

## ZnO:Sb 薄膜的光致发光及拉曼特性研究\*

邓泉 马勇<sup>†</sup> 杨晓红 叶利娟 张学忠 张起 付宏伟

(重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 400047)

(2012年5月6日收到; 2012年7月5日收到修改稿)

利用射频磁控溅射法 (MS-RF) 在玻璃基片上制备了不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜. 借助 X 射线衍射仪 (XRD)、透射光谱、光致发光谱 (PL) 和拉曼散射光谱 (Raman) 等手段研究了 Sb 掺杂浓度对 ZnO 薄膜的微结构、光致发光和拉曼特性的影响. 结果表明: 所有样品均呈现 ZnO 六角纤锌矿结构且具有高度  $c$  轴择优取向; 在 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的拉曼光谱中观察到位于  $532\text{ cm}^{-1}$  的振动模式, 结合 XRD 分析认为此峰归因于 Sb 替代 Zn 位且与 O 成键的局域振动模式 ( $\text{LVM}_{\text{Sb-O}}$ ); 光致发光谱测试发现, 仅在 ZnO:Sb 薄膜中观察到位于  $3.11\text{ eV}$  附近的紫光发射峰, 结合拉曼光谱分析认为此峰与  $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-O}$  复合体缺陷相关.

**关键词:** ZnO:Sb 薄膜, 光致发光谱, 拉曼散射光谱, 局域振动模型

**PACS:** 77.55.hf, 78.55.-m, 87.64.kp

## 1 引言

ZnO 是 II-VI 族直接宽带隙氧化物半导体材料, 室温下禁带宽度为  $3.37\text{ eV}$ , 激子束缚能高达  $60\text{ meV}$ , 这些优异的特性使 ZnO 在短波长光电材料 (紫外发光二极管、紫外探测器和激光器) 等领域具有潜在的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 为了实现 ZnO 基纳米光电器件, N, P 和 As 等 V 族元素掺杂剂被用于制备 p 型 ZnO 薄膜和纳米结构, 但是 p 型 ZnO 的稳定性仍然是当今世界性难题之一. 最近, Limpijumnong 等<sup>[4]</sup> 基于第一性原理计算提出 V 族元素大尺寸失配模式, 预言 Sb 替代 Zn 位并诱导产生两个锌空位形成  $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$  复合体缺陷, 其受主能级大约为  $160\text{ meV}$ . 根据这一理论, 许多研究小组分别利用脉冲激光沉积法 (PLD)<sup>[5]</sup>、分子束外延 (MBE)<sup>[6]</sup>、射频磁控溅射法 (RF-MS)<sup>[7]</sup> 等方法成功制备了 p 型 Sb 掺杂 ZnO 薄膜. 近年来, 人们对紫光等短波长发光材料的需求越来越迫切, 因此研究者们通过掺杂不同掺杂剂来实现对 ZnO 发光性能的调节和探求 ZnO 缺陷发光机理. 比如, Wang

等<sup>[8]</sup> 利用对靶磁控溅射法制备的 Fe 掺杂 ZnO 薄膜出现了位于  $418\text{ nm}$  ( $2.97\text{ eV}$ ) 紫光发射, 并认为是由晶界附近的界面缺陷和价带之间的电子跃迁引起的. Zhao 等<sup>[9]</sup> 利用脉冲激光沉积法制备的 Ag 掺杂 ZnO 薄膜发现了位于  $414\text{ nm}$  ( $3.00\text{ eV}$ ) 和  $420\text{ nm}$  ( $2.95\text{ eV}$ ) 紫光发射, 认为这两个峰分别与锌填隙和锌空位有关. Chen 等<sup>[10]</sup> 利用射频磁控溅射法沉积的 Ti 掺杂 ZnO 薄膜出现了位于  $400\text{ nm}$  ( $3.10\text{ eV}$ ) 紫光发射并归因于氧空位和价带之间的电子跃迁, 以及 Wei 等<sup>[11]</sup> 在 N 掺杂 ZnO 中也观察到位于  $400\text{ nm}$  ( $3.10\text{ eV}$ ) 的紫光发射. 但迄今为止, 紫光发射的机理仍存在争议. 而关于 Sb 的掺入对紫光发射研究较少, 因此针对于 Sb 掺杂 ZnO 的光致发光特性 (特别是紫光发射) 的研究非常有意义.

与此同时, 拉曼光谱分析具有检测迅速和灵敏度高, 以及对样品无破坏等优点, 能够得到有关晶体状况、缺陷和相变等信息, 是材料研究的重要方法之一, 特别是当掺杂剂诱导产生的局域振动模时, 它能够分析出其具体组分和浓度<sup>[12,13]</sup>. 最近, Wang 等<sup>[14]</sup> 在 N 掺杂 ZnO 的 Raman 光谱观察到  $274\text{ cm}^{-1}$  的 Raman 峰, 并认为是

\* 重庆师范大学博士基金 (批准号: 10XLB022) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: mayong@cqnu.edu.cn

由 N 掺杂所引起的局域振动模 (LVM), 随后, 研究者们发现了 Fe ( $720\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[15]</sup>、Ga ( $631\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[15]</sup> 和 Ag ( $411\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup> 掺杂 ZnO 的局域振动模. 对于 Sb 掺杂 ZnO 所引起的局域振动模也有研究, 如  $\text{LVM}_{\text{Sb-Zn}}^{[16]}$  ( $237\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{LVM}_{\text{Sb-Sb}}^{[17]}$  ( $320\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{LVM}_{\text{Sb-O}}^{[15,18]}$  ( $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{LVM}_{\text{Sb-O-Sb}}^{[19]}$  ( $380\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{LVM}_{\text{Sb-O-Sb}}^{[18]}$  ( $700\text{ cm}^{-1}$ ). 因此, 借助拉曼光谱弄清 Sb 在 ZnO 中的存在形式对研究 ZnO:Sb 薄膜的拉曼特性有至关重要的作用.

本文采用射频磁控溅射法 (RF-MS) 在玻璃基片上制备了不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜, 利用 XRD、PL 和 Raman 等手段对 ZnO:Sb 薄膜的微结构、光致发光和拉曼散射进行了探索研究.

## 2 实验

采用射频磁控溅射法在玻璃基片 ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ) 上制备了不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜. 为了去除玻璃基片表面的油污以及其他污染物, 基片先后在丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗  $10\text{ min}$ , 最后用纯  $\text{N}_2$  气吹干并迅速放入真空室. 反应溅射所采用的靶材分别为金属 Zn 靶、含 Sb 量为  $1\text{ wt.}\%$  和  $5\text{ wt.}\%$  的 Zn-Sb 合金靶 (纯度均为  $99.99\%$ ), 所制备的薄膜分别标记为样品 A, B 和 C. 实验过程中, 溅射气体采用氧分压为  $40\%$  的  $\text{O}_2$  ( $99.999\%$ ) 和 Ar ( $99.999\%$ ) 混合气体, 本底真空为  $8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ , 溅射气压为  $2.5\text{ Pa}$ , 溅射功率为  $120\text{ W}$ , 溅射时间为  $120\text{ min}$ , 衬底温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

利用 AMBIOS XP-1 台阶仪测得样品 A, B 和 C 的膜厚约为  $290\text{ nm}$ . 利用普析通用公司生产的 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ ) 表征样品的晶体结构. 采用 Labram HR800 型激光共聚焦拉曼光谱仪测试样品的拉曼特性, 其中激发光源为  $\text{Ar}^+$  激光器, 激发光波长为  $532\text{ nm}$ , 分辨率为  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . 采用日立公司生产的 U-4100 双光束紫外/可见/近红外分光光度计测量样品的透射率. 采用 PI-PLE-2355/2558+PIXIS-256E 型光致发光谱检测样品的室温光致发光谱, 激发光波长为  $325\text{ nm}$  的 He-Cd 激光器作为激发光源, 分辨率为  $1\text{ nm}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 给出了样品 A, B 和 C 的 XRD 图谱. 从图中可以看出所有的样品均出现了 ZnO 的 (002) 和 (004) 衍射峰, 未观察到 Sb 及其相关氧化物的衍射峰. 测试表明所有薄膜均具有高度  $c$  轴择优取向, ZnO:Sb 薄膜中 Sb 原子主要以替位形式存在于晶格中.

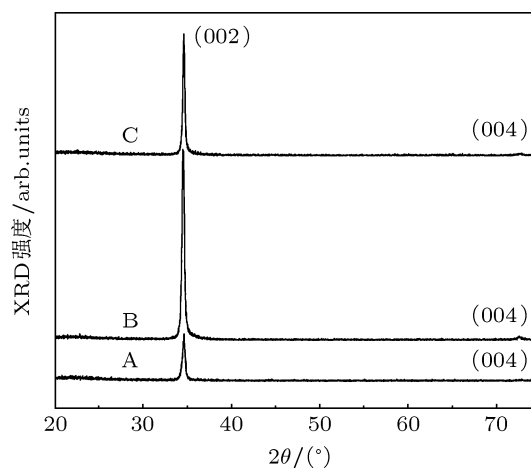


图 1 不同掺杂浓度 ZnO:Sb 薄膜的 XRD 图谱

XRD 测试发现样品 A, B 和 C 的 (002) 衍射峰分别位于  $34.67^\circ$ ,  $34.54^\circ$  和  $34.44^\circ$ . 相比未掺杂的样品 A, 样品 B 和 C 的 (002) 衍射峰向小角度方向微小偏移, 即晶格常数  $c$  变化并不大. 近来, Limpijumnong 等<sup>[4]</sup> 和 Zhang 等<sup>[20]</sup> 利用第一性原理计算发现, 当大尺寸失配元素 Sb 掺杂 ZnO 时, Sb 原子占据 Zn 位的形成能最小, 即 Sb 原子更容易替代 Zn 位而不是 O 位或间隙位. 与此同时, Wahl 等<sup>[21]</sup> 通过同位素标记法发现绝大多数的 Sb 原子都是占据 Zn 位, 只有在注入剂量较大时 Sb 原子才会替代 O 位. 再者,  $\text{Sb}^{3+}$  的离子半径 ( $0.76\text{ \AA}$ ) 与  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 ( $0.74\text{ \AA}$ ) 很接近, 而  $\text{Sb}^{3-}$  的离子半径 ( $2.45\text{ \AA}$ ) 与  $\text{O}^{2-}$  的离子半径 ( $1.32\text{ \AA}$ ) 相差较大, 即 Sb 原子替代 O 位对 ZnO 晶格常数的改变远大于替代 Zn 位时所引起的改变. 在本实验中发现掺杂后晶格常数变化较小, 因此, 我们认为 Sb 原子主要以替代 Zn 位的形式存在于 ZnO:Sb 薄膜中.

从图 1 还可以看出, 随着 Sb 的掺入, ZnO:Sb 薄膜 (002) 衍射峰的强度先增强后减弱, 薄膜质量先变好后变差, 样品 B 的结晶质量较好. 为了

验证这一实验结果,我们在相同条件下重复制备了 ZnO:Sb 薄膜并通过 XRD 测试,其实验结果与图 1 呈现同样的规律.这说明适量的 Sb 原子掺杂可以提高 ZnO 的结晶质量,而当 Sb 掺杂浓度过大时, Sb 原子易形成 Sb 团簇使得薄膜的结晶质量降低,这一现象分别在 Cu<sup>[22]</sup>, Mg<sup>[23]</sup> 以及 Al<sup>[24]</sup> 掺杂 ZnO 中也被观察到.

### 3.2 透射光谱分析

为了研究 ZnO:Sb 薄膜的透射光谱,我们对所有样品进行了透射光谱测试.从图 2 插图可以看出, ZnO:Sb 薄膜在可见光区的平均透射率随着 Sb 掺杂浓度的增加而降低,这是因为随着 Sb 的掺入, ZnO 薄膜中缺陷增多进而导致缺陷中心散射增多的缘故. ZnO 为直接跃迁的宽禁带半导体,薄膜的光学带隙  $E_g^{[25]}$  为

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

其中  $a$  为薄膜的吸收系数,  $hv$  为光子能量,  $A$  为常数,结果如图 2 所示.从图中可知,样品 A, B 和 C 的光学带隙分别为 3.28, 3.25 和 3.24 eV,即 ZnO:Sb 薄膜的光学带隙随着 Sb 掺杂浓度的增加而减小,其主要原因归结于 Sb 的掺入会在 ZnO 的禁带中形成杂质带,从而导致禁带宽度发生变化.

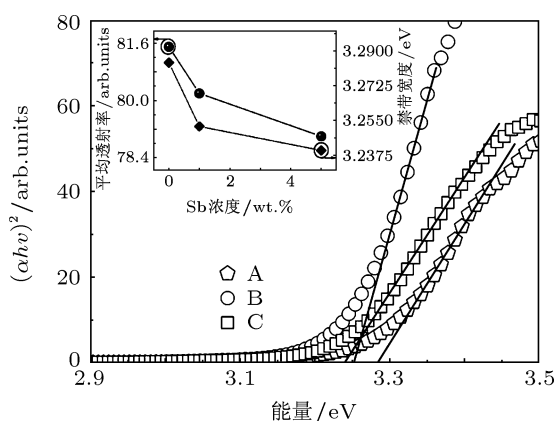


图 2 不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜的带隙,插图为 ZnO:Sb 薄膜平均透射率和带隙随 Sb 掺杂浓度的变化关系

### 3.3 光致发光光谱分析

图 3 给出了样品 A, B 和 C 的室温光致发光光谱.从图中可知,样品 A, B 和 C 的  $P_1$  峰位于 3.25, 3.23 和 3.22 eV,分别对应于样品 A, B 和 C 的带边发射峰<sup>[26]</sup>.带边发射峰随着 Sb 掺杂浓度的增加而红移,

这与透射光谱分析的禁带变化趋势相一致.

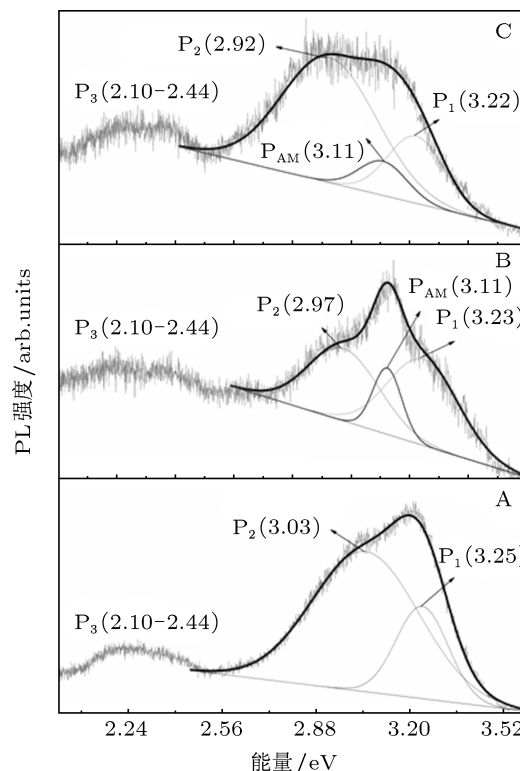


图 3 不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜的室温光致发光光谱

同时,在样品 A, B 和 C 中分别出现了  $P_2$  峰 (3.03, 2.97 和 2.92 eV).目前,对  $P_2$  紫光发射主要有以下几种解释: 1) 晶界附近的界面缺陷与价带之间的电子跃迁<sup>[8,27,28]</sup>; 2) 锌填隙缺陷能级到价带的电子跃迁<sup>[9,29,30]</sup>; 3) 导带底与锌空位缺陷能级以及复合体缺陷之间的电子跃迁<sup>[31-33]</sup>.由于晶界附近的界面缺陷位于导带底 0.33 eV<sup>[27]</sup>,对样品 A 而言,  $3.03 + 0.33 = 3.36$  eV 远大于未掺杂 ZnO 薄膜的带边峰 3.25 eV,这说明 3.03 左右的紫光峰与晶界附近的界面缺陷和价带之间的电子跃迁无关.再者,锌填隙能级到价带的电子跃迁能量为 2.90 eV 小于 3.03 eV,而导带底到锌空位能级的电子跃迁能量为 3.06 eV,所以我们认为 3.03 eV 的紫光峰归因于导带底到锌空位能级的电子跃迁.样品中的  $P_3$  峰 (2.10—2.44 eV) 为绿光带,这些绿光带是由氧空位和锌填隙引起的<sup>[34]</sup>.有趣的是,在 Sb 掺杂 ZnO 薄膜中观察到位于 3.11 eV 的  $P_{AM}$  紫光发射峰,而并未在纯 ZnO 中出现,因此,我们认为  $P_{AM}$  紫光发射峰可能与 Sb 或 Sb 的复合体缺陷有关.为了弄清楚 Sb 在 ZnO 的存在方式,我们进行了 Raman 光谱分析.

### 3.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱是从声子能量的角度判断薄膜的结晶质量、晶格畸变和晶体缺陷的一种重要手段<sup>[36]</sup>. 理想 ZnO 是六角纤锌矿结构, 属于  $C_{6V}^4$  空间群. 根据群理论, 单晶 ZnO 在 Brillouin 区的  $\Gamma$  点有八组光学声子模:  $\Gamma_{opt} = 1A_1 + 1E_1 + 2E_2 + 2B_1$ . 未极化的  $E_2$  模有两种频率  $E_2(\text{low})$  和  $E_2(\text{high})$ , 它们对应于 ZnO 晶格振动<sup>[16]</sup>. 在电场作用下, 极化的  $A_1$  和  $E_1$  模分别被分裂成纵向 (LO) 声子和横向 (TO) 声子<sup>[36]</sup>. 通常 ZnO 的光学声子模有:  $A_1$  ( $574$  和  $380\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_1$  ( $583$  和  $407\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $E_2$  ( $101$  和  $437\text{ cm}^{-1}$ ), 其中两个  $B_1$  模是禁戒的<sup>[37]</sup>.

图 4 显示了不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜的室温拉曼光谱, 从图 4(a) 观察到所有样品均出现了位于  $99\text{ cm}^{-1}$  和  $438\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰, 它们分别对应于 ZnO 六角纤锌相的特征峰  $E_2(\text{low})$

和  $E_2(\text{high})$ <sup>[38]</sup>, 说明 ZnO:Sb 薄膜仍呈现 ZnO 晶体的六角纤锌矿结构. 通常,  $E_2(\text{high})$  声子模式的频移与应力有关, 在压应力的作用下, 会使  $E_2(\text{high})$  声子模往低频方向移动. 反之, 在张应力的作用下,  $E_2(\text{high})$  声子模往高频方向移动<sup>[39]</sup>. 相对标准 ZnO 样品  $E_2(\text{high})$  的声子模  $437\text{ cm}^{-1}$ , 在 ZnO:Sb 薄膜中,  $E_2(\text{high})$  随着 Sb 的掺入往高频方向发生了频移分别为  $0.5$  和  $1.9\text{ cm}^{-1}$ , 表明 ZnO:Sb 薄膜中存在残余张应力并随着掺杂浓度增加而增大, 这主要是由于 Sb 掺入 ZnO 时, 晶格畸变增加使得晶体中的张应力增加而导致拉曼光谱频移. 同时  $E_2(\text{high})$  拉曼峰的强弱与薄膜的结晶质量有关, 由图 4(a) 可知, 样品 B 的  $E_2(\text{high})$  的拉曼峰强度最强, 说明样品 B 的结晶质量最好, 这与 XRD 分析结果相一致. 同时, 所有样品中还出现了位于  $330\text{ cm}^{-1}$  和  $480\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰, 分别代表  $E_2(\text{M})$  多声子模和 Brillouin 区 2LA 振动模.

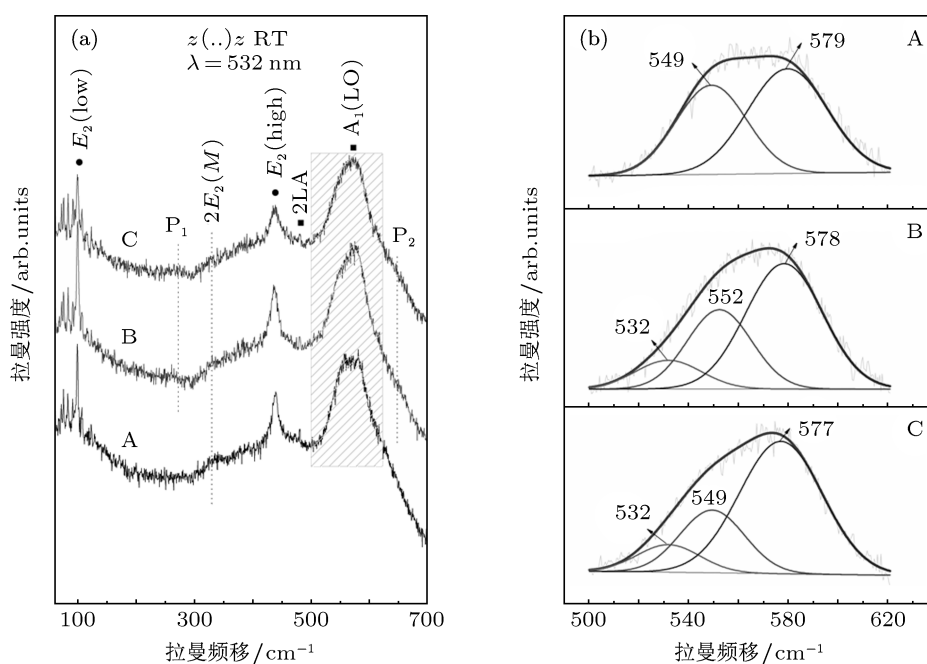


图 4 不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜的拉曼光谱

另外, 在 ZnO:Sb 薄膜中观察到位于  $273\text{ cm}^{-1}$  ( $P_1$ ),  $648\text{ cm}^{-1}$  ( $P_2$ ) 附近的拉曼振动峰. 目前对于这两个峰的研究较多, 特别是位于  $273\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰. 如 Wang 等<sup>[13]</sup> 在 N 掺杂 ZnO 的拉曼光谱中观察到位于  $274\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰, 并认为是由 N 掺杂引起的局域振动模; 然而, 后来的大量研究

发现, Bundesmann 等<sup>[15]</sup> 在掺 Fe, Al, Ga 以及 Sb 等元素的 ZnO 中也能观察到位于  $274\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰, 并认为这些峰为掺杂所引起的本征晶格缺陷. 因此, 在本实验中我们认为位于  $273\text{ cm}^{-1}$  ( $P_1$ ),  $648\text{ cm}^{-1}$  ( $P_2$ ) 附近的拉曼振动峰是 Sb 掺杂所引起的本征缺陷.

从图 4(a) 我们还可以观察到所有样品均出现了位于  $500\text{--}620\text{ cm}^{-1}$  之间的宽峰 (可能是由多个拉曼振动模式叠加的结果), 并且宽峰的形状随着 Sb 的掺入而发生变化, 我们初步认为  $500\text{--}620\text{ cm}^{-1}$  之间可能存在与 Sb 相关的拉曼振动模式. 为了能进一步分析, 我们对位于  $500\text{--}620\text{ cm}^{-1}$  之间的宽峰进行了高斯拟合 (如图 4(b) 所示). 从图 4(b) 可以看出, 所有样品都出现了位于  $550\text{ cm}^{-1}$  和  $578\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼振动模式, 它们分别代表 ZnO 的  $B_1(\text{high})^{[40]}$  和  $A_1(\text{LO})$  模式<sup>[41]</sup>. 有趣的是, 位于  $532\text{ cm}^{-1}$  的振动模式仅出现在 ZnO:Sb 薄膜的拉曼光谱中, 在前面的 XRD 和拉曼光谱分析中我们得到 Sb 主要以替代 Zn 位存在于 ZnO:Sb 薄膜中, 因此, 位于  $532\text{ cm}^{-1}$  的振动模式可能是  $\text{Sb}_{\text{Zn}}$  所引起的局域振动模. 近来, Bundesmann 等<sup>[15]</sup> 和 Friedrich 等<sup>[18]</sup> 在 Sb 掺杂 ZnO 的研究中分析认为位于  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  之间存在 Sb—O 键, 同时 Bundesmann 等<sup>[15]</sup> 和 Lupan 等<sup>[35]</sup> 进一步认为位于  $531\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼振动模是  $\text{Sb}_{\text{Zn}}$  所引起的局域振动模, 这与我们实验结果相一致. 因此, 我们认为 ZnO:Sb 薄膜的拉曼光谱中位于  $532\text{ cm}^{-1}$  的振动模归因于 Sb 替代 Zn 位且与 O 成键的局域振动模式 ( $\text{LVM}_{\text{Sb-O}}$ ). 在前面 PL 谱中所观察到与 Sb 相关的紫光发射峰 ( $3.11\text{ eV}$ ), 结合 Raman 光

谱分析我们认为紫光发射峰与  $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-O}$  的复合体缺陷有关.

## 4 结论

本文利用射频磁控溅射法在玻璃基片上制备了不同掺杂浓度的 ZnO:Sb 薄膜. 借助 X 射线衍射仪 (XRD)、透射光谱、光致发光谱 (PL) 和拉曼散射光谱 (Raman) 等手段研究了 Sb 掺杂浓度对 ZnO 薄膜的微结构、光致发光和拉曼特性的影响. XRD 测试表明所有样品均呈现 ZnO 六角纤锌矿结构, 并具有高度  $c$  轴择优取向. 由于缺陷中心散射增多, ZnO:Sb 薄膜在可见光区的平均透射率随 Sb 掺杂浓度升高而下降, 透射光谱和室温光致发光谱分析表明 ZnO:Sb 薄膜的光学带隙随 Sb 的掺杂浓度的增加而减小; 拉曼测试发现仅在 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的拉曼光谱中观察到位于  $532\text{ cm}^{-1}$  的振动模式, 结合 XRD 分析认为此峰归因于 Sb 替代 Zn 位且与 O 成键的局域振动模式 ( $\text{LVM}_{\text{Sb-O}}$ ). 在光致发光谱中观察到分别位于  $3.03\text{ eV}$  和  $3.11\text{ eV}$  的紫光峰, 分别对应于导带底与锌空位能级的电子跃迁和  $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-O}$  复合体缺陷相关. 掺杂浓度为  $1\text{ wt.}\%$  的 ZnO:Sb 薄膜中出现的紫光峰对于开发 ZnO 基紫光器件有非常重要的应用价值.

- [1] Nakahara K, Akasaka S, Yuji H, Tamura K, Fujii T, Nishimoto Y, Takamizu D, Sasaki A, Tanabe T, Takasu H, Amaike H, Onuma T, Chichibu S F, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 013501
- [2] Liu C Y, Zhang B P, Lu Z W, Binh N T, Wakatsuki K, Segawa Y, Mu R 2009 *J. Mater. Sci. Mater. Electron* **20** 197
- [3] Zhou H, Wissinger M, Fallert J, Hauschild R, Stelzl F, Klingshirn C, Kalt H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181112
- [4] Limpijumnong S, Zhang S B, Wei S H, Park C H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 155504
- [5] Pan X H, Ye Z Z, Li J S, Gu X Q, Zeng Y J, He H P, Zhu L P, Che Y 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 5067
- [6] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, Zhao D T, Liu L J, Beyermann W P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 152101
- [7] Kim D H, Cho N G, Kim K S, Han S H, Kim H G 2009 *J. Electroceram* **22** 82
- [8] Wang C Z, Chen Z, He Y, Li L Y, Zhang D 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 6881
- [9] Zhao S Q, Zhou Y L, Zhao K, Liu Z, Han P, Wang S F, Xiang W F, Chen Z H, Lü H B, Cheng B L, Yang G Z 2006 *Phys. B* **373** 154
- [10] Chen H X, Ding J J, Ma S Y 2011 *Super. Micro.* **49** 176
- [11] Wei H Y, Wu Y S, Wu L L, Hu C X 2005 *Mater. Lett.* **59** 271
- [12] Zang H, Wang Z G, Pang L L, Wei K F, Yao C F, Shen T L, Sun J R, Ma Y Z, Gou J, Sheng Y B, Zhu Y B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4831 (in Chinese) [臧航, 王志光, 庞立龙, 魏孔芳, 姚存峰, 申铁龙, 孙建荣, 马艺准, 缙洁, 盛彦斌, 朱亚滨 2010 物理学报 **59** 4831]
- [13] Wang X B, Song C, Geng K W, Zeng K W, Zeng F, Pan F 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 4992
- [14] Wang X Q, Yang S R, Wang J Z, Li M T, Jiang X Y, Du G T, Liu X, Chang R P H 2001 *J. Cryst. Growth* **226** 123
- [15] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974
- [16] Samanta K, Bhattacharya P, Katiyar R S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113501
- [17] Viennois R, Record M C, Izard V, Tedenac J C 2007 *J. Alloy. Compd. Lett.* **440** L22
- [18] Friedrich F, Sieber I, Klimm C, Klaus M, Genzel C, Nickel N H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131902
- [19] Koudelka L, Šubčík J, Mošner P, Montagne L, Delevoye L 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 1828
- [20] Zhang F H, Zhang Z Y, Zhang W H, Xue S Q, Yun J N, Yan J F 2008 *IEEE* **2** 681

- [21] Wahl U, Correia J G, Decoster S, Mendonca T 2009 *Physics*. B **404** 4803
- [22] Wang B X, Song C, Geng K W, Zeng F, Pan F 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6905
- [23] Shan F K, Kim B I, Liu G X, Liu Z F, Sohn J Y, Lee W J, Shin B C, Yu Y S J. 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4772
- [24] Behera D, Acharya B S 2008 *J. Lumin.* **128** 1577
- [25] Sun C W, Liu Z W, Qin F W, Zhang Q Y, Liu K, Wu S F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1390 (in Chinese) [孙成伟, 刘志文, 秦福文, 刘琨, 吴世法 2006 物理学报 **55** 1390]
- [26] Zhang D P, Fan P, Cai X M, Huang J J, Ru L L, Zheng Z H, Liang G X, Huang Y K 2009 *Appl. Phys. A* **97** 437
- [27] Jin B J, Im S, Lee S Y, 2000 *Thin. Solid. Films.* **366** 107
- [28] Srivastava A K, Deepa M, Bahadur N, Goyat M S 2009 *Mater. Chem. Phys.* **114** 194
- [29] Saliha I, Yasemin C, Mujdutcaglar C, Yakuphanoglu F, Cui J B 2008 *Physic.* E **41** 96
- [30] Cao B Q, Cai W P, Zeng H B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 161101
- [31] Xu P S, Sun Y M, Shi C S 2001 *Sci. China. Ser. A* **31** 358 (in Chinese) [徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑 2001 中国科学 A 辑 **31** 358]
- [32] Fan X M, Lian J S, Zhao L, Liu Y H 2005 *Appl. Surf. Sci.* **252** 420
- [33] Behera D, Acharya B S 2008 *J. Lumin.* **128** 1577
- [34] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A, Gnada B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [35] Lupan O, Chow L, Ono L k, Cuenya B R, Chai G Y, Khallaf H, Park S, Schulte A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 12401
- [36] Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P S 1969 *Phys. Rev.* **181** 1351
- [37] Zhang Z C, Huang B B, Yu Y Q, Cui D L 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **86** 109
- [38] Jeong T S, Han M S, Youn C J, Park Y S 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 175
- [39] Li W J, Kong C Y, Ruan H B, Qin G P, Huang G J, Yang T Y, Liang W W, Zhao Y H, Meng X D, Yu P, Cui Y T, Fang L 2012 *Solid. State. Com.* **152** 147
- [40] Marí B, Manjón F L, Mollar M, Cembrero J, Gómez R 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 2826
- [41] Decremps F, Porres P J, Saitta M A, Chervin J C, Polian A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092101

# Photoluminescence and Raman properties of Sb-doped ZnO thin film\*

Deng Quan Ma Yong<sup>†</sup> Yang Xiao-Hong Ye Li-Juan  
Zhang Xue-Zhong Zhang Qi Fu Hong-Wei

(The Chongqing City Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials, Optical Engineering Key Lab, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

(Received 6 May 2012; revised manuscript received 5 July 2012)

## Abstract

Sb-doped ZnO thin films with various impurity content values are deposited on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering methods. The influences of Sb doping content on the microstructural, photoluminescence and Raman properties of ZnO film are systematically investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission spectrum, photoluminescence (PL) spectrum and Raman scattering spectrum. The results indicate that ZnO thin film doped with Sb exhibits a hexagonal wurtzite structure with preferred *c*-axis orientation; The vibrational mode at  $532\text{ cm}^{-1}$  induced by Sb dopant can be observed in the Raman spectrum of the Sb-doped ZnO thin film, which can be attributed to local vibrational mode ( $\text{LVM}_{\text{Sb-O}}$ ) that are formed by substituting Sb for Zn substitution and bonding O in ZnO lattice. The strong violet emission peak located at 3.11 eV is observed only in Sb-doped ZnO thin film by photoluminescence. Combining the Raman scattering spectrum with photoluminescence, it is concluded that the strong violet emission peak is relation to  $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-O}$  complex defect in ZnO:Sb film.

**Keywords:** ZnO:Sb thin films, Raman scattering spectra, photoluminescence spectra, local vibrational mode

**PACS:** 77.55.hf, 78.55.-m, 87.64.kp

\* Project supported by the Doctoral Foundation of Chongqing Normal University (Grant No. 10XLB022).

<sup>†</sup> E-mail: mayong@cqnu.edu.cn