

# 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及表征\*

季振国 宋永梁 杨成兴 刘 坤 王 超 叶志镇

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上使用旋转涂覆技术生长了 ZnO 薄膜。对薄膜的 XRD 分析表明 ZnO 薄膜为纤锌矿结构并沿  $c$  轴取向生长。透射光谱表明薄膜的禁带宽度为 3.28eV, 与 ZnO 体材料的禁带宽度 3.30eV 基本相同。用光致发光谱分析了经过 500~700°C 热处理获得的 ZnO 薄膜, 结果表明 ZnO 薄膜在室温下有较强的紫外带边发射, 但当热处理温度高于 700°C 时, 可见光波段发射明显增加。

**关键词:** ZnO 薄膜; 光致发光; 溶胶-凝胶法; 旋涂

**PACC:** 6855

中图分类号: O434

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)01-0052-04

## 1 引言

ZnO 是直接带隙宽禁带半导体材料, 晶格常数  $a = 0.325\text{nm}$ ,  $c = 0.52\text{nm}$ , 室温下的禁带宽度约为 3.30eV, 其结构为六角形纤锌矿结构, 适合于高质量定向外延薄膜的生长<sup>[1,2]</sup>。ZnO 具有较大的激子束缚能(60meV), 理论上有可能实现室温下的紫外受激辐射<sup>[3]</sup>。另外, 氧化锌还具有材料来源非常丰富、价格低廉、无毒、易实现掺杂等优点。此外, 掺铝的 ZnO 具有较高的导电性能, 可以作为透明导电电极<sup>[4]</sup>。因此, ZnO 是一种很有前途的紫外光电子器件材料, 极具开发和应用价值。

目前, 许多薄膜制备技术可以用于 ZnO 薄膜的生长, 包括有喷雾热解(spray pyrolysis)<sup>[5]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[6,7]</sup>、磁控溅射(magnetron sputtering)<sup>[8,9]</sup>、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)<sup>[10]</sup>、溶胶-凝胶法(sol-gel)<sup>[11]</sup>、分子束外延(molecular beam epitaxy)<sup>[12,13]</sup>等。溶胶-凝胶法具有成膜均匀性好, 与衬底附着力强, 易于原子级掺杂, 可精确控制掺杂水平等优点, 而且无需真空设备, 工艺简单, 从而受到薄膜研究人员的广泛注意。但是,

现在很少有关于溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜的发光性能的研究报道。本文采用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上使用旋转涂覆技术生长了结晶质量高、取向性好的 ZnO 薄膜, 并着重研究了热处理温度对 ZnO 薄膜光致发光特性的影响。

## 2 实验

### 2.1 溶液的合成

实验主要是利用锌的可溶性无机盐或有机盐如  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  等, 在催化剂冰醋酸及稳定剂乙醇胺等作用下, 溶解于乙二醇甲醚等有机溶剂中而形成溶液。前驱体、溶剂、催化剂以及稳定剂的选择关系到溶液的合成和薄膜的最终质量。本实验选择二水合乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )作为前驱体, 乙二醇甲醚(2-methoxyethanol)作为溶剂, 乙醇胺(monoethanolamine)作为稳定剂。将一定质量的二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中, 再加入与二水合乙酸锌等摩尔的乙醇胺, 在 60°C 经 1h 的充分搅拌后, 形成锌离子浓度为 0.75mol/L 的透明均质溶液。本实验所用试剂均为分析纯。

\* 国家重点基础研究发展规划(No. G20000683)资助项目

季振国 男, 1961 年出生, 研究员, 博士生导师, 从事半导体材料与器件研究。

2003-02-02 收到, 2003-04-11 定稿

©2004 中国电子学会

## 2.2 薄膜的制备

实验采用旋转涂覆技术制备薄膜, 衬底为石英玻璃片。涂膜前, 衬底在丙酮溶液中用超声波清洗, 再用去离子水清洗, 然后用氮气吹干, 再在 500°C 温度下烘烤 2h 以驱除玻璃表面及微孔内存在的水汽。先在较低转速下(500r/min)向衬底滴加溶液, 然后在 5000r/min 的转速下旋转 20s。形成的湿膜先用卤素灯照射加热烘干。为了制备较厚的薄膜, 上述过程重复 5 次。最后在 500~700°C 的高温下进行热处理。样品放于热处理炉中从室温随炉升温(升温时间为 2h), 然后在 500~700°C 的高温下保温 3h, 最后随炉自然冷却到室温。本文共制备了 5 个样品, 除了热处理温度不同外, 其他参数完全相同, 见表 1。

表 1 样品的热处理温度

Table 1 Annealing temperatures of ZnO films

样品	a	b	c	d	e
处理温度/°C	500	550	600	650	700

## 2.3 薄膜的分析与测试

利用 PEKIN ELMER 公司的 Lambda 20 型分光光度计测试了 ZnO 薄膜的透射光谱, 光源为 150W 氙灯。用日本 Rigaku Rotaflex D/max-rA X 光衍射仪对所得样品进行了 XRD 测试, CuK $\alpha$  为 X 射线源, 测试的角度范围  $2\theta$  为 25°~60°。用日立的 F-4500 荧光分光光度计测试了 ZnO 薄膜的光致发光(PL) 谱, 激发波长为 320nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜的晶体结构

用 X 射线衍射仪对 ZnO 薄膜样品进行晶体结构测量, 获得的衍射图如图 1 所示。可以看出, 所有样品在衍射图中都有一个对应 ZnO 的(002)晶面族的  $2\theta=34.4^\circ$  的衍射峰。对 650°C 和 700°C 热处理温度下获得的样品, 此峰的半高宽(FWHM) 小于 0.29°, 表明用溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜具有较好的结晶性能。除了 700°C 热处理的样品外, 其他样品中还能观测到(100)和(101)晶面族对应的衍射, 但这两个峰的相对强度与标准粉末样品的相比偏小, 说明 ZnO 是(002)晶面择优取向生长的, 取向程度随温度升高而提高<sup>[14]</sup>。

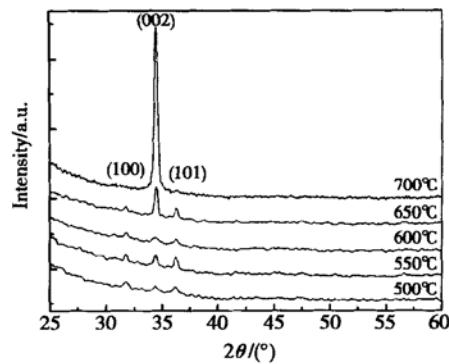


图 1 ZnO 薄膜 X 射线衍射曲线

Fig. 1 XRD spectra of ZnO thin films

### 3.2 吸收光谱

图 2 是在 500~700°C 温度范围内热处理后的 ZnO 薄膜吸收光谱, 测量中用没有涂膜的石英片作为参考片。可以看出薄膜在可见光范围吸收很小, 但在对应 ZnO 带边吸收的位置有较强的吸收。图 3 为 700°C 热处理得到的样品的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  图, 从横坐标

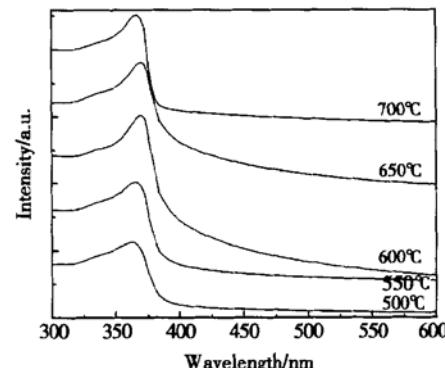


图 2 ZnO 薄膜的吸收谱

Fig. 2 Optical absorbance spectra of ZnO thin films

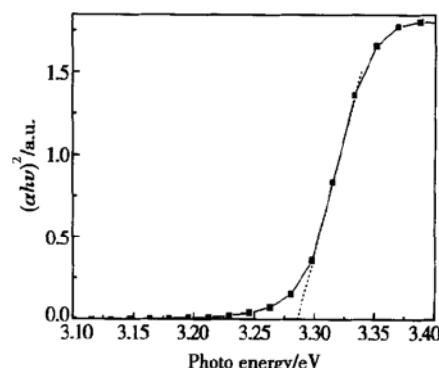


图 3 从吸收谱得到的光学带隙

Fig. 3 Optical bandgap obtained from optical absorbance spectrum

截距可知薄膜对应的禁带宽度为 3.28eV, 与 ZnO 体材料的禁带宽度 3.30eV 符合得很好, 这和杨成兴等人的结果相一致<sup>[15]</sup>.

### 3.3 光致发光谱

图 4 是经过不同温度热处理后的 ZnO 薄膜的光致发光谱。由图可知, 样品在吸收边附近均有较强的紫外发射峰。紫外发射的峰位与热处理温度有关, 随温度升高有些红移, 但是发射峰的峰形基本上不随温度的变化而变化。ZnO 主要有三个光致发光峰带<sup>[16, 17]</sup>: 380nm 左右的紫外带边发射峰, 510nm 左右的绿色发射和 650nm 左右的红色发射。普遍认为绿色和红色发射与 ZnO 晶格中的 O 空位和填隙 Zn 离子有关<sup>[18]</sup>。除 700℃ 处理的样品外, 样品在紫外区的发射占主导地位, 表明带间跃迁占主导地位。700℃ 处理获得的样品除紫外发射带外, 还有一个明显的绿带, 说明当热处理温度较高时, 尽管晶体质量得到提高, 取向性较好, 但薄膜中的缺陷浓度会增加, 导致 510nm 发射带强度增加。因此利用本方法制备 ZnO 薄膜时, 热处理温度以小于 700℃ 为好, 以免晶体内的点缺陷浓度增加导致可见发射带强度的增加。

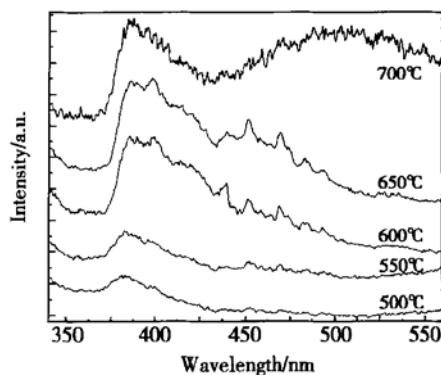


图 4 ZnO 薄膜的 PL 谱 激发波长为 320nm.

Fig. 4 PL spectra of ZnO thin films  $\lambda_{ex} = 320\text{nm}$

## 4 结论

采用溶胶-凝胶法和旋转涂覆技术在石英玻璃衬底上生长了高 *c* 轴取向 ZnO 薄膜。UV-Vis 吸收结果表明薄膜的禁带宽度为 3.28eV, 与纯 ZnO 晶体的禁带宽度 3.30eV 基本相同。500~700℃ 温度范围内热处理后的 ZnO 薄膜的光致发光谱中均可观测到较强的紫外带边发射峰, 并且发射峰强度和

峰形基本上不随温度的变化而变化。可见光波段发射的相对强度随热处理温度增加而增加, 而温度低于 500℃ 时紫外发射峰减弱。因此, 我们认为 500℃ 为最佳热处理温度。

## 参考文献

- [1] Srikant V, Clarke D R. On the optical band gap of zinc oxide. *J Appl Phys*, 1998, 83: 5447
- [2] King S, Gardeniers J G E, Boyd I W. Pulsed-laser deposited ZnO for device applications. *Appl Surf Sci*, 1996, 96~98: 811
- [3] Jin B J, Bac S H, Lee S Y, et al. Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition. *Mater Sci Eng*, 2000, B71: 301
- [4] Song Dengyuan, Wang Yongqing, Sun Rongxia, et al. Effect of Ar pressure on properties of ZnO: Al films prepared by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23: 1078 (in Chinese) [宋登元, 王永青, 孙荣霞, 等. Ar 气压对射频磁控溅射铝掺杂 ZnO 薄膜特性的影响. 半导体学报, 2002, 23: 1078]
- [5] Lokhande B J, Patil P S, Uplane M D. Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization. *Mater Lett*, 2002, 57: 573
- [6] Purica M, Budianu E, Rusu E, et al. Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 2002, 403/404: 485
- [7] Natsume Y, Sakata H, Hirayama T, et al. Low-temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1992, 72: 4203
- [8] Dimova-Malinovska D, Tzenov N, Tzolov M, et al. Optical and electrical properties of R. F. magnetron sputtered ZnO: Al thin films. *Mater Sci Eng B*, 1998, 52: 59
- [9] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22: 1015 (in Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. 半导体学报, 2001, 22: 1015]
- [10] Shim E S, Kang H S, Kang J S, et al. Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD. *Appl Surf Sci*, 2002, 186: 474
- [11] Bao D, Kuang A, Gu H. Sol-gel-derived *c*-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 37
- [12] Johnson M A L, Fujita S, Rowland W H J, et al. MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates. *J Electron Mater*, 1996, 25(5): 855
- [13] Kang H B, Nakamura K, Yoshida K, et al. Single-crystalline ZnO films grown in (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by electron cy-

- electron resonance-assisted molecular beam epitaxy technique. *Appl Phys*, 1997, 36(7B): L933
- [14] Nunes P, Maclik A, Fernandes B, et al. Influence of doping and annealing atmosphere on zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Vacuum*, 1999, 52: 45
- [15] Yang Chengxing, Ji Zhenguo, Liu Kun, et al. Electrical and optical properties of zinc oxide films prepared by pyrolysis of zinc acetate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23: 1083(in Chinese) [杨成兴 季振国 刘坤, 等. 雾化热解法制备 ZnO 薄膜及其光电性能. 半导体学报, 2002, 23: 1083]
- [16] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(3): 403
- [17] Look D C, Reynolds D C, Fang Z Q, et al. Point defect characterization of GaN and ZnO. *Mater Sci Eng B*, 1999, 66: 30
- [18] Bagnall D M, Chen Y F, Shon M Y, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. *J Cryst Growth*, 1998, 184/185: 605

## Characterization of ZnO Thin Film Preparation by Sol-Gel Spinning-Coating<sup>\*</sup>

Ji Zhenguo, Song Yongliang, Yang Chengxing, Liu Kun, Wang Chao and Ye Zhizhen

(State Key Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Zinc oxide films are prepared on quartz substrates by the sol-gel process using a spinning-coating technique. The ZnO films show a hexagonal wurtzite structure and *c*-axis orientation as observed by XRD. Optical transmittance spectra of the ZnO films indicates that the bandgap of the thin films is 3.28eV, nearly the same as that of ZnO bulk crystal. PL spectra of the ZnO thin films obtained at different processing temperatures are investigated. The results show that all ZnO thin films emit strong UV photoluminescence at room temperature, but a visible emission band appears as the processing temperature exceeding 700°C.

**Key words:** ZnO thin film; photoluminescence; sol-gel; spin coating

**PACC:** 6855

**Article ID:** 0253-4177(2004)01-0052-04

\* Project supported by Special Funds for Major State Basic Research Project of China (No. G20000683)

Ji Zhenguo male, was born in 1961, professor. He is engaged in the research on semiconductor materials and devices.

Received 2 February 2003, revised manuscript received 11 April 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics