

Cu 掺杂氧化锌薄膜的发光特性研究^{*}

朋兴平 兰 伟 谭永胜 佟立国 王印月[†]

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2003 年 9 月 22 日收到 2003 年 12 月 26 日收到修改稿)

通过射频反应溅射法在 Si(111) 衬底上制备了不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜. 室温下测量了样品的光致发光 (PL) 谱, 所有样品的 PL 谱中均观察到 435 nm 左右的蓝光发光带, 该发光带的强度与 Cu 掺杂量和溅射功率有关. 当溅射功率为 150 W, Cu 掺杂量为 2.5% 时, ZnO 薄膜的 PL 谱中出现了较强的蓝光双峰, 而溅射功率为 100 W, Cu 掺杂量为 1.5% 时, 出现了位于 437 nm (2.84 eV) 处较强的蓝光峰, 后者的取向性较好. 还研究了掺杂量和溅射功率对发光特性的影响, 并对样品的蓝光发光机制进行了探讨.

关键词: ZnO 薄膜, Cu 掺杂, 光致发光谱, 射频反应共溅射

PACC: 6855, 8115, 7855

1. 引 言

ZnO 是一种性能优异的直接带隙的氧化物半导体材料, 具有六角纤锌矿结构, 晶格常数 $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52065$ nm. 在大气中不容易被氧化, 具有高的热稳定性和化学稳定性, 它被广泛应用于表面声波器件、气体传感器、太阳能电池电极和光发射器件等方面.

作为一种新型的光电材料, ZnO 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有高的激子结合能 (60 meV), 远大于 ZnS (20 meV) 和 GaN (21 meV) 的激子结合能^[1], 生长温度低, 使得 ZnO 成为一种具有应用潜力的短波光电子材料. 因此, 研究 ZnO 薄膜的发光特性具有十分重要的意义.

已经有许多作者研究了在多种基片上生长的 ZnO 薄膜的发光特性. 发光光谱一般都包含 380 nm 左右的近紫外峰和 520 nm 左右的绿光峰^[2,3]、绿光和黄光发光带^[4], 也有作者观察到 420 nm 左右的蓝紫光发光带^[5]和红峰 (约为 600 nm)^[6], 张德恒等^[7]最近也观察到了 356 nm 强的紫外峰和 446 nm 处弱的蓝光峰. 我们在 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱中观察到了 435 nm 左右强的蓝光发光带. 关于在硅基片上生长的 ZnO 的蓝光发光却报道很少, 该峰的出现对

蓝光短波器件的制作具有非常重要的意义.

我们通过射频反应溅射在硅衬底上制备了 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜, 研究了 Cu 掺杂量和不同溅射功率对样品发光特性的影响, 并对其发光机制进行了探讨.

2. 实 验

本文采用射频反应溅射方法制备了未掺杂和不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜. 实验条件如下: 溅射前预真空为 5×10^{-3} Pa, 衬底为硅单晶 (111), 溅射靶直径 100 mm, 锌靶纯度为 99.99%, 我们将若干铜片 (纯度优于 99%) 均匀地放置在锌靶上, 铜含量用铜片面积所占锌靶总面积的百分比表示, 溅射反应气体为氩气和氧气的混合气 (Ar 和 O₂ 纯度分别为 99.97% 和 99.95%), 氧分压比 $R = 0.4$ ($R = P_{O_2} / (P_{O_2} + P_{Ar})$), 溅射功率分别为 100, 150 和 200 W, 衬底与靶间距 50 mm, 衬底温度 400℃, 溅射气压 1—3 Pa, 溅射时间为 1 h.

用 Rigaku Dmax-2400 型 x 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda = 0.1542$ nm) 来表征 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构. 室温下用波长为 340 nm 的激发光在 RF-5301 型荧光分光光度计上测量了未掺杂和不同 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜的 PL 谱, 光谱的波长范围为 350—800 nm.

^{*} 甘肃省自然科学基金 (批准号 ZS011-A25-050-C) 资助的课题.

[†] 通讯联系人.

3. 结果与讨论

图 1 为溅射功率 150 W 时不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜的 x 射线衍射图,所有的样品在 2θ 角为 34.43° 附近都出现了 ZnO 薄膜(002)晶面的衍射峰. 曲线 a、曲线 b、曲线 c 和曲线 d 的 Cu 掺杂量分别为 1%、1.5%、2% 和 2.5%, 所对应(002)峰的 2θ 角分别为 34.32° 、 34.24° 、 34.36° 和 34.08° . (002) 峰的 2θ 角均小于粉末样品(002) 峰的 2θ 角 (34.43°), 薄膜在 c 轴方向存在内应力. 根据应力公式^[8]可算出样品 c 轴的内应力, 结果为负值时, 薄膜沿 c 轴方向受到拉伸为张应力, 反之为压应力. 我们所有样品的应力值均为负, 故制备样品的轴应力均为张应力. 除了(002)晶面的衍射峰外, 所有样品都出现了(101)晶面的衍射峰, 有的样品中还观察到了(102)、(110)、(103)晶面的衍射峰. 各衍射峰的强度随 Cu 掺杂量的增加而变化, c 轴取向随 Cu 掺杂量增加而变差. 在 x 射线衍射图中未观察到强的与 Cu 相关的衍射峰, 表明 Cu 是以杂质的形式存在于 ZnO 薄膜中.

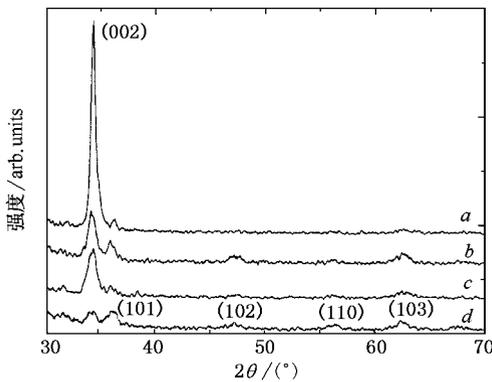


图 1 溅射功率 150 W 时不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜的 x 射线衍射图. 曲线 a、曲线 b、曲线 c 和曲线 d 的 Cu 掺杂量分别为 1%、1.5%、2% 和 2.5%

ZnO 薄膜的(002)衍射峰的强度随 Cu 掺杂量增加而变弱, 如图 2 中的曲线 a 所示. 当样品中 Cu 掺杂量为 1% 时(002)衍射峰最强, 当样品中 Cu 掺杂量为 2.5% 时(002)衍射峰最弱, 为 1% 掺杂量时的 $1/10$. 图 2 中曲线 b 给出了(002)衍射峰的半高全宽(FWHM)随 Cu 掺杂量的变化关系, 根据 Scherrer 公式 $L = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, β 为衍射峰的 FWHM, θ 为衍射角), 估算出晶粒大小 L . 当样品中 Cu 掺杂

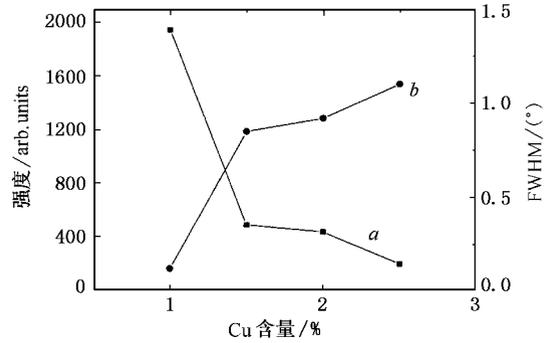


图 2 (002)衍射峰的强度和 FWHM 随 Cu 掺杂量变化关系. 曲线 a、曲线 b 分别为(002)衍射峰的强度和 FWHM

量为 1% 时(002)峰最强, FWHM 仅为 0.118° , 晶粒大小为 74 nm , 样品具有高度的 c 轴取向, 且样品的张应力为 1.36 GPa . Cu 掺杂量增加到 2.5% 时, 样品中出现了多个晶面的衍射峰, 且(002)衍射峰的强度变弱, c 轴取向变差, 样品呈多晶结构.

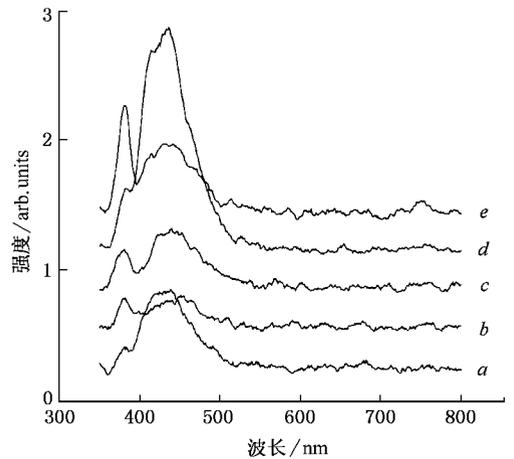


图 3 溅射功率为 150 W 时, 未掺杂和不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜的 PL 谱. 曲线 a、曲线 b、曲线 c、曲线 d 和曲线 e 对应 Cu 的掺杂量分别为 0%、1%、2%、2.5% 和 3%

图 3 为溅射功率为 150 W 时未掺杂和不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜的 PL 谱, 所有样品均出现了紫外发光峰和蓝光发光带. 紫外发光峰的峰位在 380 nm 附近, 对应的能量为 3.26 eV , 大多数作者都认为该发光峰来源于带边的电子跃迁. 曲线 a、曲线 b、曲线 c、曲线 d 和曲线 e 对应 Cu 的掺杂量分别为 0%、1%、2%、2.5% 和 3%. 当 Cu 的掺杂量为 2.5% 时, 样品的 PL 谱中出现了强度较强峰位在 410 和 438 nm 的蓝光双峰, 该双峰所对应的能量分别为 3.03 和 2.83 eV . 当 Cu 的掺杂量小于 2.5% 时, 我们在图 3 中观察到了 440 nm 为中心的蓝光发光带, 该蓝光

带的强度随着 Cu 含量增加而变强,蓝带中心也发生蓝移.当 Cu 的掺杂量为 3% 时,蓝光双峰又变为以 430 nm 为中心的蓝光带,且强度减弱.由于未掺杂的 ZnO 薄膜中也出现了 430 nm 为中心的蓝光发光带,由此我们可以认为该蓝光带来源于 ZnO 薄膜的本征缺陷.当 Cu 的掺杂量为 2.5% 时,样品的 PL 谱中出现的蓝光双峰,与我们在铜掺杂的 ZnO 薄膜的 PL 谱中观察到的蓝光双峰的峰位相近.

根据文献[9]利用全势线性糕模轨函法(full-potential linerized muffin-tin orbital method),计算了 ZnO 薄膜的氧空位(V_O)、锌空位(V_{Zn})、氧填隙(O_i)、锌填隙(Zn_i)和氧错位(O_{Zn})等几种缺陷的能级^[2,9].其中锌空位(V_{Zn})缺陷能级与导带底间的能量差及锌填隙(Zn_i)缺陷与价带顶间的能量差分别为 3.06 和 2.9 eV,这与我们观察到的 410 nm (3.03 eV) 和 438 nm (2.83 eV) 蓝光发光双峰的能量相近.因此,我们可以认为该双峰来源于电子由导带底到锌空位(V_{Zn})能级的跃迁及锌填隙(Zn_i)能级到价带顶的跃迁.

由于 Cu 离子有 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 两种形式,而 Cu^{1+} 离子半径(0.096 nm)比 Zn 的离子半径(0.074 nm)大,在 ZnO 薄膜中主要以替位式杂质存在, Cu^{2+} 离子半径(0.072 nm)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.在 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜中可能存在着 Cu^{1+} 替位、 Cu^{2+} 替位和 Cu^{2+} 填隙三种杂质,这三种杂质影响了 ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷的浓度.在 Cu 掺杂量 2.5% 时,ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷的浓度同时得到增加,所以看到了强的蓝光双峰,我们也可认为样品的蓝光带由多个发光峰构成,蓝光带来源于锌空位和锌填隙缺陷.

虽然当 Cu 掺杂量为 2.5% 时,样品的发光峰较强,但是样品的取向性差,张应力较大(4.46 GPa),薄膜在硅衬底表面的附着差,样品容易脱落,该样品不适合于制备好的蓝光器件.为了获得综合效果,我们对样品的制备条件进行了探索,图 4 为 Cu 掺杂量为 1.5% 不同溅射功率时 ZnO 薄膜的 PL 谱.图 4 中曲线 a、曲线 b 和曲线 c 的溅射功率分别为 100, 150 和 200 W.从图 4 可以看出,只有 150 W 时的 ZnO 薄膜的 PL 谱中出现了明显的 380 nm 的紫外峰,而在 100 和 200 W 时制备薄膜的 PL 谱中的紫外峰很弱.图 4 中所有的样品中均出现了 435 nm 左右的蓝光

发光带.当溅射功率为 100 W 时,样品中出现了较强的以 437 nm 为中心的蓝光峰,几乎观察不到紫外峰,该峰的强度与 Cu 掺杂量为 2.5% 时 ZnO 薄膜的双峰强度相近.该蓝光峰对应的能量为 2.84 eV,与文献[9]计算的锌填隙(Zn_i)缺陷与价带顶间的能量差 2.9 eV 相近,该蓝光峰来源于锌填隙(Zn_i)缺陷.当溅射功率为 200 W 时,PL 谱中出现了 412 nm (3.01 eV) 和 435 nm (2.85 eV) 的蓝光双峰,根据文献[9]的计算,该双峰由锌填隙和锌空位缺陷产生.在图 4 中 ZnO 薄膜的蓝光发光强度随着溅射功率的改变而发生变化,Cu 离子在 ZnO 薄膜中有 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 两种形式,当溅射功率小时(100 W),易生成 +1 价的 Cu 离子,离子半径比 Zn 的离子半径大,在薄膜中形成替位式杂质,造成了锌填隙缺陷的增多,所以在 PL 谱中观察到了较强的蓝光峰.而当溅射功率大时(200 W),易生成 +2 价的 Cu 离子,在薄膜中以替位式杂质和填隙式杂质的形式存在,这两种杂质有利于锌空位和锌填隙缺陷的产生.在 150 W 时,可能同时存在着 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 两种 Cu 离子,这样在薄膜中存在多种杂质,这些杂质影响了薄膜结构,所以样品的 PL 谱为蓝光带.

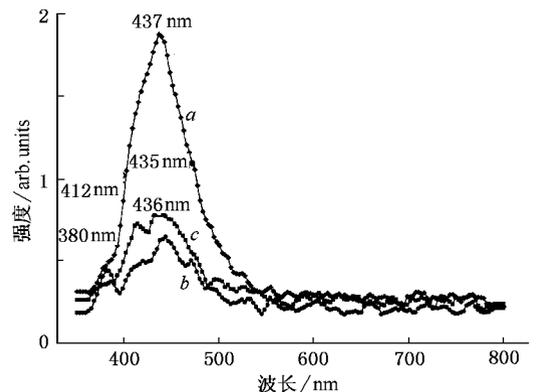


图 4 Cu 掺杂量为 1.5% 不同溅射功率时 ZnO 薄膜的 PL 谱.曲线 a、曲线 b 和曲线 c 的溅射功率分别为 100, 150 和 200 W

我们测试了溅射功率 100 W 时掺杂量为 1.5% 的样品的 x 射线衍射谱(图 5).图 5 中虽出现了 ZnO 薄膜的多个衍射峰,但是(002)衍射峰的强度最强,其他衍射峰的强度较弱,具有 c 轴择优取向, 2θ 角为 34.22° ,c 轴的张应力为 2.44 GPa.与溅射功率为 150 W Cu 掺杂量为 2.5% 的样品相比,该样品具有较好的取向、较小的张应力及较强的蓝光发射,更适合于蓝光器件的制作.

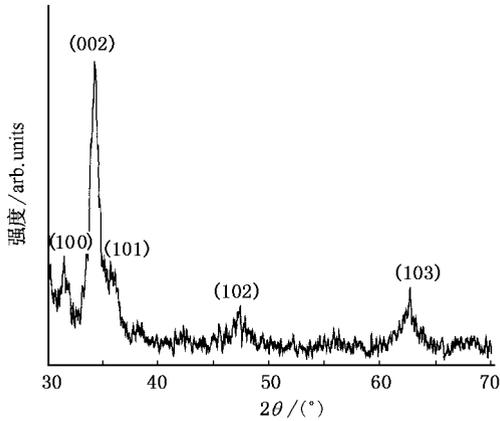


图5 溅射功率 100 W、掺杂量为 1.5% 的样品的 x 射线衍射图

4. 结 论

采用射频反应溅射法在硅衬底上制备了不同 Cu 掺杂量的 ZnO 多晶薄膜,并对样品的结构和 PL

谱进行了测试.研究了掺杂量和溅射功率对 ZnO 薄膜发光特性的影响.

当溅射功率为 150 W,从不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜 PL 谱中,发现掺杂量为 2.5% 时,ZnO 薄膜的 PL 谱中出现了强的蓝光双峰,但样品的 *c* 轴应力大取向性差.当 Cu 掺杂量为 1.5%,溅射功率为 100 W 时,ZnO 薄膜的 PL 谱中出现了强的 437 nm (2.84 eV)蓝光峰,样品的取向性较好.在所有掺杂和未掺杂样品的 PL 谱中均观察到 435 nm 左右的蓝光带,该蓝光带来源于 ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷.我们对样品的发光现象进行了解释,认为 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜中存在着 Cu^{1+} 替位、 Cu^{2+} 替位和 Cu^{2+} 填隙等杂质,这三种杂质缺陷影响了 ZnO 薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷的浓度,从而决定了样品的蓝光发光带的强度.我们将继续探索 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜的生长条件,以便制备出性能优异的蓝光材料.

[1] Jou J H , Han M Y , Cheng D J 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 4333
 [2] Lin B X , Fu Z X , Jia Y B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波等 2001 物理学报 **50** 2208]
 [3] Vanheusden K , Warren W L , Seager C H *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
 [4] Liu M , Kitai A H , Mascher P 1992 *J. Lumin.* **54** 35
 [5] Jin B J , Im S , Lee S Y 2000 *Thin Solid Films* **366** 107
 [6] Bae S H , Lee S Y , Kim H Y *et al* 2001 *Opti. Mater.* **17** 327

[7] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
 [8] Puchert M K , Timbrell P Y , Lamb R N 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2220
 [9] Sun Y M 2000 *Ph. D. Thesis* (Hefei : University of Science and Technology of China) (in Chinese) [孙玉明 2000 博士学位论文 (合肥 : 中国科学技术大学)]

Photoluminescent properties of Cu-doped ZnO thin films^{*}

Peng Xing-Ping Lan Wei Tan Yong-Sheng Tong Li-Guo Wang Yin-Yue

(Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China)

(Received 22 September 2003 ; revised manuscript received 26 December 2003)

Abstract

Zinc oxide films doped with various contents of copper were deposited on silicon(111) substrates by rf reactive sputtering. The photoluminescent(PL) spectra of the ZnO films were measured at room temperature. Results showed that each of the samples had a blue band at about 435 nm(2.85 eV) and the intensities of these blue bands were changed with the variation of content and sputtering power. It was observed that there is a stronger blue bi-peak when the power reaches 150 W and the copper content is equal to 2.5% , and there is a stronger blue peak at 437 nm when the power was 100 W and copper content is 1.5% on the PL spectra of ZnO films , the latter had a good *c*-axis orientation. We have investigated the PL properties for various Cu-doped contents and different sputtering powers , and the mechanism of blue emission was also discussed in this paper.

Keywords : ZnO films , Cu-doped , photoluminescence , rf reactive co-sputtering

PACC : 6855 , 8115 , 7855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province , China(Grant No.ZS011-A25-050-C).