

# Na 掺杂 ZnO 薄膜的表面形貌及其光学性质

吕建国<sup>1,2</sup>, 陈学梅<sup>1</sup>, 朱剑博<sup>1</sup>, 黄凯<sup>3</sup>, 宋学萍<sup>2</sup>, 孙兆奇<sup>2</sup>

(1 合肥师范学院物理与电子工程系, 合肥 230061; 2 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039;

3 安徽建筑工业学院数理系, 合肥 230601)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶技术制备不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜, 用 XRD、拉曼光谱仪、AFM、SEM 和紫外可见分光光度计等表征方法研究了 Na 掺杂量对 ZnO 薄膜的表面形貌和光学性质的影响。XRD 和 Raman 光谱分析表明: 8.0 at% Na 掺杂 ZnO 薄膜具有最佳 c 轴择优取向, 内部残余张应力最大; 表面形貌研究结果显示: 薄膜的平均粒径和粗糙度均随 Na 含量的增加而增大。薄膜在可见光范围内的平均透射率大于 80%, 随着 Na 含量从 0 增加到 10 at%, 薄膜的光学带宽由 3.283 eV 增大到 3.305 eV。

**关键词:** Na 掺杂; 拉曼光谱; 表面形貌; 透射谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)06-1494-05

## Surface Morphology and Optical Properties of Na-doped ZnO Thin Films

LV Jian-guo<sup>1,2</sup>, CHEN Xuemei<sup>1</sup>, ZHU Jian-bo<sup>1</sup>, HUANG Kai<sup>3</sup>, SONG Xue-ping<sup>2</sup>, SUN Zhao-qi<sup>2</sup>

(1. Department of Physics and Electronic Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230061, China

2. School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei 230039, China

3. Department of Mathematics & Physics, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China)

(Received 4 August 2010; accepted 13 September 2010)

**Abstract** ZnO thin films with different Na doping content were prepared by sol-gel method. The effects of Na doping content on morphology and optical properties of ZnO thin films were investigated by XRD, Raman spectrometer, AFM, SEM, and UV-vis spectrophotometer, respectively. XRD and Raman spectra analysis indicate that the 8.0 at% Na-doped ZnO thin film has the optimal preferential c-axis orientation and the maximum residual tensile stress. AFM and SEM images show that mean particles diameter and roughness of the thin films increased as the Na doping content increasing. The average optical transparency of the thin films was higher than 80% in the visible range. Optical band gap of the thin films increases from 3.283 eV to 3.305 eV as the Na doping content increased from 0 to 10 at%.

**Key words** Na doping; Raman spectra; surface morphology; transmission spectra

## 1 引言

ZnO 是 II-VI 族氧化物半导体, 具有六角纤锌矿结构, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 另外, ZnO 具有远大于

收稿日期: 2010-08-04 修订日期: 2010-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(50872001)资助项目; 教育部博士点专项基金(20060357003)资助项目; 安徽省人才基金(2004Z029)资助项目; 安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2010A284)

作者简介: 吕建国(1980-), 男, 安徽省人, 硕士, 副教授。

通讯作者: 孙兆奇, 教授。E-mail: szq@ahu.edu.cn

GaN 的激子结合能,使其成为一种潜在的短波光材料<sup>[1,2]</sup>。因此, ZnO 薄膜在发光二极管、薄膜太阳能电池、光探测器等众多领域具有广泛的应用前景。

高质量 ZnO 薄膜是其应用于器件的必要条件,目前已有化学气相沉积 (CVD)<sup>[3]</sup>、脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[4,5]</sup>、分子束外延 (MBE)<sup>[6]</sup>、磁控溅射<sup>[7]</sup>和溶胶-凝胶<sup>[8]</sup>等多种技术制备 ZnO 薄膜。溶胶-凝胶技术因其简单、安全、无需真空、可实现大面积成膜等优点而被广泛地采用。Ma 等<sup>[9]</sup>研究了溶胶-凝胶法制备 Na-Mg 共掺杂 ZnO 薄膜的电学性质, Gao 等<sup>[10]</sup>研究了退火氛围对 9.0 at% Na 掺杂 ZnO 薄膜微结构及其光学特性的影响。迄今,有关 Na 掺杂量对 ZnO 薄膜表面形貌和光学透射谱的影响的研究工作相对较少。

本文采用溶胶-凝胶技术在 Si 片和石英玻璃上制备未掺杂和不同 Na 掺杂量 ZnO 薄膜,详细讨论了 Na 掺杂量对 ZnO 薄膜微结构、表面形貌和光学带宽的影响。

## 2 实 验

将一定量的醋酸锌 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和氯化钠 (NaCl)溶于乙二醇甲醚和乙醇胺 (MEA)混合溶液中,其中  $[\text{MEA}]/[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$ ,  $[\text{Na}^+]$ 和  $[\text{Zn}^{2+}]$ 的原子比分别为 0.6 at%, 8 at% 和 10 at%,以上所用试剂均为分析纯。通过控制乙二醇甲醚的量将溶液中  $\text{Zn}^{2+}$ 的浓度调制为 0.5 mol/L,将其置于 60 °C 水浴中充分搅拌 120 min 得到稳定、透明溶胶,溶胶在室温条件下陈化 1 天后用于镀膜。本实验采用旋转涂膜技术在 Si 片和石英玻璃基片上进行镀膜,先在低速条件下向衬底滴加溶胶,然后在 3000 r/min 的转速下旋转 30 s 形成的湿膜在 150 °C 条件下预处理 10 min,然后进行第二次涂膜,重复 10 次。所得薄膜在空气氛围中退火处理,温度为 400 °C,保温 60 min 后自然冷却。

用 MACM 18XF 型 X 射线衍射仪 (XRD)测试 Si 片上 Na 掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构;用 Labram HR 型 Raman 光谱仪 (514.5 nm)测试 Si 片上的 Na 掺杂 ZnO 薄膜,用 CSPM 4000 型原子力显微镜 (AFM)和 S-4800 型扫描电镜 (SEM)观察 Si 片上 Na 掺杂 ZnO 薄膜的表面形貌,原子力显微镜的横向分辨率为 0.26 nm,纵向分辨率优于 0.1 nm,扫描方式为接触模式,扫描范围为  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ;用 SHIMADZU UV-2550 型紫外可见分光光度计测试石英基片上 Na 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱,测量波长范围 300~900 nm。

## 3 结果与讨论

图 1 为未掺杂和不同 Na 掺杂量 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出,所得样品出现分别与 ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103)和 (112)晶面族对应的衍射峰,说明薄膜呈六角纤锌矿多晶结构。还可以看出,未掺杂 ZnO 薄膜的结晶度较差,也没有明显的择优取向,当 Na 掺杂量增加到 8 at% 时,衍射峰强度增大,与其它衍射峰相比, (002) 衍射峰的相对强度最大,薄膜结晶度提高且出现明显的 *c* 轴择优取向;而当 Na 含量进一步增大到 10 at% 时,薄膜结晶度下降, *c* 轴择优取向消失。该结果表明,适量的 Na 掺杂有助于 ZnO 薄膜沿 *c* 轴方向生长,过量的 Na 掺杂将抑制 ZnO 薄膜沿 *c* 轴方向生长,同时降低薄膜的结晶度<sup>[11]</sup>。

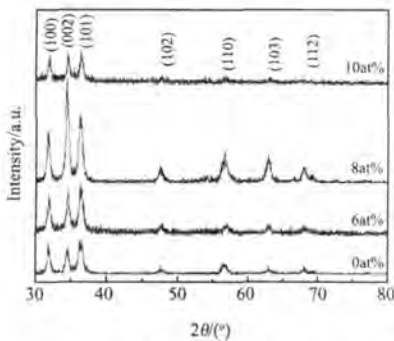


图 1 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Na-doped ZnO thin films

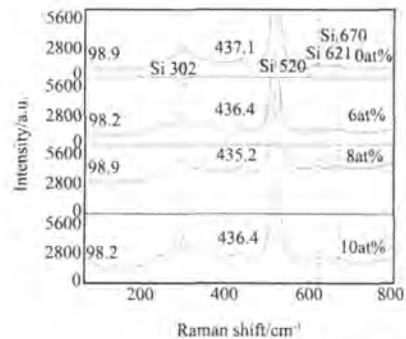


图 2 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 Raman 谱

Fig. 2 Raman spectra of Na-doped ZnO thin films

考虑到 Raman 光谱对薄膜的晶体结构及其残余应力具有很强的敏感性<sup>[12]</sup>。图 2 给出不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 Raman 谱, 除去单晶 Si 对应的 Raman 峰外, 可以观察到峰位位于  $99\text{ cm}^{-1}$  和  $439\text{ cm}^{-1}$ <sup>[13]</sup> 处与 ZnO 的  $E_2(\text{low})$  和  $E_2(\text{high})$  对应的两个振动模式。由图 2 可以看出, 对于未掺杂 ZnO 薄膜,  $E_2(\text{low})$  峰强度较弱, 说明薄膜的结晶度较差,  $E_2(\text{low})$  峰的强度随着 Na 掺杂量的增加先增大后减小, 在 Na 掺杂量为 8 at% 时出现最大值, 说明 8 at% Na 掺杂 ZnO 薄膜的结晶度为最佳, 该结果与 XRD 测试结果一致。利用  $E_2(\text{high})$  峰位的移动可用于估算薄膜的残余应力<sup>[14, 15]</sup>, 由图 2 可以看出, 与块材 ZnO 相比, 所有薄膜的  $E_2(\text{high})$  峰均向低频方向移动, 当掺杂量为 8 at% 时, 出现最大的偏移, 该结果表明所制备 ZnO 薄膜中存在张应力, 8 at% Na 掺杂 ZnO 薄膜中张应力为最大, 出现最大张应力可能与薄膜的结晶度和  $c$  轴择优取向有关<sup>[12]</sup>。

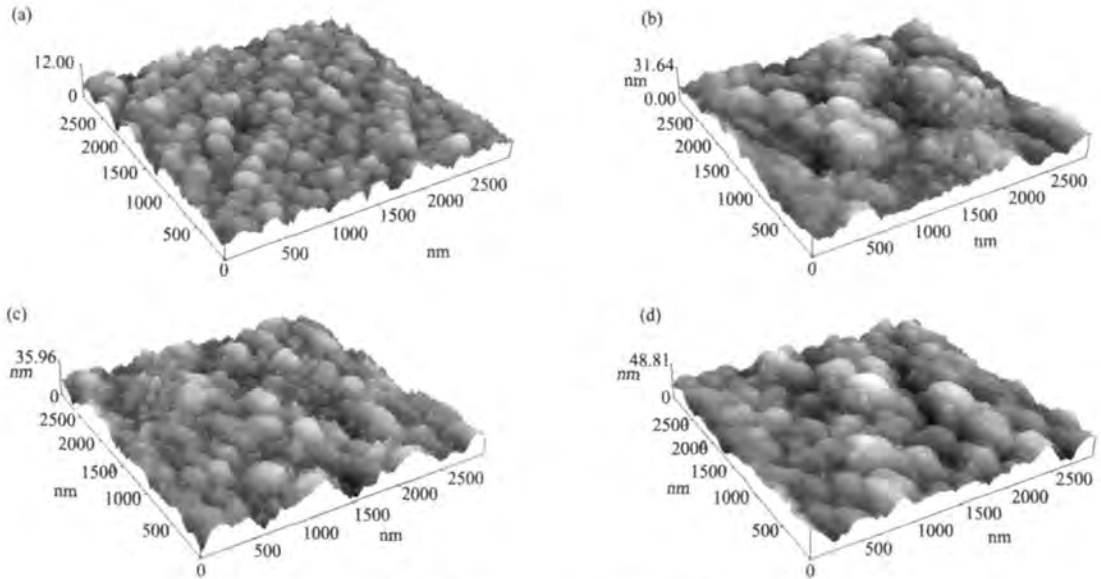


图 3 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 照片

Fig. 3 AFM images of Na-doped ZnO thin films (a) 0 at%; (b) 6 at%; (c) 8 at%; (d) 10 at%

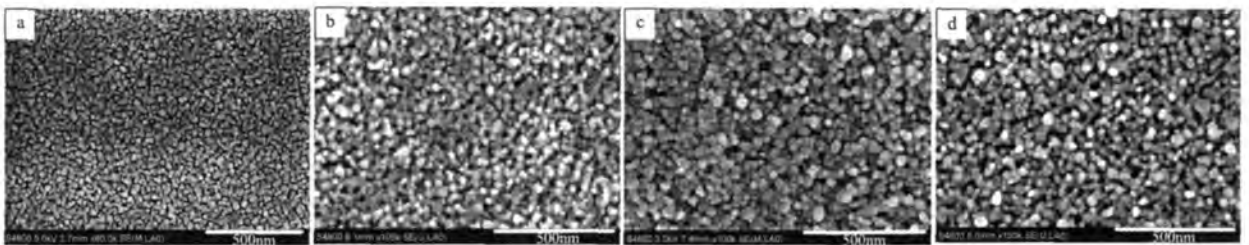


图 4 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Na-doped ZnO thin films (a) 0 at%; (b) 6 at%; (c) 8 at%; (d) 10 at%

图 3 给出不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 图像, 薄膜粗糙度如表 1 所示, 可以看出, 未掺杂 ZnO 薄膜由大量均匀的小颗粒构成, 颗粒尺寸较小, 约为 60 nm, 薄膜表面粗糙度较小, 为 1.95 nm; 随着 Na 掺杂量的增加, 薄膜的平均粒径逐渐增大, 粗糙度不断增大。图 4 给出不同退火温度 Na 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片。从图 4 中可以看出, 对于未掺杂 ZnO 薄膜, 表面颗粒分布均匀致密, 随着 Na 掺杂量的增加, 颗粒尺寸增大, 间隙增多, 不均匀程度提高。

图 5 给出不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱, 所有薄膜在可见光范围内的透射率均大于 80%, 利用 Na 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱, 吸收系数  $\alpha$  可表示为<sup>[16]</sup>

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (1)$$

表 1 Na 掺杂 ZnO 薄膜的粗糙度和光学带宽  $E_g$ Table 1 Roughness and optical band gap  $E_g$  of Na-doped ZnO thin films

Doping content of Na	0 at%	6 at%	8 at%	10 at%
Roughness/nm	1.95	4.55	4.63	7.02
$E_g$ /eV	3.283	3.284	3.292	3.305

其中  $T$  为薄膜透射率,  $d$  为膜厚。ZnO 属于直隙宽禁带半导体材料, 其光学带宽  $E_g$  计算公式如下<sup>[16]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中  $C$  为常数,  $h\nu$  为光子能量, 图 6 给出不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  关于  $h\nu$  函数曲线。将曲线中的线性部分拟合并延长至  $\alpha h\nu = 0$ , 可以得到薄膜的光学带宽  $E_g$ , 表 1 给出不同 Na 掺杂 ZnO 薄膜的光学带宽。由表 1 可以看出, 所制备薄膜的光学带宽均小于室温条件下 ZnO 块材的光学带宽 (3.37 eV), 由于所制备薄膜中出现了偏离化学计量比和晶格失配, 这些局域缺陷使得导带底和价带顶出现带尾<sup>[12]</sup>, 从而使得薄膜的光学带宽变窄。由表 1 还可以看出, 薄膜的光学带宽随 Na 掺杂量增加而逐渐增大, 该结果与 Ori<sup>[17]</sup> 的研究结果不同。由于填隙  $\text{Na}^+$  提供电子, 而替位  $\text{Na}^+$  产生空穴, 对于本文 Na 重掺杂 ZnO 薄膜, 由于填隙  $\text{Na}^+$  的数目远多于替位  $\text{Na}^+$ , 薄膜中自由电子数目增多, 薄膜的费米能级进入导带, 从而使得薄膜光学带宽随 Na 掺杂量增加而展宽。

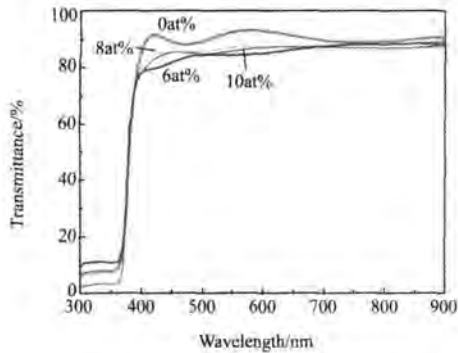
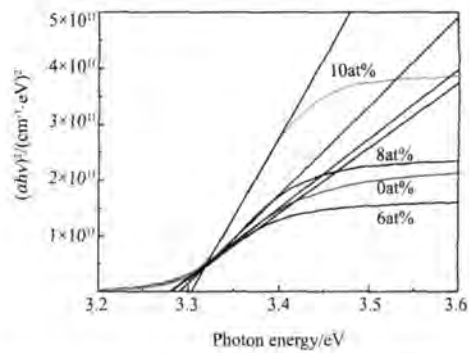


图 5 Na 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱

Fig. 5 Transmission spectra of Na-doped ZnO thin films

图 6 Na 掺杂 ZnO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  与光子能量  $h\nu$  关系曲线Fig. 6  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy of Na-doped ZnO thin films

## 4 结 论

本文采用溶胶-凝胶技术在 Si 片和石英玻璃上制备未掺杂和 Na 掺杂 ZnO 薄膜, XRD 和 Raman 光谱结果显示, 8 at% Na 掺杂 ZnO 薄膜具有结晶度最佳并呈  $c$  轴择优取向, AMF 和 SEM 测试结果表明, 未掺杂 ZnO 薄膜颗粒尺寸较小, 分布均匀, 随着 Na 掺杂量的增加, 平均颗粒尺寸逐渐增大, 颗粒之间的间隙增多, 粗糙度不断增大。紫外可见分光光度计测试结果显示, 薄膜在可见光范围内的平均透射率均大于 80%, 随 Na 掺杂量从 0 增加到 10 at%, 薄膜的光学带宽  $E_g$  从 3.283 eV 增大到 3.305 eV, 薄膜光学带宽展宽可能是由于填隙  $\text{Na}^+$  的数目增多使得费米能级进入导带而引起。

## 参 考 文 献

- [1] Hayamizu S, Tabata H, Tanaka H, et al. Preparation of Crystallized Zinc Oxide Films on Amorphous Glass Substrates by Pulsed Laser Deposition [J]. *J. Appl Phys*, 1996, **80**(2): 787-791
- [2] Sun X W, Kwok H S. Optical Properties of Epitaxially Grown Zn Oxide Films on Sapphire by Pulsed Laser Deposition [J]. *J. Appl Phys*, 1999, **86**(1): 408-411.
- [3] Waugh M R, Hyett G, Parkin I P. Zinc Oxide Thin Films Grown by Aerosol Assisted CVD [J]. *Chem. Vapor Deposition*, 2008, **14**(11): 366-372
- [4] Xiao B, Ye Z Z, Zhang Y Z, et al. Fabrication of p-type Li-doped ZnO Films by Pulsed Laser Deposition [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **253**(2): 895-897.

- [5] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. Microstructure and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Grown by PLD on Si(111) Substrates [J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **239**(2): 176-181.
- [6] Chen Y F, Tuan N T, Segawa Y, et al. Stimulated Emission and Optical Gain in ZnO Epilayers Grown by Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy with Buffers [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**(11): 1469-1471.
- [7] 周 阳, 仇满德, 付跃举, 等. 蓝宝石衬底上磁控溅射法室温制备外延 ZnO 薄膜 [J]. 人工晶体学报, 2009, **38**(1): 74-78.  
Zhou Y, Qiu M D, Fu Y J, et al. Room Temperature Epitaxial Growth of ZnO Thin Film on Sapphire Substrates by RF Magnetron Sputtering [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, **38**(1): 74-78 (in Chinese).
- [8] 刘 凯, 赵小如, 赵 亮, 等. pH 值对溶胶-凝胶法制备的掺铝氧化锌薄膜光电性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2009, **38**(3): 585-590.  
Liu K, Zhao X R, Zhao L, et al. Effect of pH Value on the Optical and Electrical Properties of Al-doped ZnO Thin Films by Sol-gel Process [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, **38**(3): 585-590 (in Chinese).
- [9] Ma Z Q, Zhao W G, Wang Y. Electrical Properties of Na/Mg Co-doped ZnO Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**: 8611-8614.
- [10] Wang D Y, Gao S X. Influence of Annealing Condition on the Structure and Optical Properties of N-doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, **476**: 925-928.
- [11] Hu Y M, Chen Y T, Zhong Z X, et al. The Morphology and Optical Properties of Cr-doped ZnO Films Grown Using the Magnetron Co-sputtering Method [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, **254**(13): 3873-3878.
- [12] Wang C Z, Chen Z, Hu H Q, et al. Effect of the Oxygen Pressure on the Microstructure and Optical Properties of ZnO Films Prepared by Laser Molecular Beam Epitaxy [J]. *Physica B*, 2009, **404**(21): 4075-4082.
- [13] Alim K A, Fonoberov V A, Bakandin A A. Origin of the Optical Phonon Frequency Shifts in ZnO Quantum Dots [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(5): 053103-1-3.
- [14] Mitra S S, Brafan O, Daniels W B, et al. Pressure-induced Phonon Frequency Shifts Measured by Raman Scattering [J]. *Phys Rev*, 1969, **186**(3): 942-944.
- [15] Tripathy S, Chua S J, Chen P, et al. Micro-Raman Investigation of Strain in GaN and Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N/GaN Heterostructures Grown on Si(111) [J]. *J. Appl Phys*, 2002, **92**(7): 3503-3510.
- [16] Wang M S, Lee K E, Hahn S H, et al. Optical and Photoluminescent Properties of Sol-gel Al-doped ZnO Thin Films [J]. *Mater Lett*, 2007, **61**(45): 1118-1121.
- [17] Oral A Y, Bahs Z B, Alslan M H. Microstructure and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO and ZnO: (Li or Al) Thin Films [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, **253**(10): 4593-4598.

(上接第 1478 页)

- [6] 孙 杰, 刘保亭, 陈江恩, 等. 非晶 NiAl 阻挡层对快速退火制备的硅基 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiD<sub>3</sub> 薄膜结构及物性影响的研究 [J]. 人工晶体学报, 2010, **39**(2): 318-323.  
Sun J, Liu B T, Chen J E, et al. Impacts of Amorphous NiAl Barrier Layer on the Structure and Physical Properties of Sr-based Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiD<sub>3</sub> Film Annealed by Rapid Thermal Annealing [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, **39**(2): 318-323 (in Chinese).
- [7] 李桂英, 余 萍, 肖定全. Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiD<sub>3</sub> 薄膜的 Sol-gel 制备技术与微结构 [J]. 人工晶体学报, 2006, **35**(5): 931-935.  
Li G Y, Yu P, Xiao D Q. Microstructure and Fabrication of Barium Strontium Titanate (BST) Thin Films Based on a Novel Sol-gel Route [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, **35**(5): 931-935 (in Chinese).
- [8] Moon S E, Kim E K, Kwak M H, et al. Orientation Dependent Microwave Dielectric Properties of Ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiD<sub>3</sub> Thin Films [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **83**(11): 2166-2168.
- [9] Yamada T, Murali P, Sherman V O, et al. Epitaxial Growth of Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiD<sub>3</sub> Thin Films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Using Ultrathin TiN Layer as a Sacrificial Template [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**: 142911(1-3).
- [10] Qin W F, Xiong J, Zhu J, et al. Fabrication and Characterization of Epitaxial Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiD<sub>3</sub>/LaN<sub>0.3</sub>Heterostructures [J]. *Mater Electron*, 2007, **18**(9): 973-976.
- [11] Jia Q X, Wu X D, Foley S R, et al. Structural and Electrical Properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiD<sub>3</sub> Thin Films with Conductive SrRuO<sub>3</sub> Bottom Electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**(17): 2197-2199.
- [12] Zhu X H, Zheng D N, Peng W, et al. Preparation Microstructure and Dielectric Properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiD<sub>3</sub> Thin Films Grown on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si Substrates by Pulsed Laser Deposition [J]. *Materials Letters*, 2004, **58**(27-28): 3591-3596.
- [13] Jin H Z, Zhu J, Ehrhart P, et al. An Interfacial Defect Layer Observed at (Ba, Sr)TiD<sub>3</sub>/Pt Interface [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **429**(1-2): 282-285.
- [14] Fasilis F, Regnery S, Ehrhart P, et al. Structure Property Relations of BST Thin Films [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2001, **38**(1-4): 211-200.