

# 纳米 ZnO 和 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的光学性质研究\*

袁宁一 何泽军 赵常宁 李 峰 周 懿 李金华

(江苏工业学院数理学院, 常州 213164)

(2007 年 7 月 16 日收到, 2007 年 11 月 9 日收到修改稿)

通过溶胶凝胶(sol-gel)法分别在玻璃衬底上制备了 ZnO 纳米薄膜和 ZnO-SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜, 并利用紫外-可见分光光度计对薄膜的光学性能进行了分析. 可见光-紫外透射谱显示, 随着 ZnO 溶胶浓度从 0.7 mol/L 降低到 0.006 mol/L, 制备的 ZnO 薄膜从只出现一个 380 nm(对应的光学禁带宽度为 3.27 eV)左右的吸收边到在 380 和 320 nm(对应的光学禁带宽度为 3.76 eV)左右各出现一个吸收边, 并且随着 ZnO 溶胶浓度的降低, 在 380—320 nm 波段内的透过率明显提高. 而 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜只在 310 nm 左右出现一个吸收边. SiO<sub>2</sub> 的包覆宽化了 ZnO 的禁带宽度, 包覆后的禁带宽度可达到 3.87 eV.

关键词: 纳米 ZnO, ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 溶胶凝胶法, 透射率

PACC: 7840, 7360F

## 1. 引 言

ZnO 作为一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 在室温下其禁带宽度为 3.37 eV, 并且激子束缚能高达 60 meV, 因此可以实现室温下的激子发射, 产生近紫外的短波发光. 它在制备短波光电器件(如紫外探测器、紫外激光器等)方面具有特殊的优越性<sup>[1-3]</sup>. ZnO 纳米粒子还具有体材料所不具备的表面效应、量子尺寸效应和隧穿效应, 从而产生了许多优异的光、电、磁等方面的性质. 在太阳能电池、图像处理、传感器、催化剂、表面声波、透明电极等方面具有广泛的应用. 纳米 ZnO 随着粒度的减少, 它的表面效应和量子尺寸效应越来越明显. 因此, 对它光学性能方面的研究也越来越受到了人们的重视. 近年来, 在 SiO<sub>2</sub> 基体中制备 ZnO 纳米颗粒的研究表明, 相比于 ZnO 体材料, ZnO-SiO<sub>2</sub> 不仅具有更强的紫外发光能力, 而且还具有优异的非线性光学特性、饱和吸收率和光学双稳特性<sup>[4-10]</sup>. 本文采用溶胶凝胶(sol-gel)法在玻璃衬底上制备了纳米 ZnO 和 ZnO-SiO<sub>2</sub> 薄膜. 对薄膜的光学性质进行了研究, 并分析了溶胶凝胶法的制备条件对薄膜光学性质的影响.

## 2. 样品制备

采用溶胶凝胶法在玻璃衬底上生长 ZnO 和 ZnO-SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜.

### 2.1. 配 胶

取 4.5 ml 正硅酸乙酯(TEOS)溶液按 1:10 的比例用无水乙醇稀释至 50 ml. 陈化 5—8 d 后, 形成无色透明的 SiO<sub>2</sub> 溶胶 A. 取 0.2771 g ( $1.25 \times 10^{-3}$  mol) 分析纯的醋酸锌( $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ )粉末和 0.0521 g ( $1.25 \times 10^{-3}$  mol) 氢氧化钠(NaOH)块体溶于 50 ml 的无水乙醇中, 用玻璃棒搅拌 30 min, 形成 ZnO 乙醇溶液. 刚配好的溶液有些浑浊, 过滤后陈化 3 d, 形成略显乳白色的 ZnO 溶胶 B.

取溶胶 B, 用无水乙醇稀释成浓度分别是 0.006, 0.02, 0.4 和 0.7 mol/L 的 ZnO 溶胶. 溶胶不完全透明, 略呈乳白色.

取 5 ml 溶胶 A 和 15 ml 溶胶 B 混合成无色透明的 ZnO-SiO<sub>2</sub> 溶胶, 其中 ZnO 摩尔浓度为 0.02 mol/L, ZnO 与 SiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 1:5.

### 2.2. 涂 胶

采用清洗液(其中 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的摩尔比

\* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2006042)资助的课题.

为 1:1:3)对所用衬底载玻片的表面进行清洗和亲水处理,然后涂胶.匀胶转速为 550 r/min,时间为 9 s;甩胶转速为 6000 r/min,时间为 30 s.

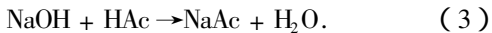
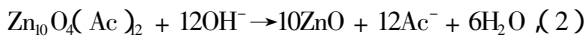
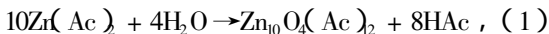
### 2.3. 退火处理

利用快速退火炉在空气气氛中对薄膜进行退火处理.第一种退火条件是在 150 °C 下退火 5 min,然后在 350 °C 下退火 10 min;第二种退火条件是在 150 °C 下退火 5 min,然后在 350 °C 下退火 10 min,最后在 600 °C 下再退火 10 min.在衬底上每涂一层溶胶后即进行一次退火处理,如此反复涂 4 层.

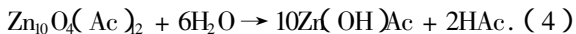
## 3. ZnO 纳米微粒和 SiO<sub>2</sub> 的生长机理

### 3.1. ZnO 纳米微粒的生长机理

ZnO 纳米微粒的制备大致可分为反应前体的制备、前体水解、颗粒陈化生长及颗粒纯化四个步骤.醋酸锌在醇介质中首先预水解生成前体  $Zn_{10}O_4(AC)_2$ <sup>[11]</sup>,加入 NaOH 后,前体发生进一步的水解反应,生成 ZnO 颗粒.反应过程如下:



这一试验条件可生成稳定的 ZnO 溶胶.但在该条件下还有另一副反应发生,生成碱式乙酸锌,即



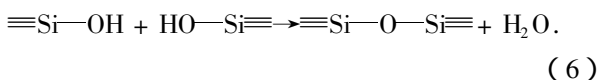
碱式乙酸锌的生成有可能会影响 ZnO-SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的性能.为了尽量减少碱式乙酸锌的影响,溶胶通过 1—3 d 的陈化,使碱式乙酸锌继续分解成为 ZnO<sup>[12]</sup>.

### 3.2. SiO<sub>2</sub> 的生长机理

SiO<sub>2</sub> 主要是通过 TEOS 溶液的水解反应和硅酸缩聚反应而成. TEOS 溶液的水解反应过程为



硅酸缩聚反应过程为



### 3.3. ZnO-SiO<sub>2</sub> 溶胶形成

因为 ZnO 不溶于乙醇和水,所以配制的 ZnO 乙醇溶液会略显乳白色.当 SiO<sub>2</sub> 乙醇溶液和 ZnO 乙醇

溶液按一定比例混合时,ZnO 乙醇溶液中的 NaOH 会进一步催化 TEOS 的水解,且 SiO<sub>2</sub> 会以配键的形式与 ZnO 结合,使它溶解在乙醇溶液中,所以配制的 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合溶胶为无色透明溶胶.

## 4. ZnO 薄膜的透射率

利用日本岛津公司生产的 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见分光光度计对制备的样品进行透射率测试.测试前,先用两片清洗过的载玻片对仪器进行校准.

### 4.1. ZnO 溶胶浓度对 ZnO 薄膜透射率的影响

利用浓度为 0.7,0.4,0.02 和 0.006 mol/L 的溶胶制备得到四个 ZnO 薄膜样品,分别称为样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D.图 1 是这四个样品经 600 °C 退火处理后的可见-紫外光透射光谱.由图 1 可以看出,四个样品在 380 nm 以上波段的透射率达到了 90% 以上.从图 1 还可看出:样品 A 在 380 nm 左右透射率开始快速下降,出现了一个明显的吸收边.样品 B 在 380 nm 左右出现了第一个吸收边,透射率降到了 45% 左右后,在 320 nm 左右又出现了一个明显的吸收边,透射率在 275 nm 左右几乎降为零.样品 C 在 380 nm 处透射率开始下降,降到 65% 左右,在 320 nm 处再次出现明显下降,在 275 nm 左右透射率也几乎降为零.样品 D 虽然在 380 nm 处透射率也有一个下降,但仅仅从 92% 左右下降到 88% 左右,随后在 320 nm 出现一个明显的吸收边.由以上分析可知,随着溶胶浓度的降低,在 ZnO 薄膜可见-紫外光透射光谱中出现了新的吸收边,并且在 320—380 nm

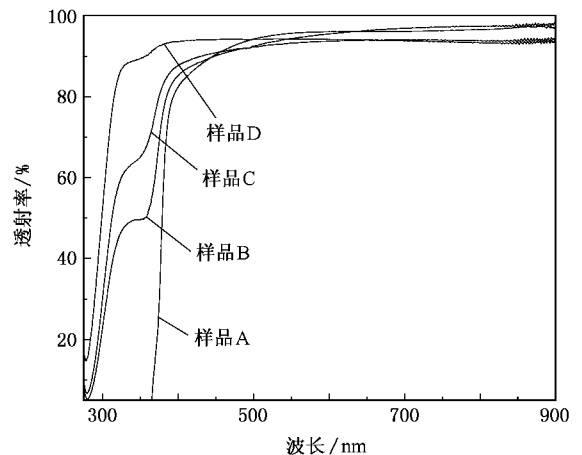


图 1 不同溶胶浓度制备的 ZnO 薄膜的可见-紫外光透射光谱

区间的透射率随着溶胶浓度的降低而明显提高.

#### 4.2. 不同退火温度对 ZnO 薄膜透射率的影响

图 2 是利用浓度为 0.02 mol/L 的 ZnO 溶胶制备的 ZnO 薄膜样品(结晶温度分别是 350 和 600 °C)的可见-紫外光透射光谱.从图 2 可以看出,经过两个不同温度退火的样品,薄膜的吸收边位置变化不明显.从图 2 还可以看出,随着退火温度的提高,薄膜在 600 nm 波长以下的波段范围内透射率有明显的提高.

#### 4.3. SiO<sub>2</sub> 包覆对 ZnO 薄膜透射率的影响

图 3 是利用 ZnO 浓度为 0.02 mol/L, ZnO 与 SiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 1:5 的溶胶制备的 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜和利用 ZnO 浓度为 0.02 mol/L 制备的纯 ZnO 薄膜的可见-紫外光透射光谱.在同一退火温度条件下,对比用 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 薄膜和纯 ZnO 薄膜的透射谱可以看出:没用 SiO<sub>2</sub> 包覆的纯 ZnO 薄膜有两个吸收边(分别在 380, 320 nm 左右),而用 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 复合薄膜只有一个吸收边(在 310 nm 左右),没有出现体材料在 380nm 左右的特征吸收边.

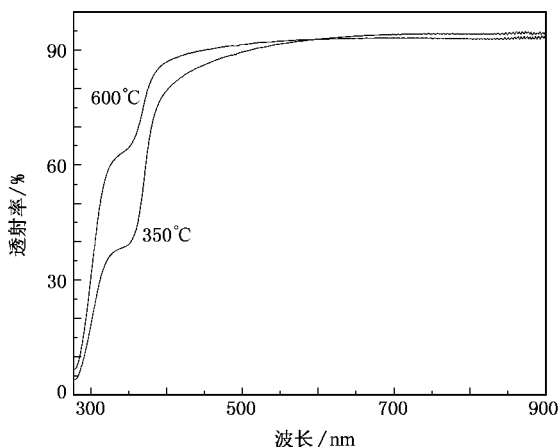


图 2 350 和 600 °C 下退火得到的 ZnO 薄膜的可见-紫外光透射光谱

## 5. 结果分析与讨论

ZnO 纳米粒子的透射光谱在吸收边附近有较长拖尾,这种拖尾是由于缺陷态、粒子尺寸不均匀或者是间接跃迁造成的.拖尾的存在使得对吸收边和光学禁带宽度的精确确定造成困难.目前一般采用的

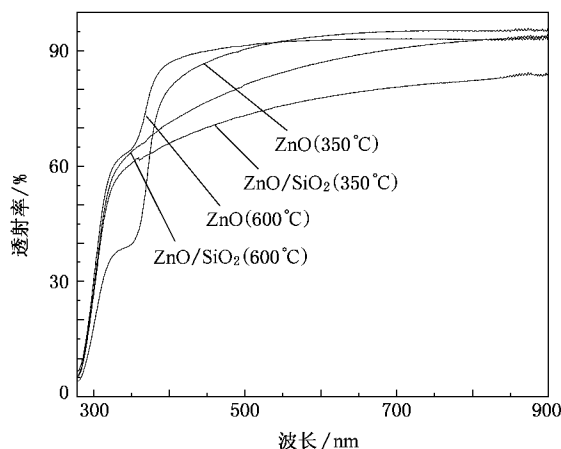


图 3 ZnO 和 ZnO-SiO<sub>2</sub> 薄膜的可见-紫外光透射光谱

方法是<sup>[13,14]</sup>根据薄膜的透射谱,由下式确定薄膜的光学禁带宽度  $E_g$ :

$$(\alpha(h\nu)h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (7)$$

式中  $\alpha(h\nu)$  为薄膜的吸光系数.由于  $\alpha(h\nu)$  正比于吸光度  $A$ ,如果用  $T$  表示薄膜的透射率,则它们的关系为

$$A = \log \frac{1}{T}.$$

将  $(\alpha(h\nu)h\nu)^2 - h\nu$  曲线线性部分延长至横轴即可确定禁带宽度  $E_g$ .图 4 是 ZnO 浓度为 0.02 mol/L, ZnO 与 SiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 1:5 的复合溶胶制备的 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜和利用摩尔浓度为 0.02 mol/L 的 ZnO 溶胶制备的纯 ZnO 薄膜的  $(\alpha(h\nu)h\nu)^2 - h\nu$  的关系曲线.对于退火温度为 350 °C 的纯 ZnO 薄膜,根据公式计算对应于两个吸收边,禁带宽度也有两个值,分别是  $E_g = 3.27$  eV 和  $E_g = 3.76$  eV,其中 3.27 eV 对应于

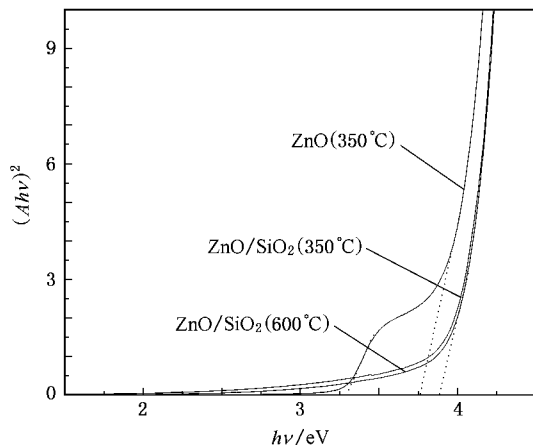


图 4 ZnO 和 ZnO-SiO<sub>2</sub> 薄膜的  $(\alpha(h\nu)h\nu)^2 - h\nu$  关系

ZnO 体材料的禁带宽度,而 3.76 eV 应该是由量子效应引起的.用 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 薄膜禁带宽度只有一个值,  $E_g = 3.86$  eV.退火温度为 600 °C 的 ZnO-SiO<sub>2</sub> 样品的  $E_g = 3.87$  eV.

纳米材料的量子尺寸效应主要表现在随着颗粒变小,禁带宽度增加,光谱结构发生变化和蓝移.根据 Brus 模型<sup>[15]</sup>,禁带宽度  $E_g$  与纳米粒子的粒径  $D$  之间的关系由下式决定:

$$E_g^* = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - 1.8 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (8)$$

式中  $E_g^{\text{bulk}}$  是 ZnO 体材料的禁带宽度,  $r$  是纳米粒子的半径 ( $D/2$ ),  $m_e$ ,  $m_h$  分别是电子和空穴的有效质量,  $\epsilon_0$  是真空中介电常数,  $\epsilon_r$  是相对介电常数,  $\hbar$  是 Planck 常数,  $e$  是电子电量.取  $E_g^{\text{bulk}} = 3.40$  eV,  $m_e = 0.28m_0$ ,  $m_h = 0.50m_0$ <sup>[16]</sup>,  $\epsilon_r = 8.76$ <sup>[17]</sup>.图 5 给出了根据 Brus 模型计算的 ZnO 禁带宽度  $E_g$  和晶粒直径  $D$  的关系曲线.由 Brus 公式计算可知,在 320 nm (3.76 eV) 左右出现的吸收边是由粒径  $D$  在 4 nm 左右的纳米 ZnO 颗粒引起的.当制备 ZnO 的溶胶浓度很低时,在 ZnO 薄膜的生长过程中形成了部分 ZnO 的量子点,而另一部分的 ZnO 因团聚长成了较大的晶粒,所以在没有用 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 薄膜中既有粒径小的 ZnO 颗粒,也有粒径大的 ZnO 晶粒.为此,在可见-紫外光透射光谱中能看到两个明显的吸收边,一个是在 380 nm 左右体材料的特征吸收边,另一个是由量子尺寸效应所引起的在 320 nm 左右的吸收边.随着溶胶浓度的降低, ZnO 的团聚减弱, ZnO 的量子点的数量增加,导致薄膜在 320—380 nm 区间的透射率显著提高.

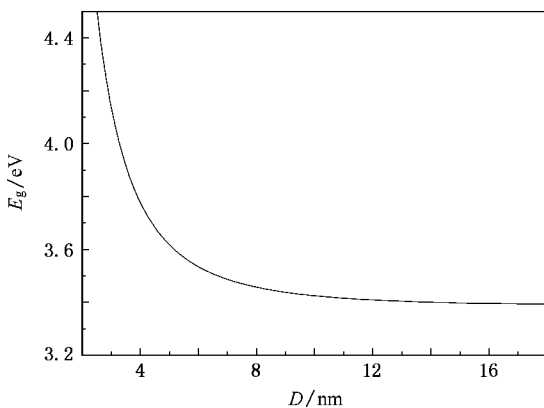


图 5 ZnO 的禁带宽度  $E_g$  与粒径  $D$  的关系

用 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 样品,由于 SiO<sub>2</sub> 的包覆把 ZnO 粒子隔离起来,有效防止了 ZnO 粒子的团聚,没有形成较大的晶粒.所以,用 SiO<sub>2</sub> 包覆的 ZnO 复合薄膜没有呈现出相应于体材料的 3.27 eV 那个禁带宽度,而只出现了一个 3.87 eV 的禁带.3.87 eV 的禁带所对应的 ZnO 晶粒的粒径  $D$  在 3.4 nm 左右,这说明 SiO<sub>2</sub> 包覆使量子效应导致的禁带宽度变得更宽了.这个实验结果与文献 18,19 报道的结果比较相符.为了进一步说明玻璃衬底上 ZnO-SiO<sub>2</sub> 中 ZnO 颗粒的尺寸,我们利用 D/max-2500VX 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (辐射源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线,工作条件为 40 kV,100 mA) 对 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜进行了 XRD 分析. ZnO-SiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱 (图 6) 中并没有出现对应于 ZnO 的衍射峰,这说明 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜没有形成较大的 ZnO 晶粒.图 7 是薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 照片.从图 7 中可以看出,薄膜的颗粒很小.这与由 Brus 公式计算的晶粒半径相符合.

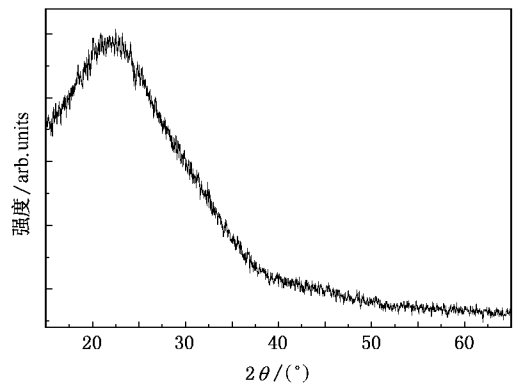


图 6 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 XRD 谱

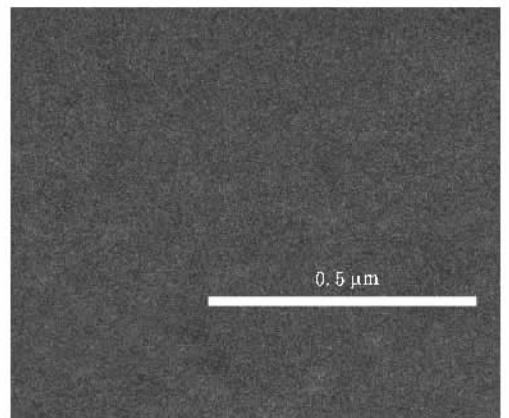


图 7 ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 SEM 照片

## 6. 结 论

利用溶胶凝胶法在玻璃衬底上制备出了 ZnO, ZnO-SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜. 随着溶胶浓度的降低, ZnO 薄膜中存在不同尺寸的 ZnO 颗粒, 在可见-紫外光透射光谱中出现了两个吸收边, 分别位于 380 nm(对应的  $E_g$  为 3.27 eV)和 320 nm(对应的  $E_g$  为 3.76

eV)左右. 而且随着溶胶浓度的降低, 薄膜在 320—380 nm 区间的透射率有所提高.

与纯 ZnO 薄膜相比, ZnO-SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜中 SiO<sub>2</sub> 的包覆在一定程度上防止了纳米 ZnO 的团聚. ZnO-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜只在 310 nm 左右有一个吸收边. SiO<sub>2</sub> 的包覆宽化了 ZnO 的禁带宽度, 包覆后的禁带宽度可达到 3.87 eV, 对应的 ZnO 晶粒直径在 3.4 nm 左右.

- [ 1 ] Hong S S, Joo T H, Pake W, Jun Y H, Yi G C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4157
- [ 2 ] Thareja R K, Mitra A 2000 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71** 181
- [ 3 ] Li Y B, Bando Y, Sato T, Kuras K H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 144
- [ 4 ] Fu Z P, Yang B F, Li L 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** 2867
- [ 5 ] Mo C M, Li Y H, Zhang Y 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4389
- [ 6 ] Chakrabarti S, Ganguli D, Chaudhuri S 2004 *Phys. Stat. Sol. A: Appl. Res.* **9** 2134
- [ 7 ] Yamamoto A, Atsuta S, Kanemitsu Y 2005 *J. Lumin.* **112** 169
- [ 8 ] Abdullah M, Shibamoto S, Okuyama K 2004 *Opt. Mater.* **26** 95
- [ 9 ] Mikrajuddin M, Iskandar F, Okuyama K 2001 *J. Appl. Phys. Lett.* **89** 6431
- [ 10 ] Zhao S C, Ji Z G, Yang Y D, Huo D X, Lü Y F 2007 *Mater. Lett.* **61** 2547
- [ 11 ] Wang S M, Zhao H, Wang A P 2007 *Chem. Anal. Meter.* **16**(24) 7 (in Chinese) 王少明、赵 华、王爱萍 2007 化学分析计量 **16**(24) 7
- [ 12 ] Zhang X T, Zhuang J Q, Ren Y L, Xu J J, Wang D J, Bai Y B, Li T J, Yao J N 2000 *Acta Phys. Chem. Sin.* **16** 636 (in Chinese) [张昕彤、庄家骐、任玉林、徐金杰、王德军、白玉白、李铁津、姚建年 2000 物理化学学报 **16** 636]
- [ 13 ] Singh P, Kumar A, Kaur D D 2007 *J. Cryst. Growth* **306** 303
- [ 14 ] Shan F K, Liu G X, Lee W J, Shin B C 2006 *J. Cryst. Growth* **291** 323
- [ 15 ] Brus L E 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4403
- [ 16 ] Madelung O, Bomstein L 1988 *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Berlin: Springer) p35
- [ 17 ] Chen Y, Bagnall D M, Koh H J, Park K T, Hiraga K, Zhu Z, Yao T 2000 *J. Appl. Phys.* **84** 3912
- [ 18 ] Burova L I, Petukhov D I, Eliseev A A, Lukashin A V 2006 *Superl. Microst.* **39** 257
- [ 19 ] Tan S T, Sun X W, Zhang X H, Chen B J, Chua S J, Yong A, Dong Z L, Hu X 2006 *J. Cryst. Growth* **290** 518

# Study of optical properties of nano-scale ZnO and ZnO-SiO<sub>2</sub> thin films<sup>\*</sup>

Yuan Ning-Yi He Ze-Jun Zhao Chang-Ning Li Feng Zhou Yi Li Jin-Hua

( School of Mathematics and Physics , Jiangsu Polytechnic University , Changzhou 213164 , China )

( Received 16 July 2007 ; revised manuscript received 9 November 2007 )

## Abstract

ZnO and ZnO-SiO<sub>2</sub> nano-scale thin films were deposited on glass substrates by the sol-gel method. The ultraviolet( UV )-visible spectrophotometer was used to analyze their optical properties. The UV-visible transmittance spectra of ZnO films showed that when the mole concentration of ZnO precursor decreased from 0.7 to 0.06 mol/L , besides the absorption edge at 380 nm , a new absorption edge around 320 nm appeared. Furthermore the decrease of mole concentration of ZnO precursor improved the transmittance in the range between 380 and 320 nm. However , ZnO-SiO<sub>2</sub> nano-scale thin films only have one absorption edge at 310 nm. The optical band gap of ZnO was enlarged when deposited in SiO<sub>2</sub> matrix.

**Keywords :** nano-scale ZnO , ZnO-SiO<sub>2</sub> thin films , sol-gel method , transmittance

**PACC :** 7840 , 7360F

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant No. BK2006042 ).