

射频磁控溅射法制备 SnO_2 :Sb 薄膜的 结构和光致发光性质研究*

王玉恒 马瑾† 计峰 余旭浒 张锡健 马洪磊

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2004 年 6 月 21 日收到 2004 年 9 月 2 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备出锑掺杂的氧化锡(SnO_2 :Sb)薄膜. 制备薄膜是具有纯氧化锡四方金红石结构的多晶膜薄, 晶粒生长的择优取向为[110]. 室温下光致发光测量结果表明, 在 392 nm 附近存在强的紫外-紫光发射. 研究了不同氧分压对薄膜结构及发光性质的影响, 并对 SnO_2 :Sb 的光致发光机制进行了探索性研究.

关键词: SnO_2 :Sb 薄膜, 结构特征, 光致发光, 射频磁控溅射

PACC: 6855, 7855, 8115C

1. 引 言

近年来, 由于市场对短波长发光器件的巨大需求, 人们越来越关注宽禁带半导体的研究. ZnO (带隙为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV) 和 Mg 掺杂的 ZnO 一直是人们的研究热点^[1-5], 并已有相应的发光器件出现. 最近, SnO_2 材料引起了人们的关注^[6-8]. 与 ZnO 相比, SnO_2 有着更为优越的特征, 首先是更宽的带隙和更高的激子束缚能, 室温下分别是 3.6 eV 和 130 meV^[9]; 其次是较低的制备温度和更高的化学稳定性. 因此 SnO_2 是一种很有前途的紫外光和蓝光材料.

人们对 SnO_2 薄膜的研究主要集中在透明导电和气敏性质方面, 光学性质的研究多限于透射、反射和折射方面^[10-13], 有关其光致发光方面的报道非常少. 制备 SnO_2 薄膜有多种方法, 如化学气相沉积法(CVD)^[11]、溶胶凝胶法(sol-gel)^[14, 15]、脉冲激光沉积法(PLD)^[16]和电子束蒸发法(EBE)^[17]等. 本文中, 我们采用射频磁控溅射方法制备了锑掺杂的氧化锡(SnO_2 :Sb)薄膜, 在室温条件下发现了 SnO_2 :Sb 薄膜在 392 nm 附近存在强的紫外—紫光发射, 研究了不同氧分压对薄膜发光性质的影响, 并对 SnO_2 :Sb 的光致发光机制进行了研究.

2. 实 验

用 JPGF-450 型射频磁控溅射系统在玻璃衬底上制备 SnO_2 :Sb 薄膜, 系统的本底真空度为 10^{-3} Pa. 溅射所用陶瓷靶是由纯度为 99.99% SnO_2 和 Sb_2O_3 粉未经混合、球磨后压制成坯, 再经 1300 °C 烧结而成. 靶中 Sb_2O_3 的重量比是 4%, 用纯度为 99.99% 的氩气和氧气作为工作气体, 由可控阀门分别控制气体的流量. 溅射过程中, 控制真空室内氩气压强为 1 Pa, 氧分压为 0.5—1.5 Pa, 靶与衬底间的距离为 5 cm. 溅射功率为 150 W, 溅射时间为 25 min, 衬底温度为 100 °C.

用 RIGAKU D/MAX- γ A 型 x 射线衍射(XRD)仪(Cu $K\alpha$ 辐射波长 λ : 0.154178 nm)测试样品的结构. 用 APM-0190 型原子力显微镜(AFM)观测样品的表面形貌. 使用 TV-1900 型紫外—可见分光光度计测量样品的吸收谱. 使用激发源为 325 nm 的 He-Cd 激光器的光谱仪测量样品的室温光致发光谱.

3. 结果和讨论

图 1 给出了 SnO_2 :Sb 薄膜样品的 XRD 谱, 曲线 a 和曲线 b 对应的氧分压分别为 0.5 和 1.5 Pa. 由图

* 国家自然科学基金(批准号 90401004)和教育部科学技术研究重点项目(批准号 02165)资助的课题.

† E-mail: Jima@sdu.edu.cn

1 可以看出,样品为氧化锡四方金红石结构的多晶薄膜,具有[110]方向的择优取向性.与曲线 *a* 相比,曲线 *b* 各峰的半高宽明显变小(211)峰强度减小(200)峰消失.这一结果表明,随着氧分压的增大,制备样品的晶粒增大,晶格结构变好.通过 Scherrer 公式计算得到曲线 *a* 和曲线 *b* 所对应的平均晶粒尺寸分别是 22.2 27.3 nm.氧分压较低时,由于缺氧导致薄膜晶格不完整,晶粒较小;当氧分压增

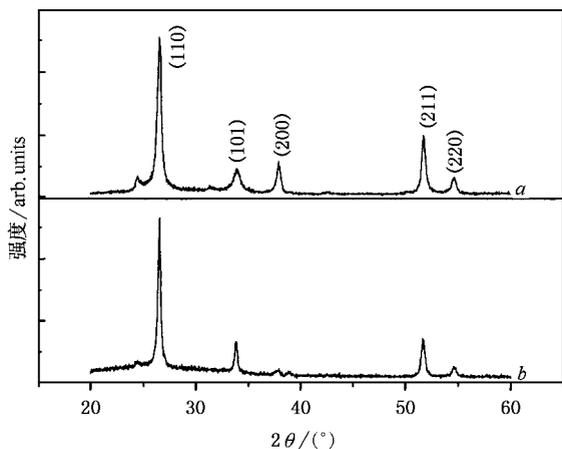


图 1 不同氧分压下制备 SnO₂:Sb 样品的 XRD 谱. 曲线 *a* 氧分压为 0.5 Pa, 曲线 *b* 氧分压为 1.5 Pa

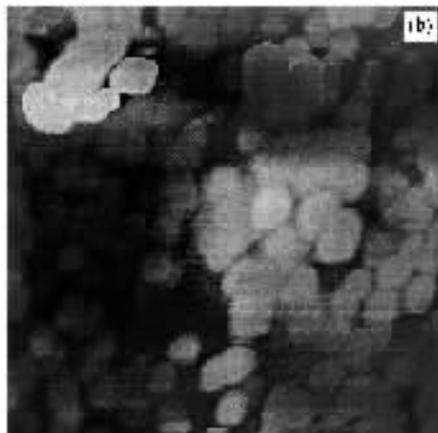
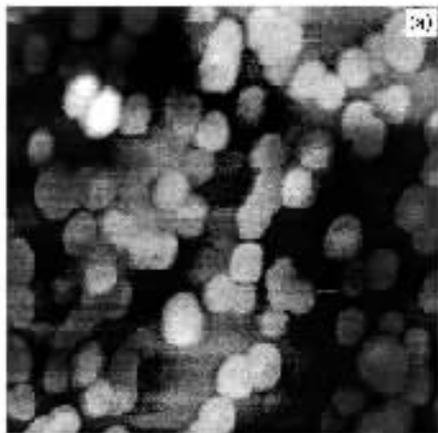


图 2 不同氧分压下制备 SnO₂:Sb 薄膜的 AFM 图像(2 μm × 2 μm) (a) 氧分压为 0.5 Pa, (b) 氧分压为 1.5 Pa

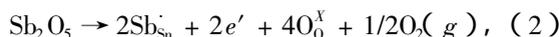
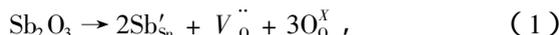
图 3 给出了不同氧分压条件下制备 SnO₂:Sb 薄膜的吸收谱,曲线 *a* 和曲线 *b* 对应的氧分压分别为 0.5 和 1.5 Pa.与曲线 *b* 相比,曲线 *a* 向低能量方向移动,即吸收边红移,表明样品的光学带隙变窄.直接禁带半导体的光学吸收系数可简写为

$$\alpha(h\omega) = A^*(h\omega - E_g)^{1/2}, \quad (3)$$

式中, *A** 是常数; *hω* 代表光子能量; α 是吸收系数;

大时晶格结构变好,晶粒增大.

当薄膜生长时,部分 Sb₂O₃ 会被氧化成 Sb₂O₅, 但 XRD 未探测到 Sb₂O₃ 和 Sb₂O₅ 相,这是由于 Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺ 会占据 Sn 离子的位置,形成了替位式掺杂,且样品中 Sb³⁺/Sb⁵⁺ 的比率与薄膜制备时的温度以及氧分压有很大关系^[18].Sb 取代 Sn 位置这一过程可由下面两个方程表示^[19]:



式中, *Sb'*_{Sn} 代表占据了 Sn 位置的 Sb,且带有一个单位的负电荷; *Sb*⁺_{Sn} 也代表占据了 Sn 位置的 Sb,但带有一个正电荷; *V*_o^{··} 代表了一个带有两个正电荷的氧空位; *O*_o^x 则是不带有任何电荷的处于原来位置的氧元素.从方程 (1)(2) 可以看出, Sb³⁺ 占据 Sn⁴⁺ 晶格位置形成一个受主能级,而 Sb⁵⁺ 占据 Sn⁴⁺ 的晶格位置形成施主能级^[20,21].

图 2 是不同氧分压下制备 SnO₂:Sb 薄膜的 AFM 图像,图 2(a) 和图 2(b) 对应的氧分压分别为 0.5 和 1.5 Pa.从图 2 可以看出,所制备的样品具有多晶结构,制备氧分压升高时,晶粒更加致密,晶化程度变化,晶粒尺寸变大,这与 XRD 的实验结果是一致的.

E_g 是吸收带边(光学带隙),作 $\alpha^2-h\omega$ 的关系曲线,延长其直线部分与 *hω* 轴相交,其交点就是相应的光学带隙.由 (3) 式对曲线 *a* 和曲线 *b* 做图,可以得到样品的光学带隙分别是 3.66 eV (338 nm) 和 3.71 eV (334 nm),如图 4 所示.可以看出,结果明显高于体材料 SnO₂ 的带隙 3.6 eV,这与其他人得到的结果是一致的^[13].另外,1.5 Pa 氧分压下制备 SnO₂:Sb

薄膜的光学带隙明显宽于 0.5 Pa 氧分压下制备的薄膜.这是由于 1.5 Pa 氧分压环境中制备薄膜的晶格更加完善,由 Sb 形成的替位式掺杂更理想,晶格缺陷形成的带尾态也减少,从而导致带隙展宽.

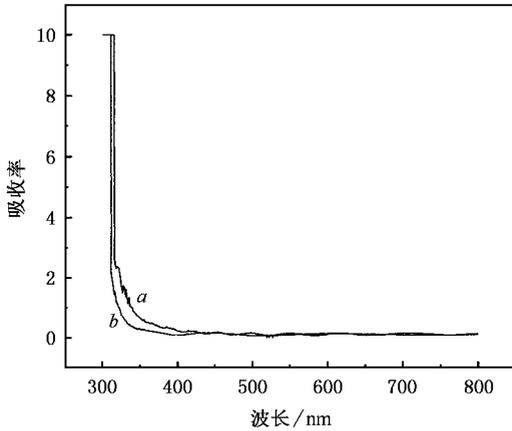


图 3 不同氧分压下制备 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 样品的吸收谱 曲线 *a* 氧分压为 0.5 Pa,曲线 *b* 氧分压为 1.5 Pa

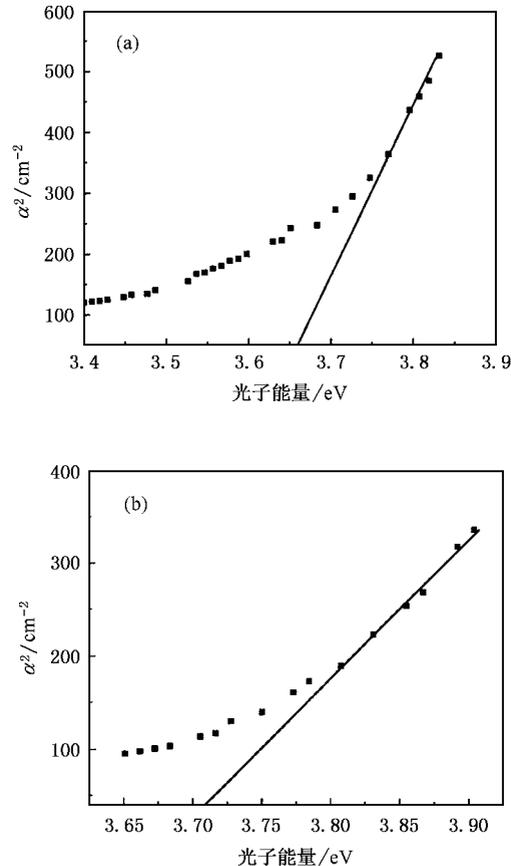


图 4 不同氧分压下制备 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜的吸收系数随光子能量的变化 (a)氧分压为 0.5 Pa (b)氧分压为 1.5 Pa

图 5 给出了不同氧分压下制备薄膜的室温光致发光谱,曲线 *a*、曲线 *b*、曲线 *c* 对应的氧分压分别为 0.5、1.0、1.5 Pa.从曲线 *b* 和曲线 *c* 中,我们首次观测到了一个很强的位于 392 nm(3.16 eV)的紫外—紫光发射峰,另外在 430 nm(2.88 eV)附近有一个肩部,510 nm(2.43 eV)附近还有一个较宽的弱峰,而曲线 *a* 中的紫外—紫光发射非常弱,另外在 430 nm 附近有一个很弱的宽峰.在多晶和纳米晶体氧化物中,氧空位是最常见的缺陷,一般在发光过程中起到辐射中心的作用.由于我们采用磁控溅射法制备 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜,因此样品中存在着氧空位.从样品的光致发光谱强度的变化可以看到,相对于 1.0 和 1.5 Pa 氧压下制备的薄膜,低氧压环境下制备 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜的紫外—紫光发射强度不但没有因氧空位的增多而增大,反而减小.这一结果表明:氧空位对 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜的紫外—紫光发射并不起关键作用.

在 Sb 的替位式掺杂作用下, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜中形成了施主和受主能级,由于紫外—紫光发射的能量位置远小于样品的光学带隙,紫外—紫光发射的主要原因归结于施主能级到受主能级的跃迁.当 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 样品在低氧环境下(图 5 曲线 *a*)生成时,薄膜中会形成大量的缺陷及杂质能级,导致非辐射复合增强^[22],削弱了由 Sb 形成的施主能级和受主能级间的跃迁发射,而且晶格生长的不完善,影响到替位式掺杂的形成,进而影响了施主能级和受主能级的形成,因此发光峰强度很弱.对于在较高氧环境下生成的 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜(图 5 曲线 *b* 和曲线 *c*),一方面由于晶粒增大、晶格结构变好,择优取向更明显,使得 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜中缺陷和杂质能级减少,导致非辐

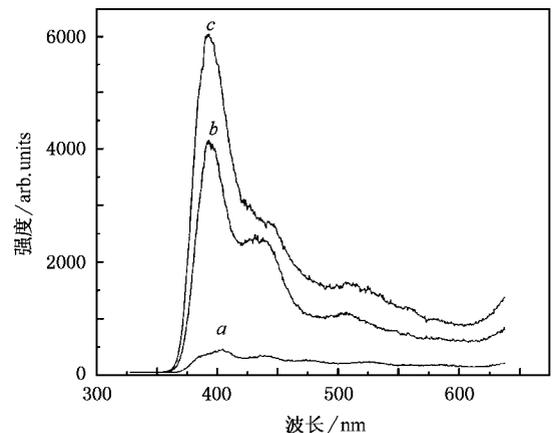


图 5 不同氧分压下制备 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 薄膜的光致发光谱 曲线 *a* 氧分压为 0.5 Pa,曲线 *b* 氧分压为 1.0 Pa,曲线 *c* 氧分压为 1.5 Pa

射复合减少;另一方面,晶格结构变好,替位式掺杂更加理想,施主能级和受主能级增强,从而导致了发光峰强度的增强.另外,图5中曲线c的紫外—紫光峰的强度大于曲线b的强度,这进一步证明随氧分压的增加发光峰强度增强.

四方晶系面间距可由下述公式得到:

$$\frac{1}{d_1^2} = \frac{2}{a^2}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{d_2^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}, \quad (5)$$

式中, a 、 c 是晶格参数; d_1 是(110)面的面间距, d_2 是(101)面的面间距.通过(4)(5)式可计算得到:0.5 Pa 氧氛围中制备薄膜的晶格常数 a 为 0.4750 nm, c 为 0.3189 nm;1.5 Pa 氧氛围中制备薄膜的 a 为 0.4742 nm, c 为 0.3182 nm.相比于 SnO_2 的标准值 ($a = 0.4738$ nm, $c = 0.3178$ nm),可以看出 0.5 Pa 氧分压下制备薄膜的晶格畸变程度大于 1.5 Pa 氧分压下制备薄膜的晶格畸变程度.因为 Sb^{5+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 的离子半径分别是 0.074 nm、0.083 nm、0.090 nm^[23],0.5 Pa 氧分压下制备薄膜的晶格畸变大,说明替位

式掺杂以 Sb^{3+} 为主,由 Sb^{5+} 形成的施主少,发光峰弱.薄膜在 1.5 Pa 氧气氛中生长时,部分 Sb^{3+} 被氧化成 Sb^{5+} ,晶格畸变减弱,有更多的施主形成,从而使得发光峰明显增强.

图5中430和510 nm附近的发光峰可能起源于样品中固有缺陷能级间的跃迁发射,原因目前尚不清楚,有待进一步的研究.

4. 结 论

采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备出 SnO_2 : Sb 薄膜.制备薄膜是具有纯氧化锡四方金红石结构的多晶膜薄,晶粒生长的择优取向为[110].室温下光致发光测量结果表明,在392 nm附近存在强的紫外—紫光发射.掺杂的Sb元素是以 Sb'_{Sn} 和 Sb_{Sn} 的形式存在于 SnO_2 晶格中,并形成了施主能级和受主能级.随制备氧分压的升高,晶格结构变好,晶粒变大,替位式掺杂更加理想. SnO_2 : Sb 薄膜的紫外—紫光发射的主要原因归结于施主能级到受主能级的跃迁.

[1] Kong Y C, Yu D P, Zhang B *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 407
 [2] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波等 2001 物理学报 **50** 2208]
 [3] Zou L, Wang L, Huang J Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 (in Chinese) [邹璐、汪雷、黄静云等 2003 物理学报 **52** 935]
 [4] Chen N B, Wu H Z, Qiu D J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 311 (in Chinese) [陈奶波、吴惠楨、邱东江 2004 物理学报 **53** 311]
 [5] Li H Q, Ning Z Y, Cheng S H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 867 (in Chinese) [李伙全、宁兆远、程珊华等 2004 物理学报 **53** 867]
 [6] Jeong J, Choi S P, Chang C I *et al* 2003 *Solid State Commun.* **127** 595
 [7] Kim T W 2001 *Mat. Res. Bull.* **36** 349
 [8] Gu F, Wang S F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 451
 [9] Yu B L, Zhu C S, Gan F X 1997 *Opt. Mater.* **7** 15
 [10] Hao X T, Ma J, Zhang D H *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **189** 157
 [11] Ray S C, Karanjai M K, Dasgupta D 1997 *Thin Solid Films* **307** 221
 [12] Ma J, Hao X T, Huang S L *et al* 2003 *Appl. Surf. Sci.* **214** 208
 [13] Terrier C, Chatelon J P, Roger J A 1997 *Thin Solid Films* **295** 95

[14] Gu F, Wang S F, Liu M K *et al* 2003 *Inorg. Chem. Commun.* **6** 882
 [15] Yu B L, Wu X C, Chen W J *et al* 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 660 (in Chinese) [余保龙、吴晓春、陈文驹等 1995 物理学报 **44** 660]
 [16] Kimura H, Fukumura T, Koinum H *et al* 2000 *Phys. E* **10** 265
 [17] Wu M, Wang Y, Tang X F *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1015 [吴明、王珏、汤学峰等 2000 物理学报 **49** 1015]
 [18] Ovenston A, Sprinceana D, Walls J R *et al* 1994 *J. Mat. Sci.* **29** 4946
 [19] Fayat J, Castro M S 2003 *J. Euro. Ceram. Soc.* **23** 1598
 [20] Tan J R, Shen L Z, Fu X S *et al* 2004 *Dyes and Pigments* **61** 31
 [21] Terrier C, Chatelon J P, Berjoan R *et al* 1995 *Thin Solid Films* **263** 37
 [22] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
 [23] Gržta B, Tkalčec E, Goebbert C *et al* 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 765

Structural and photoluminescence characters of SnO_2 :Sb thin films prepared by rf magnetron sputtering

Wang Yu-Heng Ma Jin Ji Feng Yu Xu-Hu Zhang Xi-Jian Ma Hong-Lei

(School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 21 June 2004 ; revised manuscript received 2 September 2004)

Abstract

SnO_2 :Sb films have been prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering method. The prepared samples are polycrystalline thin films with rutile structure of pure SnO_2 and have orientation of [110] direction. The photoluminescence of the samples was measured at room temperature. An ultraviolet-violet luminescence peak near 392 nm was observed. The effect of different oxygen partial pressures on the structure and luminescence was investigated , and the luminescent mechanism was also tentatively investigated.

Keywords : SnO_2 :Sb thin films , structural character , photoluminescence , rf magnetron sputtering method

PACC : 6855 , 7855 , 8115C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 90401004) and the Science and Technology Study Accented Term of the Ministry of Education of China(Grant No. 02165).