

以表面等离子体为媒介的 ZnO 薄膜发光增强特性研究*

邱东江[†] 范文志 翁 圣 吴惠桢 王 俊

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2010 年 10 月 24 日收到; 2010 年 12 月 3 日收到修改稿)

采用两步法制备 Si 基 Ag/ZnO 双层结构薄膜, 研究了 Ag 覆盖层的厚度和生长温度 T 对 ZnO 近带边发光强度的影响. 对于厚度为 100 nm 的 ZnO 薄膜, 发现 Ag 覆盖层的最佳厚度仅为 8 nm, 此时双层薄膜相对于单层 ZnO 薄膜的发光增强因子 η 达到最大值 8.1; 同时还发现, 在最佳 Ag 层厚度下, 生长温度 $T \geq 300$ °C 时生长 Ag 所获 Ag/ZnO 双层薄膜的 ZnO 发光强度比生长温度 $T \leq 200$ °C 时生长的双层薄膜样品大一倍以上, $\eta \approx 18$. 结合对双层薄膜表面形貌的测量, 发现高生长温度下得到的双层薄膜样品的高 η 值可归因于高表面粗糙度导致高的外量子效率.

关键词: 表面等离子体共振, 复合薄膜

PACS: 73.20.Mf, 72.80.Tm

1. 引 言

自从 Ritchie^[1] 首次引入金属表面等离子体共振的概念以来, 表面等离子体已经在传感器和等离子体波导^[2-5]、表面增强光谱^[6-8]、光透射增强^[9-12] 等领域得到应用. 近年来, 基于金属表面等离子体共振的介质材料发光增强研究得到了广泛关注, 已见不少有关“金属/介质”双层薄膜较之于相同厚度的单层介质薄膜的发光增强报道. 例如, Okamoto 等^[13] 用 Ag 覆盖 InGaN 量子阱, 使量子阱光致发光 (PL) 强度增强到原来的 14 倍. You 等^[14] 发现, 当 ZnO 薄膜与 Si 基底之间的 Ag 夹层的厚度达到 120 nm 时, ZnO 发光强度增大到原来的 45 倍. Cheng 等^[15] 用 Ag 覆盖 ZnO, 得到了 3 倍的 ZnO 带边发光增强. Liu 等^[16] 在 ZnO 表面分别覆盖 Pt 周期性纳米结构和 Pt 薄膜, 分别得到 12 倍和 2 倍的发光增强. 然而, 也有一些报道指出, 在介质薄膜表面镀覆金属层之后, 介质材料的发光强度或者没有变化, 或者反而减弱. 例如, Lai 等^[17] 虽然在 ZnO 薄膜上覆盖 Al 或 Ag 膜, 分别得到了 2 倍的带边发光和 10 倍近带边 (NBE) 发光增强, 但对于覆盖 Au 的

情形, 则未见发光增强; Lin 等^[18] 在 ZnO 纳米棒薄膜表面溅射一层 Au 纳米颗粒之后, ZnO 的带隙发光有增强, 也有减弱, 取决于 Au 溅射时间的长短. 这是由于“金属/介质”双层结构发光增强的实现依赖于两个过程. 首先是沿“金属/介质”界面的等离子体共振能与介质材料的发光光子能之间的能量耦合和放大 (即一次耦合), 表现为介质材料在与共振波长相对应的光子能量附近出现吸收极大和反射极小; 一次耦合效率 (或“金属/介质”材料体系的内量子效率) 的高低对应着放大后的电磁场能量的强弱. 其次是将放大的电磁场能量以发光的形式重新耦合出来 (即二次耦合), 二次耦合出光效率的高低对应着外量子效率的高低. 显然, 在电磁场能量因一次耦合而被放大之后, 若不能有效地将其以发光形式二次耦合出来, 对介质材料的发光增强反而不利, 因为共振电磁场能量除了转化为辐射复合 (发光) 之外, 还存在着转化为非辐射复合 (如发热) 的可能. 只有当材料体系的内、外量子效率均达到最大时, 才能实现其最大的发光增强. 在“金属/介质”双层结构表面引入周期性褶皱结构对于提高其外量子效率十分有效^[16,19], 因为周期性褶皱结构可以起到布拉格光栅的作用, 以散射方式将等离子体共

* 国家自然科学基金 (批准号: 50472058) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Y4080171) 资助的课题.

[†] E-mail: djqiu@zju.edu.cn

振能有效地耦合到自由空间. 但周期结构的制作通常需要借助光刻、电子束曝光等技术, 工艺复杂且成本高. 因而, 如能找到一种低成本的简单工艺以获得“金属/介质”双层薄膜的准周期结构, 将有利于大量制备这类高效率的发光材料.

ZnO 是一种室温下激子束缚能达到 60 meV 的直接带隙半导体材料, 非常适合于制作激子型发光器件. 但迄今为止获得的 p 型 ZnO 电阻率高、性能不稳定, 导致其同质结发光器件发光效率低、可靠性不佳. 因此, 研究机理上不同于同质结发光的其他发光机理, 如基于金属表面等离子体共振的介质发光机制, 对于实现 ZnO 基发光器件的高效率发光具有现实意义. 本文利用两步法制备了 Si 基 Ag/ZnO 双层薄膜. 首先, 通过研究 Ag 层厚度对 ZnO 发光强度的影响, 摸索出 Ag 覆盖层的最佳厚度. 在此基础上, 研究 Ag 覆盖层生长温度 T 对 Ag/ZnO 双层薄膜的表面粗糙度以及对 ZnO 发光强度的影响. 结果发现, 提高生长温度 T 可获得粗糙的样品表面, 有利于实现表面等离子体共振能的光辐射转换.

2. 实验

采用两步法制备 Si 基 Ag/ZnO 双层薄膜. 首先由射频磁控溅射法在室温下生长 ZnO 薄膜. 靶材是纯度为 99.99% 的 ZnO, 溅射气体是纯度为 99.999% 的 Ar 气, 溅射气压为 1 Pa, 溅射功率为 100 W. 然后, 采用热蒸发或电子束蒸发在 ZnO 表面生长 Ag 薄膜, Ag 蒸发源纯度为 99.99%, 在 10^{-3} Pa 气压下生长. 生长过程中薄膜厚度由晶振测厚仪监控, 底层 ZnO 的厚度控制在 100 nm. 对于改变 Ag 覆盖层厚度的 Ag/ZnO (100 nm) 样品系列, 生长温度 T 设定为室温, Ag 层厚度分别控制在 4, 8, 16, 32 nm; 对于改变生长温度 T 的 Ag/ZnO (100 nm) 样品系列, Ag 的厚度控制在 8 nm, 生长温度 T 分别为室温 (25 °C), 100, 200, 300, 350 °C. 由 SPI 3800N 型原子力显微镜 (AFM) 测量样品表面形貌及其探针扫描范围内的均方根粗糙度 R_{RMS} , 所有被测样品的扫描范围均为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. 采用 FLS 920 型荧光光谱仪测量 Ag/ZnO (100 nm) 双层薄膜和 ZnO (100 nm) 单层薄膜的室温 PL 光谱, 由 Xe 灯的 325 nm 谱线作为激发光源, 测量光路结构为反射光探测型^[20], 反射光探测器为

S900 RED 型光电倍增管.

3. 结果及讨论

图 1(a) 所示为 AFM 测得的 ZnO (100 nm) 薄膜的表面形貌照片. 由图 1(a) 可见, ZnO (100 nm) 薄膜表面平整且均匀性好, 其 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 扫描范围内的 R_{RMS} 仅为 0.3 nm. 需要说明的是, ZnO (100 nm) 薄膜表面进一步在室温下生长厚度分别为 4, 8, 16, 32 nm 的 Ag 覆盖层之后, AFM 测得其 R_{RMS} 仍然很小, 在 0.3—0.5 nm 之间. 图 1(b) 是室温下生长 Ag 得到 Ag (8 nm)/ZnO (100 nm) 双层薄膜表面形貌的典型 AFM 照片, 其 R_{RMS} 为 0.32 nm.

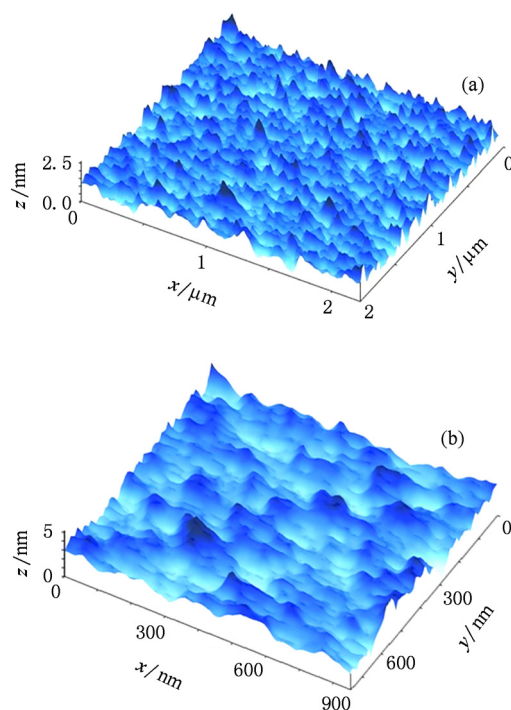


图 1 ZnO 薄膜和室温下生长得到 Ag/ZnO 双层薄膜表面形貌的 AFM 照片 (a) ZnO (100 nm) 薄膜, (b) Ag (8 nm)/ZnO (100 nm) 双层薄膜

图 2(a) 是 ZnO (100 nm) 薄膜样品在室温下生长 8 nm 厚度的 Ag 覆盖层前后的 PL 谱. 位于约 383 nm (光子能为 3.24 eV) 的发光峰是由 ZnO 的 NBE 跃迁所导致. ZnO (100 nm) 的 PL 谱上没有观察到位于 530 nm 附近的氧空位等缺陷的发光峰^[15], 说明 ZnO 薄膜具有好的光学质量. 在 ZnO 表面蒸镀 8 nm 厚的 Ag 覆盖层后, 由图 2(a) 可见 ZnO 的 NBE 发光强度增大到原来的 8.1 倍. 图 2(b) 进一步给出了 Ag/ZnO (100 nm) 双层薄膜相对于 ZnO (100 nm) 单

层薄膜的 NBE 发光增强因子 η 随 Ag 覆盖层厚度的变化关系. 发光增强因子 η 定义为 Ag/ZnO 双层薄膜的峰值发光强度 $I_{\text{Ag/ZnO}}$ 与 ZnO 薄膜的峰值发光强度 I_{ZnO} 之比, 即

$$\eta = I_{\text{Ag/ZnO}}/I_{\text{ZnO}}$$

由图 2(b) 可见, Ag 厚度为 8 nm 时 η 达到最大值 8.1, 偏离这一最佳厚度都将导致 η 值的减小. You 等^[14] 在研究 ZnO/Ag 双层薄膜的发光增强特性以及 Lin 等^[18] 在研究 Au 纳米颗粒覆盖的 ZnO 纳米柱材料的发光增强特性时, 均观察到类似现象并作了机理上的解释. You 等^[14] 报道的 Ag 夹层的最佳厚度高达 120 nm, 而我们的结果显示 Ag 覆盖层最佳厚度只有 8 nm 左右, 这对于节省贵金属资源是有利的. ZnO 的 NBE 发光增强可归因于 ZnO 的 NBE 辐射光子能和 Ag/ZnO 界面处激发出的等离子体共振能之间的能量耦合, 这种耦合提高了内量子效率. 沿“金属/介质”界面的表面等离子体共振能可根据

以下色散关系得到^[21]:

$$\hbar K_{\text{SP}} = \frac{\hbar\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \quad (1)$$

其中 K_{SP} 为金属表面等离子体波矢, ϵ_m 和 ϵ_d 分别为金属和介质层的介电常数, c 为光速, $\hbar\omega$ 为入射光子能量. 利用文献[22,23]给出的 ZnO 和 Ag 的介电常数值, 由(1)式得到沿 Ag/ZnO 界面的表面等离子体共振能为 3.06 eV. 由于该共振能与 ZnO 的 NBE 发光光子能(3.24 eV)比较接近, 两者会发生一定程度的能量耦合, 使得 ZnO 的 NBE 发光获得增强.

图 3(a) 所示为 ZnO(100 nm) 薄膜和不同的 Ag 膜生长温度 T 下得到 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜的 PL 谱比较, T 分别为室温 (25 °C), 100, 200, 300 和 350 °C. 结果表明: 对于 $T \geq 300$ °C 条件下所获得的 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜, 其 ZnO 的 NBE 发光强度要比 $T \leq 200$ °C 条件下所获得的 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜的 NBE 发光强度

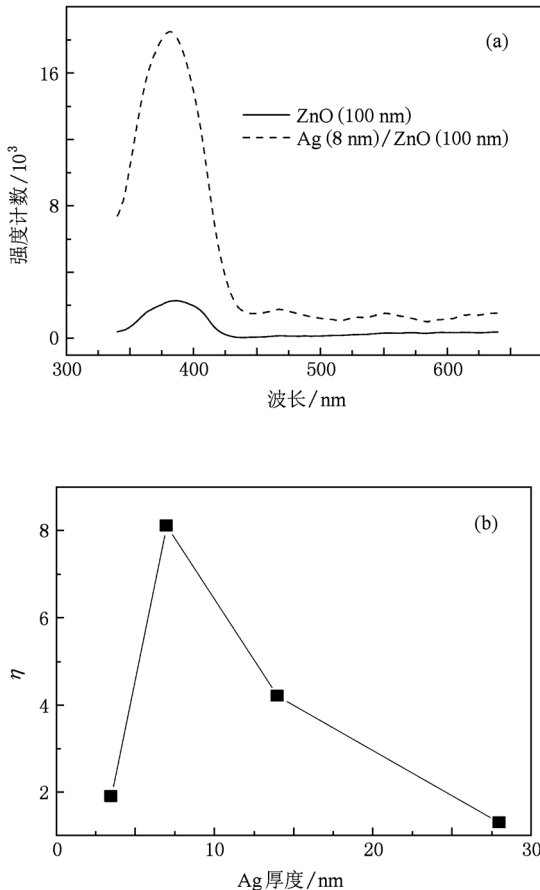


图2 ZnO 薄膜在室温下生长 Ag(8 nm) 前后的 PL 谱以及 Ag/ZnO 双层薄膜发光增强因子 η 随 Ag 覆盖层厚度的变化 (a) ZnO 和 Ag(8 nm)/ZnO 的 PL 谱, (b) Ag/ZnO 的 η 随 Ag 层厚度的变化

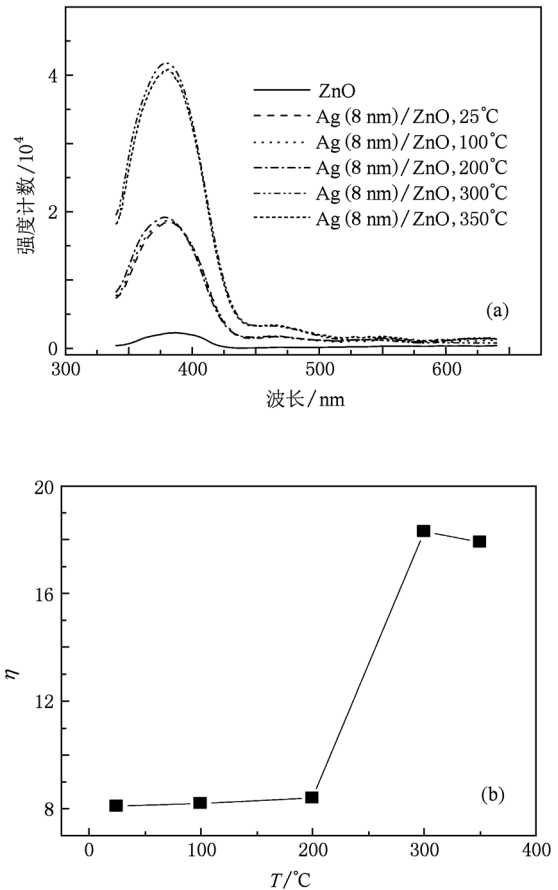


图3 ZnO 薄膜和 Ag(8 nm)/ZnO 双层薄膜的 PL 谱以及 Ag(8 nm)/ZnO 双层薄膜发光增强因子 η 随 Ag 膜生长温度 T 的变化 (a) ZnO 薄膜和 Ag(8 nm)/ZnO 双层薄膜的 PL 谱, (b) Ag(8 nm)/ZnO 的 η 随 T 的变化

大一倍以上. 在 $T = 300, 350$ °C 条件下所获得的 Ag (8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜, 其 ZnO 的 NBE 的 η 分别达到 18.3 和 17.9. 而 $T \leq 200$ °C 时所获得的 Ag (8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜, 其 NBE 的 $\eta \approx 8$.

为阐明上述现象, 我们用 AFM 测量了不同的 Ag 膜生长温度 T 下得到 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜的表面形貌及其 R_{RMS} . 结果发现, 对于 $T = 25, 100, 200$ °C 条件下所获得的 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜样品, $R_{\text{RMS}} \leq 0.5$ nm, 而对于 $T = 300, 350$ °C 时所获得的 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜样品, $R_{\text{RMS}} \geq 21$ nm. 图 4 所示为 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜的 R_{RMS} 随 T 的变化关系. 图 5 为 $T = 200, 300$ °C 条件下所获得的 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜的表面形貌. 由图 5 可见, $T = 300$ °C 生长得到的双层薄膜表面准周期性地分布着尺寸大于 100 nm 的岛状结构, 这显然对于提高其光散射效率是有利的. Ag/ZnO 双层薄膜中 ZnO 的 NBE 发光增强包括以下两个过程: 一是 ZnO 的发光光子能与沿 Ag/ZnO 界面的表面等离子体共振能之间的能量耦合所导致的电磁场能量的放大, 二是经由双层薄膜样品的表面散射将电磁场能量重新转换成光出射. 显然, 在第一个因素确定(即内量子效率确定)的前提下, 双层薄膜的发光增强因子 η 的提高有赖于其散射出光效率(即外量子效率)的增加. 本文的结果表明, 提高 Ag 膜生长温度 T 可有效地增加 Ag/ZnO 双层薄膜的表面粗糙度, 获得具有准周期性的岛状微结构, 从而有效地提高样品表面的散射出光效率. 并且, 通过提高 Ag 膜生长温度 T 来增加双层薄膜的表面粗糙度并形成准周期性微结构, 具有工艺简单和低成本的优点, 易于实现高发光效率双层薄膜的大面积制备.

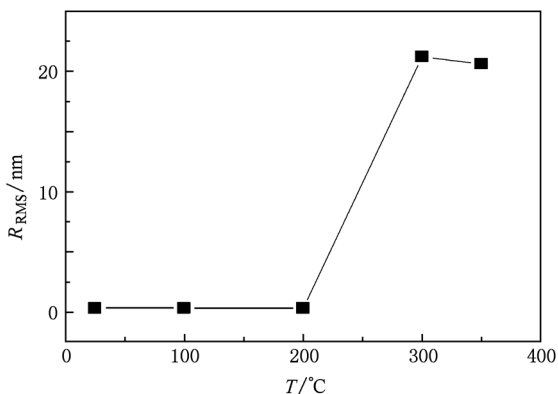


图 4 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜的 R_{RMS} 随 Ag 膜生长温度 T 的变化

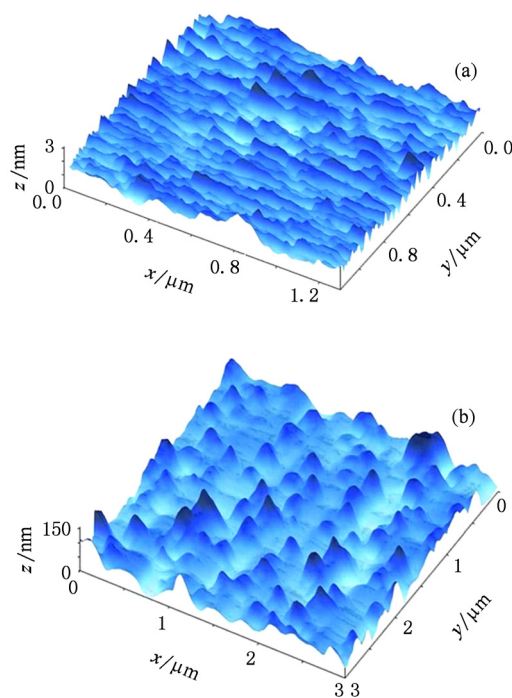


图 5 $T = 200, 300$ °C 生长条件下所获得的 Ag(8 nm)/ZnO(100 nm) 双层薄膜表面形貌的 AFM 照片 (a) $T = 200$ °C, $R_{\text{RMS}} = 0.5$ nm; (b) $T = 300$ °C, $R_{\text{RMS}} = 21.3$ nm

4. 结 论

利用两步生长法制备了 Si 基 Ag/ZnO(100 nm) 双层薄膜, 系统地研究了 Ag/ZnO(100 nm) 复合薄膜的 Ag 覆盖层厚度和生长温度 T 对 ZnO 的 NBE 发光增强因子 η 的影响. 结果表明, 以 ZnO(100 nm) 单层薄膜的 NBE 峰值发光强度为参照, 当 Ag 覆盖层厚度为 8 nm 时, 双层薄膜的 ZnO 的 NBE 发光增强因子 η 达到最大值 8.1. 另一方面, 在相同的 Ag 覆盖层厚度(8 nm)的前提下, $T \geq 300$ °C 条件下所获得的 Ag/ZnO 双层薄膜的 ZnO 的 $\eta \approx 18$, 比 $T \leq 200$ °C 条件下生长的样品大一倍以上. 高生长温度下得到的双层薄膜样品的高 η 值可归因于高表面粗糙度导致高的外量子效率. 因为粗糙的表面更有利于将耦合放大后的等离子体共振能转化为样品表面的散射出光, 实现发光增强. 这一优化的 Ag 覆盖层参数(厚度和生长温度)对于提高 ZnO 基复合材料的发光效率具有指导意义. 高发光效率的 Ag/ZnO 双层薄膜有望在新型表面等离子体电子学发光器件领域获得应用.

- [1] Ritchie R H 1957 *Phys. Rev.* **106** 874
- [2] Lal S, Link S, Halas N J 2007 *Nat. Photon.* **1** 641
- [3] Hao P, Wu Y H, Zhang P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6532 (in Chinese) [郝鹏、吴一辉、张平 2010 物理学报 **59** 6532]
- [4] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2567
- [5] Xue W R, Guo Y N, Zhang W M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2529
- [6] Stiles P L, Dieringer J A, Shah N C, Duynre R P V 2008 *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1** 601
- [7] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜、王京、曹丽冉、孙建、张晓丹、耿卫东、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [8] Huang Q, Zhang X D, Zhang H, Xiong S Z, Geng W D, Geng X H, Zhao Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047304
- [9] Lezec H J, Thio T 2004 *Opt. Express* **12** 3629
- [10] Hua L, Song G F, Guo B S, Wang W M, Zhang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7210 (in Chinese) [花磊、宋国峰、郭宝山、汪卫敏、张宇 2008 物理学报 **57** 7210]
- [11] Wang L C, Deng L, Cui N, Niu Y P, Gong S Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017303
- [12] Gong Z Q, Liu J Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067303
- [13] Okamoto K, Niki I 2004 *Nat. Mater.* **3** 601
- [14] You J P, Zhang X W, Fan Y M, Yin Z G, Cai P F, Chen N F 2008 *J. Phys. D* **41** 205101
- [15] Cheng P, Li D, Yuan Z, Chen P, Yang D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 041119
- [16] Liu K W, Tang Y D, Cong C X, Sum T C, Huan A C H, Shen Z X, Wang L, Jiang F Y, Sun X W, Sun H D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151102
- [17] Lai C W, Ong H C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 251105
- [18] Lin H Y, Cheng C L, Chou Y Y, Huang L L, Chen Y F 2006 *Opt. Express* **14** 2372
- [19] Gifford D K, Hall D G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4315
- [20] Qiu D J, Wan Z F, Cai X K, Yuan Z J, Hu L, Zhang B P, Cai C F, Wu H Z 2010 *Opt. Express* **18** 23385
- [21] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [22] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [23] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T, Wolff P A 1998 *Nature* **391** 667

Surface-plasmon-mediated emission enhancement from Ag-capped ZnO thin films*

Qiu Dong-Jiang[†] Fan Wen-Zhi Weng Sheng Wu Hui-Zhen Wang Jun

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 24 October 2010; revised manuscript received 3 December 2010)

Abstract

Ag/ZnO bilayer thin films are fabricated on Si substrates via two-step approach of “ZnO sputtering + Ag evaporation”. The enhancement of the near band edge (NBE) emission of the ZnO film is realized through coupling between the surface plasmon resonating energy at Ag/ZnO interface and the photonic energy of ZnO NBE emission. The dependence of the emission enhancement ratio η of ZnO on the thickness and the growth temperature T of Ag cap-layers are investigated. By evaporating Ag (8 nm) cap-layer onto ZnO (100 nm) film at high substrate temperatures ($T \geq 300$ °C), the η value reaches about 18, i. e., $\eta \approx 18$, which is more than twice that of Ag (8 nm)/ZnO (100 nm) bilayer films grown at low temperatures ($T \leq 200$ °C). It is found that the realization of the larger η can be ascribed to the bigger surface roughness of Ag/ZnO bilayer samples prepared under higher growth temperatures.

Keywords: surface plasmon resonance, composite thin film

PACS: 73.20.Mf, 72.80.Tm

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472058) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y4080171).

[†] E-mail: djqiu@zju.edu.cn