

# 非晶 $\text{SnO}_2(\text{Cu}, \text{In})$ 薄膜的荧光特性及带尾态<sup>\*</sup>

张治国<sup>†</sup>

(泉州师范学院理工学院, 泉州 362000)

(2007 年 12 月 14 日收到, 2008 年 2 月 24 日收到修改稿)

用反应蒸发法在玻璃等衬底上制备出铜和铟掺杂的氧化锡  $\text{SnO}_2(\text{Cu}, \text{In})$  薄膜. 对制备薄膜的发光性质做了研究, 制备样品为非晶态, 具无定形结构. 测量了薄膜在 220—1100 nm 范围的透过率, 得到的带隙宽度  $E_g^{\text{opt}} = 4.645 \text{ eV}$ . 室温条件下对样品进行光致发光测量, 得到了显著的紫外(276—550 nm)蓝绿光连续谱, 通过发光谱的研究给出了这种材料的隙态分布.

关键词:  $\text{SnO}_2(\text{Cu}, \text{In})$  薄膜, 非晶态, 光致发光, 局域态

PACC: 7000, 7125M, 7855

## 1. 引 言

近年来由于蓝紫光发光器件以及激光器的广泛应用和巨大市场前景, 人们在不断的研究和寻找着新型的发光材料如  $\text{ZnO}$ ,  $\text{GaN}$  薄膜<sup>[1-9]</sup>,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  薄膜以及  $\text{SnO}_2:\text{In}$  薄膜<sup>[10, 11]</sup>,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  薄膜<sup>[12]</sup>,  $\text{TiO}_2:\text{Zn}$  薄膜<sup>[13]</sup> 等. 我们在研究一种新型的透明导电薄膜  $\text{SnO}_2(\text{Cu}, \text{In})$  时发现, 随着  $\text{Cu}$  和  $\text{In}$  这两种掺杂剂的比例不同, 在相同的工艺下, 它们的结晶情况也不一样. 当我们选择了某种配比时, 生成的薄膜总是非晶态. 而且这种非晶  $\text{SnO}_2(\text{Cu}, \text{In})$  薄膜有着非常强的光致发光现象, 本文介绍这种非晶薄膜的某些特性.

## 2. 实 验

实验所用衬底是普通载玻片玻璃, coming7059 玻璃和石英玻璃. 镀膜设备使用 JPC560H 型多功能镀膜机. 衬底温度控制在  $400^\circ\text{C}$ . 把三种金属清洗后按照锡: 铜(重量比) = 1.0:0.1:0.1 的比例(5# 样品)和 1.0:0.15:0.05 的比例(6# 样品), 在  $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  的真空环境下合金, 每次取 1200 mg 装入石英舟内. 蒸发源加热器功率在 150 W 左右. 预真空在达到  $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  时通入氧气, 氧分压控制在  $8.5 \times 10^{-2}$ — $8.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ , 蒸发时间 30 min. 薄膜样品取出

后在  $450^\circ\text{C}$  下退火 25 min; 用 UV-3100 UV-VIS spectrophotometer, UV-2401PC 型, UV4501 型紫外可见双光束分光光度计测量透过率, PL 谱用 WGY-10 荧光光度计测量.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 非晶 $\text{SnO}_2(\text{Cu}, \text{In})$ 薄膜的基本情况

为了搞清楚薄膜的基本情况, 我们拍摄了多种样品的 SEM 照片和做了 XRD 谱. 为了比较, 这里给出了 6# 样品的形貌图片以及 5#, 6# 样品的 XRD 谱, 扫描角度为  $20^\circ$ — $60^\circ$ .

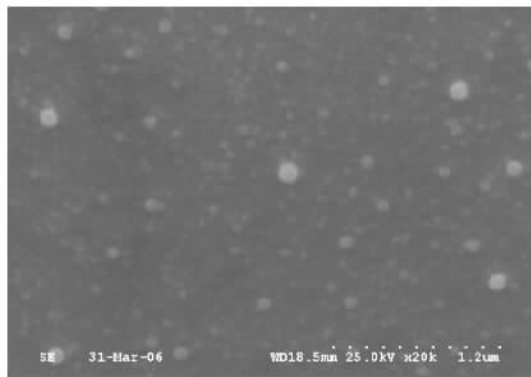


图 1 6# 样品的电镜形貌照片

<sup>\*</sup> 泉州市科技计划项目(批准号: Z2001009)资助的课题

<sup>†</sup> E-mail: qzzzg@yahoo.com.cn

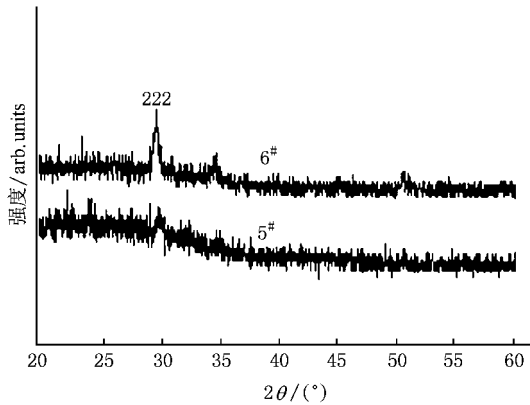


图2 5# 6# 样品的 XRD 图谱

图2是标记为5#、6#样品的XRD谱.从图中可以看出,6#样品中虽然有非晶相,但是结晶也很明显,它有显著的择优取向(222).图1给出了6#样品的电镜形貌照片,由照片可以看出,其结晶度不是很好,但是有晶粒存在.对于5#样品来说,它的XRD谱是一个非晶包,没有显著的结晶相特征.在拍摄5#样品的电镜形貌照片时根本看不到结晶相,只是模糊一片.但这正好是非晶材料无序结构的形貌特征.因此,以下的内容可以用非晶理论来讨论.

### 3.2. 透过率测量结果的异常现象

为了考察非晶  $\text{SnO}_2(\text{Cu,In})$  薄膜的透过率谱,我们在开始时测量了5#系列样品的透过率(300—900 nm).这种薄膜非常优秀,在300 nm处其透过率可以超过50%,见图3.这是罕见的.因为到目前为止还没有哪种薄膜在300 nm处的透过率超过10%.鉴于此,在更短波长下的透过率的高低成了我们追踪的目标.随后测量了190—900 nm的透过率.测量结果大大地出乎我们的预料,其结果见图4.

我们知道,对于任何一种薄膜其透过率不会超过100%,但是我们在测量5#样品时发现,当波长扫到280.159 nm时竟然出现了一个远大于1的透过率峰,高达336.42%.而且峰的半高宽非常小.这种异常现象说明一定是仪器这个波段的光源激发了薄膜的荧光,而且这荧光特别强烈,它和透射光叠加后使得能量接收器得到了远大于1的能量,故而出现了大于1的透过率.出现如此强烈的荧光,可能有几种情况.而最有可能的是带隙间的共振.要证明这个可能性,就必须知道材料光学带隙的宽度.如果光学带隙的宽度正好是280.159 nm,那么以上判断成立.

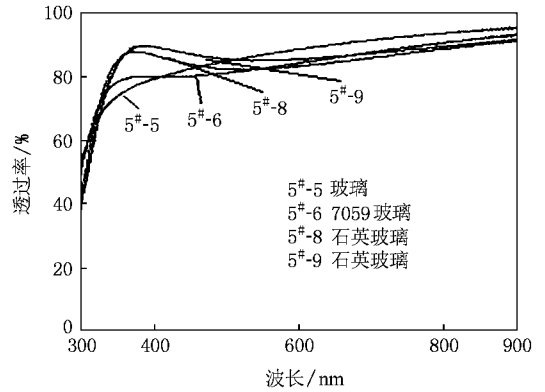


图3 以玻璃,石英玻璃和7059玻璃做衬底的四个样品的透过率

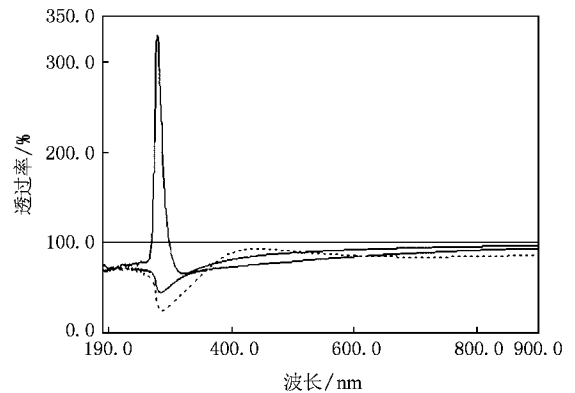


图4 5# 样品的异常透过率

### 3.3. $\text{SnO}_2(\text{Cu,In})$ 薄膜的光学带隙

为此,用UV-4501型紫外可见双光束分光光度计测量了以玻璃为衬底的5#样品薄膜(这种型号的仪器不会出现大于1的纵轴读数跳跃),波长从220—1100 nm,其透过率谱如图5.

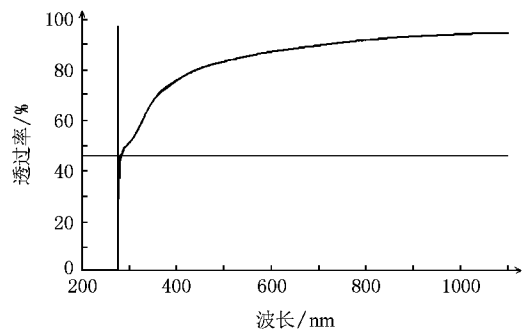


图5 5# 样品的透过率

由图5可见,这种薄膜在大范围内有很高的透

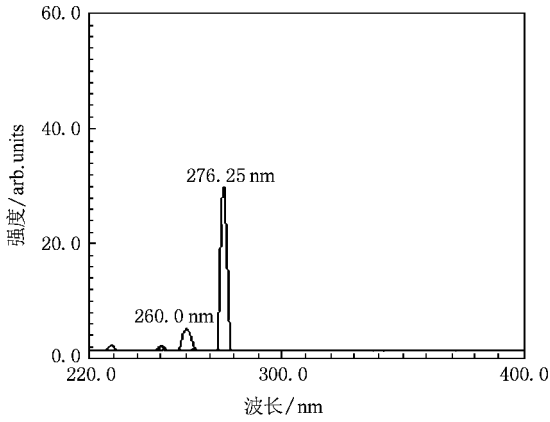


图 6 276.25 nm 处的荧光强度

过率,特别地在 276.25 nm 处其透过率仍然达到了 45% ,并且出现了一个竖直下降的平台,这是令人吃惊的.从另一方面讲,透过率出现的垂直下降平台省去了我们用吸收系数与带隙宽度之间的关系  $\alpha(h\nu) = A * (h\nu - E_g)^{1/2}$  去估算带隙宽度  $E_g^{opt}$  ,我们可以直接用  $E_g^{opt} = h \frac{c}{\lambda}$  计算更为精确.我们得到  $E_g^{opt} = 4.645$  eV.如果荧光存在的假设属实,那么荧光峰值能量应该等于  $E_g^{opt}$  .再回过头来看图 4 的最高峰值,它对应的波长读数是 280.169 nm ,而不是 276.25 nm ,对应能量为  $E_{PL} = 4.431$  eV ,比较两个能量  $E_{PL} < E_g^{opt}$  ,这似乎是激子复合发射,而不是带-带与激发光的共振跃迁.

但是从图 4 荧光峰可以看出,它不是线谱,荧光峰包括 276.25 nm 的成分,并且其高度在 200% .这说明有  $E_{PL} \geq E_g^{opt}$  的带间共振跃迁发生.为了进一步证实这一点,我们用 WGY-10 型荧光光谱仪测量了 276.25 nm 处的共振情况,见图 6.有一个较强的共振峰出现,它的相对强度达到 32% ,当波长缩短到 260.0 nm 时幅度降到 4% ,波长再缩短时测不到荧光的值,这和图 5 的台阶情况相对应.因此我们综合以上实验情况,把光学带隙宽度定为 4.645 eV.

### 3.4. 带尾态密度的分布

至于 280.169 nm 的强发射,应该是迁移率边以下的激子复合发射.用 280.169 nm 作为激发光,然后测量这个波长附近的荧光,得到了一个很强的共振峰,见图 7 对应坐标的荧光峰.而且这个峰高于 276.25 nm 的峰,这说明激子态密度高于迁移率边  $E'_c$  之上的态密度.这两个荧光峰让我们想到,非晶

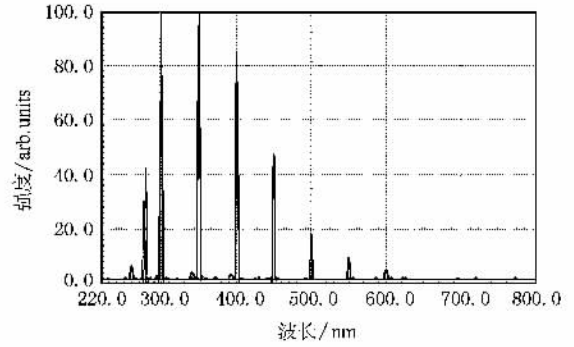


图 7 在不同激发光下的荧光谱

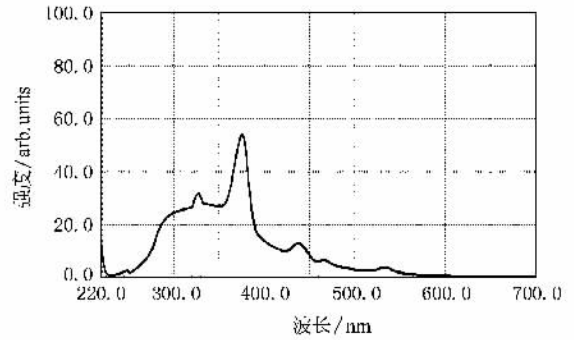


图 8 220 nm 激发光下的荧光谱

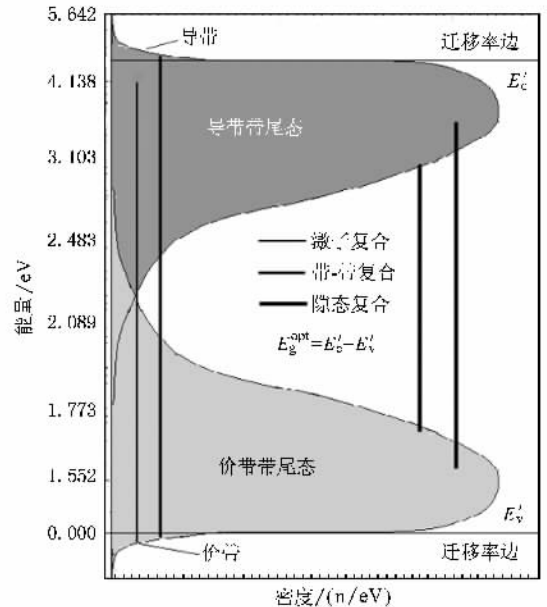


图 9 薄膜的隙态分布图

薄膜材料带隙中带尾态(定域态)存在,如果用不同波长的激发光去照射,入射光能量附近的态跃迁和复合是必然的.跃迁和复合的强弱反映了带尾态态

密度的大小. 为此, 我们分别用 220, 230, 240, 250, 260, 276, 280, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800 nm 的单色光作为激发光, 荧光狭缝和激发光狭缝分别取 2 nm, 测量样品的光荧光, 其结果见图 7. 由图可见, 从 220—260 nm 之间几乎没有什么荧光出现, 在 260 nm 处只有有一个 4% 的小峰, 276 nm 处出现一个强峰( 这对应于透过率的突变平台) 280 nm 处较 276 nm 有一个更强的峰, 300 nm 处的荧光峰更高, 350 nm 处的荧光峰达到最高, 400 nm 始下降, 450 nm 处的一个峰约 48%, 500 nm 处峰约 18%, 550 nm 处不足 7%, 其余几乎为零. 假定态密度  $\rho(E)$  和光强  $I$  成正比是合理的, 即  $\rho(E) = kI$ . 对于 n 型导电材料我们根据荧光峰的强弱立即给出其带尾态分布, 见图 9.

图 9 是根据图 7 的测量值计算而得到的, 图中给出了导带及导带带尾态的分布和价带带尾态分布. 图中也给出了几种载流子复合情况, 迁移率边的

位置以及两个迁移率边的差值( 光学带隙宽度)  $E_g^{opt}$ . 既然图 7 存在, 那么在较强的合适的激发光的照射下样品就应该出现连续的从 276—600 nm 的光荧光. 鉴于这种考虑, 用 220 nm 的单色光作为激发光, 狭缝 10 nm, 探测器高压 110. 我们测到了一个和图 7 的轮廓线符合得非常好的连续荧光谱, 如图 8 所示, 其荧光肉眼可见. 至于在图 4 中只出现了 280 nm 附近的荧光峰而其他处荧光没有出现这与仪器的性能有关.

## 4. 结 论

在特定的工艺条件下合成的铜铟掺杂的氧化锡薄膜为非晶状态, 它有非常高的透过率和非常宽的光学带隙, 光致发光现象很显著. 采用不同波长的单色光照射样品, 所产生的荧光强度直接反映了隙态密度, 这和非晶态理论非常符合.

- [ 1 ] Gu J F, Fu W J, Liu M, Liu Z W, Ma C Y, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5979 ( in Chinese ) [ 谷建峰、付伟佳、刘明、刘志文、马春雨、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 5979 ]
- [ 2 ] Xin P, Sun C W, Qin F W, Wen S P, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 ( in Chinese ) [ 辛萍、孙成伟、秦福文、文胜平、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082 ]
- [ 3 ] 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 ]
- [ 4 ] Fu Z X, Lin B X, Guo C X, Liao G H 1999 *Chin. J. Semicond.* **20** 828 ( in Chinese ) [ 付竹西、林碧霞、郭常新、廖桂红 1999 半导体学报 **20** 828 ]
- [ 5 ] Wang X H, Yao B, Wei Z P, Sheng D Z, Zhang Z Z, Li B H, Lu Y M, Zhao D X, Zhang J Y, Fan X W, Guan L X, Cong C X 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 4568
- [ 6 ] Ren F, Jiang C Z, Xiao X H 2007 *Nanotechnology* **18** 285609
- [ 7 ] Zhao Z H, Lin X S 2008 *Materials Letters* **62** 23
- [ 8 ] Chang C S, Chang S J, Su Y K, Lin Y C, Hsu P Y, Shei S C, Chen S C, Liu C H, Liaw U H 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** 121
- [ 9 ] Sun C W, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Chin. Phys. Sin.* **55** 431 ( in Chinese ) [ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 431 ]
- [ 10 ] Wang Y H, Ma J, Ji F, Yu X H, Zhang X J, Ma H L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1731 ( in Chinese ) [ 王玉恒、马瑾、计峰、余旭浒、张锡健、马洪磊 2005 物理学报 **54** 1731 ]
- [ 11 ] Ji Z G, Song Y L, Yang C X, Liu K, Wang C, Ye Z Z 2004 *Chin. J. Semicond.* **25** 53 ( in Chinese ) [ 季振国、宋永梁、扬成兴、刘昆、王超、叶志镇 2004 半导体学报 **25** 53 ]
- [ 12 ] Zhang X, Li X M, Chen T L, Yu W D, Gao X D, Zhang C Y, Zhao J L 2006 *Chin. J. Lumin.* **27** 503 ( in Chinese ) [ 张霞、李效民、陈同来、于伟东、高相东、张灿云、赵俊亮 2006 发光学报 **27** 503 ]
- [ 13 ] Fu Y, Cao W H 2006 *Acta Photonica Sin.* **35** 1188 ( in Chinese ) [ 付姚、曹望和 2006 光子学报 **35** 1188 ]

# Photoluminescence and tail states of amorphous $\text{SnO}_2$ ( Cu ,In ) film \*

Zhang Zhi-Guo<sup>†</sup>

( School of Science and Engineering ,Quanzhou Normal University ,Quanzhou 362000 China )

( Received 14 December 2007 ; revised manuscript received 24 February 2008 )

## Abstract

The  $\text{SnO}_2$  ( Cu ,In ) thin films are deposited on glass substrates by reaction evaporation. The photoluminescence ( PL ) of the films is researched. The films have amorphous structure. The transmittance is measured in the range 220—1100 nm. The width of optical band gap is  $E_g^{\text{opt}} = 4.645$  eV. At room temperature ,the photoluminescence is measured at different wavelengths ,and continuous spectrum of photoluminescence is obtained in the range of 276—550 nm. Especially ,the density distributing in band tail states is determined by analyzing the emission spectrum.

**Keywords :**  $\text{SnO}_2$  ( Cu ,In ) film , amorphous , photoluminescence , localized states

**PACC :** 7000 , 7125M , 7855

\* Project supported by the Science and Technology Program of Quanzhou , China ( Grant No. Z2001009 ).

<sup>†</sup> E-mail : qzzzg@yahoo.com.cn