

文章编号: 1001-3806(2010)04-0456-03

Cu 掺杂 ZnO 薄膜光学性质的研究

于业梅¹, 李清山^{1,2*}, 李新坤¹, 徐言东¹, 蒙岩峰²

(1. 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165; 2. 鲁东大学, 烟台 264025)

摘要: 为了制备结晶质量好的 Cu 掺杂 ZnO 薄膜, 研究其结构和光学性质, 采用脉冲激光沉积方法, 在 Si 衬底上选择不同的衬底温度来制备薄膜。实验成功制得了结晶质量较好的 Cu 掺杂 ZnO 薄膜。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和荧光分光光度计对样品进行了测量和分析。所制备的样品均表现出高度的 *c* 轴择优取向, 衬底温度为 300℃ 时, 薄膜表面形貌均匀致密; 在样品的光致发光谱中, 发现样品除了在 380nm 附近出现紫外发光峰外, 在 460nm 附近出现了蓝光发光峰, 真正意义上实现了 ZnO 薄膜的蓝光发射。结果表明, 衬底温度对其晶体质量有较大影响。

关键词: 薄膜; Cu 掺杂 ZnO; 脉冲激光沉积; 蓝光发射

中图分类号: O484.4⁺1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.04.007

Optical characteristics study of the Cu-doped ZnO thin films

YU Ye-mei¹, LI Qing-shan^{1,2}, LI Xin-kun¹, XU Yan-dong¹, MENG Yan-feng²

(1. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 2. Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: In order to prepare good crystalline quality of Cu-doped ZnO thin films and study its structure, the film was prepared by means of the pulsed laser deposition method with the Si substrate at different temperatures. In experiments a better crystal quality of Cu-doped ZnO thin film was prepared successfully. The specimens were measured and analyzed by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence spectrum. It was found that the prepared specimens appeared highly *c*-axis oriented, and the surface morphology of thin film was uniform and dense with the substrate at 300°C. In their photoluminescence spectrums, besides the peak UV luminescence around 380nm, there was a peak blue light-emitting band around 460nm, which made it possible to emit blue light with ZnO films in practice. The results show that the crystal quality is seriously dependent on the growth temperature.

Key words: thin film; Cu-doped ZnO; pulsed laser deposition; blue light-emitting

引言

ZnO 作为 II-VI 族氧化物, 是第 3 代半导体的核心基础材料, 室温禁带宽度为 3.37eV, 激子束缚能高达 60meV, 因其优越的光电性能及其在光电子器件中的巨大应用价值而被誉为“21 世纪半导体”。与 ZnSe, GaN 和 ZnS 相比, ZnO 更适合于在室温或更高温度下实现高效率的激光发射, 而且具有更高的热稳定性和化学稳定性, 是更理想的室温短波长发光材料, 研究 ZnO 薄膜的短波发光有重要的意义。目前关于 ZnO 本征材料的研究和报道^[1-4] 已经很多了, 为了得到更为优良的材料性质, 对 ZnO 进行不同掺杂并研究其掺杂以后的各种性质, 已成为现在研究 ZnO 材料的新课题^[5-6]。作者采用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposi-

tion, PLD) 方法, 在 Si 衬底上成功制备了 Cu 掺杂 ZnO 单晶薄膜, 研究了不同的生长条件对薄膜晶体质量和光学特性的影响, 为制备性能更为优良的 ZnO 短波长发光材料提供参考。

1 实验与测量

实验中采用的设备是脉冲激光沉积系统。靶材采用 Cu 的质量分数为 0.026 的 ZnO 陶瓷靶。衬底使用导电类型为 n 型的单晶硅片, Si 片厚度为 450μm, 晶向为 (111) 取向。Si 衬底在放入真空室之前的预处理程序如下: (1) 用去离子水漂洗硅片; (2) 分别用丙酮、乙醇超声波清洗 10min; (3) 用去离子水反复冲洗; (4) 用质量分数为 0.05 的 HF 腐蚀 5min 去除硅片表面的氧化层; (5) 在去离子水中浸泡 10min; 上述流程完成后将硅片用高纯 N₂ 吹干, 在 5min 内放入真空室。保持真空室的本底真空度优于 2 × 10⁻⁵ Pa。在反应室内通入纯度为 99.999% 的 O₂, 保持氧压为 5Pa。分别在衬底温度为室温, 100℃, 200℃, 300℃ 时制备了一系

作者简介: 于业梅 (1980-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米功能材料与器件的研究。

* 通讯联系人。E-mail: qqli@du.edu.cn

收稿日期: 2009-06-02; 收到修改稿日期: 2009-06-25

列样品。薄膜生长时,采用德国 Tuilaser 公司生产的 Thin Film Star-20 型 KrF 准分子激光器熔融靶材,激光波长 248nm,脉宽 20ns,激光能量密度约 $2\text{J}/\text{cm}^2$,工作频率 5Hz。在样品制备过程中,样品台持续匀速自转以保持沉积薄膜的均匀性。

对所制备样品的测试分析主要集中在其结构和光学性质。利用扫描电子显微镜 (JSF6100) 测量样品的表面形貌,采用 X 射线衍射仪 (BD2000) 测量其晶体结构,并在室温下对其光致荧光谱进行了测量分析。

2 结果与分析

2.1 样品的 X 射线衍射谱

图 1 中列出了不同衬底温度下制备样品的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图像。可以观察到所有

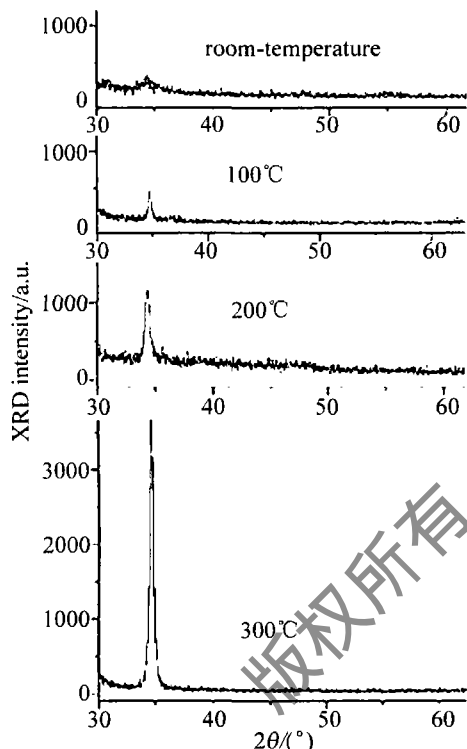


Fig. 1 XRD images of specimens at different growth temperatures

样品均只在 $2\theta = 34.3^\circ$ 附近出现了一个 (002) 衍射峰,并没有发现 CuO 的衍射峰,由此可以判断,Cu 掺杂 ZnO 薄膜仍具有六角纤锌矿结构和高度的 c 轴单一择优取向。

由图 1 可以看出,衬底温度对薄膜的结晶质量有着很大影响。随着衬底温度的升高,ZnO (002) 衍射峰逐渐变得强而尖锐,对应的半峰全宽 (full width at half maximum, FWHM) 减小,说明薄膜质量逐渐变好。当衬底的温度为 300°C 时,(002) 衍射峰最强,当衬底温度为室温时,(002) 衍射峰最弱。这是由于在低温时,吸附到衬底表面的原子获得的热能较小,这样吸附原子就会被限制在吸附点附近,表面迁移的过程就会

受到限制,表现在 XRD 图中就是样品的 (002) 衍射峰强度较低;随着衬底温度的升高,吸附原子的热能也随之增大,原子的迁移能力增强,原子容易运动到最稳定的晶面上,从而薄膜的结晶性得到提高。在试验中,在衬底的温度为 300°C 时得到了较好质量的薄膜。因而晶体在 (002) 晶面上迅速生长,薄膜呈现 c 轴择优取向样品只有 (002) 衍射峰,这说明 Cu 离子在薄膜中没有形成新的化合物,掺杂后的 ZnO 薄膜仍然是单晶薄膜,其衍射角比标准 ZnO 体材料的衍射角 (34.45°) 稍低,这可能是由于 Cu 离子以替位式杂质存在,引起晶格畸变造成的。

利用 Scherrer 公式^[7] $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ 估算图中样品的平均晶粒粒度,其中, K 为 Scherrer 常数,其值为 0.89, λ 为 X 射线波长, $\lambda = 0.154\text{nm}$, β 为 (002) 衍射峰的半峰全宽 (单位为 rad), θ 为衍射角, D 即为平均晶粒粒度 (nm)。通过计算得到衬底温度为 200°C 和 300°C 时的晶粒粒度分别为 30nm 和 37nm。同时也发现,随着温度的升高,样品的 (002) 衍射峰的角度变大,这个角度的变化可能与薄膜和衬底的不同热膨胀系数导致的残余应力有关。

2.2 样品的表面形貌

图 2a ~ 图 2d 为样品的扫描电镜 (scanning elec-

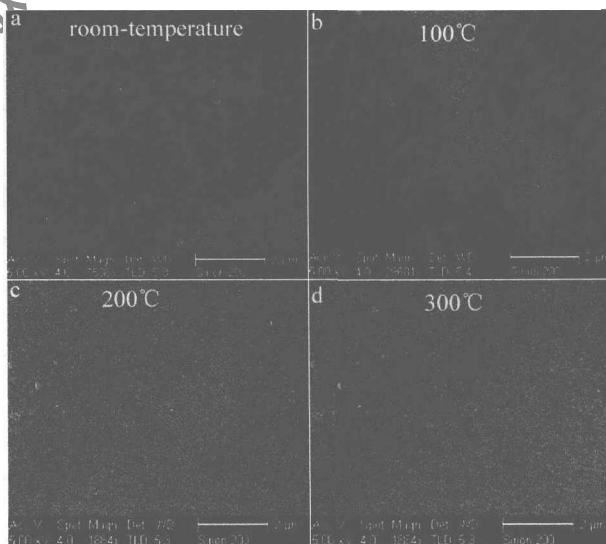


Fig. 2 SEM images of specimens at different growth temperatures

tron microscope, SEM) 图像。从图中可以看出,衬底温度对样品的表面形貌有很大影响。室温下沉积在衬底表面的原子能量较低,所生长薄膜不均匀,晶粒不明显,结晶质量很差。 100°C 时晶粒开始出现,表面依旧不均匀,存在局域化结晶现象。 200°C 生长的薄膜晶粒已经十分明显,但表面存在晶粒凝聚现象,该温度下外延层原子获得的能量还不足以使它在整个表面均匀生长。温度升高至 300°C 时,薄膜表面形貌变得均匀致密,表面晶粒明显,反映了薄膜较高的结晶质量。通过

SEM 图像表现出来的薄膜结晶状况随其生长温度的变化与通过 XRD 图像所分析结果完全一致。

2.3 光致发光谱

样品的光致发光 (photoluminescence, PL) 谱如图 3 所示。发现在 400nm ~ 500nm 之间有一个强的发光

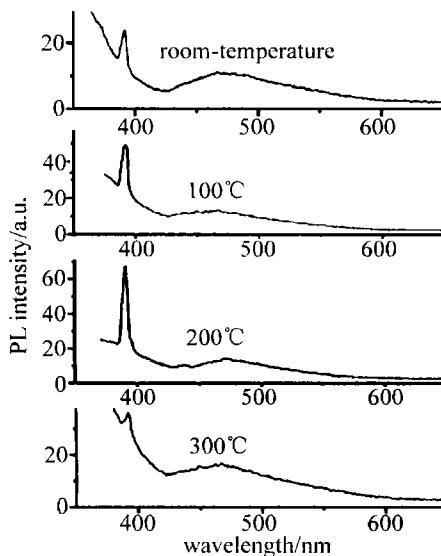


Fig. 3 PL spectrums of specimens at different growth temperatures

包,但明显这个发光包要比已有的有关报道^[8]向右偏移。应用 PLD 方法制备的 Cu 掺杂薄膜的蓝色发光带明显向右偏移,真正意义上地实现了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的发蓝光的目的。在 380nm 附近出现紫外发光峰,衬底温度为 200°C 时,这个紫外发光峰的强度相对其它的衬底温度时的峰值要高得多,同时也发现在这个温度时的蓝色发光带相对也较强,且是蓝光双峰。

一般认为,晶体质量较高的薄膜的紫外发光较强^[9]。从前面分析样品的 XRD 图与 SEM 照片中不难发现,在衬底温度为 300°C 时,样品的结晶度高;但是在 PL 谱中,300°C 时的样品的紫外发光并不是最强的,从实验结果来看,紫外发光的强度,并不是全部依赖于晶体的质量。

大多数学者认为,380nm 左右的发光峰来源于带边的激子跃迁^[10],对应的能量为 3.26eV,蓝光发光带以 460nm 为中心,对应的能量大约为 2.70eV,该蓝光带来源于锌空位和锌填隙缺陷。Cu 离子有 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 两种形式,同时, Cu^{1+} 半径为 0.096nm,要比 Zn 的离子半径大,在 ZnO 薄膜中主要以替位式杂质存在,而 Cu^{2+} 半径为 0.072nm,要比 Zn 的离子半径稍小,在 ZnO 薄膜中可能以替位式杂质和填隙式杂质同时存在。即在不同的条件下,Cu 在 ZnO 薄膜中的存在形式可能不同, Cu^{1+} 替位、 Cu^{2+} 替位和 Cu^{2+} 填隙 3 种杂质缺陷影响了 ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷的浓度,决定着样品的蓝光发光带的强度;当锌空位和锌填隙缺陷的浓度增加时,对应着样品就会观察到

强的蓝光峰。另外,从本实验得到的 PL 发光谱显示,在 460nm 附近存在发光峰,与许多研究学者的结果非常相似,所以从结构上来说发光属于缺陷发光。从电子能带系理论上来看,认为 Cu 粒子的掺杂,相当于在 ZnO 带间引入杂质能级,由于发光是在蓝光领域,因此推测应该是属于深能级发射机制。由图 3 可见,在低温生长的条件下,薄膜的紫外发射^[11]强度随衬底温度升高,深能级发射随着温度的升高也有所增强,由于铜离子的影响使得 ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷的浓度增加,这样观察到的样品的蓝光的强度也增加了。

影响薄膜发光的因素还有薄膜中的 Zn 和氧的配比平衡的问题,在考察铜离子替代锌原子的同时,也需要考虑氧空缺的作用,因此考察氧压的实验是下一步工作需要做的。

3 结论

采用 PLD 方法在 Si 衬底上制备了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜,成功制得了具有六角铅锌矿结构的薄膜,且薄膜具有 c 轴择优取向;在这个基础上作者研究了不同衬底温度对其的影响。通过分析 XRD 图谱发现,在较高的衬底温度下有利于薄膜的结晶,可以改善薄膜的质量,这是由于随着衬底温度的升高,吸附原子的热能也随之增大,原子的迁移能力增强,原子容易运动到最稳定的晶面上,从而薄膜的结晶性得到提高。通过观察样品的 SEM 图谱,随衬底温度的升高晶体质量有所提高,在 300°C 时样品的表面比较致密均匀。通过对样品的 PL 谱的测试得知,薄膜在 460nm 附近出现蓝光发光峰,并对蓝光的发光强度的变化进行了解释,认为由于 Cu 离子在薄膜中可能以 Cu^{1+} 替位、 Cu^{2+} 替位和 Cu^{2+} 填隙形式存在,从而影响了 ZnO 薄膜中锌空位和锌填隙缺陷的浓度。

参考文献

- [1] VANHEUSDEN K, WARREN W L, SEAGER C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders[J]. *J A P*, 1996,79(10):7983-7990.
- [2] van DIJKEN A, MEULENKAMP E A, VANMAEKELBERGH D, *et al.* The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission[J]. *Journal of Luminescence*, 2000,87/89:454-456.
- [3] CHEN K, WU W P, ZHENG Sh X, *et al.* Study on ammonia-sensitive optical property of ZnO/TiO₂ multi-layer thin film[J]. *Laser Technology*, 2001,25(3):646-648 (in Chinese).
- [4] HU Ch X, TAO X Y, YE Zh Q, *et al.* The development of temperature in target ablation of pulsed laser deposition of ZnO thin film[J]. *Laser Technology*, 2007,31(6):209-213 (in Chinese).
- [5] ZHOU Zh, KATO K, KOMAKI T, *et al.* Electrical conductivity of Cu-Doped ZnO and its change with hydrogen implantation[J]. *Journal of Electroceramics*, 2003,11(1/2):73-79.

(下转第 528 页)

参 考 文 献

- [1] SMITH K, THOMSON J K. Computer modeling of gas lasers[M]. New York: Plenum, 1978: 25-66.
- [2] SHARIF A H, KHEIR A M. Numerical modeling of a fast-axial-flow CW-CO₂ laser[J]. Opt & Laser Technol, 2007, 39(3): 610-615.
- [3] JELVANI S, SAEEDI H. Numerical investigation of a fast-axial-flow CW CO₂ laser[J]. Opt & Laser Technol, 2008, 40(3): 459-465.
- [4] RUDOLPH R, HARENDT A, BISIN P, *et al.* Numerical modeling of fast-flow CO₂ lasers: the model[J]. J Phys, 1993, D26(4): 552-559.
- [5] PHILIPPE A B, BO N. Thermal emission stimulated by excitation of metastable states[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 91(2): 181-187.
- [6] CHEN J K, TZOU D Y, BERAUN J E. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(17): 307-316.
- [7] BAEVA M G, ATANASOV P A. Numerical investigation of CW CO₂ laser with a fast turbulent flow[J]. J Phys, 1993, D26(4): 546-551.
- [8] MULLER S, UHLENBUSCH J. Influence of turbulence and convection on the output of a high-power CO₂ laser with a fast axial flow[J]. J Phys, 1987, D20(6): 697-708.
- [9] SAZHIN S, WILD P, LEYS C, *et al.* The three temperature model for the fast-axial-flow CO₂ laser[J]. J Phys, 1993, D26(11): 1872-1883.
- [10] SAZHIN S, WILD P, LEYS C, *et al.* Three-dimensional modeling of processes in the fast-axial-flow CO₂ laser[J]. J Phys, 1994, D 27(3): 464-469.
- [11] WANG F J. Analysis of computational fluid dynamics-principle and application of CFD software [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 57 (in Chinese).
- [12] WANG F J, LI Y J, CONG G H, *et al.* CFD simulation of 3-D flow in large-bore axial flow pump with half-elbow suction sump[J]. Journal of Hydrodynamics, 2006, B18(2): 243-247.
- [13] FLUENT INC. FLUENT user's guide [M]. Lebanon, New Hampshire, USA: Fluent Inc, 2003: 447-456.
- (上接第 458 页)
- [6] WANG X B, SONG C, GENG K W, *et al.* Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6905-6909.
- [7] SHAN F K, SHIN B C, JANG S W, *et al.* Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique[J]. Journal European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1015-1018.
- [8] PENG X P, LAN W, TAN Y Sh, *et al.* Photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(8): 2705-2709 (in Chinese).
- [9] HU J B, WANG X J, LOU H, *et al.* Influence of heat treatment on crystal structures and luminescence properties of ZnO films prepared by sol-gel method[J]. Journal of Xiangfan University, 2007(5): 2-4 (in Chinese).
- [10] FU Zh X, LIN B X, GUO Ch X, *et al.* Luminescent spectrum of ZnO films deposited on Si substrates[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1999(9): 829-832 (in Chinese).
- [11] WANG Zh J, WANG Zh J, LI Sh Ch, *et al.* Ultraviolet emission of ZnO film prepared by electrophoretic deposition[J]. Chinese Physics, 2004, 13(5): 750-753.

版权所有 ©