

文章编号: 1000-7032(2009)03-0385-04

# ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的光学性能

李启源, 魏长平\*, 孙小飞

(长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 分别用 XRD、TEM、SEM 对样品的结构和形貌进行表征, 并研究了不同 ZnO 含量对复合薄膜透过率及荧光特性的影响。结果表明, 样品经 500 °C 退火处理生成了 SiO<sub>2</sub> 和 ZnO, 其晶粒尺寸为 18.7 nm, 薄膜具有双层结构。复合薄膜的透过率随着其中 ZnO 含量的增加而降低, 禁带宽度减小, 光学吸收边红移。样品在 355 nm 波长激发下产生了 384 nm 的紫外发射峰和 440 nm 的蓝光发射带, 并随 ZnO 含量的增加而增强, 它们分别来自 ZnO 的电子-空穴复合发光和缺陷发光, 及 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜双层结构的缺陷发光。

**关键词:** 复合薄膜; 溶胶-凝胶; 透过率; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.66.Hf

PACC: 6855; 7865K

文献标识码: A

## 1 引 言

ZnO 是一种宽禁带(3.3 eV) 半导体材料, 激子束缚能高达 60 meV, 具有较强的紫外吸收和低阈值高效光电特性<sup>[1]</sup>, ZnO 与 GaN、SiC 等宽禁带材料相比, 具有高的化学稳定性、热稳定性及强的抗辐射损伤的能力<sup>[2-4]</sup>, 这些特性使得 ZnO 薄膜在半导体光电器件的集成和微型化领域得到了发展, 并成为理想的短波长发光器件候选材料。随着薄膜材料的发展, 复合薄膜的制备与应用也备受人们关注, 将 ZnO 与 SiO<sub>2</sub> 进行复合形成的薄膜材料能够改善 ZnO 体材料的发光效率和发光稳定性<sup>[5]</sup>, ZnO/SiO<sub>2</sub> 双层复合薄膜所形成的 ZnO 层/绝缘层结构还能应用于利用磁阻效应生产的磁信息存储器、传感器和磁发电机等领域<sup>[6]</sup>。本文采用溶胶-凝胶(sol-gel)法在玻璃衬底上制备了 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 对薄膜的光学性质进行了研究, 并分析了不同 ZnO 含量对薄膜光学性质的影响。

## 2 实 验

以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 硝酸标准溶液(pH = 1)作催化剂, 制备

TEOS 浓度为 0.6 mol/L 的溶液 I; 采用二水合醋酸锌[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O]作为前驱体, 无水乙醇作为溶剂, 乙醇胺(MEA)作为稳定剂, 制备不同[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O]浓度的溶液 II。将制得的 I、II 两种溶液静止陈化 24 h。

本实验采用两种溶胶单独旋涂的方法, 先后将溶液 I、II 旋涂于玻璃衬底上, 每次旋涂后使样品在 300 °C 下恒温干燥 10 min, 最后经 500 °C 退火处理 1 h, 得到 a、b、c 三个 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品, 其中 a、b、c 分别由 [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] 浓度为 0.5, 0.6, 0.7 mol/L 的溶液 II 制得。

样品的 X 射线衍射(XRD)分析采用的是 D/max-Y B 型 X 射线衍射仪(Ragiku, Japan); TEM 由日本电子公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜测得, 利用 SHIMADZU 的 UV-2550 型分光光度计测量薄膜的透射光谱, 样品的荧光光谱由 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测试, 激发波长为 355 nm。

## 3 结果与讨论

图 1 为 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜样品 a 的 XRD 分析图, 从图中可以看出, 样品经热处理被氧化生成

收稿日期: 2008-08-12; 修订日期: 2008-10-27

基金项目: 吉林省教育厅科技计划(2005-10)资助项目

作者简介: 李启源(1983-), 男, 吉林人, 主要从事复合薄膜材料的制备及性能的研究。

E-mail: liqiuyan2626@163.com

\*: 通讯联系人; E-mail: changpingwei@yahoo.com.cn

ZnO 和  $\text{SiO}_2$ , 其中  $31.68^\circ, 34.31^\circ, 36.22^\circ, 47.47^\circ$  和  $56.61^\circ$  的衍射峰分别对应于标准六方纤锌矿型 ZnO (100), (002), (101), (102) 和 (110) 晶面。图中在  $20^\circ \sim 35^\circ$  之间存在宽峰, 说明有无定形  $\text{SiO}_2$  存在。根据 Scherrer 公式  $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ , 其中  $k$  是常数 ( $k = 0.89$ ),  $\lambda$  是 X 射线波长 ( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ),  $\theta$  是衍射角,  $\beta$  是对应衍射峰的半峰全宽, 将 (002) 峰代入公式计算得到样品晶粒平均尺寸为  $18.7\ \text{nm}$ 。

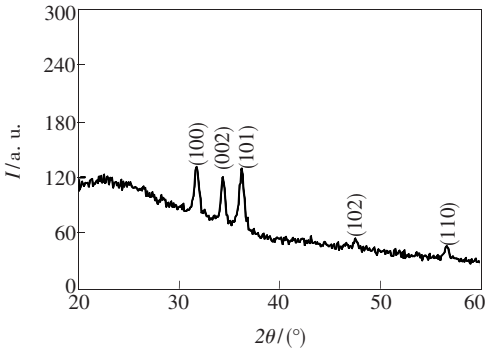


图 1 ZnO/ $\text{SiO}_2$  样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of sample ZnO/ $\text{SiO}_2$

图 2 为退火处理后样品 a 的 TEM 照片, 从图 2(a) 所示的电镜照片中可以看出粒子较分散, 接近球形, 粒径大小分布均匀, 约为  $20\ \text{nm}$ , 与 Scherrer 公式计算出的结果接近。图 2(b) 为图 2(a) 选区的电子衍射 (SAED) 花样, 规则的衍射环说明该复合薄膜为多晶结构。图 2(c) 为样品剖面的 SEM 照片, 从图中可以明显观察到薄膜的双层结构, 其中底层  $\text{SiO}_2$  厚度约  $1\ \mu\text{m}$ , 上层 ZnO 厚度约  $900\ \text{nm}$ 。

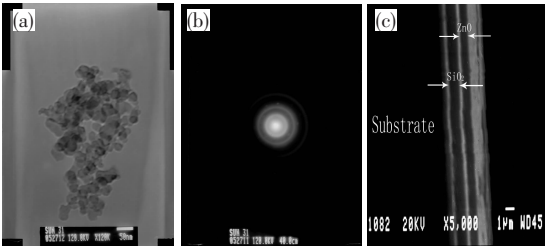


图 2 样品的 TEM、电子衍射花样及 SEM 照片

Fig. 2 TEM, SAED and SEM images of samples

图 3 为 ZnO/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜样品 a, b, c 的透射光谱, 从图中可以看出, 样品的透过率随着 ZnO 含量增加而降低。当入射波长小于  $380\ \text{nm}$  后, 透过率急剧下降, 形成陡峭的吸收边, 随着 ZnO 含

量的增加, 吸收边向长波长方向移动。对于直接带隙半导体, 吸收系数  $\alpha$  满足方程  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , 其中  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  是光子能量,  $E_g$  为直接带隙,  $A$  为与材料有关的常数, 薄膜的  $E_g$  可以通过线性拟合  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  曲线上的  $\alpha = 0$  点得到。图 4 即为不同 ZnO 含量复合薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  和  $h\nu$  的曲线, 由图可知, 薄膜的带隙宽度随着 ZnO 含量的增加而变窄, 从  $3.5\ \text{eV}$  减少到  $3.2\ \text{eV}$ , 说明复合薄膜的光学吸收边发生了红移。

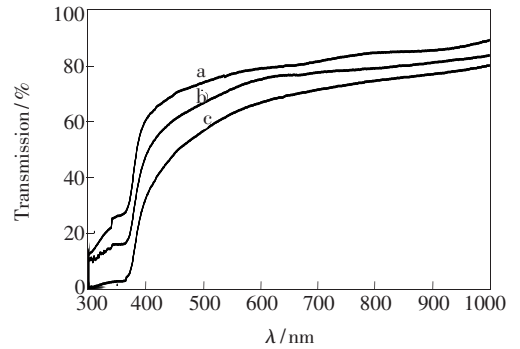


图 3 样品 a, b, c 的透射光谱

Fig. 3 The transmittance spectra of Samples a, b, c

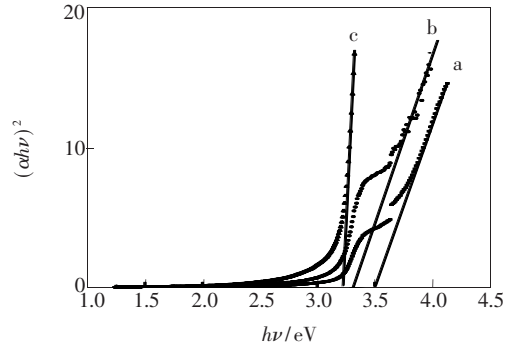


图 4 样品 a, b, c 的  $(\alpha h\nu)^2$  和  $h\nu$  曲线

Fig. 4 Evolution of the  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  curves of Samples a, b, c

图 5 为样品 a, b, c 的荧光光谱图, 激发波长为  $355\ \text{nm}$ 。PL 光谱中包含了位于  $384\ \text{nm}$  的较宽的紫外发射峰和峰值位于  $440\ \text{nm}$  的强的蓝光发射带, 由图可知, 随着 ZnO 含量的增加, 两处发光强度也随之增强, 说明 ZnO 在这两个位置都产生了发光现象, 一般研究表明 ZnO 主要存在两个区域的发射峰, 一个是位于  $380\ \text{nm}$  左右的紫外带边发射峰, 其主要来自于带边激子跃迁, 另一个是可见光区域的发射峰, 主要是深能级缺陷发光<sup>[7,8]</sup>。

本研究发现位于  $384\ \text{nm}$  的紫外带边发射峰较其他研究所得的同区域峰形略宽, 这是由于该

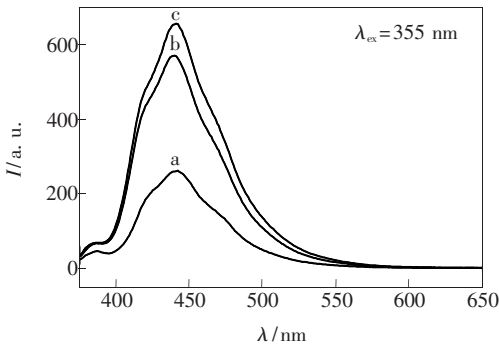


图5 样品 a,b,c 的荧光(PL)光谱

Fig. 5 PL spectra of Samples a,b,c

带边发射峰可以包含导带底之下浅施主电子与价带空穴的复合发光,价带顶之上浅受主空穴与导带电子的复合发光,以及浅施主电子与浅受主空穴的复合发光<sup>[9]</sup>。这些浅施主、浅受主的能态与薄膜中的体缺陷密切相关,而本实验采用的两种物质单独旋涂法制得的薄膜为 ZnO/SiO<sub>2</sub> 双层结构,存在 ZnO/SiO<sub>2</sub> 界面,界面上会产生大量的结构缺陷和键缺陷,缺陷位置的不同将拓宽发射峰。

ZnO 的蓝光发射产生原因有两种可能,一个是 ZnO 薄膜中存在浅施主氧空位和浅受主锌空位,蓝光来自施主能级到价带的跃迁和导带到受主能级的跃迁,另一个是 ZnO 中电子从浅施主能级跃迁至价带产生蓝光发射<sup>[10]</sup>。从结晶学角度看,ZnO 具有纤锌矿晶体结构,在其八面体和四面体间隙中有较大的空隙,而无定形 SiO<sub>2</sub> 属于非正四面体结构,Zn、O、Si 原子半径也各不相同,Zn 原子较小,很容易进入间隙产生缺陷<sup>[11]</sup>,随着 ZnO

含量的增加,产生的缺陷发光强度也将随之增强。同时由于 ZnO 和 SiO<sub>2</sub> 属不同晶体结构,退火过程中随着温度升高,晶格畸变能增加,导致位错出现,这将使薄膜内部产生与内应力有关的深能级中心,这些缺陷和深能级中心都将成为蓝光发射的重要原因。Chen 等<sup>[12]</sup>在对非晶 SiO<sub>2</sub> 的发光机制进行研究时发现其在 430 nm 和 490 nm 附近存在两个蓝光发射带,主要与缺陷中心的(O—Si—O)有关,图3所示的蓝光发射带覆盖了 430 ~ 490 nm 区域,所以 SiO<sub>2</sub> 对复合薄膜的蓝光发射也有一定贡献。

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备不同 ZnO 含量的 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜,样品经 500 °C 退火处理后形成了由 SiO<sub>2</sub> 和六方纤锌矿型 ZnO 构成的复合薄膜,由 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸为 18.7 nm,与透射电镜观察到的结果接近。薄膜的透过率随着 ZnO 含量的增加而降低,相应的禁带宽度也随之减小,说明样品的光学吸收边发生了红移。复合薄膜在 384 nm 和 440 nm 处分别产生了紫外发射峰和蓝光发射带,两处发光强度随着 ZnO 含量的增加而增强,它们分别来自于 ZnO 的电子-空穴复合发光和缺陷发光,同时 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的双层结构所产生的结构缺陷及内应力变化等对发光性能也有一定影响,而 SiO<sub>2</sub> 的缺陷中心(O—Si—O)对复合薄膜的蓝光发射也有贡献。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Yuan Ningyi, He Zejun, Zhao Changning, *et al.* Study of optical properties of nano-scale ZnO and ZnO-SiO<sub>2</sub> thin films [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2008, **57**(4):2537-2542 (in Chinese).
- [ 2 ] Li J H, Shen D Z, Zhang J Y, *et al.* The effect of Mn<sup>2+</sup> doping on structure and photoluminescence of ZnO nanofilms synthesized by sol-gel method [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**:352-354.
- [ 3 ] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, *et al.* Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films [J]. *Materials Lett.*, 2007, **61**(1):41-44.
- [ 4 ] Xu Ziqiang, Deng Hong, Xie Juan, *et al.* Al-doping effects on optical properties of c-axis orientated ZnO: Al thin films prepared by the sol-gel method [J]. *J. Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 2006, **17**(3):257-260 (in Chinese).
- [ 5 ] Fu Zhuxi, Lin Bixia. Important problems of studying photo-electronic ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(2):117-121 (in Chinese).
- [ 6 ] Shintaro Miyanishi, Motoji Yagura, Nobuaki Teraguchi, *et al.* Huge magnetoresistive effects using space charge limited current in ZnO/SiO<sub>2</sub> system [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(19):192104-1-3.
- [ 7 ] Parmod S, Shishodia P K, Mehra R M, *et al.* Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films [J]. *J.*

*Lumin.*, 2007, **126**(2):800-806.

- [ 8 ] Xie Lunjun, Chen Guangde, Zhu Youzhang, *et al.* Different luminescence behavior between the surface and edge of ZnO film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):910-916 (in Chinese).
- [ 9 ] Shi Chaoshu, Zhang Guobin, Chen Yonghu, *et al.* Special spectroscopic properties of ZnO thin film and its mechanisms [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(3):272-276 (in Chinese).
- [ 10 ] Xie Lunjun, Chen Guangde, Zhou Youzhang, *et al.* Photoluminescence characteristics of ZnO film grown by laser-MBE method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(2):215-220 (in Chinese).
- [ 11 ] Liu Dali, Du Guotong, Wang Jinzhong, *et al.* Characteristics of nitrogen doped ZnO film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(2):134-138 (in Chinese).
- [ 12 ] Chen Yiqing, Zhang Kun, Wang Bing, *et al.* Vapor-phase synthesis and photoluminescence of amorphous SiO<sub>2</sub> nanowires [J]. *J. Function Materials* (功能材料), 2004, **25**(2):134-138 (in Chinese).

## Optical Properties of ZnO/SiO<sub>2</sub> Composite Film

LI Qi-yuan, WEI Chang-ping, SUN Xiao-fei

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of  
Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film was deposited on glass substrates by means of sol-gel method. The crystal structure and morphology of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The transmittance and photoluminescent properties of ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film with different concentration of ZnO were studied. The results indicated that the composite film is composed of SiO<sub>2</sub> and ZnO two kinds of oxide after annealed in air at 500 °C, and the crystal particle size calculated by Scherrer formula is 18.7 nm. The results of SEM showed that two-layer structure can be observed clearly. Selected area diffraction (SAED) indicated that the structure of ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film is polycrystal. Transmittance of film decreases with the content of ZnO increasing, and the band gap diminishes from 3.5 eV to 3.2 eV, which indicates that optical absorption edge moved to long wavelength. The PL spectra show there are two luminescence locations under 355 nm light excitation, one is the broad emission peaked at 384 nm and the other is the blue band peaked at 440 nm. Both of them are attributed to the electron-hole recombination and defect luminescence of ZnO, respectively. In this paper, the coating method is that two kinds of solution are coated, respectively. So, the two-layer structure of ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film must be considered. As there is a ZnO/SiO<sub>2</sub> interface in the two-layer film, so the structure defect, bond defect and the deep level centers caused by crystal lattice aberrance would be formed after annealed at 500 °C, these defects and deep level centers can influence the photoluminescent properties of composite film in a certain extent. At the same time, defect center (O—Si—O) of oxygen deficiency in SiO<sub>2</sub> could contribute to the blue emission, too.

**Key words:** composite film; sol-gel; transmittance; PL

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.66.Hf

**PACC:** 6855; 7865K

**Document code:** A