

蓝宝石衬底 SnO_2 :Sb 薄膜的制备及 结构和光致发光性质*

冯先进¹⁾ 马 瑾^{1)†} 葛松华²⁾ 计 峰¹⁾ 王永利¹⁾ 杨 帆¹⁾ 马洪磊¹⁾

1) 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

2) 青岛科技大学物理系, 青岛 266061)

(2006 年 6 月 9 日收到, 2007 年 3 月 7 日收到修改稿)

用射频磁控溅射法在蓝宝石(0001)衬底上制备出锑掺杂的氧化锡(SnO_2 :Sb)薄膜. 对制备薄膜的结构和发光性质进行了研究. 制备样品为多晶薄膜, 具有纯 SnO_2 的四方金红石结构. 室温条件下对样品进行光致发光测量, 在 334 nm 附近观测到紫外发射峰, 并对 SnO_2 :Sb 的光致发光机制进行了研究.

关键词: SnO_2 :Sb 薄膜, 射频磁控溅射, 光致发光

PACC: 6855, 7855, 8115C

1. 引 言

作为第三代半导体的重要组成部分, 宽带隙氧化物半导体已被广泛地应用在液晶显示器、太阳能电池、热反射镜、光电器件的透明电极及传感器等领域. 近年来, 由于对短波长发光器件的巨大市场需求, 人们越来越关注于宽禁带半导体的研究. ZnO (带隙为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV) 和 GaN (带隙为 3.4 eV, 激子束缚能为 21 meV) 一直以来都是人们的研究热点. 现在, SnO_2 已受到越来越多的关注^[1-3]. SnO_2 是一种具有直接带隙的宽禁带半导体材料, 具有非常稳定的物理化学性能. 相比于 ZnO 和 GaN , SnO_2 有着更为优越的特性. 首先是更宽的带隙和更高的激子束缚能, 室温下分别为 3.6 eV 和 130 meV^[4]; 其次是更低的制备温度和更高的化学稳定性. 因此, SnO_2 是一种很有前途的紫外和蓝光材料.

SnO_2 薄膜作为一种优良的功能性材料, 在透明导电薄膜和化学气敏传感器等领域得到了广泛的应用. 长期以来, 对 SnO_2 薄膜的研究主要围绕这两方面的特性, 对 SnO_2 薄膜光学性质的研究多在于透射、反射和折射等方面的性质^[5-8], 有关其光致发光

方面的报道较少. 制备 SnO_2 和掺杂 SnO_2 薄膜材料有多种方法, 如化学气相沉积^[9]法、溶胶凝胶^[10]法、脉冲激光淀积^[11]法和电子束蒸发^[12]法等. 对 SnO_2 薄膜进行 Sb 掺杂, 将使薄膜的能带结构、薄膜电子性质以及薄膜的结构都发生改变^[13], 从而对薄膜的光致发光性质产生影响. 本文中, 我们采用射频磁控溅射方法在蓝宝石衬底上制备出了锑掺杂的氧化锡膜(SnO_2 :Sb), 在室温条件下发现制备薄膜在 334 nm 附近存在紫外发射峰, 并对 SnO_2 :Sb 的光致发光机制进行了研究.

2. 实 验

用 JPGF-450 型射频磁控溅射系统在蓝宝石(0001)衬底上制备 SnO_2 :Sb 薄膜. 系统的本底真空度是 10^{-3} Pa. 溅射所用陶瓷靶是由纯度为 99.99% SnO_2 和 Sb_2O_3 粉末经混合、球磨后压制成坯, 再经 1300 °C 烧结而成. 靶中 Sb_2O_3 的质量分数为 4%, 用纯度为 99.99% 的氩气和氧气作为工作气体, 由可控阀门分别控制气体的流量. 溅射过程中, 控制真空室内氩气压强为 0.5 Pa, 氧分压为 0.5 Pa, 靶与衬底间的距离是 5 cm. 溅射功率分别为 100, 150 和 200 W, 溅射时间为 40 min, 衬底温度为 60 °C.

* 国家自然科学基金(批准号 90401004)资助的课题.

† E-mail: jinma@sdu.edu.cn

用 Rigaku D/MAX- γ B 型 X 射线衍射(XRD)仪(CuK α 辐射, 波长 0.15405 nm)测试样品的结构. 用 APM-0190 型原子力显微镜(AFM)获得了样品的表面形貌. 用 TV-1900 型紫外-可见光分光光度计测量样品的透射谱. 样品的室温光致发光谱是用 SpectraPro-500i 型光栅光谱仪测量的, 激发源是 266 nm 的 NL303 型 YAG 纳秒脉冲激光器, 脉冲功率为 135 mJ.

3. 结果及讨论

图 1 给出了不同溅射功率下在蓝宝石衬底上制备的 SnO₂:Sb 薄膜的 XRD 谱, 图 1(a)(b)和(c)对应的功率分别为 100, 150 和 200 W. 由图 1 可以看出, 制备薄膜为 SnO₂ 四方金红石结构的多晶薄膜,

衍射最强峰为(110)方向. 通过布拉格方程计算出薄膜样品的晶格常数为 $a = 0.4758$ nm, $c = 0.3188$ nm, 这一结果与 SnO₂ 晶格常数的标准值($a = 0.4737$ nm, $c = 0.3186$ nm)较为接近. (110)峰的强度随着制备功率的增加而增强, 其半高宽则相应减小. 通过 Scherrer 公式, 由(110)峰的半高宽计算得到图 1(a)(b)和(c)所对应的晶粒尺寸分别为 9.3, 10.8 和 19.6 nm. 上述实验结果表明, 随着制备功率的增加, 薄膜的晶粒变大, 样品的结晶性变好.

SnO₂:Sb 薄膜的 XRD 谱中未探测到 Sb₂O₃ 和 Sb₂O₅ 相, 说明 Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺ 在 SnO₂:Sb 薄膜中占据 Sn 离子的位置, 形成了替位式掺杂. Sb³⁺ 占据 Sn⁴⁺ 晶格位置形成一个受主能级, 而 Sb⁵⁺ 占据 Sn⁴⁺ 的晶格位置形成施主能级^[3, 44].

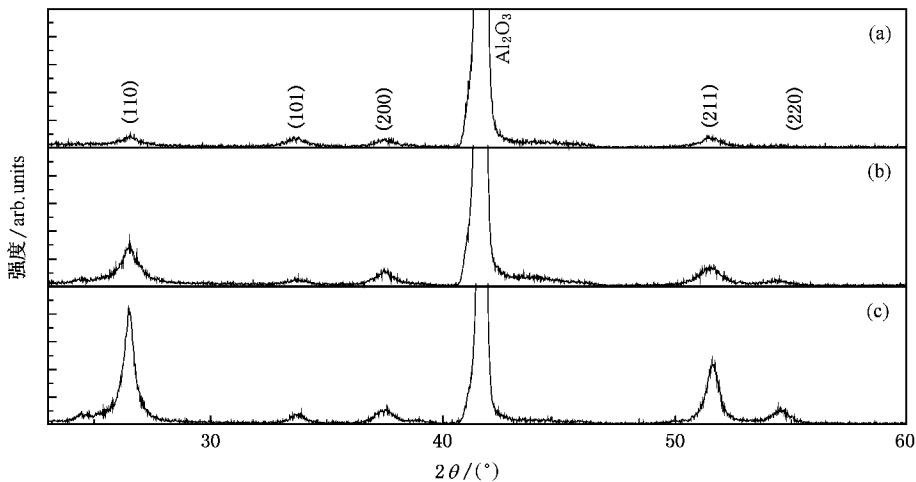


图 1 不同功率条件下制备的 SnO₂:Sb 薄膜样品的 XRD 谱 (a)100 W (b)150 W (c)200 W

图 2 给出了不同功率条件下在蓝宝石衬底上制备的 SnO₂:Sb 薄膜的 AFM 像, 图 2(a)(b)和(c)对应的制备功率分别为 100, 150 和 200 W. 从图 2 可以看出, 所制备的样品是多晶薄膜, 随制备功率增加, 薄膜更加致密, 晶化程度变好, 晶粒尺寸变大, 这与 XRD 的实验结果是一致的.

图 3 是溅射功率为 150 W 时在蓝宝石衬底上制备薄膜的透射谱. 薄膜的光学带隙可由以下公式进行估算:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^2,$$

式中 A^* 为常数, $h\nu$ 代表光子能量, α 为吸收系数, E_g 为光学带隙. 作 $\alpha^2 - h\nu$ 的关系曲线, 延长其直线部分与 $h\nu$ 轴相交, 其交点就是相应的光学带隙. 据此

可得到的光学带隙 $E_g = 3.80$ eV (326 nm), 如图 4 所示.

图 5 给出了 150 W 功率下制备薄膜的光致发光谱. 图 5 曲线 a 和曲线 b 分别对应退火前和空气中 600 °C 退火后的样品. 从图 5 曲线 a 中可以观测到 430 nm (2.88 eV) 附近的一个很强的发射峰 L_1 和 393 nm (3.16 eV) 附近的紫外-紫光发射峰 L_2 , 还在 334 nm (3.71 eV) 附近观测到了一个宽的弱紫外发射峰 L_3 . 对于发射峰 L_1 , 以前已有人观测到^[3, 45]. 由于实验中样品制备温度较低, 薄膜中有大量的缺陷存在, 因此我们将发射峰 L_1 的起源归因于样品中缺陷能级间的跃迁, 但具体的发光机制目前还不十分清楚, 有待进一步的研究. 对于发射峰 L_2 , 在我们以

前的研究中已经有所报道^[3],我们将其归结于由 Sb 形成的施主能级与受主能级之间的跃迁.

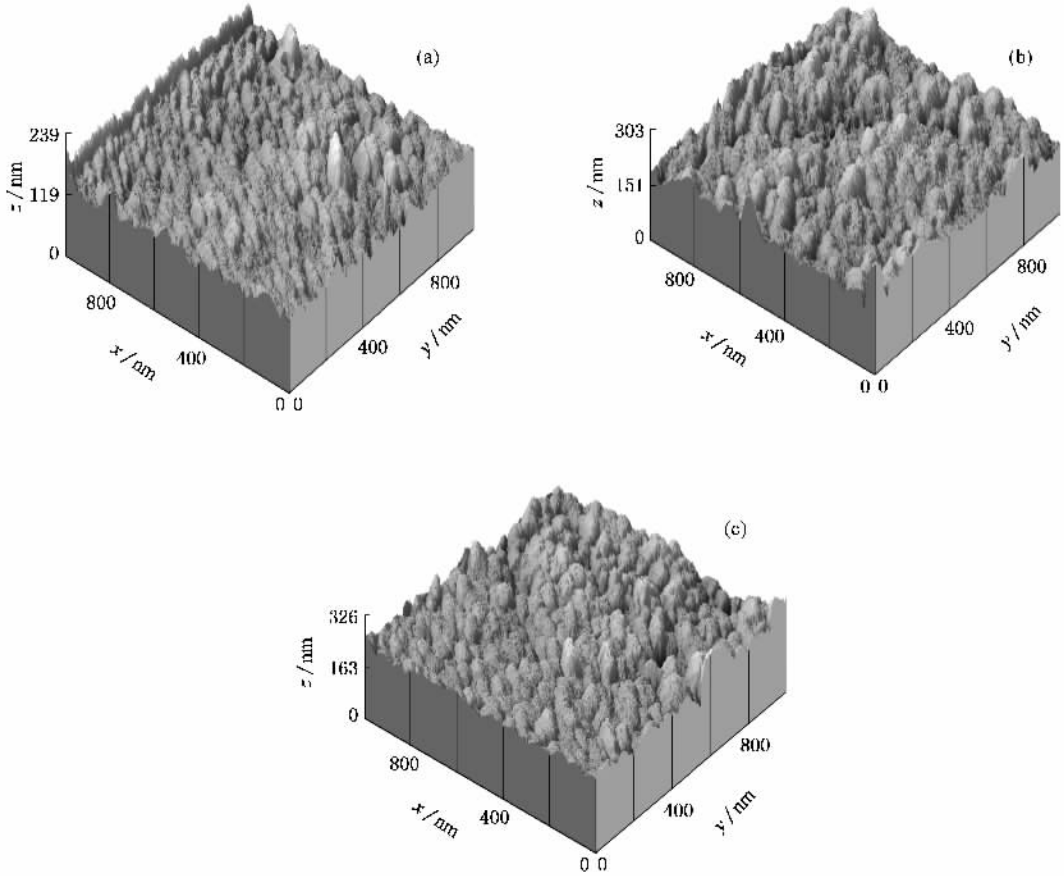


图 2 不同功率条件下制备的 SnO_2/Sb 薄膜样品的 AFM 像 (a)100 W (b)150 W (c)200 W

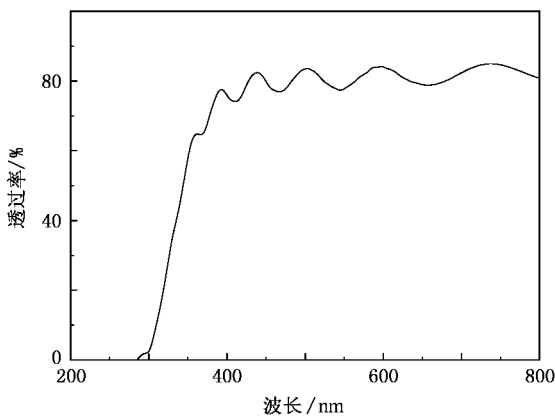


图 3 150 W 功率下制备的 SnO_2/Sb 薄膜样品的透射谱

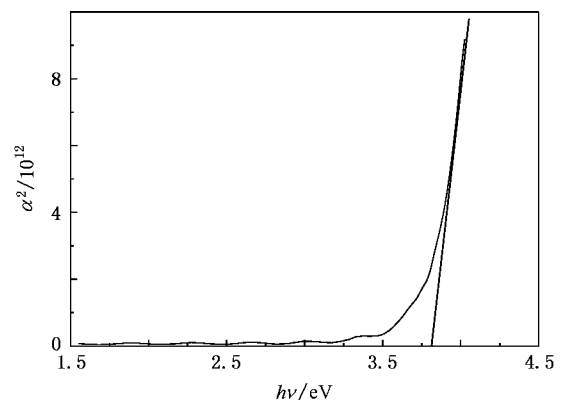


图 4 150 W 功率下制备的 SnO_2/Sb 薄膜样品的 $\alpha^2-h\nu$ 关系曲线

由图 5 曲线 b 可以看到,经空气中退火后发射峰 L_1 的强度明显减小,而发射峰 L_2 的强度则有所增强, L_3 发射峰明显增强,成为最强的发光峰.这是因为退火后样品结晶变好,缺陷态减少,从而导致 L_1 发光峰的强度明显减弱.同时薄膜结构变好使 Sb

离子形成的替位式掺杂更加理想,由 Sb^{5+} 形成的施主数增加,导致 L_2 发光峰的强度有所增大.

紫外发射峰 L_3 的能量值(3.71 eV)和薄膜光学带隙(3.80 eV)的差值与 Sb^{5+} 施主能级的位置(导带底下约 35 meV)^[16]为同一个量级,考虑到 Burstein-

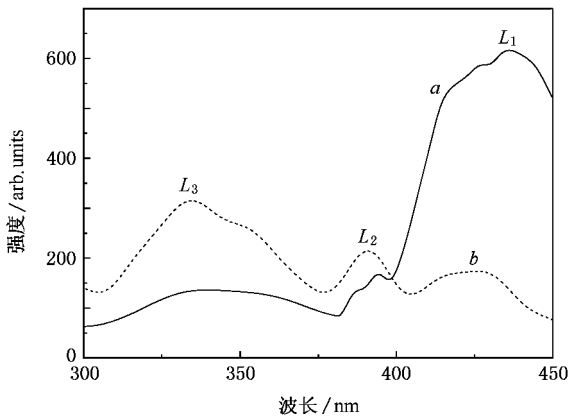


图5 150 W 功率下制备的 SnO_2 :Sb 薄膜样品的光致发光谱 曲线 *a* 为退火前,曲线 *b* 为退火后

Moss 移动,薄膜的实际带隙要比 3.80 eV 更小一些,两者将更加接近.因此,我们将此紫外发射的主要起因归于电子从 Sb^{5+} 形成的施主能级到价带的跃迁.

退火使 L_3 发射峰明显增强,这一结果表明 Sb^{5+} 形成的施主能级起到关键的作用.由于空气中氧充足,样品经退火处理后,一方面其晶化变好,缺陷态减少,由缺陷态导致的非辐射复合减弱;另一方面 Sb 离子形成的替位式掺杂更加理想,有更多的 Sb^{3+} 转化为 Sb^{5+} ,导致由 Sb^{5+} 形成的施主数增加,使 L_3 紫外发光增强.

4. 结 论

采用射频磁控溅射方法在蓝宝石(0001)衬底上制备了 SnO_2 :Sb 薄膜.制备的薄膜具有多晶 SnO_2 的四方金红石结构,随着制备功率的增加,薄膜的结晶变好、晶粒变大.从样品的室温光致发光谱中观测到 334 nm 附近存在紫外发射.样品经退火处理后,334 nm 处的光致发光峰强度明显增强.紫外发射源于电子从 Sb^{5+} 形成的施主能级到价带的跃迁.

- [1] Gu F , Wang S F , Song C F , Liu M K , Qi Y X , Zhou G J , Xu D , Yuan D R 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 451
- [2] Ji Z G , He Z J , Song Y L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4330 (in Chinese) [季振国、何振杰、宋永梁 2004 物理学报 **53** 4330]
- [3] 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、张锡键、马洪磊 2005 物理学报 **54** 1731]
- [4] Yu B L , Zhu C S , Gan F X 1997 *Opt. Mater.* **7** 15
- [5] Hao X T , Ma J , Xu X G , Yang Y G , Zhang D H , Yang T L , Ma H L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 351 (in Chinese) [郝晓涛、马瑾、徐现刚、杨莺歌、张德恒、杨田林、马洪磊 2002 物理学报 **51** 351]
- [6] Wang L , Zhou A , Bi W Y 2004 *J. Chin. Ceram. Soc.* **32** 553 (in Chinese) [王黎、周、毕文跃 2004 硅酸盐学报 **32** 553]
- [7] Ding S , Liu Y L , Siu G G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4416 (in Chinese) [丁硕、刘玉龙、萧季驹 2005 物理学报 **54** 4416]
- [8] Terrier C , Chatelon J P , Roger J A 1997 *Thin Solid Films* **295** 95
- [9] Ray S C , Karanjai M K , Dasgupta D 1997 *Thin Solid Films* **307** 221
- [10] Qu Y , Zhang X , Chen H , Gao J Y , Zhou D F 2005 *Chin. Phys.* **14** 1428
- [11] Kimura H , Fukumura T , Koinum H , Kawasaki M 2000 *Phys. E* **10** 265
- [12] Wu G M , Wang Y , Tang X F , Gu M , Chen L Y , Shen J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1014 (in Chinese) [吴广明、王珏、汤学峰、顾牡、陈玲燕、沈军 2000 物理学报 **49** 1014]
- [13] Shokr E K , Wakkad M M , Abd El-Ghanny H A , Ali H M 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 75
- [14] Fayat J , Castro M S 2003 *J. Euro. Ceram. Soc.* **23** 1598
- [15] Gu F , Wang S F , Liu M K , Cheng X F , Liu S W , Zhou G J , Xu D , Yuan D R 2004 *J. Cryst. Growth* **262** 182
- [16] Fonstad C G , Rediker R H 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2911



Structural and photoluminescence properties for SnO₂:Sb films prepared on Al₂O₃ substrate^{*}

Feng Xian-Jin^{1)†} Ma Jin^{1)‡} Ge Song-Hua²⁾ Ji Feng¹⁾ Wang Yong-Li¹⁾ Yang Fan¹⁾ Ma Hong-Lei¹⁾

¹⁾ *School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*

²⁾ *Department of Physics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China*

(Received 9 June 2006; revised manuscript received 7 March 2007)

Abstract

The SnO₂:Sb films have been prepared on sapphire(0001) substrates by radio frequency magnetron sputtering method. The structural and photoluminescence(PL) properties of the films were investigated. The prepared samples are polycrystalline films with rutile structure of pure SnO₂. The photoluminescence of the samples was measured at room temperature. An ultraviolet luminescence peak near 334 nm was observed for the first time and the corresponding PL mechanism was investigated.

Keywords : SnO₂:Sb thin films, radio frequency magnetron sputtering, photoluminescence

PACC : 6855, 7855, 8115C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 90401004).

[†] E-mail : jinma@sdu.edu.cn