

# 蓝宝石光纤端面上 ZnO 薄膜的制备 及其温变光学特性<sup>\*</sup>

隋成华<sup>1)†</sup> 蔡萍根<sup>1)</sup> 许晓军<sup>1)</sup> 陈乃波<sup>2)</sup> 魏高尧<sup>1)</sup> 周 红<sup>1)</sup>

1) (浙江工业大学应用物理系 杭州 310032)

2) (浙江工业大学之江学院理学系 杭州 310024)

(2008 年 8 月 27 日收到, 2008 年 10 月 22 日收到修改稿)

介绍了利用电子束蒸发技术在蓝宝石光纤端面上生长具有良好表面形貌和晶体结构的 ZnO 薄膜方法. 不同测试温度(室温至 773 K)条件下的透射光谱显示, 蒸镀在蓝宝石光纤端面上的 ZnO 薄膜, 其光学吸收边随温度升高而发生红移现象, 且禁带宽度和热力学温度之间满足  $E_g(T) = 3.40 - 4.91 \times 10^{-4} T$  的关系. 这为今后进一步利用 ZnO 薄膜的禁带宽度检测相应的环境温度, 研制以 ZnO 薄膜为敏感材料的新型宽量程光纤温度传感器打下了良好的基础.

关键词: ZnO 薄膜, 蓝宝石光纤, 光学吸收边, 光纤温度传感器

PACC: 7865K, 8115, 6890

## 1. 引 言

ZnO 是一种 II-VI 族半导体材料, 通常它在 0.4—2  $\mu\text{m}$  甚至更长的波长范围内都是透明的, 具有熔点高、激子束缚能大、光电和压电性能优良、化学稳定性好等优点<sup>[1-8]</sup>, 因而在发光器件、紫外光探测器、集成光学以及太阳电池的透明电极等领域有着重要的应用. 由于 ZnO 原料易得、制备成本低、工艺简单、外延生长温度低, 且对环境无毒无害, 对衬底也没有苛刻的要求, 目前, 国际上在 ZnO 的基础研究和器件研制领域已取得了众多突破性的进展<sup>[2-5, 8]</sup>. 大量围绕 ZnO 薄膜的物理性质展开的研究结果已表明, ZnO 薄膜的光学、电学参数对外界环境的改变比较敏感, 例如外界压力、温度、外加电场的改变往往会导致 ZnO 薄膜光学吸收边的移动. 我们先期围绕蓝宝石基片(1 cm × 1 cm)上生长的 ZnO 薄膜光学吸收边的温变特性所展开的研究结果也已显示, 无论是在 10—300 K, 还是在 300—573 K 的测试范围内, ZnO 薄膜的禁带宽度均会随着测试温度的升高而减小<sup>[9, 10]</sup>. 换言之, 一旦确定禁带宽度与温度之间的转换关系, 则通过测量禁带宽度的变化即可获得相应的环境温度值. 由此可见, ZnO 薄膜在温度

传感领域同样有着潜在的应用价值.

由于光纤温度传感器具有灵敏度高、响应快、抗腐蚀、绝缘性好、体积小、抗干扰能力强等独特的优点, 不仅可以完成特殊条件下的测量工作, 而且比常规检测技术具有更多的优势, 是传感技术发展的一个主导方向<sup>[11]</sup>. 当前, 市场上已涌现出多种具有实时监控能力的光纤温度传感器, 利用半导体晶体薄片(例如砷化镓、碲化镉)吸收光谱的温变特性制成的吸收式温度传感器便是其中之一<sup>[12]</sup>, 但是此类传感器存在着结构复杂、制作成本较高, 且测温范围相对较窄的不足. 为此, 将同样具有半导体温变特性且热稳定性良好的 ZnO 薄膜作为敏感材料取代常规的半导体晶片, 直接蒸镀在耐高温、紫外光学损耗较小的蓝宝石光纤端面上, 制作一种结构简单、操作方便、成本较低并可将来高温和低温测量功能集成的新型宽量程光纤温度传感器具有重要的意义. 因而, 选择合适的光纤和薄膜制备工艺, 实现 ZnO 薄膜在光纤端面上的良好生长, 是成功研制出新型宽量程光纤温度传感器的前提. 本文中我们尝试采用电子束蒸发技术, 在耐高温、大直径的蓝宝石光纤端面上生长了具有良好的 *c* 轴择优取向的 ZnO 晶体薄膜, 并分析了其在不同测试温度(室温至 773 K)下的透射光谱, 获得了禁带宽度与温度之间的数值关系, 这为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60777034)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: suich@zjut.edu.cn

今后进一步研制以 ZnO 薄膜为敏感材料的新型宽量程光纤温度传感器打下了良好的基础。

## 2. 实验方法

采用电子束蒸发技术,在长度为 15.00 mm,直径为 0.980 mm 的(0001)蓝宝石裸光纤端面上沉积生长 ZnO 薄膜。样品制备前,首先对光纤端面进行抛光处理,然后用无水酒精和去离子水对光纤及端面进行超声清洗,然后用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 比例为 3:1 的混合溶液水浴加热至 373 K 浸泡 10 min,去除光纤表面的油污及其他污染物。最后,用去离子水加热冲洗 3 次并烘干,快速放入真空室。靶材是由高纯的 ZnO 粉末(99.99%)经研磨、锻压片、烧结而成的 ZnO 陶瓷。预真空度为  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,镀膜过程中通 O<sub>2</sub>(99.999%),O<sub>2</sub> 分压为  $8 \times 10^{-3}$  Pa。镀膜时,蓝宝石光纤的温度为 523 K,改变沉积速率和时间(0.5—3 h)即可获得不同的薄膜厚度。同组实验中准备了 1 cm × 1 cm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)的基片,用于测量相同条件下蓝宝石光纤端面上薄膜的名义厚度。样品制备后,利用 Multimode Nanoscope Di 3000 型原子力显微镜(AFM)和 D8 Discover 型掠入射 X 射线衍射(GIXRD, Cu K $\alpha$ , 波长为 0.15406 nm)技术对蓝宝石光纤端面上 ZnO 薄膜样品的表面形貌和结构进行了测量和分析,利用 TS100A 型光纤光谱仪研究了样品在紫外和可见光波长范围内透射光谱随波长和温度的变化关系。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 光学原理

半导体材料的光学吸收特性可用 Lambert 吸收定律表示为<sup>[13]</sup>

$$I = I_0 \exp(-\alpha d). \quad (1)$$

这里  $I$  和  $I_0$  分别为透射光强和入射光强; $d$  为半导体材料厚度;ZnO 的吸收系数  $\alpha$  可表示为<sup>[14,15]</sup>

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2, \quad (2)$$

式中, $C$  是与材料有关的常数; $h\nu$  为光子能量; $E_g$  为材料的禁带宽度,随温度而变。如果用  $T_R$  表示薄膜的透射率,则根据(1)式可推导出

$$\alpha = -\frac{\lg T_R}{d}. \quad (3)$$

因此只要将  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系曲线的直线部分外推延长至  $x$  轴即可确定禁带宽度  $E_g$ ,从而确定温度  $T$  和禁带宽度  $E_g$  之间的关系。随着温度的升高,由于晶格膨胀,原子围绕其平衡晶格点的振动加剧将引起能隙改变,从而光学吸收边的波长也将发生相应的变化。因此,可根据已测到的样品透射光谱来确定禁带宽度  $E_g$ ,从而可测量出当时测量环境的温度。这为利用 ZnO 薄膜光学吸收边随温度变化而移动的特性,研制以 ZnO 薄膜为敏感材料的新型宽量程光纤温度传感器提供了理论依据。

### 3.2. 形貌与结构分析

图 1 是用 AFM 观测到的蓝宝石光纤端面上 ZnO 薄膜的表面形貌图,其中薄膜名义厚度  $d$  为 500 nm。观测的样品区间范围为  $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 。从图 1 可见,利用电子束蒸发所制备的 ZnO 薄膜表面较为平整致密,粗糙度较小,其最大粗糙度约为 5.8 nm,且轮廓算术平均偏差仅为 1.6 nm,这与沉积在蓝宝石基片上的 ZnO 薄膜表面形貌情况相一致<sup>[16]</sup>。光滑的表面形貌将使该薄膜在可见光区域具有较高的透射率。

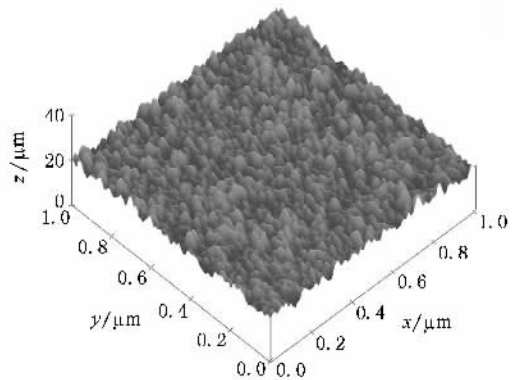


图 1 生长在蓝宝石光纤端面(0001)上的 ZnO 薄膜的 AFM 图

为了进一步研究蓝宝石光纤端面上的 ZnO 薄膜的结晶特征,我们对 ZnO 薄膜进行了 GIXRD 分析。GIXRD 被广泛地用于薄膜微结构特性的分析。它是通过固定某掠入 X 射线的入射角  $\Omega$ ,而做  $2\theta$  扫描。以不同的角度入射的 X 射线在薄膜中的穿透深度是不同的,因此,一定入射角度的 XRD 谱能够反映一定穿透深度的相成分。在我们的实验中,采用  $\Omega = 2^\circ$  的  $2\theta$  扫描,在入射角较小情况下,入射光只扫到薄膜而不涉及到基底,从而消除了谱图中基底 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的影响。GIXRD 分析结果如图 2 所示,

在  $2\theta = 34.437^\circ$  处, 出现了一个较为明显的衍射峰, 对应着 ZnO 的(0002)面, 这表明薄膜具有良好的  $c$  轴择优取向. 由于 ZnO 晶体的(0002)晶面的表面能密度最低<sup>[17]</sup>, 因而在生长过程中(0002)晶面不断长大, 而其他晶面的生长却受到抑制, 薄膜沿 0001 方向呈择优取向, 薄膜内部结构具有较强的有序性. 这种结构的 ZnO 薄膜具有较强而稳定的压电、光电效应和紫外吸收<sup>[18,19]</sup>. ZnO 薄膜(0002)衍射峰的峰位半高宽(FWHM)为  $0.301^\circ$ . 由衍射公式, 计算出样品的晶面间距  $a = 0.2602$  nm; 用 Scherrer 公式计算得到样品平均晶粒尺寸  $D = 27.6$  nm, 这一结果说明该薄膜结晶状况良好.

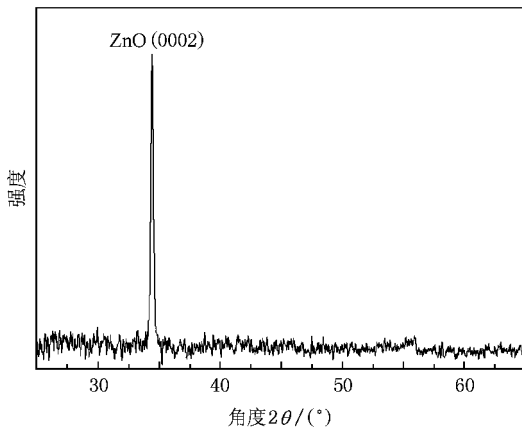


图2 蓝宝石光纤端面上的 ZnO 薄膜 XRD 谱

### 3.3. 光谱分析

薄膜的生长行为不仅与膜基之间的晶格失配度有关, 而且从微观角度上看, 基片表面的微观状态也影响着薄膜的成核过程和生长行为, 特别是对 ZnO 这种具有极性的薄膜, 基片表面微观状态的细微差异将可能导致成核和生长行为的显著不同. 以往的研究表明, 蓝宝石基片与面内旋转  $30^\circ$  的 ZnO 晶格之间的失配度为 18.4%, 是用于 ZnO 薄膜生长的重要基片之一<sup>[20]</sup>. 为此, 我们选择了在大直径的蓝宝石光纤端面上沉积 ZnO 薄膜, 以克服普通光纤芯径小且不利于薄膜生长的困难.

鉴于普通光纤不仅在紫外波段有较大的损耗 ( $\text{SiO}_2$  吸收损耗为 1 dB/km), 而且还无法承受高温或在高温下性能不够稳定, 例如硅基底容易在高温状态下从 ZnO 薄膜俘获氧原子形成  $\text{SiO}_2$ <sup>[21]</sup>, 我们有必要在沉积薄膜之前先对蓝宝石光纤进行透射光谱测量, 并探讨蓝宝石光纤在温度变化范围较大状态

下的稳定性. 蓝宝石光纤在不同温度下的透射光谱如图 3 所示. 由图 3 可见, 从紫外波段到可见光波段, 蓝宝石光纤的透射率随着波长增加而缓慢提高, 但其在紫外波段的吸收已远小于普通光纤, 且随着温度从室温到 773 K 变化时, 其透射光谱变化甚微, 表明蓝宝石光纤在温度变化范围较大情况下, 具有非常高的稳定性. 同时, 相比  $c$  轴取向的蓝宝石基片接近 100% 的高透射率, 蓝宝石光纤的透射率有所下降(仅为 62%—75%), 这一方面可能与蓝宝石光纤相对基片厚度增加有关, 另一方面还可能是蓝宝石光纤并非绝对  $c$  轴取向所致. 在以后的实验中, 我们可以对后者进行改进, 烧结出具有更好的  $c$  轴取向的蓝宝石光纤, 从而提高其透射率.

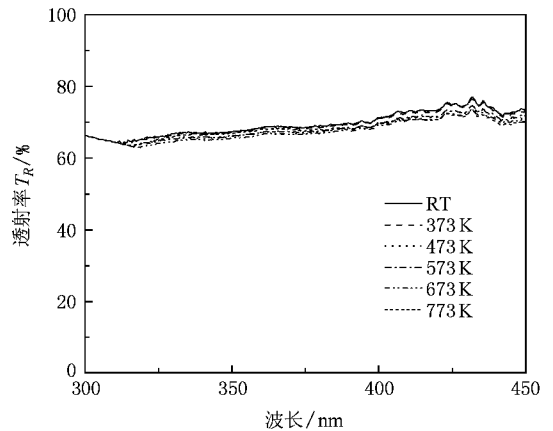


图3 蓝宝石光纤的透射光谱

图 4 为蒸镀在蓝宝石光纤端面上的 ZnO 薄膜在不同温度下的透射光谱. 如图 4 所示, ZnO 薄膜具有陡峭的光学吸收边, 在紫外波段有较强的光吸收, 对应于 ZnO 禁带宽度的本征吸收. 此外, 透射光谱上位于 370 nm 附近具有微突现象, 与我们前期报道的蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜的变温透射光谱测试结果较为一致<sup>[9]</sup>. 相似的现象在石英基片上生长的 ZnO 薄膜的室温透射光谱中同样存在(在 350 nm 附近)<sup>[8]</sup>. 尽管不同的衬底材料造成了微突位置的轻微移动和相对强度的差异, 但这对研究光学吸收边随温度的移动并没有影响. 随着波长的增加, ZnO 薄膜的光学吸收迅速降低, 在可见光波段具有较高的透射率, 扣除本底后平均在 80% 左右. 值得指出的是, 在蓝宝石光纤端面上蒸镀 ZnO 薄膜后, 测量光路中增加了光纤/ZnO 界面, 该界面的存在会引起光纤端面的回光反射对透射光谱的影响. 但是, ZnO 薄膜在其本征吸收波长附近透射率从 10% 变化至

80%左右<sup>[9]</sup>.因此,相比于透射率 70%的跃变,此处的回光反射损耗是一个小量,仅引起透射谱的一个整体的微小移动,对研究透射光谱吸收边的温变特性影响可以忽略.在其他测量参数(如压力、电场和磁场等)保持不变的情况下,随着测量温度的升高,ZnO 薄膜吸收边发生了红移现象.在 773 K 情况下,薄膜对应的吸收边比在室温时的吸收边向长波长方向移动了 22 nm,呈现了负温度效应.

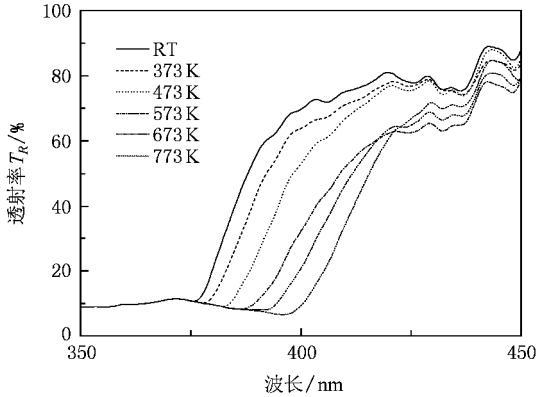


图 4 光纤端面上的 ZnO 薄膜透射光谱

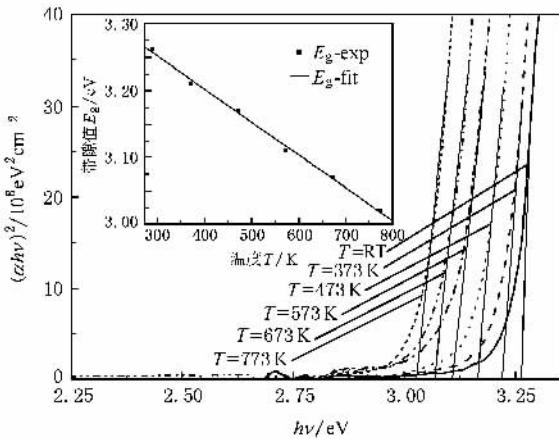


图 5 不同测量温度下的 ZnO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系曲线

图 5 为不同测量温度下的 ZnO 薄膜的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系曲线.利用外推法可求出不同温度下的禁带宽度,当温度  $T$  为室温及 373, 473, 573, 673, 773 K 时,禁带宽度值分别对应为 3.26, 3.22, 3.17, 3.11,

3.07 和 3.02 eV.将禁带宽度与温度之间的关系进行拟合,发现基本满足下列线性关系(如图 5 中的内插图所示)

$$E_g(T) = E_g(0) + rT, \quad (4)$$

式中,  $E_g(0) = 3.40$  eV, 对应着 0 K 时的 ZnO 薄膜能隙值,  $r$  为常数,  $r = -4.91 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . 代入(4)式可得

$$E_g(T) = 3.40 - 4.91 \times 10^{-4} T. \quad (5)$$

文献[22, 23]指出,在 10—1000 K 的温度范围内, ZnO 材料的带隙宽度与温度之间满足下式:

$$E_g(T) = E_g(0) + rT^2 / (T + \beta), \quad (6)$$

其中,  $r = -0.0003 \text{ eV/K}$ ,  $\beta$  为常数.在我们数据拟合中,  $\beta$  相对  $T$  为小量,则文献[22, 23]所给出的公式自然演变成线性形式.带隙值与温度呈线性关系,这给利用该原理构建宽量程温度传感器提供了可能.其次(5)式中的  $r$  值与文献[22, 23]中的  $r$  值非常接近,为同一个数量级,这从另一方面证实了我们实验结果的正确可靠性.另外,前者绝对值大于后者,说明用我们的方法沉积得到的样品其带隙值随温度的变化更为敏感.

## 4. 结 论

利用电子束蒸发技术在蓝宝石光纤端面上生长出了具有良好的表面形貌和晶体结构的 ZnO 晶体薄膜.蒸镀在蓝宝石光纤端面上的 ZnO 薄膜具有陡峭的光学吸收边,在紫外波段有较强的光吸收.随着波长的增加, ZnO 薄膜的光学吸收迅速降低,在可见光波段具有 80%左右的透射率.随着测量温度的升高, ZnO 薄膜光学吸收边发生了红移现象,773 K 下的薄膜光学吸收边比室温下的光学吸收边向长波长方向移动了 22 nm,呈现了负温度效应.相应的禁带宽度随着温度的增加产生了从 3.26 到 3.02 eV 的近似线性红移,得到了光学吸收边波长与温度之间的关系式,且蒸镀在蓝宝石光纤端面上的 ZnO 薄膜带隙值随温度变化非常灵敏.这为今后进一步利用 ZnO 薄膜光学吸收边随温度变化而移动的特性,研制以 ZnO 薄膜为敏感材料的新型宽量程光纤温度传感器提供了理论依据和可能性.

- [ 1 ] Wong E M , Searson P C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2939
- [ 2 ] Choojun S , Vispute R D , Noch W , Balsamo A , Sharma R P , Venkatesan T , Lliadis A , Look D C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3947
- [ 3 ] Sun C W , Liu Z W , Qin F W , Zhang Q Y , Liu K , Wu S F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1390 ( in Chinese ) [ 孙成伟、刘志文、秦福文、张庆瑜、刘 琨、吴世法 2006 物理学报 **55** 1390 ]
- [ 4 ] Ko H J , Chen Y F , Zhu Z , Yao T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1905
- [ 5 ] Ogata K , Sakurai K , Fujita S , Fujita S , Matsushige K 2000 *Cryst. Growth* **214** 312
- [ 6 ] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q , Xu D Y , Huang C M , Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 ( in Chinese ) [ 方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、王印月 2003 物理学报 **52** 1748 ]
- [ 7 ] Look D C , Claflin B , Alivov Y I , Park S J 2004 *Phys. Stat. Sol.* **201** 2203
- [ 8 ] Fu Z X , Lin B X , He Y P , Liao G H 2002 *Chin. J. Luminesci.* **23** 559 ( in Chinese ) [ 傅竹西、林碧霞、何一平、廖桂红 2002 发光学报 **23** 559 ]
- [ 9 ] Sui C H , Chen N B , Xu X J , Wei G Y , Cai P G , Zhou H 2008 *Thin Solid Films* **516** 1137
- [ 10 ] Chen N B , Wu H Z , Qiu D J , Xu T N , Chen J , Shen W Z 2004 *J. Phys.* **16** 2973
- [ 11 ] Dils R R 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 1198
- [ 12 ] Li Z G , Du Z H , Wang B G , Jiang C Z 2004 *Chin. Opt. Lett.* **2** 220
- [ 13 ] Li L , Fang L , Chen X M , Liu G B , Liu J , Yang F F , Fu G Z , Kong C Y 2007 *Rare Metals* **26** 247
- [ 14 ] Lin W , Ma R X , Shao W , Liu B 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 5179
- [ 15 ] Kuo S Y , Chen W C , Lai F I , Cheng C P , Kuo H C , Wang S C , Hsieh W F 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 78
- [ 16 ] Chen N B , Wu H Z , Qiu D J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 311 ( in Chinese ) [ 陈乃波、吴惠楨、邱东江 2004 物理学报 **53** 311 ]
- [ 17 ] Chopra K L , Major S , Pandya D K 1983 *Thin Solid Films* **102** 1
- [ 18 ] Bachari E M , Baud G , Amor S B , Jacquet M 1999 *Thin Solid Films* **348** 165
- [ 19 ] Inukai T , Matsuoka M , Ono K 1995 *Thin Solid Films* **257** 22
- [ 20 ] Liu M , Liu Z W , Gu J F , Qin F W , Ma C Y , Zhang Q Y 2008 *Acta Phys Sin.* **57** 1133 ( in Chinese ) [ 刘 明、刘志文、谷建峰、秦福文、马春雨、张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1133 ]
- [ 21 ] Fan X M , Lian J S , Guo Z X , Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [ 22 ] Wang M S , Kim E J , Chung J S , Shin E W , Hahn S H , Lee K E , Park C 2006 *Phys. Stat. Sol.* **203** 2418
- [ 23 ] Hong K J , Jeong T S 2005 *J. Cryst. Growth* **280** 545

## The temperature-dependent optical properties of ZnO film deposited on sapphire fiber-ending<sup>\*</sup>

Sui Cheng-Hua<sup>1)†</sup> Cai Ping-Gen<sup>1)</sup> Xu Xiao-Jun<sup>1)</sup> Chen Nai-Bo<sup>2)</sup> Wei Gao-Yao<sup>1)</sup> Zhou Hong<sup>1)</sup>

1) ( Department of Applied Physics , Zhejiang University of Technology , Hangzhou 310032 , China )

2) ( Department of Science , Zhijiang College , Zhejiang University of Technology , Hangzhou 310024 , China )

( Received 27 August 2008 ; revised manuscript received 22 October 2008 )

### Abstract

In this paper , ZnO thin film was first grown on the sapphire fiber-ending by electron-beam evaporation , which has good morphology and high crystallization quality . The transmittance spectra showed that the sharp optical absorption edge has a red shift with increasing temperature , and the obtained temperature-dependent band gap energy for ZnO follows to the linear relation  $E_g(T) = 3.40 - 4.91 \times 10^{-4} T$  . This formula presents the key to fabricate new broad-measurement range fiber-optic temperature sensors based on semiconductor ZnO by utilizing the optical absorption spectra at different temperatures .

**Keywords :** ZnO thin film , sapphire fiber , optical absorption spectra , fiber-optic temperature sensor

**PACC :** 7865K , 8115 , 6890

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60777034 ) .

† E-mail : suich@zjut.edu.cn