

磁控共溅射法制备的 Zn_2GeO_4 多晶薄膜结构 及其光致发光研究

王振宁 江美福[†] 宁兆元 朱 丽

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2007 年 9 月 13 日收到 2008 年 3 月 29 日收到修改稿)

用射频磁控共溅射方法在不同温度的单晶硅基片上生长薄膜, 然后在 800℃ 真空环境下对薄膜进行退火处理, 成功获得了结晶状态良好的 Zn_2GeO_4 多晶薄膜. 利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 对薄膜进行了结构、成分和形貌分析, 研究了基片温度对三者的影响. 结果显示, 当基片温度升高到 400℃ 以上时, 薄膜中的 Zn_2GeO_4 晶粒在 (220) 方向上显示出了明显的择优取向. 当基片温度在 500—600℃ 范围内, 有利于 GeO_2 结晶相的形成. XPS 显示薄膜中存在着 Zn_2GeO_4 、 GeO_2 、 GeO 、 ZnO 四种化合态. 同时, 随着基片温度的升高, 晶粒尺寸增大且薄膜表面趋于平整. 薄膜的光致发光在绿光带存在中心波长为 530 和 550 nm 两个峰, 应该归因于主体材料 Zn_2GeO_4 中两个不同的 Ge^{2+} 的发光中心.

关键词: 射频磁控溅射, Zn_2GeO_4 , 荧光体

PACC: 6855, 7280E, 6110M, 7960

1. 引 言

Zn_2GeO_4 作为一种氧基的宽禁带(约 4.4 eV)半导体材料, 由于具有热稳定性好、无毒、亮度高等诸多优点, 因而可能成为电致发光 (EL) 和场发射显示器 (FED) 的理想材料^[1]. 一方面, Zn_2GeO_4 是自激发的蓝光荧光体^[2]. 另一方面, 作为承载绿光发光中心的主体材料 (host material), Zn_2GeO_4 具有宽禁带、结晶好等诸多优点^[3]. 相关文献探讨了 Mn 掺杂的 Zn_2GeO_4 有可能作为交流薄膜电致发光设备 (ACTFEL) 的绿光荧光体^[4-6]. 另外, 掺杂 RuO_2 后的 Zn_2GeO_4 在水分解制氢过程中可以作为光催化剂^[7]. 在外界温度为 0—400 K 时, Zn_2GeO_4 又是一种奇特的负热膨胀材料^[8].

Zheng 等^[9]通过射频磁控溅射沉积 Ge/ZnO 多层膜, 经过加热处理得到含有 Zn_2GeO_4 晶粒的薄膜. Yu 等^[10]以 ZnO 和 GeO_2 粉末为原料, 通过控制 GeO_2 粉末的掺入量, 利用固态反应法制备出 Zn_2GeO_4 含量不同的材料, 并研究了其结构特性.

使用不同的原材料, 采用不同的制备方法、不同的 Ge 掺杂含量和掺杂方式, 得到的 Zn_2GeO_4 材料中由于同时含有不同比例的 ZnO、Ge、 GeO_2 等成分, 应该导致发光中心及其密度的变化. 由此引发的 Zn_2GeO_4 , 甚至 ZnO 发光性能的变化, 有关报道很少提及. 其成分和结构有何差别, 相应的特性有什么差异值得关注.

本文采用射频磁控共溅射技术制备了 Zn_2GeO_4 多晶薄膜, 并用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 对薄膜进行结构、成分和形貌分析, 并探讨了其相应结构与光致发光特性之间的关联.

2. 实 验

采用 JGP-450A8 高真空多功能磁控溅射仪制备了 Zn_2GeO_4 薄膜, 射频频率为 13.56 MHz, 输入功率为 120 W. 实验所用基片为单面抛光、(100) 取向的 p 型单晶硅, 制备前用丙酮、乙醇及去离子水进行了超声波清洗. 实验所用的溅射靶为复合靶, 由纯度

[†] 通讯联系人. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn

为 99.99% 的 ZnO 圆靶 (直径为 58 mm) 及放在其上的高纯 Ge 三角小片 (99.999%) 复合组成, 极间距为 45 mm. 本底真空为 5×10^{-4} Pa, 工作气压是 2 Pa, 源气体是氩气, 流量为 3.333×10^{-7} m³/s, 分别在基片温度为 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C 时制备样品, 薄膜厚度控制在 250 nm 左右, 并对上述样品进行真空加热后处理, 退火温度为 800 °C.

实验用 ET-350 型台阶仪进行膜厚测量, 用日本产 Rigaku D/max 2500PC 型 XRD 仪 (Cu K α 射线, $\lambda = 0.15406$ nm) 对薄膜进行 XRD 分析, 用英国产 XSAM-800 型 XPS 仪 (Mg K α 射线, 1254 eV) 进行 XPS 分析. 用 NT-MDT Solver P47-PRO 型 AFM 分析薄膜的表面形貌. 用 Jobin Yvon LabRAM HR 800UV (He—Cd $E_x = 325.0$ nm) 型微拉曼系统测量薄膜的光致发光 (PL) 特性.

3. 结果与分析

3.1. XRD 分析

图 1 是不同基片温度下制备薄膜的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出, 制备的薄膜均为多晶结构, 当基片温度升高到 400 °C 时, 在 (300) (220) 方向出现了 Zn₂GeO₄ 的低能晶面衍射峰, 随着基片温度继续升

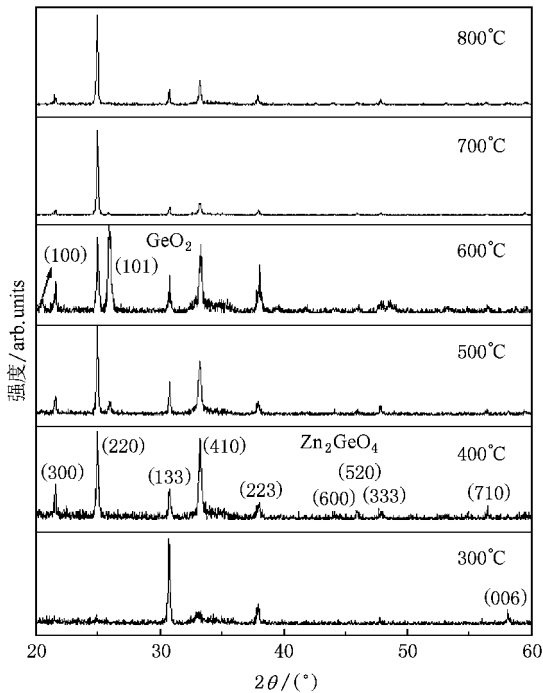


图 1 不同基片温度下 XRD 图谱

高, 薄膜中的 Zn₂GeO₄ 晶粒在 (220) 方向上显示出了明显的择优取向. 这是由于入射原子冲击基片表面以后, 将在表面上做扩散运动. 基片温度越高, 这种运动越剧烈, 越容易导致粒子在薄膜形成过程中沿着某些晶面优先发展, 特别是低能晶面^[11].

图 1 显示, 当基片温度为 500, 600 °C 时, 出现了 GeO₂ 的衍射峰, 而高于或低于此温度时, 却没有发现 GeO₂ 的结晶相. 这说明基片温度在 500—600 °C 范围内, 更有利于 GeO₂ 结晶相的形成. 另外, 随着基片温度的升高, XRD 峰的半高宽变窄, 根据计算晶粒尺寸的 Scherrer 理论公式, 所生长的晶粒尺寸变大, 该结果与相应的 AFM 形貌是相符的.

3.2. XPS 分析

为了研究薄膜中键态的构成, 我们对薄膜进行了 XPS 分析.

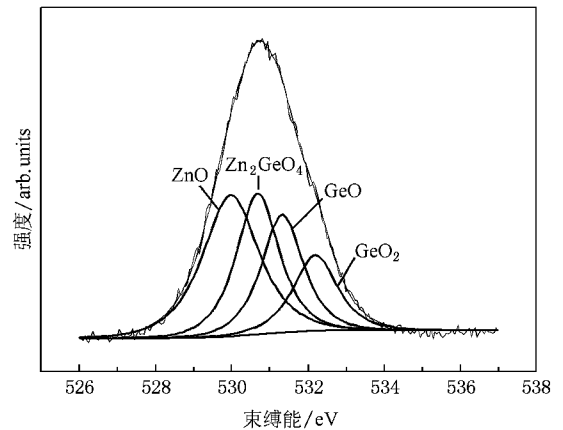
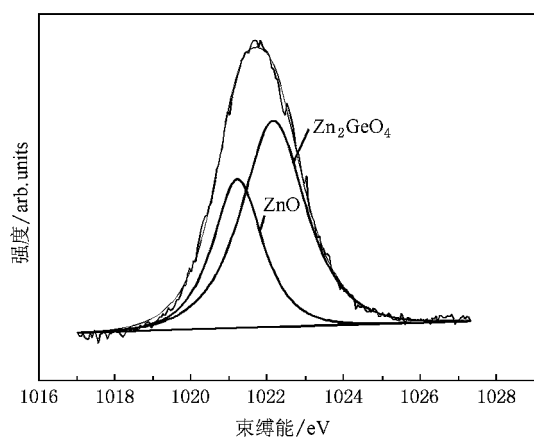
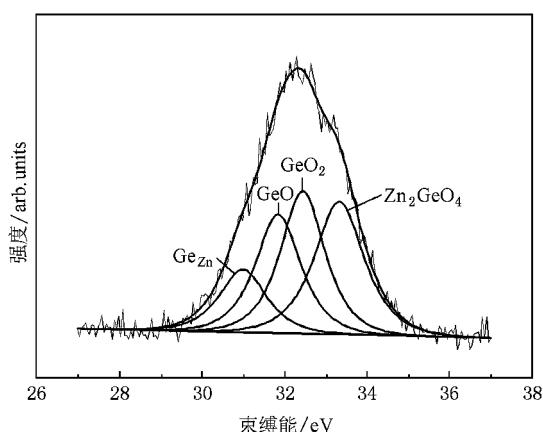


图 2 O1s 的 XPS 图谱

图 2、图 3 和图 4 分别给出了基片温度为 300 °C 条件下制备薄膜的 O1s, Zn2p^{3/2} 和 Ge3d 的 XPS 以及相应的分峰拟合结果. 可以看出: O1s 的光电子峰可以拟合四个峰, 束缚能中心峰位由大到小分别为 532.2, 531.4, 530.6, 529.9 eV, 通过参考中国科学院成都有机化学研究所分析测试中心所提供的 XPS 数据库, 可知 532.2 和 529.9 eV 两个拟合峰分别对应于 GeO₂ 和 ZnO 中 O1s 的光电子峰, 说明薄膜中一直存在 GeO₂ 和 ZnO 两种化合态. 图 1 的 XRD 结果也证实了 GeO₂ 在 500—600 °C 时部分以结晶相存在, 在其他温度时都以非晶或微晶存在, 而 ZnO 在薄膜中一直以非晶或微晶存在.

从 XRD 的测试结果可以知道, 薄膜中一直存在

图3 $Zn2p^{3/2}$ 的XPS图谱图4 $Ge3d$ 的XPS图谱

Zn_2GeO_4 的结晶相,图3显示 $Zn2p^{3/2}$ 的光电子峰只能拟合出两个峰,中心峰位分别为 1021.2, 1022.2 eV, 分别对应于 ZnO, Zn_2GeO_4 中 $Zn2p^{3/2}$ 的光电子峰,所以 $O1s$ 光电子峰中另外两个拟合峰应该对应于 Zn_2GeO_4 和 Ge 的另外一种氧化态. 鉴于薄膜的整个制备过程都没有外界氧气加入,且在对靶的溅射过程中氧原子的溅射率偏低,薄膜本身氧气较为缺乏,薄膜中 Ge 应该处于一种较低的氧化态,可能是 GeO. 周围原子对氧原子的束缚程度按下面顺序依次降低, GeO_2 , GeO , Zn_2GeO_4 , ZnO , 束缚程度的强弱影响着 $O1s$ 电子束缚能的高低,所以, $O1s$ 电子束缚能由大到小依次对应于 GeO_2 , GeO , Zn_2GeO_4 , ZnO .

$Ge3d$ 光电子峰可以拟合出中心峰位分别位于 33.35, 32.45, 31.85, 31 eV 的四个峰,通过参考 XPS 数据库,可知前三者分别对应于 Zn_2GeO_4 , GeO_2 , GeO 中的 $Ge3d$ 光电子峰. 由于 Ge 原子与 Zn 原子的半

径十分接近,在 Zn_2GeO_4 晶粒形成过程中,Ge 很可能替代 Zn_2GeO_4 中 Zn 的位置,所以中心峰位是 31 eV 的峰可能对应于 Zn_2GeO_4 中取代部分 Zn 的位置的 $Ge3d$ 的光电子峰.

3.3. AFM 分析

图5为薄膜的 AFM 图谱,在基片温度为 300—500℃ 时,薄膜的表面凹凸不平且晶粒尺寸较小,大概在 30 nm 左右. 当基片温度达到 600—700℃ 时,薄膜的表面较为平整,且晶粒尺寸变大,大概有 50 nm 左右,而当基片温度达到 800℃ 时,薄膜表面变得光滑连续,形成了尺寸可达 100 nm 的大晶粒. 理论上,薄膜为使自身总能量达到最低,应该具有尽可能小的

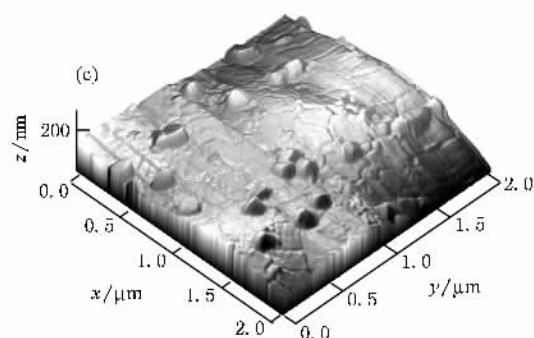
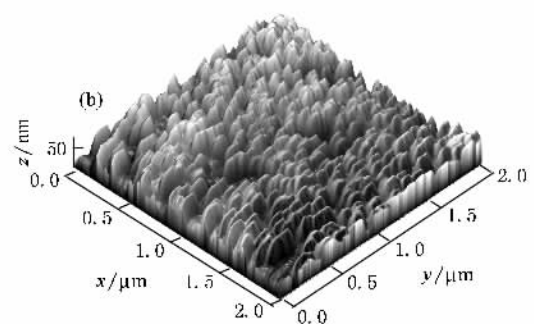
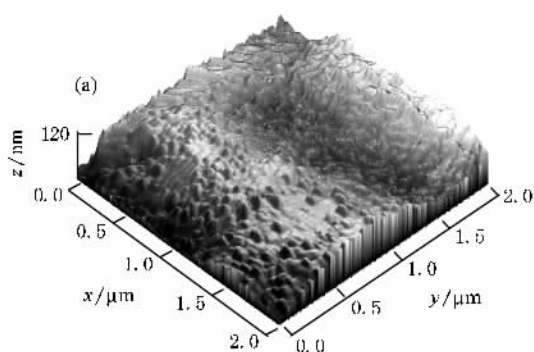


图5 薄膜的 AFM 照片 (a) 500℃ ; (b) 700℃ ; (c) 800℃

表面积,即应该具有理想的平面.实际上,由于在淀积过程中入射原子的无规则性,导致薄膜的表面有一定的粗糙度.假若入射原子冲击基片后就在原处不动或者迁移能力较弱,所成薄膜的厚度就会各处不均.随着基片温度的提高,原子冲击基片表面以后将在表面上作剧烈的扩散运动.由于扩散运动,入射原子将占据薄膜生长层的一些空位.这样,在某种程度上薄膜表面的粗糙度会有所降低,致使膜的表面积减小,表面能下降.同时,晶粒尺寸随着基片温度升高而变大,这是因为基片温度升高后,淀积原子在基片表面上的活动能力增大,使薄膜有条件长大晶粒以减少晶界面积,从而降低了薄膜的总自由能^[1]. AFM 图所显示出晶粒生长的趋势是和上述 XRD 结果相符合的.

3.4. PL 谱分析

图 6 是样品的室温 PL 谱.结果显示,薄膜在绿光带都有叠加的光致发光峰存在,并且基片温度为 300 400 700 800℃ 的样品 PL 谱较为类似.而基片温度为 500 600℃ 的样品,其 PL 谱有所不同.将图 6 (a)(b)通过 Origin 软件分峰拟合,可以得到如图 7 (a)(b)的结果.从图 7 (b)可以看到,对于图 6 (b)中叠加的绿光带,可以分解成四个峰,中心位于

480 570 590 nm 的三个峰位应该对应于图 6 (d)中 GeO₂ 样品的发光峰.这与 XRD 结果是相符的,只有在基片温度为 500 和 600℃ 的样品中,存在 GeO₂ 的大晶粒.而中心位于 530 nm 左右的发光峰位应该与图 6 (a)(c)的光谱较为一致.图 6 (a)(b)(c)中并没有出现 ZnO 的发光峰,这与样品中 ZnO 的结晶程度很差有关.图 6 (a)(c)中的绿光带也是个叠加峰,从图 7 (a)中可以看到,可以分解成峰位分别是 530 550 nm 的两个峰.结合 Ge3d 的 XPS 结果,有理由认为,这可能归因于在 Zn₂GeO₄ 形成过程中,Ge²⁺ 部分代替了 Zn₂GeO₄ 中的 Zn²⁺ 位置,成为发光中心,而 Zn₂GeO₄ 的晶格结构成为承载发光中心的主体.在 Zn₂GeO₄ 分子中,两个 Zn²⁺ 位并不是完全等价的,一个占据八面体位,另一个占据四面体位. Ge²⁺ 替代不同位置的 Zn²⁺,导致 Ge²⁺ 激发态能级不同,如图 7 (a)所示,出现两种发光中心,发光峰出现红移现象.该结论与以上的 XPS 数据可以相互印证.

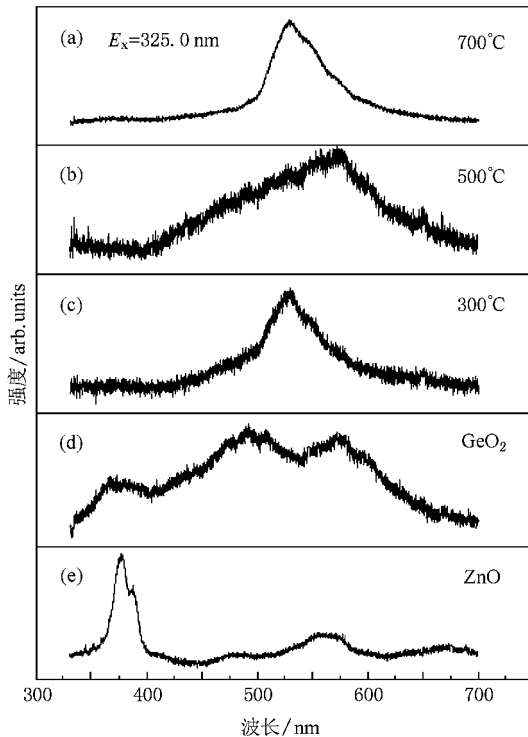


图 6 室温下薄膜的 PL 谱 (a)700℃ ;(b)500℃ ;(c)300℃ ; (d)GeO₂ ;(e)ZnO

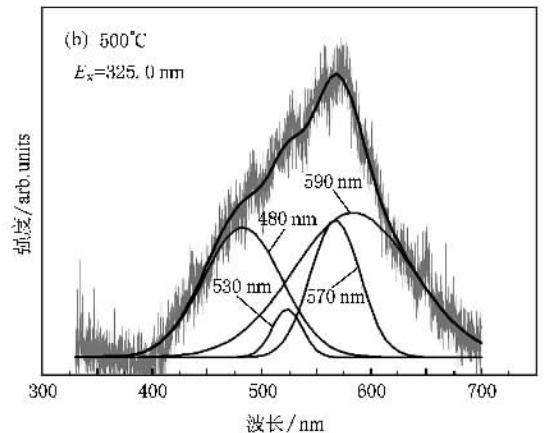
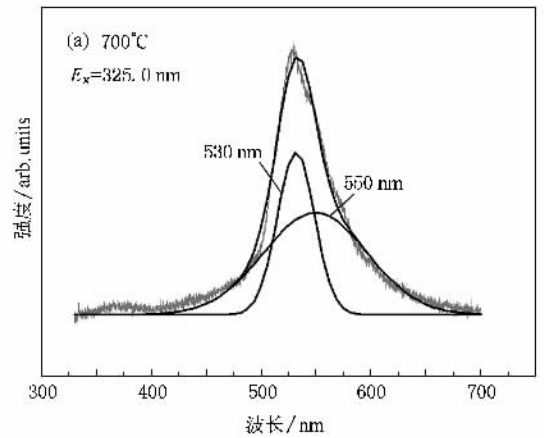


图 7 图 6 (a)与(b)的 Origin 软件分峰拟合结果

4. 结 论

1. 用磁控共溅射方法在不同基片温度下成功制备了 Zn_2GeO_4 多晶薄膜. XPS 谱显示薄膜中存在着 GeO_2 , GeO , Zn_2GeO_4 , ZnO 四种化合态.

2. 当基片温度升高到 400°C 以上时,薄膜中的 Zn_2GeO_4 晶粒在(220)方向上显示出了明显的择优

取向. 当基片温度在 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 范围内,有利于 GeO_2 晶相的形成. 同时,随着基片温度的升高,晶粒尺寸增大且薄膜表面趋于平整.

3. 观测了 Zn_2GeO_4 的 PL 谱. 由于 Zn_2GeO_4 结构中存在两个不同位置的 Ge^{2+} 的发光中心,导致薄膜的 PL 在绿光带存在波长分别为 530, 550 nm 两个峰,相应分析结果与有关的 XRD, XPS 数据相符.

-
- [1] Minami T, Miyata, Sakagami Y 1998 *Surf. Coat. Tech.* **594** 108
- [2] Kao F S 2001 *Ph. D. Thesis* (Hsinchu : National Chiao Tung University) p32
- [3] Tao F 2001 *Ph. D. Thesis* (Gainesville : University of Florida) p26
- [4] Bondar V, Popovich S, Felter T 2001 *Materials Research Society Spring Meeting* (San Francisco)
- [5] Lewis J S *et al* 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 3148
- [6] Lee Y H, Luo L Y, Wang N S, Chen T M 2005 *Chin. J. Lumines.* **26** 183 (in Chinese) [李映萱、骆力扬、王今夏、陈登铭 2005 发光学报 **26** 183]
- [7] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4369
- [8] Stevens R, Woodfield B F 2004 *J. Chem. Thermodyna.* **36** 349
- [9] Zheng T H, Li Z Q, Chen J K, Shen K, Sun K F 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 8482
- [10] Yu Y S, Kim G Y, Min B H, Kim S C 2004 *J. Euro. Cera. Soc.* **24** 1865
- [11] Qu X X 1986 *Film Physics* (Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers) p47 (in Chinese) [曲喜新 1986 薄膜物理 (上海 : 上海科学技术出版社) 第 47 页]

Structure and photoluminescence of Zn_2GeO_4 polycrystalline films prepared by radio-frequency magnetron sputtering

Wang Zhen-Ning Jiang Mei-Fu[†] Ning Zhao-Yuan Zhu Li

(*Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China*)

(Received 13 September 2007 ; revised manuscript received 29 March 2008)

Abstract

Films were deposited on Si substrates at different temperatures by RF magnetron sputtering and subsequently annealed in vacuum at 800°C. Well crystallized films were prepared successfully. The influences of substrate temperature on the structure, the composition and the morphology of Zn_2GeO_4 films were investigated by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atom force microscope. The results show that Zn_2GeO_4 films grow with (220) preferred orientation with the increase of substrate temperature above 400°C, and the substrate temperature between 500 and 600°C is suitable for GeO_2 crystalline growth. XPS spectra show that the films contain four chemical compositions of Zn_2GeO_4 , GeO_2 , Ge and ZnO. Besides, with the increase of substrates temperature, the size of crystal grains increases, and the surface of films is smooth and continuous. The green emission consisting of two peaks centered at 530 and 550 nm, which is attributed to luminescence centers of Ge^{2+} substituting Zn^{2+} at different sites.

Keywords : radio-frequency magnetron sputtering, Zn_2GeO_4 , phosphor

PACC : 6855, 7280E, 6110M, 7960

[†] Corresponding author. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn