晶度变强。薄膜厚度的变化对薄膜的透光性与折射率影响均不大, 但对紫外吸收边和带隙产生影响, 具体表现为随厚度增加, 紫外吸收边红移, 带隙变窄。

References

- [1] QIAO Jin, XU Chang-shan, ZHANG Hai-jiao, et al(乔 金, 徐长山, 张海娇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(5): 1495.
- [2] Ponja S D, Sathasivam S, Parkin I P, et al. Nature, 2020, 10: 638.
- [3] Yuan Z C, Bai S, Yan Z, et al. Chem. Commun. , 2018, 54(50): 6887.
- [4] Kim K, Sim K M, Yoon S, et al. Adv. Funct. Mater. , 2018, 28(30): 1802582.
- [5] Mallick A, Basak D. Prog. Mater. Sci. , 2018, 96: 86.
- [6] Goncalves R S, Barrozo P, Brito G L, et al. Thin Solid Films, 2018, 661: 40.
- [7] Tsai D C, Chang Z C, Kuo B H, et al. J. Alloy. Compd. , 2018, 743: 603.
- [8] Abdallah B, Jazmati A K, Refaai R, et al. Mat. Res. , 2017, 20(3) : 607.
- [9] Poongodi G, Anandan P, Kumar R M, et al. Spectrochim. Acta A, 2015, 148(9): 237.
- [10] Meng F, Ge F, Chen Y, et al. Surf. Coat. Tech. , 2019, 365(5): 2.
- [11] Kunj S, Sreenivas K. Curr. Appl. Phys. , 2016, 16(7): 748.
- [12] Aydın H, Aydın C, Al-Ghamdi A A, et al. Optik, 2016, 127(4): 1879.
- [13] Ohlidal I, Vohánka J, Mistrik J, et al. Thin Solid Films, 2019, 692(12): 31.
- [14] Slimani Y, Selmi A, Hannachi E, et al. J. Mater. Sci; Mater. Electron. , 2019, 30(4): 9520.
- [15] Shah A, Ahmad M, Rahmanuddin, et al. Appl. Phys. A, 2019, 125(9): 713.

Effects of Thickness on Spectral Properties of Undoped ZnO Thin Films

YANG Chang-hu, YUAN Jian-hui

School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China

Abstract X-ray diffraction spectrum, Raman spectroscopy and UV-Vis transmission spectroscopy are important techniques for detecting thin films. By analysing these spectral properties, we can obtain the information of the phase, crystal structure and light transmission properties of the films. The films with different thicknesses were prepared on a quartz glass substrate by sol-gel and spin coating method. The X-ray diffraction, Raman spectroscopy and UV-Vis transmission spectrum detection of the samples were carried out. Firstly, the X-ray diffraction shows that the films exhibit peak (002) crystal plane. The ZnO thin films are hexagonal wurtzite structures and grow along the *c*-axis preferred orientation. With the increase of the film thickness, the (002) peak is enhanced, and the grain size of the ZnO grows with the increase of the film thickness. Scanning electron microscopy analysis of the film's surface morphology also shows that the film surface is compact and uniform, with nanocrystalline structure and obvious hexagonal shape. Secondly, the Raman spectrum detection shows that 437 cm⁻¹ Raman peak appears in all samples, which is the characteristic Raman peak of the ZnO wurtzite structure. With the increase of film thickness, the intensity of 437 cm⁻¹ peak also increases, which further indicates that the crystallization of film is strengthened with the increase of film thickness. Finally, It is found that the absorption edge of the film has a certain redshift with the increase of the film thickness based on that of the UV-Vis transmission spectrum. The transmittance of the film in the visible region decreases slightly with the increase of the film thickness, but the average transmittance is above 90%. On this basis, the further theoretical calculation of the experimental results shows that the change of thickness has little effect on the refractive index of the film samples, but the bandgap width becomes narrow with the increase of the thickness of the film. However, the bandgap width of undoped ZnO films is larger than the theoretical value of 3.37 eV. Further analysis shows that the change of ZnO film thickness is positively related to the change of ZnO grain size. Essentially, the change of absorption edge or optical band gap is caused by the change of ZnO grain size.

Keywords ZnO thin film; Spectrum; Sol-gel; Band gap

(Received Sep. 8, 2020; accepted Jan. 20, 2021)