

退火温度对Cu: ZnO薄膜绿光发射的影响*

贾相华 郑友进[†] 尹龙承 黄海亮 姜宏伟 朱瑞华

(牡丹江师范学院超硬材料重点实验室, 牡丹江 157012)

(2014年3月21日收到; 2014年5月6日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶法在Si衬底上制备了不同退火温度的Cu: ZnO薄膜. 利用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜和光致发光谱研究了样品的晶格结构、表面形貌、成分及其发光特性. 结果表明: 所有样品均具有高度的 c 轴择优取向, 随着退火温度的升高, 样品的结晶质量变好, 样品的表面都被晶粒覆盖, 强而稳定的绿光发射被观察到. 绿光强度随退火温度的升高先增加后减小, 发光中心位置不随退火温度的变化而改变, 这样的绿光发射强而稳定. XRD和XPS结果表明, 随退火温度的升高 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 导致Cu: ZnO薄膜形成的缺陷是 V_{Zn} , 所以绿光发射是由 V_{Zn} 引起的. Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 时, Cu: ZnO薄膜中 V_{Zn} 浓度增加, 使绿光发射强度增大. 当退火温度超过 800°C 时, Cu^{2+} 的还原能力变差, 绿光发射强度减弱.

关键词: Cu: ZnO, 溶胶-凝胶, 绿光发射

PACS: 68.55.ag, 81.20.Fw, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.166802

1 引言

ZnO是直接宽带隙氧化物半导体材料, 室温下其禁带宽度为 3.37 eV , 激子束缚能高达 60 meV , 近几十年来由于许多重要应用而得到了广泛研究^[1-3], 特别是在光学和光电子学领域^[4-7]. ZnO的发光范围是 380 nm 附近紫外发光^[4]和可见发光, 常见的可见发光主要有波长在 450 nm 附近的蓝光发射^[5]、波长在 500 nm 附近的绿光发射^[6]、波长在 600 nm 附近的红光发射^[7]. ZnO由近带边发射(NBE)引起的紫外发光是相当强大而稳定的, 常用来制备紫外发光二极管(LED)^[8]、紫外探测器和激光器^[9]. 其中最具有前途的是紫外LED. 相对于紫外发光, 近几年人们对可见光LED的需求越来越迫切, 因此对ZnO基可见发光的研究也很具有实际意义, 然而, ZnO的可见发光热稳定性差^[7,8]限制了它的实际应用.

为实现可靠的ZnO基可见发光, 提高ZnO可

见发光的强度和热稳定性是关键因素. 稀土元素通常用作掺杂剂实现ZnO可见发光^[10], 但是稀土元素的毒性和成本限制了其实际应用. 文献^[5]指出, 适当的退火温度和退火气氛可以提高ZnO的蓝光发射强度. 提高ZnO的绿光发射强度也很重要^[6], 一般认为, Cu是最合适的掺杂剂, Cu掺杂ZnO也是获得绿光发射最有效的办法^[11,12]. 绿光发射的机理到现在还没有统一的定论, 对绿光的实际应用有一定的限制, 但提高绿色发光的强度和热稳定性才是最关键的因素.

现在采用多种方法都能制备ZnO薄膜, 如脉冲激光沉积法^[13]、磁控溅射法^[14]、有机金属化学气相沉积法^[15]、原子层沉积法^[16]、分子束外延法^[17]和溶胶-凝胶法^[18]. 虽然上述的物理沉积方法都可以制造高质量的ZnO薄膜, 但前六种方法的生产设备昂贵、操作复杂、对生长温度和生长环境要求苛刻, 因此不适合用于大规模生产. 而溶胶-凝胶法由于设备相对简单、容易操作、生产成本低而被广泛采用. 本文采用溶胶凝胶法制备了Cu: ZnO薄膜,

* 黑龙江省自然科学基金(批准号: E201341)、牡丹江市科技攻关计划(批准号: G2013e1233, G2014f1578)和黑龙江教育厅科研基金(批准号: 12521577)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zyjmsy@163.com

获得了强而稳定的绿光发射. 这对绿光的实际应用有一定的推动作用.

2 实验

Cu: ZnO 样品通过溶胶-凝胶方法制备. 制备过程如下: 按适量的化学计量比称取二水乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、二水乙酸铜 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解在乙二醇甲醚中并加入乙醇胺作为稳定剂, 配置溶液的浓度是 0.8 mol/L , Cu 含量是 5%. 在 60°C 的水浴中磁力搅拌 2 h, 得到澄清透明、均匀稳定的溶胶, 将制得的溶胶在室温下静置陈化 48 h. 衬底采用 Si 基片, 先用去离子水冲洗, 并在丙酮溶液中超声波清洗, 接着再用去离子水冲洗, 然后用酒精清洗, 最后将基片烘干. 将烘干且表面干净的基片放在匀胶机上, 采用旋涂法制膜, 在转架上低速旋转时将溶胶以匀速滴在基片上, 在 3000 r/min 转速下旋涂 20 min 后立即将样品放入 200°C 的烘烤炉中烘烤 10 min, 自然冷却, 经重复旋涂多次最终达到所需的厚度. 将表面附有溶胶的基片放入马弗炉中退火, 先将温度升到 300°C 处理 10 min, 然后再将温度分别升高到 500, 600, 700, 800, 900°C 退火处理 1 h, 这样就制备出高度 c 轴择优生长的 ZnO 薄膜.

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的表面微观结构. 采用日本理学公司生产的 D/210 型 X 射线衍射 (XRD) 仪表征样品的晶体质量, 测试条件为 Cu 靶, 波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 扫描范围为 $20^\circ\text{--}80^\circ$. 采用日本日立公司生产的 F7000 型荧光光谱仪检测样品的光致发光 (PL) 谱, 激发光波长为 325 nm , 测试波长范围是 $350\text{--}600 \text{ nm}$. 所有测试均在室温下进行.

3 结果及讨论

3.1 晶体结构分析

图 1 给出了不同退火温度的 Cu: ZnO 薄膜的 XRD 谱. 从图 1 可以看出: 所有样品衍射峰中心位置均对应 ZnO(002) 晶面衍射峰位置, 几乎看不到其他衍射峰的存在; 随着退火温度 T_a 的升高, 衍射峰强度明显增强. 这表明该薄膜是多晶六方晶系纤锌矿结构 ZnO, 具有沿 c 轴择优取向生长, Cu 在 ZnO 中是替位的方式存在. 同时也表明, 随退火温度 T_a 的升高样品的结晶质量变好.

图 2 所示为不同退火温度的 Cu: ZnO 薄膜 (002) 晶面衍射峰的峰位. 从图 2 可以明显看出, 衍射峰的位置随退火温度 T_a 发生明显改变. 随退火温度的升高, 衍射角先减小后增加, $T_a = 800^\circ\text{C}$ 时衍射角最小. 根据布拉格衍射公式, 衍射角减小, 晶面间距增加, c 轴晶格常数增加, 反之晶格常数减小. 所以, 晶格常数随退火温度先增加后减小. Cu 在 ZnO 中是以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 两种形式存在. Cu^+ , Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子半径分别为 0.096 , 0.072 和 0.074 nm . Cu: ZnO 薄膜中 Cu 存在的主要形式是 Cu^+ , Cu^{2+} 替换 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 间隙 [19]. 两个 Cu^+ 替换 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 间隙会影响锌间隙 (Zn_i)、氧空位 (V_O) 和锌空位 (V_Zn) 的浓度 [20]. Cu^+ 取代 Zn^{2+} 在 ZnO 晶格位置, 导致晶格常数增大 [21], 随退火温度的提高, 晶格常数增大, Cu^+ 取代 Zn^{2+} 数量增加, 这样 Cu^{2+} 数量减少. 也就是, 随退火温度的升高, Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 当 $T_a = 800^\circ\text{C}$ 时, Cu^+ 与 Cu^{2+} 的数量比例达到最大. 当继续升高退火温度, 这种反应形式发生转化, Cu^{2+} 还原能力变差, 晶格常数开始较小. 正是这种变化对 Cu: ZnO 薄膜的发光有很大影响 [22].

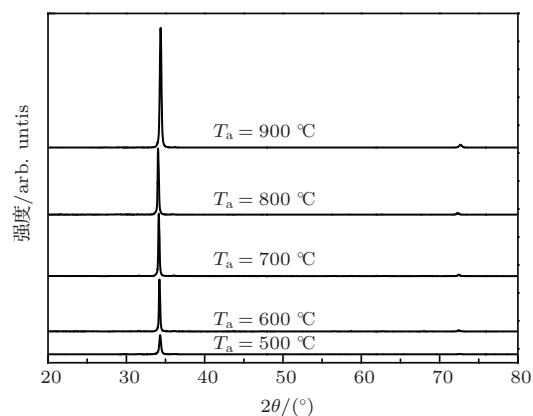


图 1 Cu: ZnO 薄膜 XRD 谱

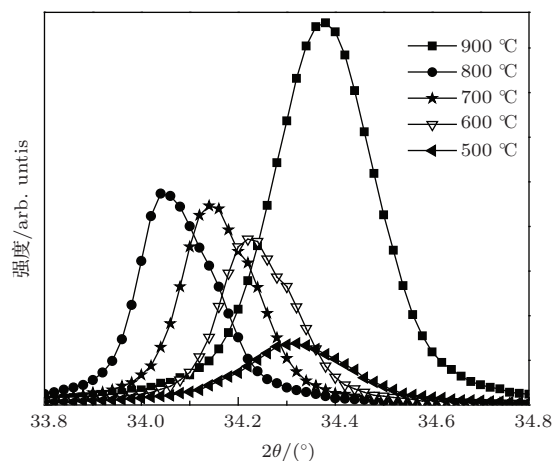


图 2 不同退火温度的 Cu: ZnO 薄膜 (002) 晶面衍射峰的峰位

3.2 表面形貌

SEM测得样品的表面形貌如图3所示. 溶胶-凝胶法制备的样品表面通常都是被晶粒覆盖, 当退火温度较低时, ZnO薄膜表面晶粒分布规则, 有孔隙. 孔隙是在薄膜形成的过程中有机溶剂挥发和气体蒸发所致^[7]. 这种现象通常出现在溶胶-凝胶法制备的ZnO薄膜表面上^[23]. 随退火温度的升高, 晶粒逐渐长大, 孔隙逐渐变少, 使膜致密化. 当

$T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 孔隙被大而深的孔洞所代替, 晶界逐渐明显. 当 $T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 晶界更清楚, 孔洞也变得更大更深, 样品的结晶质量变好. 大而深的孔洞不应该是由于溶剂挥发和气体蒸发所造成, 而是由于Cu掺杂所致, 当杂质掺入一定量就会使晶粒发生聚焦. 当 $T_a = 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时就能看到晶粒已经开始聚焦, 随退火温度的升高晶粒聚焦得越来越多. 最终导致孔隙被大而深的孔洞替代, 孔洞随退火温度的升高而变得更大、更深.

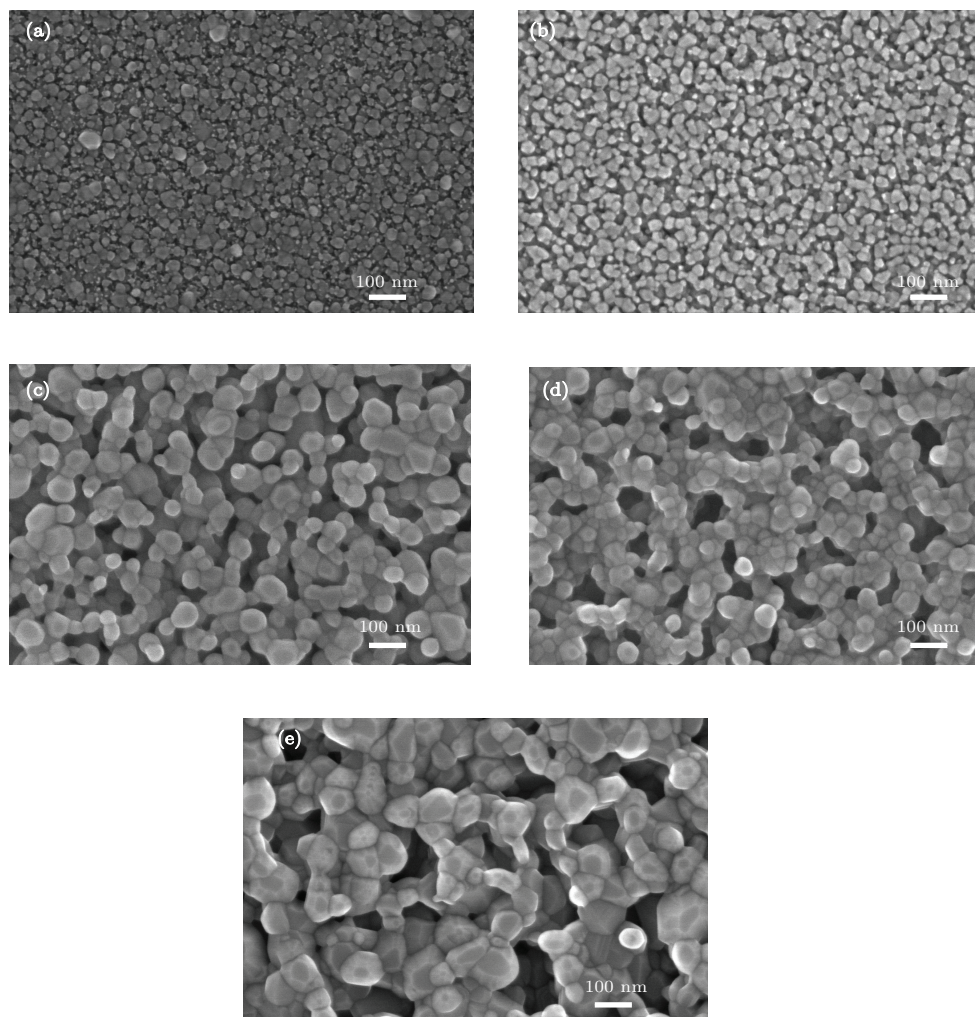


图3 不同退火温度的Cu:ZnO薄膜的SEM图像 (a) $T_a = 500\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $T_a = 700\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$; (e) $T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$

3.3 X射线光电子能谱(XPS)分析

进一步采用XPS分析了在600, 800, 900 $^\circ\text{C}$ 下退火的薄膜样品Cu元素的化合价态, 结果如图4所示. Cu 2p态由于自旋劈裂为Cu 2p_{3/2}和Cu 2p_{1/2}, 结合能峰位分别为932.9和952.7 eV. Cu⁺(Cu₂O)的结合能峰位为932.7 eV, Cu²⁺(CuO)的结合能峰位为933.48 eV. Cu元素三

种存在形式结合能相差非常小, Cu⁰和Cu⁺结合能基本一样, 只能通过俄歇谱判断, Cu²⁺通过在943 eV处有无卫星峰进行判定^[24]. 从图4可以看出, $T_a = 600, 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火样品存在明显的卫星峰, $T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火样品卫星峰不明显. 样品中Cu是以Cu²⁺形式引入, 在退火过程中Cu²⁺还原为Cu⁺, 所以Cu元素在样品中以Cu⁺和Cu²⁺的混合形式存在. 进一步对Cu 2p_{3/2}态的图谱进行

高斯拟合, 从高斯拟合峰面积可知, 随退火温度 T_a 的升高, Cu^+ 与 Cu^{2+} 的积分强度比先增加, 然后减小, 这与分析 XRD 数据所得的结果一致. 文献 [12] 指出 Cu 在 ZnO 粉末或薄膜中以混合氧化态存在.

3.4 PL 光谱

图 5 给出了样品在室温下的 PL 谱, 激发光波长为 325 nm. 所有样品均观察到由 NBE 引起的紫外发光, $T_a = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的样品的发光峰位置与其他样品的发光峰位置不一致. 强而稳定的绿光发射是在退火温度超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品中发现的, 绿光的发射强度随退火温度的升高先增加后减小, $T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品绿光发射最强. 发光峰位置不随退火温度的变化而发生改变, 这样的发射认为是稳定发射 [25].

迄今为止, 绿光的产生机理还是一个备受争议的问题 [26], 这对绿光的实际应用有一定的限制, 但多数学者倾向于是由 V_O 产生 [4,7,27]. 在空气中退火是属于富氧条件, 当 ZnO 薄膜在这样的环境中退火会同时发生两种情况: 一种是氧从 ZnO 解吸, 另一种是 ZnO 从空气中吸附氧, O 原子进入 ZnO 占据晶格位置或形成 O_i 缺陷. 前者会产生许多 V_O

而后者将减少 V_O , 增加 O_i . 在退火过程中, 两种行为同时存在, 相互竞争. 最终是 V_O 增加还是 O_i 增加与晶界密度、退火时加热速率等因素有关. Xu 等 [28] 报道了 ZnO 由 V_O 产生的绿光发射, 绿光发射波长随退火温度的变化而改变. Huang 等 [25] 报道了 ZnO 的明亮而稳定的绿光发射并指出这是由 V_{Zn} 产生的, 认为由 V_{Zn} 产生的绿光发射稳定性更高.

V_O 是 ZnO 的本征缺陷. Cu 掺入 ZnO 是以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的混合形式存在. 根据电荷平衡条件, 1 个 Cu^+ 需要 $1/2$ 个 O^{2-} 配位, 1 个 Cu^{2+} 需要 1 个 O^{2-} 配位. 随退火温度的升高, Cu^+ 含量增加, Cu^{2+} 含量减小, 这样参与 Cu 配位的 O 原子会减少, 晶格中就会有更多 O 原子存在, 因此 ZnO 缺陷类型不应该是 V_O . 由此可见, 绿光的发射应该不是由 V_O 所引起. O 含量增加, 最容易引起的是 V_{Zn} 和 O_i . Cu^+ 的离子半径比较大, 所以 O_i 的存在可能性比较小. 所以绿光的发射应是由 V_{Zn} 引起. 随着 Cu^+ 的浓度增加, 多余的 O 原子增加, V_{Zn} 的浓度增大, 导致绿光发光强度增强. 当 $T_a > 800\text{ }^\circ\text{C}$ 后, Cu 的存在方式发生改变, 使得 V_{Zn} 的浓度降低, 绿光的发光强度降低.

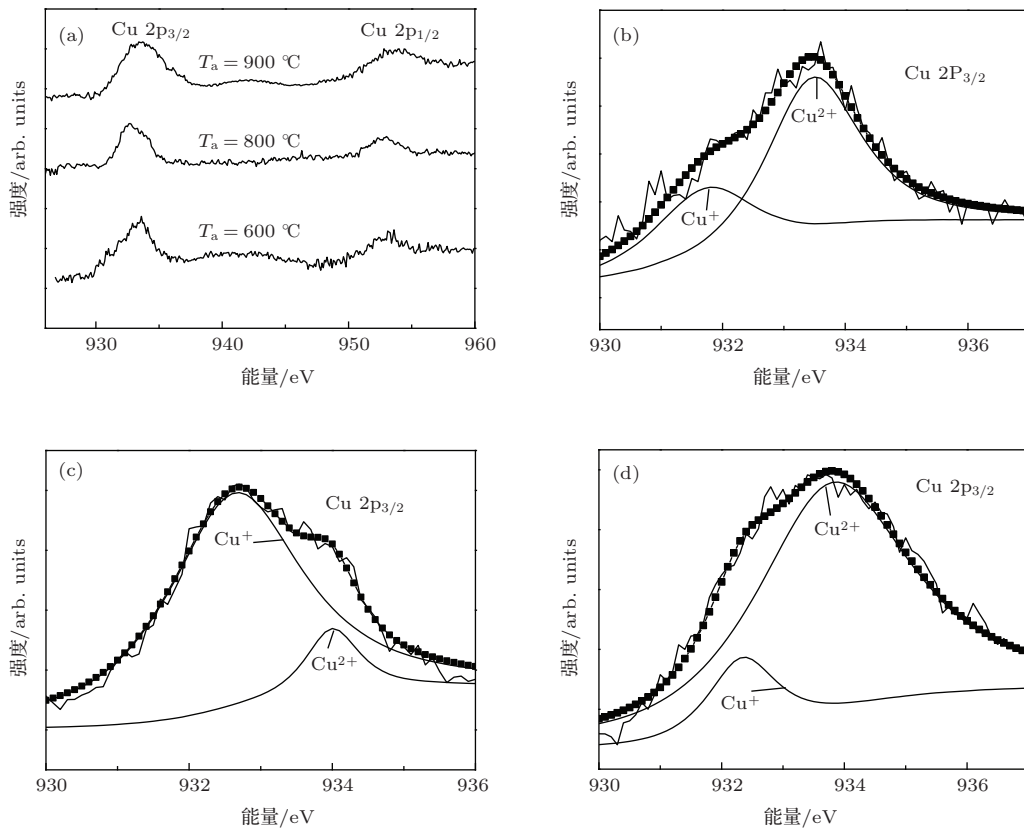


图 4 不同退火温度的 Cu: ZnO 薄膜 Cu 2p 态 XPS 谱和 Cu 2p_{3/2} 态高斯拟合谱 (a) Cu 2p 态 XPS 谱; (b) $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$, 拟合谱; (c) $T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$, 拟合谱; (d) $T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$, 拟合谱

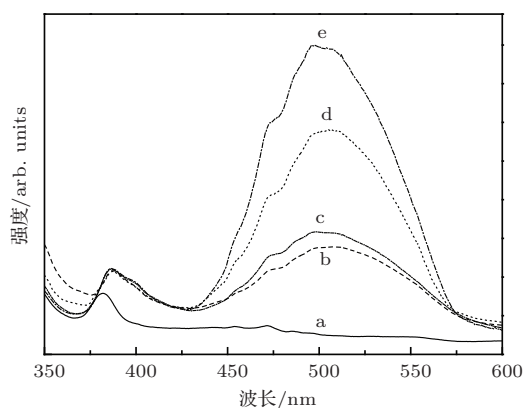


图5 不同退火温度的Cu:ZnO薄膜的PL谱 谱线a为 $T_a = 500\text{ }^\circ\text{C}$, 谱线b为 $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$, 谱线c为 $T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$, 谱线d为 $T_a = 700\text{ }^\circ\text{C}$, 谱线e为 $T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$

正常情况下, 随着退火温度的升高, 空气中O含量越来越少, 使得ZnO越来越处于一种无氧条件下退火, 形成的ZnO样品中 V_O 含量增多, 从而导致绿光的发射增强. 但是, 由 V_O 引起的绿光发射的热稳定性较差^[25], 对实际应用有一定的限制. 利用溶胶-凝胶法制备的Cu:ZnO薄膜中Cu是以 Cu^{2+} 形式存在, 随退火温度的升高, Cu^{2+} 向 Cu^+ 转变, 改变了ZnO的缺陷类型, 使得绿光发光机理发生改变, 从而得到了强而稳定的绿光发射. 绿光发射的热稳定性对实际应用至关重要, 因为在实际应用中由于电流的原因焦耳热总是不可避免的. 所以, 本文的研究对制造绿光LED有一定推动作用.

4 结 论

采用溶胶-凝胶法在Si衬底上制备了不同退火温度的Cu:ZnO薄膜. 借助XRD谱、SEM图像、XPS和PL谱表征了样品的结构特性和发光特性. 研究发现: 所有的样品均具有高度的c轴择优取向; 随退火温度的升高, 样品的结晶性逐渐变好, 绿光的发射强度先增加后减小. 发光峰位置不随退火温度的变化而发生改变. XRD谱和XPS结果表明: 退火温度导致 Cu^{2+} 逐渐还原为 Cu^+ , 使得Cu:ZnO薄膜中的 V_{Zn} 缺陷浓度逐渐增加, 绿光的发射强度显著增大. 强而稳定的绿光发射促进ZnO基材料在可见光显示和可见光LED的应用.

参考文献

[1] Liu S H, Hsu H S, Venkataiah G, Qi X, Lin C R, Lee J F, Liang K S, Huang J C A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 262504

[2] Liu X C, Ji Y J, Zhao J Q, Liu L Q, Sun Z P, Dong H L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4925 (in Chinese) [刘小村, 季燕菊, 赵俊卿, 刘立强, 孙兆鹏, 董和磊 2010 物理学报 **59** 4925]

[3] Lin C A, Tsai D S, Chen C Y, He J H 2011 *Nanoscale* **3** 1195

[4] Dev A, Niepelt R, Richters J P, Ronning C, Voss T 2010 *Nanotechnology* **21** 065709

[5] Huang X H, Tay C B, Zhan Z Y, Zhang C, Zheng L X, Venkatesan T, Chua S J 2011 *Cryst. Eng. Commun.* **13** 7032

[6] Tay Y Y, Tan T T, Boey F, Liang M H, Ye J, Zhao Y, Norby T, Li S 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 2373

[7] Xu L H, Zheng G G, Lai M, Pei S X 2014 *J. Alloys Compd.* **583** 560

[8] Das S N, Moon K J, Kar J P, Choi J H, Xiong J J, Lee T I, Myoung J M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 022103

[9] Sun H, Zhang Q F, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3479 (in Chinese) [孙晖, 张琦峰, 吴锦雷 2007 物理学报 **56** 3479]

[10] Wang D D, Xing G Z, Gao M, Yang L L, Yang J H, Wu T 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 22729

[11] Liu Y D, Liang H W, Xu L, Zhao J Z, Bian J M, Luo Y, Liu Y, Li W C, Wu G G, Du G T 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113507

[12] Li F M, Bo L T, Ma S Y, Huang X L, Ma L G, Liu J, Zhang X L, Yang F C, Zhao Q 2012 *Superlattices Microstruct.* **51** 332

[13] Serhane R, Messaci S A, Lafane S, Khales H, Aouimeur W, Bey A H, Boutkedjirt T 2014 *Appl. Sur. Sci.* **288** 572

[14] Liu A, Liu G X, Shan F K, Zhu H H, Shin B C, Lee W J, Cho C R 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 127301

[15] Jiang J, Zhu L P, Wu Y Z, Zeng Y J, He H P, Lin J M, Ye Z Z 2012 *Mater. Lett.* **68** 258

[16] Lina M C, Wua M K, Chen M J, Yanga J R, Shiojirid M 2012 *Mater. Chem. Phys.* **135** 88

[17] Cui X Z, Zhang T C, Mei Z X, Liu Z L, Liu Y P, Guo Y, Xue Q K, Du X L 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 5428

[18] Cao M M, Zhao X R, Duan L B, Liu J R, Guan M M, Guo W R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047805

[19] Li F M, Zhu C T, Man S Y, Sun A M, Song H S, Li X B, Wang X 2013 *Mater. Sci. Semicon. Process.* **16** 1079

[20] Ma L G, Ma S Y, Chen H X, Ai X Q, Huang X L 2011 *Appl. Sur. Sci.* **257** 10036

[21] Peng X, Xu J, Zang H, Wang B, Wang Z 2008 *J. Lumin.* **128** 297

[22] Kulyk B, Sahraoui B, Figà V, Turko B, Rudyk V, Kapustianyk V 2009 *J. Alloys Compd.* **481** 819

[23] Zhu M W, Xia J H, Hong R J, Abu-Samra H, Huang H, Staedler T, Gong J, Sun C, Jiang X 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 816

[24] Kishida S, Tokutaka H, Nakanishi S, Watanabe Y, Fujimoto H, Nishimori K, Ishihara N, Futo W, Torigoe S, Harada H 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** 951

[25] Huang X H, Zhang C, Tay C B, Venkatesan T, Chua S J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 111106

- [26] Janotti A, van de Walle C G 2009 *Rep. Prog. Phys.* **72** 126501
[27] Shen Q H, Gao Z W, Ding H Y, Zhang G H, Pan N, Wang X P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167105 (in Chinese)
[28] Xu J P, Liu P, Shi S B, Zhang X S, Wang L S, Ren Z R, Ge L, Li L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 7118

Influence of annealing on green luminescence from Cu : ZnO thin films*

Jia Xiang-Hua Zheng You-Jin[†] Yin Long-Cheng Huang Hai-Liang
Jiang Hong-Wei Zhu Rui-Hua

(Key Laboratory of Superhard Materials, Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157012, China)

(Received 21 March 2014; revised manuscript received 6 May 2014)

Abstract

ZnO thin films are prepared by sol-gel method on Si substrates. The structural and optical properties of the films annealed at different temperatures are analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence. The results of XRD show that each of all the ZnO thin films has a wurtzite phase and is preferentially oriented along the *c*-axis direction. The sample annealed at 900 °C exhibits a better crystalline quality. Bright and stable structured green luminescence is achieved from the Cu-doped ZnO thin film. The intensity of the green emission increases significantly after annealing at 800 °C, while starts to decrease with further increasing temperature. Green luminescence is correlated with the creation of Zn vacancies. Green emission peaks are found to be dependent on the relative concentration of defect centers. The substitution of Cu²⁺ by Cu⁺ will increase concentration of defects in the Cu : ZnO thin film and result in very strong green emission.

Keywords: Cu : ZnO, sol-gel, green emission

PACS: 68.55.ag, 81.20.Fw, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.166802

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. E201341), the Key Science and Technology Program of Mudanjiang, China (Grant Nos. G2013e1233, G2014f1578), and the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Heilongjiang Province, China (Grant No. 12521577).

[†] Corresponding author. E-mail: zyjmsy@163.com