

# 脉冲激光沉积 ZnO 过程中等离子体的发射光谱研究和纳米薄膜的表征\*

蔡芸丽 王育珽 安帅吉 高皓桐 郝超群 刘宏宇  
曹世权 敏琦 孙对兄 苏茂根†

(西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

(2025 年 12 月 7 日收到; 2026 年 1 月 8 日收到修改稿)

在脉冲激光沉积中, 揭示等离子体参数与薄膜性能之间的内在关联性对于深入理解脉冲激光沉积物理机制具有重要意义, 也是脉冲激光沉积技术研究的重要目标之一. 本文系统地研究了不同激光能量 (200—500 mJ) 对 ZnO 靶烧蚀及纳米结构沉积的影响, 利用光学发射光谱对激光诱导 ZnO 等离子体进行了诊断, 分析了其电子密度 ( $N_e$ ) 和电子温度 ( $T_e$ ) 的时空演化规律. 结合各种表征手段对所制备的 ZnO 薄膜的表面形貌、分子结构、结晶质量及紫外光电性能进行了系统评估. 结果表明在 300 mJ 的激光能量下, 等离子体电子密度的空间分布最为稳定, 并且该条件下制备的薄膜表现出最优的紫外光电性能. 这一结果显示, 电子密度的空间分布稳定性与薄膜性能存在一定关联.

**关键词:** 脉冲激光沉积, 光学发射光谱法, 等离子体参数, ZnO 薄膜性能

**DOI:** 10.7498/aps.75.20251678

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251678

## 1 引言

脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 已经成为一种潜在的制造薄膜和各种材料纳米结构的技术, 因为它可以通过改变实验参数如激光波长<sup>[1]</sup>、背景气体气氛<sup>[2]</sup>、重复频率<sup>[3,4]</sup>、靶到衬底的距离<sup>[5,6]</sup>和衬底温度<sup>[7]</sup>等来控制纳米沉积物的大小和形状<sup>[8]</sup>, 并具有从靶材到衬底精确的化学计量转移、生长速度快、薄膜的结晶质量高、生长范围广等优点, 是目前发展复杂氧化物异质外延最流行的方法<sup>[9]</sup>. 近年来, 脉冲激光沉积技术在薄膜制备领域的应用日益广泛. 例如, Winiger 等<sup>[10]</sup>利用脉冲激光沉积方法在氧化镁 (MgO) 衬底上沉积了钛酸钡 (BTO) 薄膜, 通过测量其相对介电常数和线性

光电系数的频率响应, 证实了 PLD 技术成功生长出高质量 BTO 薄膜. Bancu 等<sup>[11]</sup>利用大面积 PLD 设备在 4 in 硅衬底上制备了铝掺杂氧化锌 (AZO) 薄膜, 通过表征其结构、光学及电学性能, 发现 AZO 薄膜具备低电阻率 ( $3.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )、高可见光透光率及优异的厚度均匀性, 证实 PLD 技术可实现大面积 AZO 薄膜的高质量生长. 刘金柱<sup>[6]</sup>则通过纳秒脉冲激光沉积技术在不同靶距条件下制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并借助多种表征手段进行分析, 结果表明 PLD 技术在成膜过程中能够较好地保持靶材成分的一致性.

然而, 尽管烧蚀羽流的特征以及喷射材料到达衬底时发生的成核机制共同决定了沉积物的性质, 但关于羽流的成分、动力学与沉积薄膜的结构、形貌之间的关联, 相关信息却十分有限<sup>[12]</sup>. 揭示等离

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFA1602500)、国家自然科学基金 (批准号: 12474279, 12204382) 和甘肃省自然科学基金 (批准号: 22ZD6FA021-5, 2025QNGR15) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [sung@nwnu.edu.cn](mailto:sung@nwnu.edu.cn)

子体参数与薄膜性能之间的内在关联,对阐明 PLD 技术的核心机制具有关键意义. 现有研究中,关于 PLD 制备薄膜及其性能表征的文献较为丰富,但针对烧蚀羽流的表征研究却相对匮乏.

在本文中,使用脉冲激光沉积法在 Si 基底和玻璃基底上制备了 ZnO 薄膜,利用光学发射光谱法 (OES) 以获得等离子体中存在的物质及其热力学参数信息,利用各种表征手段对 ZnO 进行了分析,通过分析等离子体光谱信息与薄膜性能参数,建立等离子体参数与薄膜性能之间的联系.

## 2 实验

为实现脉冲激光沉积 ZnO 薄膜,并研究 ZnO 等离子体中各粒子的时空演化特性,我们搭建了一套时间-空间分辨光谱测量系统. 薄膜沉积在真空环境中进行,实验前先将 PLD 矩形真空腔室的真空抽到  $5 \times 10^{-3}$  Pa,实验中使用尺寸为  $4 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 5 \text{ mm}$ ,纯度 99.99% 的 ZnO 靶,将其固定在二维移动样品架上,以均匀烧蚀. 采用 vLite-DW 激光器 (波长 1064 nm,脉冲宽度 10 ns,重复频率 10 Hz),在 200, 300, 400 和 500 mJ 这四种激光能量下烧蚀靶材沉积薄膜,所有的薄膜都在恒定的衬底温度下 (25 °C) 沉积,基底使用经乙醇超声清洗 10 min 的 Si 基底和玻璃基底,靶材距离基底 50 mm,沉积时间为 80 min,对应 48000 个脉冲.

沉积薄膜时,同时利用光栅光谱仪对激光烧蚀 ZnO 等离子体进行了检测. 收集光谱信号时,使用 10 cm 焦距的平凸透镜以 2 倍焦距对 ZnO 等离子体 1:1 成像于光谱仪狭缝,ICCD 对收集到的光信号进行进一步的处理转换并最终在电脑屏幕上输出. 光谱仪在采集光谱信息时的入射狭缝为 10  $\mu\text{m}$ ,门宽为 30 ns, MCP 增益为 0.

利用光栅光谱仪对四种激光能量下烧蚀的 ZnO 等离子体进行了检测,分析 ZnO 等离子体的电子温度和电子密度. 采用扫描电子显微镜 (德国 ZEISS Sigma 300) 观察沉积物的表面形态;利用 X 射线衍射仪 (BrukerD8 ADVANCE) 和微区拉曼光谱仪 (JY-HR800) 分析样品的晶体结构及分子键振动信息;在室温下,使用 He-Cd 激光器 (325 nm) 测量样品的光致发光 (PL) 光谱;采用紫外-可见分光光度计 (UV-3600) 记录样品的光谱吸收特性;四探针电阻测试仪 (ESR-4-6L) 测试样品的电学性质. 实验流程如图 1(a) 所示.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 光谱诊断分析

在近靶面 (<4 mm) 空间范围内对这四种激光能量下的 ZnO 等离子体的发射光谱进行时空分辨采集,背景扣除及强度修正后,得到了 ZnO 等离子体发射光谱结果,如图 1(b) 所示. 图 1(b) 展示了延迟时间为 90 ns,距离靶面 2.5 mm 探测位置处不同激光能量下的 ZnO 等离子体的发射光谱,可以发现 ZnO 等离子体发射光谱主要集中在 300—700 nm 的可见波段范围内,通过对比 NIST 数据库,将主要发射线在图中进行标记.

### 3.2 电子温度、电子密度

等离子体温度是使用玻尔兹曼图法从观察到的线的相对强度确定的;相对强度通常与上能级的总体成正比. 通过以下关系式提取等离子体温度<sup>[13]</sup>:

$$\ln \left( \frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki} g_k} \right) = \ln \left[ \frac{N(T)}{U(T)} \right] - \frac{E_k}{k_B T}, \quad (1)$$

式中,  $I_{ki}$  表示上下能级跃迁的积分线强度,下标  $k$  和  $i$  代表上能级和下能级;  $\lambda_{ki}$ ,  $A_{ki}$ ,  $g_k$  分别表示跃迁波长、跃迁概率和统计权值. 除此之外,中性粒子数密度、配分函数、上能级能量、玻尔兹曼常数和激发温度分别由  $N(T)$ ,  $U(T)$ ,  $E_k$ ,  $k_B$  和  $T$  表示.  $\ln(\lambda I/gA)$  与能量  $E_k$  的曲线是一条斜率为  $(-1/k_B T)$  的直线. 因此,可以在不知道中性数密度或配分函数的情况下确定等离子体温度. 典型的玻尔兹曼图如图 1(c) 所示.

等离子体电子温度的测定采用了 4 条中性锌 (Zn I) 和 2 条 (Zn II) 谱线,分别是 330.35, 334.61, 472.35, 481.19, 491.30 和 492.54 nm. 用这种方法测定等离子体温度必然存在误差,主要来自谱线的跃迁概率和综合强度的测量,相关参数如表 1 所列.

表 1 计算电子温度跃迁线用到的光谱参数  
Table 1. Spectral parameters used for calculating electron temperature transition lines.

$I_{\text{ou}}$	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$	$E_i/\text{eV}$	$E_j/\text{eV}$	$E_k/\text{eV}$	$g$	Ionization energy/eV
Zn I	330.35	12.0	4.0297	7.7827	5	9.39
Zn I	334.61	17.0	4.0779	7.7834	7	9.39
Zn I	472.35	4.58	4.0297	6.6545	3	9.39
Zn I	481.19	7.00	4.0779	6.6545	3	9.39
Zn II	491.30	18.20	12.0153	14.5389	6	17.96
Zn II	492.54	27.20	12.0216	14.5388	8	17.96

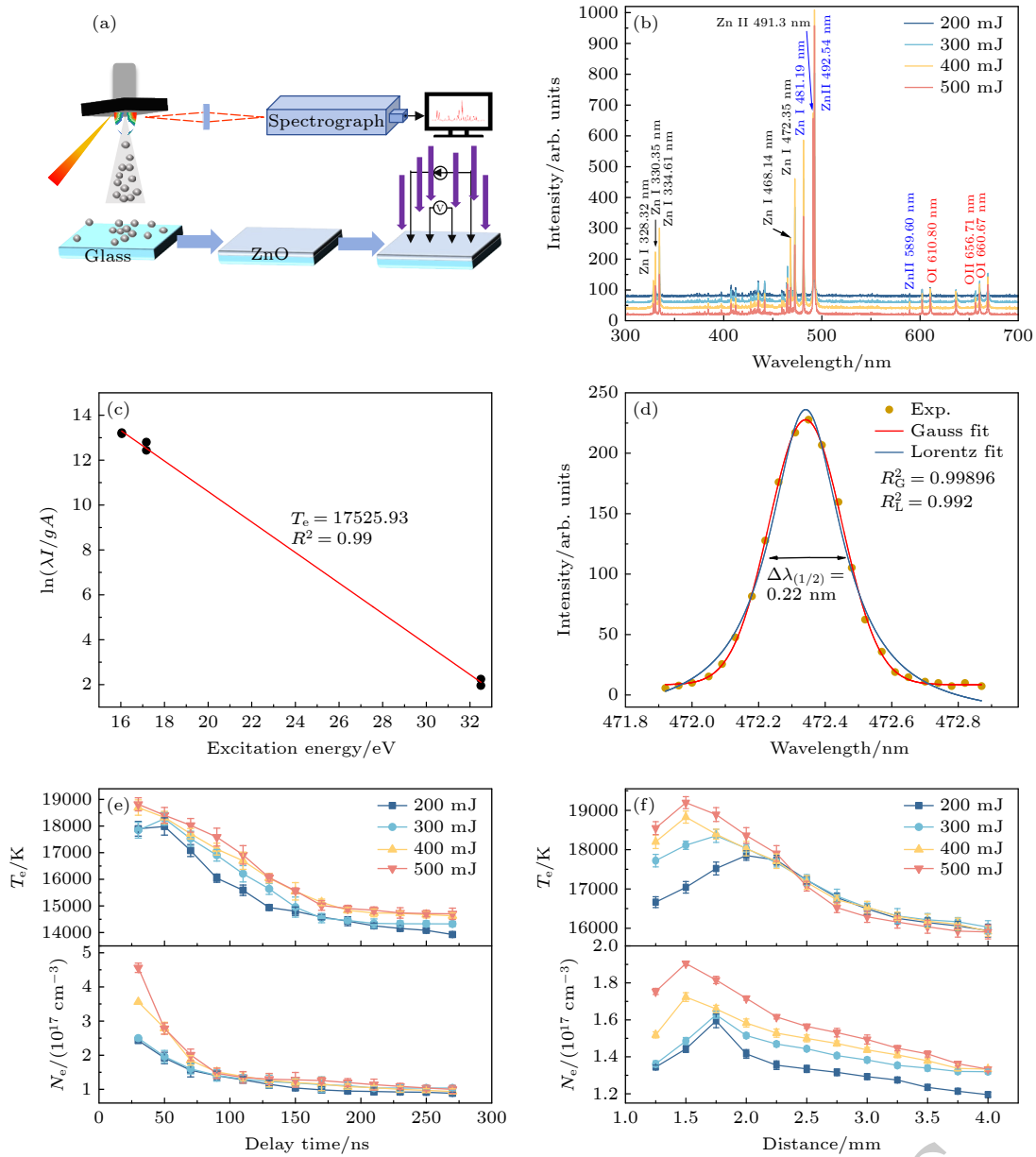


图 1 (a) 实验流程图; (b) 真空环境不同激光能量下 ZnO 等离子体光谱; (c) 延迟时间 70 ns, 激光能量 300 mJ 下 ZnO 靶的玻尔兹曼平面图; (d) Zn I 472.35 nm 的 Stark 展宽轮廓及洛伦兹线型拟合和高斯线型拟合; (e) 不同激光能量下, 电子温度和密度的时间演化; (f) 不同激光能量下, 电子温度和密度的空间演化

Fig. 1. (a) Experimental flow chart; (b) ZnO plasma spectra under different laser energies in a vacuum environment; (c) Boltzmann plot of the ZnO target, with a spectral acquisition delay time of 70 ns and a laser energy of 300 mJ; (d) Stark broadening profile of Zn I 472.35 nm and fitting with Lorentzian and Gaussian line shapes; (e) time evolution of electron temperature and density under different laser energies; (f) spatial evolution of electron temperature and density under different laser energies.

确定电子数密度 ( $N_e$ ) 的最可靠方法之一是测量中性原子或单电荷离子孤立线的斯塔克加宽轮廓. 斯塔克加宽轮廓的半高全宽 (FWHM) 与数密度的关系如下 [13]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega (N_e/10^{16}) + 3.5A(N_e/10^{16})^{1/4} \times \left[ 1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/2} \right] \omega \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (2)$$

式中,  $\omega$  为电子冲击宽度参数;  $A$  为离子展宽参数;  $N_e$  为电子数密度;  $N_D$  为德拜球中的粒子数. 上述式中的第一项为电子贡献的展宽, 第二项为离子展宽. 由于离子展宽的贡献通常很小, 因此可以忽略不计. 因此, 可简化为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left( \frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (3)$$

其中,  $\Delta\lambda_{1/2}$  谱线宽度;  $\omega$  为电子冲击展宽参数;

$N_e$  为电子数密度. 在图 1(d) 中, 我们显示了中性锌 (Zn I) 线在 472.35 nm 处的线轮廓, 以及高斯和洛伦兹线形状的最小二乘拟合, 该线的宽度为  $\Delta\lambda_{1/2}$ , Stark 展宽参数  $\omega$  见于 Griem<sup>[14]</sup> 的报道.

图 1(e) 和图 1(f) 给出了电子温度和电子数密度在不同激光能量下随延迟时间和空间距离的变化. 可以看出, 在低激光能量下, 电子温度随延迟时间的增加呈现先增加后下降的趋势; 而在高激光能量下, 电子温度只呈现下降趋势, 这主要是因为高激光能量下烧蚀靶材, 会在瞬间产生高温高密等离子体以至于它对后续激光产生屏蔽效应. 不同激光能量下电子密度随延迟时间都呈下降趋势. 对于 (1—4 mm) 的空间范围内, 不同能量下电子温度和电子密度均呈现先增加后下降的趋势, 并且距离越远, 电子温度和电子密度的下降趋势越平缓. 这主要是因为激光光子入射固体时, 引发表面粒子发射, 初始阶段自由电子通过多光子电离过程产生<sup>[8]</sup>. 随后级联电离机制启动并成为电子产生的主要途径, 当电子浓度趋近临界密度时, 电子-离子复合效应开始抑制密度增长<sup>[15]</sup>. 脉冲后期, 激光辐照度衰减导致电子重组速率超过产生速率.

为量化分析 ZnO 等离子体电子密度的空间分布平缓程度, 本研究进一步计算了不同激光能量下电子密度空间分布的标准差, 以定量表征其空间波动特征. 需说明的是, 标准差计算起点的选择基于电子密度峰值位置的分布规律: 由图 1(f) 可知, 200 和 300 mJ 激光能量下电子密度峰值出现在 1.75 mm 处, 而 400 和 500 mJ 激光能量下峰值位

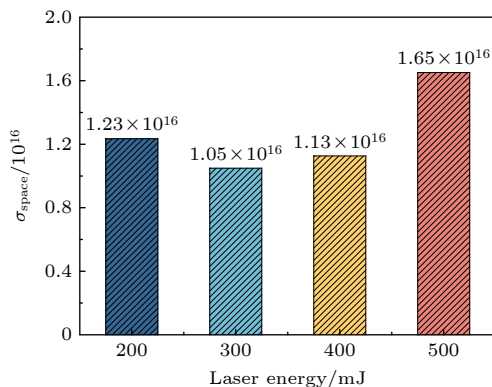


图 2 不同激光能量下的 ZnO 等离子体电子密度空间分布标准差分析

Fig. 2. Analysis of the spatial distribution standard deviation of ZnO plasma electron density under different laser energies.

置在 1.5 mm 处; 为确保不同激光能量组数据的可比性, 统一选取 1.75 mm 处作为标准差的计算起始点, 结果如图 2 所示. 从图 2 中可清晰地观察到, 300 mJ 激光能量下电子密度空间分布的标准差最小, 表明其电子密度随空间位置的变化最为平缓, 因此可推断 300 mJ 激光能量下更易制备出高质量的 ZnO 薄膜.

## 4 薄膜表征结果

### 4.1 薄膜形貌与结构分析

图 3(a) 为不同激光能量下烧蚀 ZnO 靶材所制备沉积物的 SEM 图像, 可见沉积物表面分布着不同尺寸与密度的颗粒. 从图 3(a) 图像中能清晰地观察到, 随着激光能量的升高, 沉积物的晶粒密度与平均尺寸均呈增大趋势, 200 mJ 时聚集体平均粒径为 50.63 nm, 300 mJ 时为 52.65 nm, 400 mJ 时为 52.67 nm, 500 mJ 时增至 68.02 nm.

进一步观察发现, 300 和 400 mJ 下沉积物表面的晶粒尺寸更均匀, 且二者数值十分相近; 而 200 和 500 mJ 时, 晶粒尺寸均匀性较差. 这一规律与电子密度的空间分布平缓程度呈现出一致性. 这说明在适当的能量范围中, ZnO 薄膜表面的晶粒尺寸非常相近, 这意味着激光能量的适当控制对于获得特定尺寸纳米晶粒至关重要.

从图 3(b) ZnO 薄膜的 XRD 图像中可以看出薄膜是多晶的, 与六方纤锌矿晶体结构非常吻合, 对照标准 PDF(PDF#36-1451) 卡片, 发现所有薄膜沿 (110) 平面具有很强的取向, 还观察到所有薄膜沿 (100) 晶面以及 300 mJ 沿 (102) 晶面的弱反射. 随着激光能量的增加, (110) 晶面的衍射峰变得更加尖锐, 峰值也增加, 在 300 mJ 时达到峰值, 然后随着激光能量的增加衍射峰值持续降低. 低激光能量下, 靶材烧蚀产生的粒子少且动能不足, 导致“旧”粒子未充分扩散排列时, “新”粒子已附着堆积, 形成不规则团簇, 对应 ZnO 薄膜衍射峰弱、半高宽 (FWHM) 大, 结晶性差. 当激光能量达 300 mJ 时, 高能烧蚀产生的粒子动能充足, 撞击衬底后可均匀扩散平铺, 成核生长为物相均一、颗粒规则的薄膜, 对应 ZnO 薄膜衍射峰增强、FWHM 减小, 结晶性提升. 但是激光能量过高, 靶材会被灼烧出不均的大颗粒, 干扰薄膜有序生长, 同样导致衍射峰弱、FWHM 增大<sup>[16]</sup>. 结果表明 300 mJ 薄膜结晶

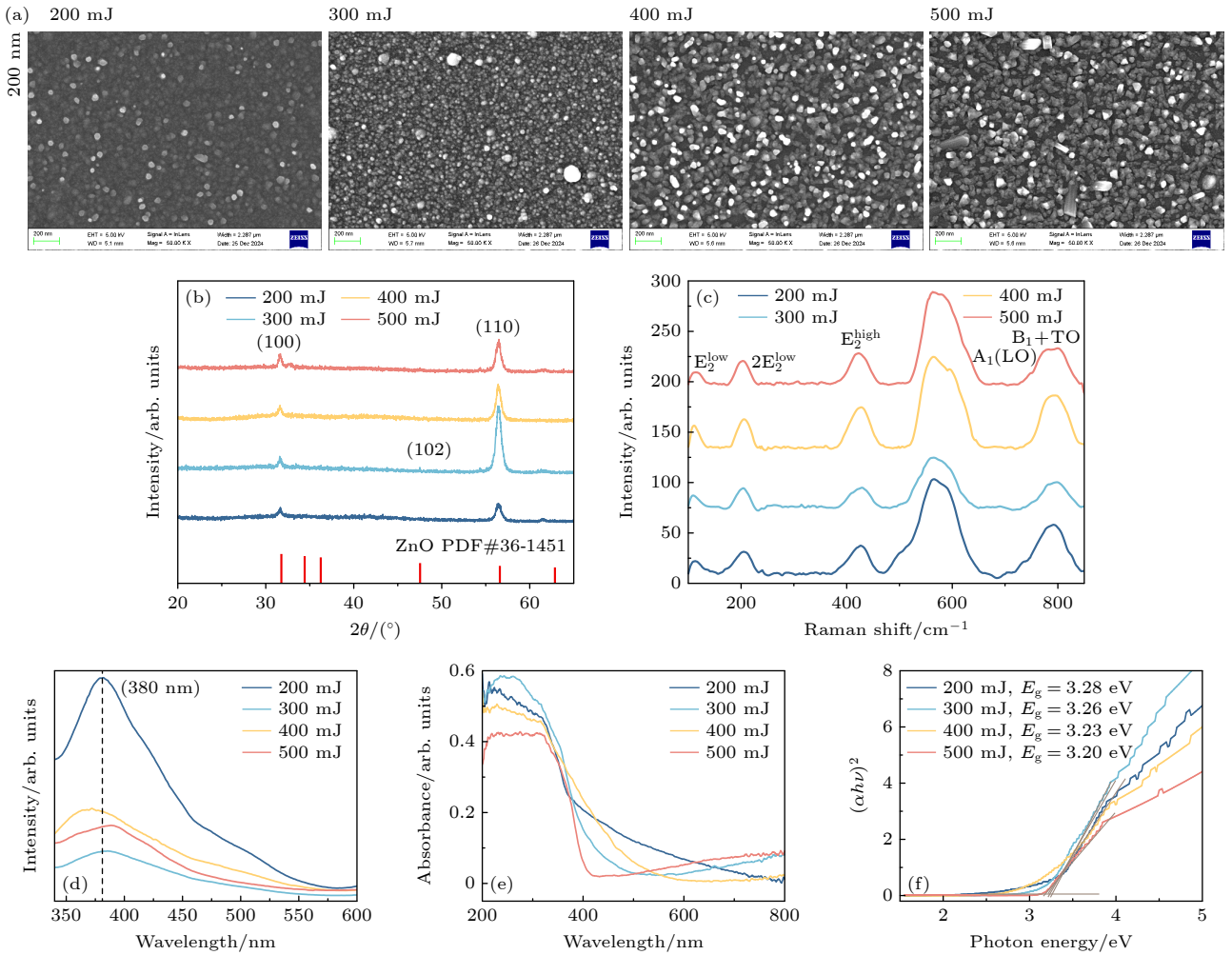


图 3 不同激光能量下, ZnO 薄膜的表征结果 (a) SEM 图像; (b) XRD 图; (c) 拉曼光谱; (d) PL 光谱; (e) 吸收光谱; (f) 带隙图  
 Fig. 3. Characterization results of ZnO thin films under different laser energies: (a) SEM images; (b) XRD pattern; (c) Raman spectra; (d) PL spectra; (e) absorption spectra; (f) bandgap diagram.

质量较好, 较小的 FWHM 表明薄膜具有较大的晶粒和较低的微观应力, 这对于提高薄膜的光电性能非常有利的<sup>[17]</sup>.

图 3(c) 展示了  $100\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  范围内的典型拉曼光谱, 可清晰地观测到 ZnO 的特征散射峰:  $104\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2(\text{low})}$  模),  $204\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2(\text{low})}$  的倍频模式),  $434\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2(\text{high})}$  模),  $574\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(\text{LO})$  模),  $794\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1+\text{LO}$  模)<sup>[18]</sup>. 其中,  $434\text{ cm}^{-1}$  处的  $E_{2(\text{high})}$  模是纤锌矿相的标志性振动, 这与 XRD 分析结果一致; 其波数低于无应力块体 ZnO 的  $437\text{ cm}^{-1}$ <sup>[19]</sup>, 尤其是除了  $300\text{ mJ}$  之外其他几个能量下制备的薄膜, 说明薄膜处于拉伸应力状态, 这源于 ZnO 与玻璃衬底的热膨胀系数不匹配<sup>[20]</sup>.  $574\text{ cm}^{-1}$  处的  $A_1(\text{LO})$  模与氧空位、锌填隙 ( $\text{Zn}_i$ ) 等缺陷相关<sup>[21]</sup>. 从拉曼谱图可见, 该峰强度随激光能量增加呈“先降后升”趋势,  $300\text{ mJ}$  时峰强最

低, 这说明在激光能量较低和较高时缺陷 (氧空位和锌间隙) 数量增加, 而在  $300\text{ mJ}$  激光下制备的薄膜缺陷较少. 这是因为低激光能量下, 等离子体粒子速度慢、能量低, 到达衬底的粒子没有足够的能量扩散迁移, 因此薄膜缺陷较多; 当激光能量增大, 粒子速度与能量提升, 能充分迁移至合适晶格位, 有利于成核与晶粒生长, 减少间隙原子 (如  $\text{Zn}_i$ ) 和内应力, 薄膜缺陷减少、质量提升、晶粒长大; 但是激光能量过高, 粒子密度与通量过大, 即便能量充足, 也因迁移时间不足而堆积, 反而形成更多缺陷<sup>[22]</sup>.

## 4.2 光学性质分析

图 3(d) 显示了 ZnO 的 PL 光谱, 从图中可以看出不同激光能量下制备的薄膜的荧光光谱谱线轮廓趋势基本一致, 都在  $380\text{ nm}$  处有一处紫外发

射峰. 这表明在室温和 325 nm 波长下激发的所有样品在紫外区的 380 nm (3.26 eV) 处都有一个比较强烈的峰值. 这是通过激子-激子碰撞过程重新组合激子, 导致在紫外区域出现与间隙能量一样大的发射峰.

图 3(e) 显示了不同激光能量下制备的薄膜的吸光度变化, 观察显示在不同激光能量下制备的样品在 300—800 nm 波长范围内表现出相似的吸收趋势, 所有样品在 400 nm 以下的紫外区域都表现出强烈的吸收. 薄膜吸光度随着激光能量的增加先增加到最高值然后又开始下降, 在 300 mJ 下制备的薄膜具有最大吸光度. 但是所有条件下的薄膜样品都具有较低的光吸收, 这有可能是由于 ZnO 薄膜中的污染物, 如氧空位和锌间隙作为供体缺陷造

成的<sup>[23]</sup>.

此外, 根据下面方程式, 通过使用 Tauc 模型计算薄膜的光学带隙<sup>[24]</sup>:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n, \quad (4)$$

其中  $\alpha$  是光吸收系数;  $h$  是普朗克常数;  $\nu$  是光子频率;  $A$  是与导带和价带性质相关的方程常数;  $n$  是指数因子;  $E_g$  是材料的带隙. 对于公式中的  $n$  值, 对直接带隙半导体取  $n = 0.5$ , 间接带隙半导体取  $n = 2$ . 氧化锌属于直接带隙半导体, 所以  $n$  取 0.5. 代入数值, 得到薄膜的光学带隙. 如图 3(f) 所示, 薄膜的能带隙被确定在 3.20—3.28 eV 的范围内, 并且激光能量越低制备的薄膜带隙越大. 带隙能量变化可能是由于沉积薄膜的形态、原子距离、晶粒尺寸变化和晶体的改进造成的<sup>[25]</sup>.

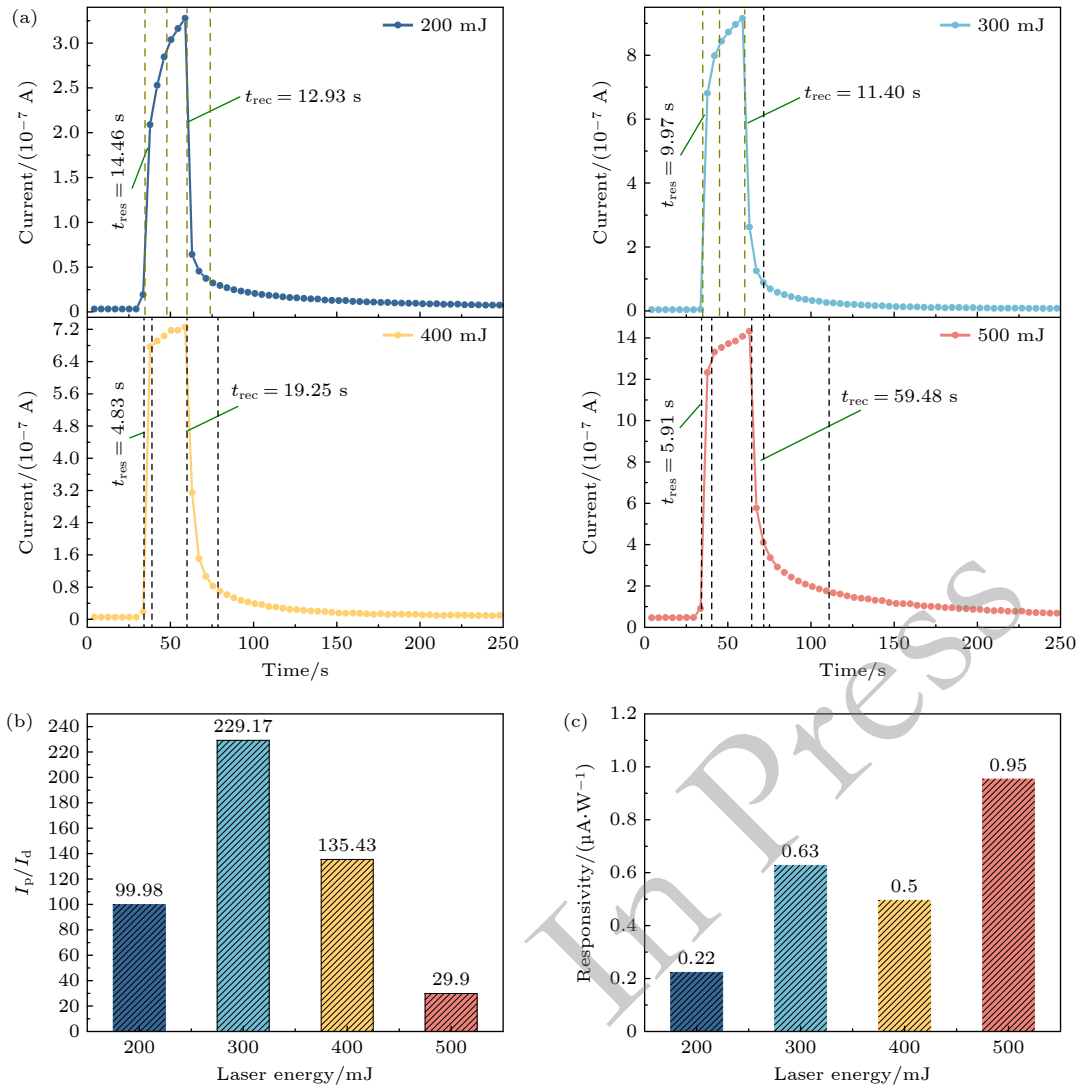


图 4 (a) 不同激光能量下制备的 ZnO 薄膜在紫外光 ( $\lambda = 365$  nm) 下光电流与时间的关系; (b) 光暗电流比; (c) 响应度

Fig. 4. (a) Relationship between photocurrent and time of ZnO films prepared at different laser energies under ultraviolet light ( $\lambda = 365$  nm); (b) the ratio of light to dark current; (c) the responsivity.

### 4.3 紫外光电性质

利用四探针电阻仪的二线制测量了 ZnO 薄膜的光电特性. 图 4(a) 显示了在波长为 365 nm、光功率密度为 363.3 mW/cm<sup>2</sup> 的紫外光照射下, ZnO 薄膜的光电流特性. 图 4(b) 给出了时间依赖性 ( $I_p/I_d$ ) 光电流测量值. 在没有紫外光的情况下, 确定  $I_d$ , 当用紫外光照射样品时, 检测器电流增加, 直到达到饱和状态, 得到  $I_p$ , 之后去除紫外光, 光电流开始下降, 但由于样品中长时间的持续光电导性, 它没有达到初始值. 响应时间和下降时间是探测器中的重要参数, 用于确定探测器对快速变化信号的响应. 响应时间 (即“上升时间”) 通常定义为光电流从饱和值的 10% 增加到 90% 所需的时长, 而恢复时间 (又称“下降时间”) 则是光电流降低至饱和值 10% 所需的时间. 探测器的响应度 ( $R$ ) 使用以下公式计算<sup>[26]</sup>:

$$R = I_p/P_m, \quad (5)$$

其中,  $P_m$  是光的入射功率,  $I_p$  是探测器的光电流.

图 4 给出了所有能量条件下 ZnO 薄膜的响应时间和恢复时间、光暗电流比和响应度. 500 mJ 下制备的薄膜紫外辐射最高响应电流  $I_p = 1.43 \mu\text{A}$ , 这可能是 500 mJ 下制备的薄膜氧空位数量较多, 导致电子浓度和迁移率的增加从而提高了薄膜的电导率.

观察不同激光能量下薄膜的光暗电流比, 发现其随激光能量增加呈“先升后降”趋势, 在 300 mJ 时达到峰值 (229). 而响应度则在 500 mJ 时最大、300 mJ 次之, 这是因为响应度主要依赖于光电流. 与其他研究者<sup>[27-31]</sup> 采用不同方法制备的 ZnO 基紫外探测器相比, 本研究的 ZnO 薄膜展现出较高的紫外灵敏度与更快的响应速度. 综合来看, 300 mJ 下制备的薄膜紫外性能最优, 400 mJ 次之, 这一规律恰好与电子密度的空间标准差变化对应. 这说明等离子体电子密度的空间分布平缓性可以表征薄膜的性能. 这可能是因为 ZnO 靶材经激光烧蚀后会形成等离子体, 其成分包含中性 Zn/O 原子、离化态 Zn<sup>+</sup>/O<sup>-</sup> 等离子, 同时靶材表面会产生大量高能自由电子. 根据等离子体准电中性原理, 电子密度的空间分布与离子 (尤其是主导沉积的 Zn<sup>+</sup> 和 O<sup>-</sup>) 密度分布在宏观上紧密耦合. 当电子密度沿空间位置平缓衰减、波动较小时, 离子密度的空间梯度也更小. 这一特性直接转化为衬底不同位置的离子通量空间均匀性, 避免了因羽辉剧烈起伏或强激波结

构导致的局部通量过高或过低问题, 为薄膜在整个衬底上的均匀生长奠定了核心基础.

## 5 结 论

本文搭建了集成等离子体光谱监测功能的脉冲激光沉积 (PLD) 薄膜装置, 在 200, 300, 400 和 500 mJ 激光能量下烧蚀 ZnO 靶材并沉积薄膜. 采用光学发射光谱 (OES) 分析 ZnO 等离子体光谱特性, 结合多种常用表征手段系统研究了薄膜的形貌、物相、光学性能、电学性能及紫外光电性能. 结果表明, 不同激光能量下, 电子温度与电子密度的变化趋势基本一致, 仅数值存在差异, 且随激光能量升高而增大; 尤为值得关注的是, 300 和 400 mJ 时电子密度的空间分布更平缓, 尤其是 300 mJ. 对薄膜而言, 激光能量越高, 沉积物表面晶粒的密度与平均尺寸越大, 禁带宽度越窄; XRD 与 UV-vis 显示, 薄膜的结晶质量和紫外光吸收能力随激光能量增加呈“先升后降”趋势, 均在 300 mJ 时达到峰值. 光电性能测试进一步证实, 300 和 400 mJ 下制备的 ZnO 薄膜紫外性能更优, 灵敏度分别可达 229 倍和 135 倍.

通过对比分析等离子体性质与薄膜性能, 结果表明脉冲激光沉积 (PLD) 过程中, 电子密度的空间分布稳定性与薄膜性能存在一定关联. 尽管该结论仍需进一步验证, 但为后续深入探究二者的内在作用机制提供了重要理论参考.

未来可从两方面展开深化研究: 一方面引入可控氧分压, 调控等离子体环境; 另一方面结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 与 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 等精准表征手段, 系统解析激光能量对薄膜化学计量比、氧空位微观形态及 Zn—O 化学键合特性的调控机制, 进而为建立等离子体参数与薄膜性能的定量关联提供更全面的实验支撑与理论依据.

## 参考文献

- [1] Haider A J, Alawsi T, Haider M J, Taha B A, Marhoon H A 2022 *Opt. Quantum Electron.* **54** 488
- [2] Shepelin N A, Tehrani Z P, Ohannessian N, Schneider C W, Pergolesi D, Lippert T 2023 *Chem. Soc. Rev.* **52** 2294
- [3] Haider A J, Jabbar A A, Ali G A 2021 *J. Phys. Conf. Ser.* **1795** 012015
- [4] Govindassamy G A, Prentice J J, Lunney J G, Eason R W, Mackenzie J I 2022 *Appl. Phys. A* **128** 577
- [5] Lu Y, Huang G, Wang S, Wei S, Tian F, Li W, Cao H,

- Cheng Y 2021 *Appl. Surf. Sci.* **541** 148573
- [6] Liu J Z 2021 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [刘金柱 2021 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [7] Masood K B, Kumar P, Malik M A, Singh J 2021 *Emergent Mater* **4** 737
- [8] Wang Y 2023 *M. S. Thesis* (Lanzhou: Northwest Normal University) (in Chinese) [王源 2023 硕士学位论文 (兰州: 西北师范大学)]
- [9] Huang Y L, Liu H J, Ma C H, Yu P, Chu Y H 2019 *Chin. J. Phys.* **60** 481
- [10] Winiger J, Keller K, Moor D, Baumann M, Kim D, Chelladurai D, Kohli M, Blatter T, Déneraud E 2024 *Adv. Mater. Interfaces* **11** 2300665
- [11] Bancu E I, Ion V, Sopronyi M A, Antohe S, Scarisoreanu N D 2025 *Nanomaterials* **15** 1722
- [12] Sanz S M, López-Arias M, Rebollar E, Nalda R De, Castillejo M 2011 *J. Nanopart. Res.* **13** 6621
- [13] Hanif M, Salik M, Baig M A 2013 *Plasma Chem. Plasma Process.* **33** 1167
- [14] Griem H R, Scott F R 1965 *Am. J. Phys.* **33** 864
- [15] Wang Y, Gao Y Q, Cai Y L, Su M G, Dong C Z 2024 *J. Northwest Normal Univ. (Nat. Sci.)* **60** 51 (in Chinese) [王源, 高亚青, 蔡芸丽, 苏茂根, 董晨钟 2024 西北师范大学学报 (自然科学版) **60** 51]
- [16] Liu S H 2022 *M. S. Thesis* (Wuhan: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [刘世航 2022 硕士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]
- [17] Liu S S 2024 *M. S. Thesis* (Nanchang: Nanchang University) (in Chinese) [刘舒舒 2024 硕士学位论文 (南昌: 南昌大学)]
- [18] Yahia S B, Znaidi L, Kanaev A, Petitet J P 2008 *Spectrochim. Acta, Part A* **71** 1234
- [19] Yang T Y, Kong C Y, Ruan H B, Qin G P, Li W J, Liang W W, Meng X D, Zhao Y H, Fang L, Cui Y T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037703 (in Chinese) [杨天勇, 孔春阳, 阮海波, 秦国平, 李万俊, 梁薇薇, 孟祥丹, 赵永红, 方亮, 崔玉亭 2013 物理学报 **62** 037703]
- [20] Wang L, Pu Y, Chen Y, Mo C L, Fang W Q, Xiong C B, Dai J N, Jiang F Y 2005 *J. Cryst. Growth* **284** 459
- [21] Ismail A, Abdullah M J 2013 *J. King Saud Univ. Sci* **25** 209
- [22] Yang S Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong Normal University) (in Chinese) [杨善迎 2012 博士学位论文 (济南: 山东师范大学)]
- [23] Abdulrahman A F, Abd-Alghafour N M, Ahmed S M 2021 *Sens. Actuators, A* **323** 112656
- [24] Zhou M, Wen G X, Gan X Y, Zhang P, Cai Y L, Fan Z P, Yang Y L, Su M G 2024 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **35** 1147
- [25] Ouyang Y B 2009 *M. S. Thesis* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [欧阳逸冰 2009 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [26] Abbas S I, Alattar A M, Al-Azawy A A 2024 *J. Opt.* **53** 396
- [27] Hsiao C H, Huang C S, Young S J, Chang S J, Guo J J, Liu C M, Yang T Y 2013 *IEEE Trans. Electron Devices* **60** 1905
- [28] Mohammad S M, Hassan Z, Ahmed N M, Bououdina M 2015 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **26** 1322
- [29] Kumar N, Srivastava A 2017 *J. Alloys Compd.* **706** 438
- [30] Lam K T, Hsiao Y J, Ji L W, Fang T H, Hsiao K H, Chu T T 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 31
- [31] Young S J, Liu Y H, Shiblee M N I, Ahmed K, Lai L T, Nagahara L, Thundat T, Yoshida T, Arya S, Furukawa H, Khosla A 2020 *ACS Appl. Electron. Mater* **2** 3522

# Study on the emission spectroscopy of plasma and characterization of nanofilms during pulsed laser deposition of ZnO\*

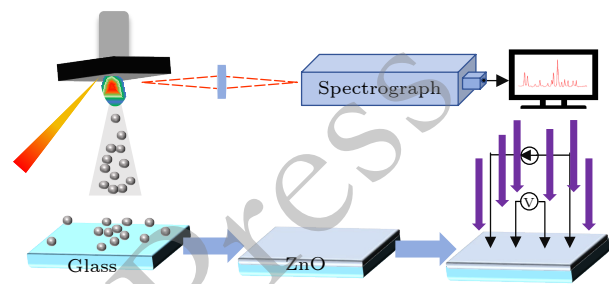
CAI Yunli   WANG Yuting   AN Shuaiji   GAO Haotong   HAO Chaoqun  
LIU Hongyu   CAO Shiquan   MIN Qi   SUN Duixiong   SU Maogen<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Material of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

( Received 7 December 2025; revised manuscript received 8 January 2026 )

## Abstract

To reveal the intrinsic correlation between plasma parameters and thin film properties, this study systematically investigates the regulatory effects of different laser energies (200–500 mJ) on the ablation behavior of ZnO targets and the deposition process of nanostructures. First, optical emission spectroscopy (OES) was employed to diagnose and analyze the spectral characteristics of ZnO plasma during pulsed laser deposition (PLD). The results show that under different laser energies, the evolution trends of plasma electron temperature and electron density are consistent, with only numerical differences; both parameters increase with the elevation of laser energy. Notably, when the laser energy is 300 mJ, the spatial distribution of plasma electron density exhibits the optimal uniformity and stability. Furthermore, the deposited thin films were systematically characterized using multi-dimensional characterization methods (including morphology, phase, optical, electrical, and ultraviolet (UV) optoelectronic performance tests). The results indicate that when the laser energy is 300 mJ, the crystallinity and UV optoelectronic performance of the prepared ZnO films reach the optimal level. Through the correlation analysis between plasma characteristics and film properties, it can be preliminarily inferred that there exists a distinct intrinsic correlation between the spatial distribution stability of plasma electron density and film properties during the PLD process. Although the universality of this conclusion still requires support from more experimental data, this study provides important theoretical and experimental references for the subsequent in-depth exploration of the interaction mechanism between plasma parameters and film properties.



**Keywords:** pulsed laser deposition, optical emission spectroscopy, plasma parameters, ZnO film properties

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251678](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251678)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251678](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251678)

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2022YFA1602500), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474279, 12204382), and the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant Nos. 22ZD6FA021-5, 2025QNGR15).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [sung@nwnu.edu.cn](mailto:sung@nwnu.edu.cn)