

文章编号: 1001-3806(2011)06-0781-03

## 氧压对 PLD 制备掺铜 ZnO 薄膜光学性质的影响

赵涛<sup>1</sup>, 李清山<sup>1,2\*</sup>, 董艳锋<sup>1</sup>, 张立春<sup>1</sup>, 解晓君<sup>1</sup>

(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:** 为了研究生长氧压对 ZnO 薄膜的结构和光学性质的影响, 采用脉冲激光沉积技术, 在 P-Si<111>衬底上制备了不同生长氧压下的掺铜 ZnO 薄膜。利用 X 射线衍射仪对样品的结构进行了分析, 并用荧光分光光度计对样品的光致发光谱进行了测量。结果表明, 所有样品均在  $2\theta = 34.3^\circ$  附近出现 ZnO(002) 衍射峰, 没有发现 Cu 的衍射峰, 在衬底温度为 400℃、生长氧压为 0.2 Pa 的条件下, 样品有较好的 c 轴择优取向; 室温下测得样品的光致发光谱中均观察到 460nm (2.71eV) 左右的蓝光发光带, 该发光带来源于薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷, 属于深能级发射机制, 并且随着氧压的升高, 其发光强度增强。

**关键词:** 薄膜; 掺铜 ZnO; 脉冲激光沉积; 氧压; 光致发光

**中图分类号:** O484.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.06.016

## Effect of oxygen pressure on optical properties of Cu-doped ZnO thin films prepared by PLD

ZHAO Tao<sup>1</sup>, LI Qing-shan<sup>1,2</sup>, DONG Yan-feng<sup>1</sup>, ZHANG Li-chun<sup>1</sup>, XIE Xiao-jun<sup>1</sup>

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

**Abstract:** In order to study the effect of oxygen pressure on the structure and optical property of ZnO thin films, different Cu-doped ZnO thin films were prepared on P-Si<111> substrates by means of pulsed laser deposition (PLD) technique. The structures of the specimens were analyzed with X-ray diffraction (XRD) and their photoluminescence spectra were measured with a fluorescent spectrophotometer. XRD patterns indicate all the specimens prepared under the conditions of 400℃ substrate temperature and 0.2 Pa oxygen pressure have a strong diffraction peak and high preferential orientation in the (002) crystallographic direction, but the diffraction peak of Cu doesn't appear. Results at room temperature showed that each of the samples had a blue band at about 460nm (2.71eV). The blue emission is attributed to the transition of electrons from the bottom of conduction band to zinc vacancy or from zinc interstitial to the top of valence band. The photoluminescence intensity of the emission luminescence increases as the oxygen pressure increases.

**Key words:** thin films; Cu-doped ZnO; pulsed laser deposition; oxygen pressure; photoluminescence

### 引言

近年来,随着高功率脉冲激光技术的发展,脉冲激光沉积(pluse laser deposition, PLD)制膜技术,日益显示了其独特的优越性<sup>[1]</sup>。ZnO 是第3代半导体的核心基础材料,因其非常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”<sup>[2]</sup>。非掺杂 ZnO 通常是一种典型的 n 型半导体,这归结于

ZnO 中的结构缺陷<sup>[3]</sup>。然而,对 ZnO 进行不同掺杂并研究其掺杂后的各种性质日趋成为热点。其中,由于铜离子在 ZnO 晶格中能以替位式杂质和填隙式杂质存在,从而影响 ZnO 晶体结构、能带结构及发光特性等,因此,掺铜 ZnO 的研究已引起人们的广泛关注。

目前,掺铜 ZnO 薄膜的制备方法主要有反应磁控溅射法、溶胶凝胶法、PLD、柠檬酸盐法<sup>[4]</sup>等。其中脉冲激光沉积技术在制备工艺中具有独立的真空室,可以制备多组元成分的化合物薄膜,且薄膜厚度可控,成膜结晶度较高。但是,该技术在生长过程中不可避免地存在氧流失现象,使掺铜 ZnO 薄膜的缺陷浓度发生变化,从而影响其晶体质量及发光特性。因此,为了制备结晶质量高且发光特性好的掺铜 ZnO 薄膜,研究其生长氧压具有重要意义。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10974077);山东省自然科学基金资助项目(ZR2009GM035)

作者简介:赵涛(1984-),男,硕士研究生,主要从事纳米薄膜材料与功能元件的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: qslidu@126.com

收稿日期:2010-12-20;收到修改稿日期:2011-01-09

实验中采用 PLD 技术在 P-Si<111> 衬底上制备了掺铜 ZnO 薄膜,分别研究了衬底温度及生长氧压对样品的晶体结构及光学性质的影响,并对其蓝光发光机制进行了探讨。

## 1 实验

实验中采用德国 TuiLaser 公司制造的 Thin Film Star-20 型 KrF 准分子激光器,激光波长为 248nm。靶材选用 Cu 的质量分数为 0.026 的 ZnO 陶瓷靶(中国科学院上海光学精密机械研究所生产)。衬底在使用前分别用丙酮及乙醇超声清洗并用去离子水反复冲洗,最后用高纯氮气吹干。实验中采用控制变量法,首先在背底真空  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 下,衬底温度分别选用室温、100℃,200℃,300℃,400℃ 制备样品,记为 A 系列;其次选择衬底温度 400℃ 固定不变,然后分别在  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa,  $2.0 \times 10^{-1}$  Pa, 2.0 Pa 及 20 Pa 的氧压下制备样品,记为 B 系列。这样,就得到了两个不同系列的样品。

对制备样品,用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-2500 型多晶粉末 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)来测量样品的结晶情况;用日本岛津公司生产的 RF-5301 型荧光分光光度计来测量样品的光致发光谱(photoluminescence, PL),激发波长为 340nm。样品均在室温(room temperature, RT)下测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 A 系列 X 射线衍射谱

图 1 为不同衬底温度下掺铜 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱。生长环境中的背底真空度为  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa。从图 1 中可以看出,所有样品均在  $2\theta = 34.3^\circ$  附近出现了 ZnO(002) 晶面衍射峰,且没有出现其它衍射峰。这说明作者制备的样品具有六角纤锌矿结构,生长过程沿着有最低能量的(002)晶面择优生长,薄膜具有高度 *c* 轴择优取向。同时样品中只有(002)衍射峰,这也表明 Cu 离子在薄膜中没有形成新的化合物,而是以杂质的形式存在于 ZnO 薄膜中。

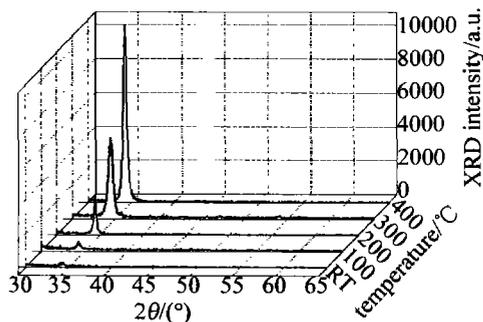


Fig. 1 XRD images of specimens at different growth temperatures

衬底温度由室温(room temperature, RT)到 400℃ 所制备样品的(002)衍射峰的角分别为  $34.32^\circ$ ,  $34.41^\circ$ ,  $34.40^\circ$ ,  $34.44^\circ$  及  $34.32^\circ$ 。根据应力公式<sup>[5]</sup>:

$$\sigma = 4.536 \times 10^{11} (a - a_r) / a \quad (\text{N/m}^2) \quad (1)$$

可以算出样品沿 *c* 轴的内应力,式中, *a* 为 ZnO 体材料的晶格常数( $a = 0.52066 \text{ nm}$ ),  $a_r$  为薄膜样品的晶格常数。结果为负值时,薄膜沿 *c* 轴方向受到拉伸为张应力,反之则为压应力。作者制备的样品的应力值均为负,故制备的样品的轴应力均为张应力。

另外,由图 1 不难发现,衬底温度对薄膜的结晶质量有很大影响。当衬底温度为 400℃ 时,(002)衍射峰最强;当衬底温度为室温时,(002)衍射峰最弱。这表明随着衬底温度的升高,样品的(002)衍射峰变得越来越尖锐,强度也逐渐增强。分析认为是吸附原子的迁移能力与衬底温度有密切关系:当衬底温度较低时,没有足够大的热能供给吸附原子,这样吸附原子就会被限制在吸附点附近,表面迁移的过程就不能充分进行;随着衬底温度的升高,吸附原子的动能随之增大,迁移能力也随之增强,原子容易运动到稳定的晶面上。由于 ZnO 晶体的(002)晶面具有最低表面能<sup>[6]</sup>,是最稳定的密排面,因而晶体在(002)晶面生长速度较快,其它晶面的生长受到抑制,使薄膜最终呈 *c* 轴择优取向。

### 2.2 样品 B 系列 X 射线衍射谱

XRD 谱图显示(见图 2),衬底温度为 400℃、不同

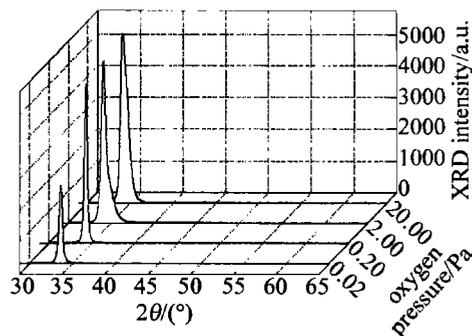


Fig. 2 XRD images of specimens at different oxygen pressure

氧压下制备的掺铜 ZnO 薄膜在  $2\theta = 34.3^\circ$  附近均存在唯一的、尖锐的(002)衍射峰,没有发现其它的峰。由此可以判断 Cu 离子的掺杂位置位于 ZnO 晶格中,没有形成其它结晶氧化物。据此可知,本实验条件下制备的掺铜 ZnO 薄膜为单晶结构,生长过程沿着具有最低能量的(002)晶面择优生长,因此薄膜具有高度 *c* 轴取向,结晶质量较好。比较各谱线可看出,随着氧压的升高,(002)衍射峰的位置向大角度方向移动。根据 Bragg 公式:

$$2d \sin \theta = k \lambda \quad (2)$$

可知,随着氧压的增大,晶面间距逐渐减小。这是由于  $\text{Cu}^{1+}$  离子的半径为 0.096nm,而  $\text{Zn}^{2+}$  离子的半径仅为

0.074nm,  $\text{Cu}^{1+}$  离子取代部分 Zn 位, 较大的离子半径在薄膜中引入了张应力, 使得薄膜沿 c 轴方向受到拉伸, 因此晶面间距大于 ZnO 材料的标准值。随着氧压的增大, 薄膜生长过程中的氧流失减少, 氧空位相应减少, 薄膜的生长趋向致密, 晶面间距也相应减小。

根据 Scherrer 方程<sup>[7]</sup>:

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (3)$$

估算图谱中样品的平均晶粒尺寸。其中,  $\lambda$  ( $\lambda = 0.154\text{nm}$ ) 为 X 射线波长,  $\beta$  为 (002) 衍射峰半峰全宽,  $\theta$  为衍射角,  $D$  为平均晶粒尺寸。计算结果如表 1 所示。

Table 1 Grain size of specimens at different oxygen pressure

oxygen pressure/Pa	diffraction angle $2\theta/(\circ)$	full width at half maximum/ $(\circ)$	grain size/nm
$2.0 \times 10^{-2}$	33.66	0.730	11.24
$2.0 \times 10^{-1}$	34.08	0.452	18.17
2.0	34.12	0.465	17.67
20	34.30	0.526	15.62

由表 1 可以看出, 在  $2.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$  氧压下样品的半峰全宽最小, 晶粒尺寸最大。分析认为, 在此氧压下制备的样品中, 氧元素得失基本保持平衡, 薄膜结晶质量较好。当氧压继续增大时, 过量的氧离子相互间发生碰撞, 使氧离子在衬底表面的迁移能减小, 从而影响结晶质量。

### 2.3 光致发光谱

样品 B 系列的光致发光谱, 如图 3 所示。所有样品均在 360nm 附近出现了强的紫外光发射, 对应能量为 3.47eV, 同时发现以 460nm 为中心有一个蓝光发光带, 对应能量为 2.71eV。这与参考文献[8]中观测到的 460nm (2.71eV) 为中心的蓝光发光带一致。但是, 这比参考文献[9]中采用射频反应溅射法制备的掺铜 ZnO 薄膜的 PL 谱中观测到的 410nm (3.03eV) 和 438nm (2.83eV) 蓝光发光双峰均向右偏移, 也比参考文献[10]中采用溶胶-凝胶旋涂法制备的掺铜 ZnO 薄膜的 PL 谱中观测到的 435nm (2.85eV) 左右的蓝光发光带向右偏移。可见, 应用 PLD 技术制备出的样品实现了蓝光发射, 为制备出性能优异的蓝光材料奠定了基础。

在掺铜 ZnO 晶体中可能存在  $\text{Cu}^{1+}$  替位、 $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{2+}$  半径为 0.072nm) 替位和  $\text{Cu}^{2+}$  填隙 3 种杂质, 这 3 种杂质影响了 ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷的浓度。因此, 认为以 460nm 为中心的蓝光发光带来源于样品中的锌空位和锌填隙缺陷, 并且属于可见光区的深能级发射。当氧压增大时, 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷浓度便会增加, 因此样品的蓝光发光峰的强度便会随着氧压的增大而增强, 这与

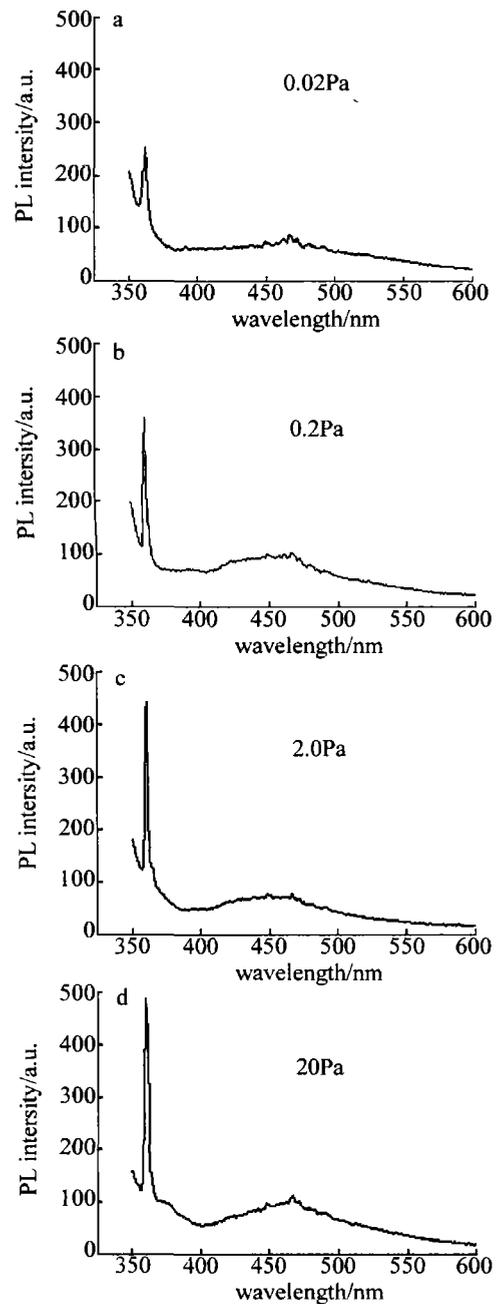


Fig. 3 PL images of specimens at different oxygen pressure

作者在样品的 PL 谱中观测到的结果一致。从实验结果来看, 蓝光发光峰的强度并不完全依赖于晶体的结晶质量<sup>[11]</sup>。

### 3 结论

采用脉冲激光沉积技术, 在 P-Si (111) 衬底上制备了掺铜 ZnO 薄膜, 并对样品的结构和 PL 谱进行了测量, 研究了衬底温度和氧压对样品的结构及发光特性的影响。

XRD 图谱表明, 较高的衬底温度有利于薄膜的结晶, 这与吸附原子的热能及其迁移能力有关。较低氧压下制备出的样品的半高宽较小, 晶粒尺寸较大, 结晶

(下转第 799 页)

等优点,采用光纤激光器作为光源的机载激光多普勒测风雷达在大型运输机等的空投、空掷作业,以及保障飞行安全等应用中具有重要的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] DAI Y J. The principle of lidar[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 232-277 (in Chinese).
- [2] World Meteorological Organization. Preliminary statement of guidance regarding how well satellite capabilities meet WMO user requirements in several application areas[R]. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization, 1998: 913-914.
- [3] HENDERSON S W, HANNON S M. Advanced coherent lidar system for wind measurements[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5887: 588-601.
- [4] REN P, WANG Y L, KANG D Y, *et al.* Numerical optimization in VAD inversion technique for wind lidar[J]. Laser Technology, 2009, 33(6): 664-666 (in Chinese).
- [5] LAI D, CHEN Y, ZHOU D F, *et al.* Beam scanning of lidar and the simulation of the improved VAD inversion methods[J]. Laser Technology, 2008, 32(6): 584-586 (in Chinese).
- [6] PHILLIPS M W, HENDERSON S W, POLING M, *et al.* Coherent LIDAR development for Doppler wind measurement from the International Space Station[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4153: 376-384.
- [7] BOSTROVA N K, SIDOROV V V, MATRUSOR S G, *et al.* Laser Doppler flowmetry as a method for evaluating the microwave radiation effect on cutaneous microcirculation[J]. Critical Reviews in Biomedical Engineering, 2001, 29(3): 549-556.
- [8] KARLSSON C J, OLSSON F A, LETALICK D, *et al.* All-fiber multifunction continuous-wave coherent laser radar at 1.55  $\mu\text{m}$  for range, speed, vibration, and wind measurements[J]. Applied Optics, 2000, 39(21): 3716-3726.
- [9] HARRIS M, PEARSON G N, RIDIEY K D, *et al.* Single-particle laser Doppler anemometry at 1.55  $\mu\text{m}$  [J]. Applied Optics, 2001, 40(6): 969-973.
- [10] PRIEZZHEV A V, PLYAKOVA M S, BEGUN K B, *et al.* Dual-beam laser Doppler microscopy of suspension flows embedded into medium with strong scattering [J]. Proceedings of SPIE, 2000, 3915: 129-136.
- [11] AUGERE B, CARIOU J P. All-fiber 1.5  $\mu\text{m}$  CW coherent laser anemometer for in-flight measurements [J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5086: 121-128.
- [12] WERNER C, HEILMANN R, BOGENBERGER R, *et al.* All fiber laser Doppler anemometer [J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5240: 183-190.
- [13] MIZUTANI K, ITABE T, ISHII S, *et al.* Development of coherent Doppler lidar at CRL [J]. Proceedings of SPIE, 2003, 4893: 311-318.
- [14] EMMITT C D, O'HANDLEY C. Airborne Doppler lidar surface returns, data products other than tropospheric winds [J]. Proceedings of SPIE, 2003, 4893: 319-326.
- [15] ROTHERMEL J, OLIVIER L, BANTA R, *et al.* Remote sensing of multi-level wind fields with high-energy airborne scanning coherent Doppler lidar [J]. Optics Express, 1998, 2(2): 40-50.
- [16] WEISSMANN M, BRAUN F J, GANTNER L, *et al.* The alpine mountain-plain circulation: airborne Doppler lidar measurements and numerical simulations [J]. American Meteorological Society, 2005, 133(11): 3095-3109.
- [17] XU Q Y, NING H Sh, CHEN W Sh, *et al.* Applications of meteorological radar for the civil aviation safety [J]. Acta Electronica Sinica, 2010, 38(9): 2147-2151 (in Chinese).
- [18] MOLLER L. Novel aspects of spectral broadening due to fiber amplifier phase noise [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1998, 34(9): 1554-1558.
- [19] POLYNKIN A, POLYNKIN P, MANSURIPUR M, *et al.* Single-frequency fiber ring laser with 1W output power at 1.5  $\mu\text{m}$  [J]. Optics Express, 2005, 13(8): 3179-3184.

(上接第 783 页)

质量较高。原因是较低氧压下氧元素得失基本保持平衡,过量的氧离子相互发生碰撞,氧离子在衬底表面的迁移能减小,从而影响结晶质量。PL 谱分析表明,薄膜在 360nm 附近的强紫外光发射对应于电子的带间跃迁。以 460nm 为中心的蓝光发光带来源于薄膜中锌空位和锌填隙缺陷,并且锌空位和锌填隙缺陷的浓度随着氧压的增大而增加,使蓝光发光峰的强度增强。

### 参 考 文 献

- [1] 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): 646-648 (in Chinese).
- [2] LI L L, LIANG Q, QIU X Sh, *et al.* Application of atomic force microscope in the characterization of ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2009, 30(1): 63-68 (in Chinese).
- [3] KOHAN A F, CEDER G, MORGAN D, *et al.* First-principles study of native point defects in ZnO [J]. Physical Review, 2000, B61(22): 15019-15027.
- [4] TANG Z K, WONG G K L, YU P, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. Physical Review Letter, 1998, 72(25): 3270.
- [5] LIM W T, LEE C H. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru on Si substrates [J]. Thin Solid Films, 1999, 35(3): 12-15.
- [6] CHOPRA K L, MAJOR S, PANDAYA D K. Transparent conductors: a status review [J]. Thin Solid Films, 1983, 10(2): 1-46.
- [7] CULLITY B D. Elements of X-ray diffraction [M]. 2nd ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1978: 93-94.
- [8] YU Y M, LI Q Sh, LI X K, *et al.* Optical characteristics study of the Cu-doped ZnO thin films [J]. Laser Technology, 2010, 34(4): 456-458 (in Chinese).
- [9] PENG X P, LAN W, TAN Y Sh, *et al.* Photoluminescent properties of Cu-doped ZnO thin films [J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(8): 2705-2709 (in Chinese).
- [10] JIANG M, WU D C, WEI Q, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Cu-doped ZnO thin films [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2010, 31(2): 266-269 (in Chinese).
- [11] WANG J J, LI Q Sh, CHEN D, *et al.* Effect of oxygen pressure on structure and photoluminescence properties of the ZnO thin film deposited by PLD [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2006, 27(5): 787-791 (in Chinese).