

## 研究简报

# 溶胶-凝胶法 ZnO 薄膜的制备及性能表征

辛春雨<sup>1</sup>, 张继德<sup>1</sup>, 刘成有<sup>2</sup>, 蒋大勇<sup>3</sup>, 秦杰明<sup>3</sup>

(1. 白城师范学院 物理系, 吉林 白城 137000; 2. 通化师范学院 物理系, 吉林 通化 134001;  
3. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 长春 130022)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备 ZnO 薄膜, X 射线衍射(XRD)结果表明: 晶粒尺寸随退火温度的升高而增大, 与原子力显微镜(AFM)分析薄膜表面形貌的结果相符; UV-Vis 吸收谱线表明, 在 ZnO 带边吸收的位置出现较强的吸收, 并得到 600 °C 退火处理的薄膜禁带宽度为 3.23 eV; 室温光致发光谱表明, 所有薄膜均在 386.5 nm 处出现一个紫外发射峰, 当退火温度升高时, 深能级发射受到抑制.

**关键词:** 溶胶-凝胶法; ZnO 薄膜; 光学性能

**中图分类号:** TN814 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2012)01-0122-04

## Preparation and Performance Characterization of Zinc Oxide Thin Films by Means of Sol-Gel Method

XIN Chun-yu<sup>1</sup>, ZHANG Ji-de<sup>1</sup>, LIU Cheng-you<sup>2</sup>, JIANG Da-yong<sup>3</sup>, QIN Jie-ming<sup>3</sup>

(1. Department of Physics, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, Jilin Province, China;

2. Department of Physics, Tonghua Normal University, Tonghua 134001, Jilin Province, China;

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

**Abstract:** Zinc oxide thin films were synthesized on glass substrates by means of sol-gel method. The X-ray diffraction (XRD) results show that the grain size increased with the increasing of annealing temperature, which was confirmed by the morphology by atomic force microscopy (AFM). The UV-Vis results show that there is a stronger absorption on the near band edge of zinc oxide and the bandgap of the film at 600 °C by means of annealing treatment is 3.23 eV. Room-temperature photoluminescence (PL) results show that all films show UV emission peak at 386.5 nm, the deep level emission is restrained by the increase of annealing temperature.

**Key words:** sol-gel method; zinc oxide thin film; optical property

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带 II-VI 族直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有六角纤锌矿结构, 晶格常数  $a = 0.325$  nm,  $c = 0.52$  nm, 室温下的激子束缚能为 60 meV<sup>[1-2]</sup>. ZnO 作为一种新型功能材料, 具有优异的光学、电学、化学和热学稳定性, 在紫外发射器件和紫外激光器件等领域具有广阔的应用前景<sup>[3-5]</sup>.

目前, ZnO 薄膜的制备方法包括分子束外延(MBE)法、射频磁控溅射(RF)法、脉冲激光沉积(PLD)法、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)法和溶胶-凝胶(sol-gel)法等<sup>[6-7]</sup>, 其中 sol-gel 法的制备工艺简单、成本低、膜厚均匀, 易于在任意形状的基体上大面积成膜. 本文采用 sol-gel 法在玻璃衬底

收稿日期: 2011-01-26.

作者简介: 辛春雨(1964—), 男, 汉族, 硕士, 教授, 从事纳米半导体材料光学性质的研究, E-mail: xinchunyu001@tom.com.

基金项目: 吉林省科技厅发展计划项目(批准号: 201101103)和内蒙古自然科学基金(批准号: 2010MS0105).

上制备 ZnO 薄膜, 并分析了不同退火温度处理对其结构、表面形貌和光学性能的影响。

## 1 实验

1.1 薄膜的制备 选用二水合乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )作为前驱体, 无水乙醇作为溶剂, 单乙醇胺作为稳定剂, 所用试剂均为分析纯. 称取定量的  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于无水乙醇中, 溶液中金属离子浓度为  $0.45 \text{ mol/L}$ , 加入与  $\text{Zn}^{2+}$  等量的单乙醇胺, 同时滴入适量冰醋酸, 于  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温充分搅拌  $2 \text{ h}$ , 即得到性能稳定、无色透明的 ZnO 溶胶, 将溶胶静置陈化  $2 \text{ d}$  待用。

将玻璃基片 ( $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ ) 置于饱和重铬酸洗液中浸泡  $30 \text{ min}$  后, 分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗  $10 \text{ min}$ , 烘干后置于  $3000 \text{ r/min}$  匀胶机上涂膜  $30 \text{ s}$ , 反复涂膜  $8$  次(每次涂膜后置于  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温干燥箱中干燥  $5 \text{ min}$ ) 即得到一定厚度的干凝胶薄膜, 再将干凝胶薄膜置于马弗炉中进行退火处理, 退火温度分别为  $300, 400, 500, 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $4 \text{ h}$ , 自然冷却至室温, 即得到厚度约为  $1 \text{ }\mu\text{m}$  的 ZnO 薄膜。

1.2 薄膜的表征 采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max2500 型旋转 Cu 靶 ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) X 射线衍射仪测试薄膜的晶体结构, 管压  $40 \text{ kV}$ , 管流  $100 \text{ mA}$ , 扫描角度 ( $2\theta$ ) 为  $20^\circ \sim 80^\circ$ ; 采用美国 Varian 公司生产的 Cary-50 型紫外-可见分光光度计测量吸收光谱, 扫描速率  $600 \text{ nm/min}$ , 扫描步长  $1 \text{ nm}$ ; 采用美国 Jobin Yvon 公司生产的 Traix320 型光谱仪测量光致发光 (PL) 谱, 微区光致发光选用波长为  $325 \text{ nm}$ 、功率为  $50 \text{ mW}$  的 He-Cd 激光器作为激发光源。

## 2 结果与讨论

2.1 薄膜的晶体结构与形貌 不同退火温度下制备 ZnO 薄膜的 XRD 谱如图 1 所示. 由图 1 可见, 该薄膜均出现衍射晶面分别为  $(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)$  的衍射峰, 与体相 ZnO 标准值相符, 且在  $(100), (002)$  和  $(101)$  方向上, 分别在  $2\theta = 31.68^\circ, 34.34^\circ, 36.18^\circ$  处出现 3 个明显的 ZnO 峰, 表明退火后的 ZnO 具有多晶六角纤锌矿结构; 随着退火温度的升高, 各衍射峰的强度增加, 半峰宽减小, 由 Scherrer 公式<sup>[8]</sup>

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

可得 ZnO 薄膜的晶粒尺寸, 结果列于表 1. 其中:

$D$  为颗粒平均尺寸;  $B$  为衍射峰的半高宽;  $\theta_B$  为 Bragg 衍射角;  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ . 由表 1 可见, 随着退火温度的升高, ZnO 晶粒开始生长, 粒径平均尺寸增大。

表 1 不同退火温度下 ZnO 薄膜的晶粒尺寸

Table 1 Crystalline grain size of ZnO thin films at different annealing temperatures

退火温度/ $^\circ\text{C}$	$B/^\circ$	$\theta_B/^\circ$	晶粒尺寸/ $\text{nm}$
300	0.165	34.34	56
400	0.1	34.34	82
500	0.095	34.34	86
600	0.07	34.36	118

不同退火温度下 ZnO 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 照片如图 2 所示. 由图 2(A) 可见,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  退火处理的薄膜晶粒尺寸均匀, 粒径约为  $40 \text{ nm}$ , 晶界较模糊; 由图 2(B) 可见,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  退火处理的薄膜晶粒开始生长, 但晶粒尺寸不均匀, 粒径为  $40 \sim 100 \text{ nm}$ , 晶界逐渐清晰; 由图 2(C) 可见,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  退火处理的薄膜粒径为  $40 \sim 130 \text{ nm}$ , 薄膜表面粗糙度增加; 由图 2(D) 可见,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  退火处理的薄膜晶界清晰, 晶粒尺寸均匀, 粒径为  $70 \sim 150 \text{ nm}$ , 表面粗糙度降低.  $400, 500, 600 \text{ }^\circ\text{C}$  退火处理的薄膜均出现明显沟壑状表面形貌, 这是由于涂膜不均匀或玻璃基片表面不平整所致。

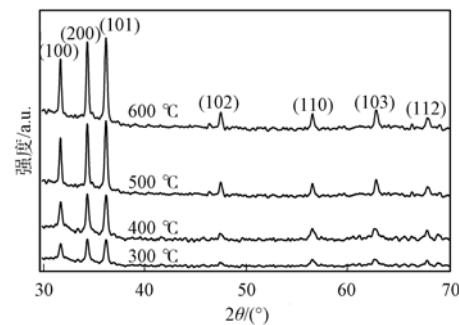
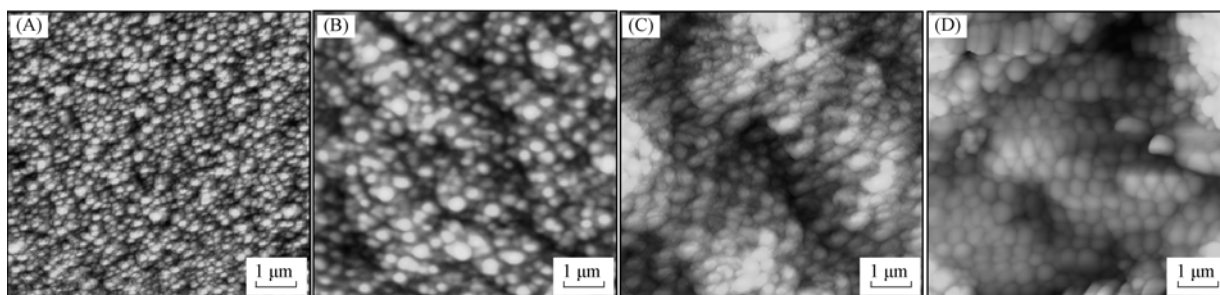


图 1 不同退火温度下制备 ZnO 薄膜的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of ZnO thin films at different annealing temperatures



(A) 300 °C退火处理; (B) 400 °C退火处理; (C) 500 °C退火处理; (D) 600 °C退火处理.

图2 不同退火温度下 ZnO 薄膜的 AFM 照片

Fig.2 AFM images of ZnO thin films at different annealing temperatures

2.2 吸收光谱分析 不同退火温度下 ZnO 薄膜的吸收光谱如图 3 所示, 测量中用未涂膜的玻璃基片作为参考. 由图 3 可见, 薄膜在可见光区吸收较少, 但在对应 ZnO 带边吸收位置有较强的吸收, 吸收阈值位于 380 nm 处.

作为直接带隙半导体材料, ZnO 薄膜的吸收系数和光子能量满足<sup>[9]</sup>:

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

其中:  $A$  为常数;  $\alpha$  为吸收系数;  $h\nu$  为激发能;  $E_g$  为禁带宽度.

600 °C 退火温度下 ZnO 薄膜吸收谱的光学带隙如图 4 所示. 由带边吸收的线性拟合可得薄膜的禁带宽度为 3.23 eV. 该值小于单晶和多晶 ZnO 材料的禁带宽度, 这是由于在薄膜生长过程中, 趋于完整结晶状态的 ZnO 晶体在过高退火温度下, 晶体内部重新产生缺陷所致.

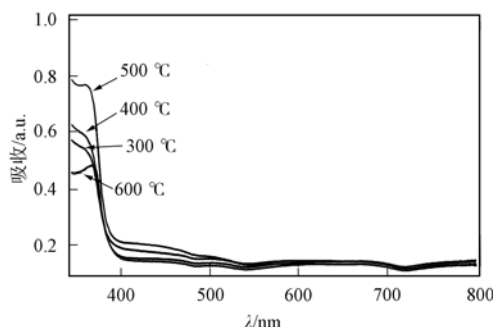


图3 不同退火温度下 ZnO 薄膜的吸收谱

Fig.3 Optical absorption spectra of ZnO thin films at different annealing temperatures

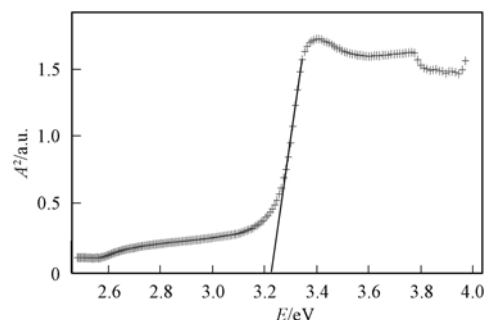


图4 600 °C退火温度下 ZnO 薄膜吸收谱的光学带隙

Fig.4 Optical bandgap of absorption spectrum of ZnO thin film at 600 °C

2.3 室温下光致发光光谱分析 不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光(PL)谱如图 5 所示. 由图 5 可见, 所有薄膜发光均由 386.5 nm 附近的紫外发光和 516 nm 附近的绿光发光组成. 其中 ZnO 的紫外光来源于激子发光, 绿光来源于 ZnO 薄膜内部的不同缺陷(锌缺陷、氧缺陷、锌间隙和氧间隙等)以及界面缺陷发光<sup>[10]</sup>. 为便于对比, 本文将各光谱强度进行归一化处理, 并计算了深能级发光强度( $I_d$ )与紫外发光强度( $I_e$ )之比, 其与退火温度的关系如图 6 所示. 由图 6 可见, 随着退火温度的升高,  $I_d$  与  $I_e$  比值逐渐减小, 表明随着退火温度的升高, 深能级发射受到抑制而紫外发射得到加强, 即 ZnO 中缺陷减少, 从而提高了薄膜结晶质量, 与 XRD 结果相符. 与文献[11-13]结果比较可见, 利用该工艺制备薄膜, 通过调节温度参数, 可抑制 ZnO 深能级发射, 从而提高紫外发射.

综上, 本文采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜, 并利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪对其结构、表面形貌和光学性能进行了分析. 结果表明: ZnO 薄膜具有多晶六角纤锌矿结构, 结晶程度较高, 晶粒尺寸随退火温度的升高而增大; 薄膜在可见光区吸收较少, 在对应 ZnO 带边吸收的位置吸收较强, 吸收阈值位于 380 nm 附近, 由带边吸收的线性拟合可得薄膜的禁带宽度为 3.23 eV; 所有薄膜均在 386.5 nm 处出现一个紫外发射峰和 516 nm 附近的深能级发光峰, 且随退火温度的升高, 深能级发光强度与紫外发光强度的比值逐渐减小, 表明随退火温

度的升高, ZnO 晶体中缺陷减少, 从而提高了薄膜的结晶质量.

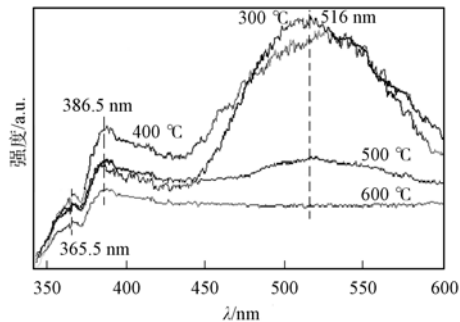


图 5 不同退火温度下 ZnO 薄膜的光致发光 (PL) 谱

Fig. 5 PL spectra of ZnO thin films at different annealing temperatures

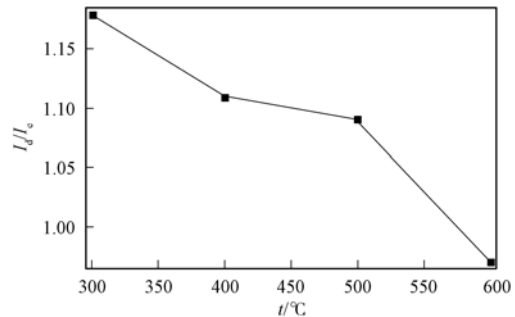


图 6  $I_d/I_e$  与退火温度的关系

Fig. 6 Relationship of  $I_d/I_e$  with the annealing temperature

### 参 考 文 献

- [ 1 ] ZHAO Dong-xu, LIU Yi-chun, SHEN De-zhen, et al. Structure and Photoluminescence Properties of ZnO Microrods [J]. J Appl Phys, 2002, 94(9) : 5605-5608.
- [ 2 ] CHEN Yu-feng, JIANG Feng-yi, WANG Li, et al. Structural and Luminescent Properties of ZnO Epitaxial Film Grown on Si(111) Substrate by Atmospheric-Pressure MOCVD [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(3/4) : 486-491.
- [ 3 ] Abrarov S M, Yuldashev S U, Kim T W, et al. Effect of Photonic Band-Gap on Photoluminescence of ZnO Deposited Inside the Green Synthetic Opal [J]. Optics Communications, 2005, 250(1/2/3) : 111-119.
- [ 4 ] YANG Jing-hai, GAO Ming, ZHANG Yong-jun, et al. Synthesis and Optical Properties of Ce-Doped ZnO [J]. Chem Res Chinese Universities, 2008, 24(3) : 266-269.
- [ 5 ] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. ZnO Thin Film Formation on Si (111) by Laser Ablation of Zn Target in Oxygen Atmosphere [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 279(3/4) : 447-453.
- [ 6 ] Singh Sukhvinder, Srinivasa R S, Major S S. Effect of Substrate Temperature on the Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(24) : 8718-8722.
- [ 7 ] Gao X D, Li X M, Yu W D. Structural and Morphological Evolution of ZnO Cluster Film Prepared by the Ultrasonic Irradiation Assisted Solution Route [J]. Thin Solid Films, 2005, 484(1/2) : 160-164.
- [ 8 ] LIN Wei, MA Rui-xin, SHAO Wei, et al. Structural, Electrical and Optical Properties of Gd Doped and Undoped ZnO : Al (ZAO) Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering [J]. Applied Surface Science, 2007, 253 : 5179-5183.
- [ 9 ] YE Zhi-zhen, LÜ Jian-guo, CHEN Han-hong, et al. Preparation and Characteristics of p-Type ZnO Films by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 253(1/2/3/4) : 258-264.
- [ 10 ] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y, et al. Room Temperature Excitonic Stimulated Emission from Zinc Oxide Epilayers Grown by Plasma-Assisted MBE [J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 184/185 : 605-609.
- [ 11 ] CHEN Nai-bo, QIU Dong-jiang, WU Hui-zhen, et al. Comparison of Ultraviolet Photoluminescence Characteristics between MgZnO and ZnO Thin Films [J]. J Infrared and Millimeter Waves, 2003, 22(5) : 349-352. (陈奶波, 邱东江, 吴惠楨, 等. MgZnO 和 ZnO 晶体薄膜紫外发光特性比较 [J]. 红外与毫米波学报, 2003, 22(5) : 349-352.)
- [ 12 ] WU Li-li, WU You-shi, PAN Xiao-ru, et al. Synthesis of ZnO Nanorod and the Annealing Effect on Its Photoluminescence Property [J]. Optical Materials, 2006, 28(4) : 418-422.
- [ 13 ] Ursaki V V, Tiginyanu I M, Zalamai V V, et al. Photoluminescence and Resonant Raman Scattering from ZnO-Opal Structures [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(2) : 1001-1006.

(责任编辑: 王 健)