

文章编号:1671-6833(2008)04-0010-04

CuLaO₂ 薄膜的制备和光电性能研究

董国波, 张 铭*, 董培明, 赵学平, 严 辉

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用传统的固相烧结法制备出纯相 CuLaO₂ 粉末, 以此为靶材, 首次采用射频磁控溅射法制备 CuLaO₂ 薄膜并进行退火研究, 得到了具有少量杂相的 CuLaO₂ 薄膜. 其透过率在红外光区较高, 近 70%, 可见光范围相对较低. CuLaO₂ 薄膜的电导率约 6.7×10^{-4} S/cm. 对比分析了 CuLaO₂ 粉末及薄膜室温光致发光性能. 测试结果表明, 粉末和薄膜在 450 nm ~ 650 nm 范围都有明显的发光带, 而薄膜有少量的杂峰, 杂峰是由于 La₂O₃、Cu 的氧化物及石英衬底的影响.

关键词: CuLaO₂; 磁控溅射; 光致发光

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

0 引言

透明导电氧化物(TCO)薄膜在太阳能电池、平面显示器、特殊功能窗口涂层等领域已经得到了广泛地应用. 然而现有的 TCO 薄膜基本都是 n 型的, 如 ITO, SnO₂:F, ZnO:Al 等. 实现以空穴载流子导电的 p 型 TCO 存在很大的难度, 这就阻碍了 TCO 向以 pn 结为基础的半导体全透明光电器件的研究开发. 1997 年, Kawazoe 等人^[1]首次在 nature 上报了 p 型 Cu⁺基铜铁矿结构薄膜的工作, 且提出了价带化学修饰理论(CMVB), 为 p 型宽禁带 TCO 开创了一条新的研究途径. 近些年来, 宽禁带半导体材料由于其在高功率和高频器件、紫外探测器、短波长发光二极管、激光器及其相关器件方面的潜在应用引起了人们的广泛关注^[2]. 具有铜铁矿结构的 CuLaO₂ 符合 CMVB 理论, 是一种新型的宽禁带 p 型透明半导体, 同时, 基于场发射显示器应用的需要, CuLaO₂ 的发射性质也日益被人们所关注^[3]. 理论计算表明 Cu⁺在固体中具有发光性能, Cu 掺杂的玻璃和碱卤化物的光学性质很早就有所报道^[4]. 其实由于 Cu-La-O 体系的材料在电极、光催化及超导方面的潜在应用, 人们早在上世纪 90 年代初就对 CuLaO₂ 材料有所关注. 但是, 有报道显示 CuLaO₂ 很不稳

定, 而且很难通过在常规温度和气压下烧结得到纯相的 CuLaO₂ 结构^[5], 因此研究主要集中在 CuLaO₂ 粉体的结构及制备方面, 关于 CuLaO₂ 薄膜的制备却鲜有报道.

笔者利用常规固相烧结法制备了纯相的 CuLaO₂ 粉体, 并以此粉体为溅射靶材, 利用磁控溅射尝试制备 CuLaO₂ 薄膜, 对 CuLaO₂ 薄膜的结构、光学、电学以及光致发光性能进行研究.

1 实验部分

1.1 CuLaO₂ 粉末的制备

多晶 CuLaO₂ 粉末使用高温固相烧结技术制备. 实验使用原料: 粒径为 70 μm 的化学纯 Cu₂O 粉和粒径为 50 μm 分析纯的 La₂O₃ 粉. 首先, 将 La₂O₃ 原料在 1 150 °C 预烧 1.5 h; 然后, 将 Cu₂O 和 La₂O₃ 粉末 1:1 混合, 放入球磨机球磨 24 h 使原料充分混合均匀, 取出后在干燥箱里 100 °C 干燥, 然后置于 Al₂O₃ 陶瓷罐中, 在高纯 N₂ 气氛保护下利用固相烧结工艺煅烧. 升温速率 5 °C/min, 在 950 °C 温度点煅烧, 保温 20 h.

1.2 CuLaO₂ 薄膜的制备

制备得到的纯相 CuLaO₂ 粉末, 充分研磨, 然后利用 60 mm 直径的不锈钢靶托, 在油压机 5 t 压力下压粉靶, 维持压力 2 h. CuLaO₂ 薄膜的溅射

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-13

基金资助: 国家自然科学基金资助项目(60576012); 北京市优秀人才 D 类资助项目(20061D501500199)

作者简介: 董国波(1978-), 男, 河南内黄人, 北京工业大学博士生, 研究方向: 半导体光电薄膜的制备和性能研究,

E-mail: wavedong@emails.bjut.edu.cn 通讯作者: 张 铭, 男, 副教授, E-mail: mahang@bjut.edu.cn

具体工艺如下:背底真空 10^{-3} Pa, 工作气压 1.0 Pa, 溅射气体为高纯 Ar, 使用衬底为石英, 靶基距 40 mm, 衬底温度为 500 °C, 溅射功率为 100 W. 在正式开始前, 预溅射 1 h, 目的是去除靶表面的污染物以使粉靶质量稳定. 对 CuLaO₂ 薄膜的退火是十分必要的, 高纯 N₂ 的保护下, 在密封 Al₂O₃ 陶瓷管式炉里进行退火热处理 2 h. 智能控制退火炉使用 Pt-Rh 热电偶, 调节升温速率为 5 °C/min, 退火完毕自然冷却至室温.

1.3 实验结果表征

CuLaO₂ 粉末和薄膜的结构使用 BRUKER-AXS D8 Advance X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 40 kV 40 mA) 分析. 薄膜的膜厚使用表面粗糙度分析仪 Surfcom 480A 测量. 紫外可见光透过和反射谱使用 SHIMADZU 公司的 UV-3101PC 仪器测量. 使用卓立汉光-谱王光谱仪 (Omni- $\lambda\ 150$) 设备对 CuLaO₂ 粉末及薄膜进行室温下光致发光 (PL) 性能测试, 激发光源波长为 380 nm. 室温电导率测量使用 Agilent E5273 和 Lakeshore 340 组装的电脑自动控制电压电流测试系统.

2 结果与讨论

2.1 CuLaO₂ 薄膜的结构

图 1 是所得粉末和溅射沉积所得薄膜的 XRD 图谱. 可见在温度为 950 °C, 经过 20 h 煅烧的粉末可以得到铜铁矿结构的衍射谱, 该图完全符合 CuLaO₂ PDF 35-1403 衍射标准谱, 说明通过烧结工艺能够得到纯相的 CuLaO₂ 靶材. 使用能量损失谱 EDS 测溅射靶材, 在可允许的实验误差范围内 Cu:La:O 近似等于 1:1:2.2, 基本符合 CuLaO₂ 的化学比例. 而制备的 CuLaO₂ 薄膜 XRD 测量结果仅在 CuLaO₂ 衍射峰 (012) 和 (104) 之间有一个比较宽的衍射包, 说明薄膜并未完全结晶, 为了使薄膜结晶完全, 我们将溅射所得薄膜在 900、950、1 000 °C 温度下, 利用高纯 N₂ 作保护气体做了进一步的退火处理, 退火后薄膜的 XRD 如图 2 所示. 所有的样品出现了较强的 CuLaO₂ (012) 衍射峰, 但同时也都有明显的 La₂O₃ 和 CuO_x 相出现. 这可能是由于 La₂O₃ 和 CuO_x 之间并未反应完全, 也有可能是生成的 Cu-La-O 体系在高温下的分解所致^[6]. 由于处于实验的初期阶段, 有必要在后期实验中, 进一步在退火阶段通过调节保护气氛, 结合不同的退火温度和退火时间来制备纯相的 CuLaO₂ 薄膜. 通过对比 (012) 与

杂质峰的相对强度, 我们选取在 950 °C 温度下退火后的薄膜来研究其光电性能.

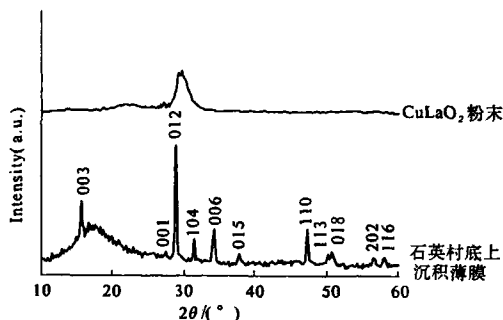


图 1 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra

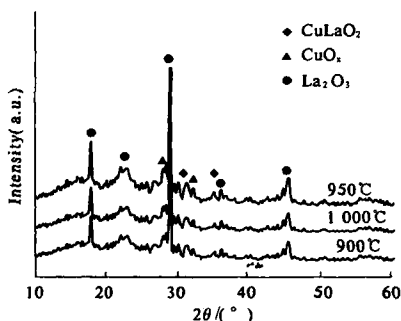


图 2 CuLaO₂ 薄膜退火温度系列的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of CuLaO₂ thin films annealed at different temperatures

2.2 CuLaO₂ 薄膜的光学和电学性质

图 3 为 CuLaO₂ 薄膜样品的紫外可见透射及反射谱. 由图可见, CuLaO₂ 薄膜的透过率在红外光区较高, 接近 70%, 而在可见光范围剧烈下降. 这主要是由于 Cu 原子外层 d-d 轨道电子跃迁, 导致部分可见光被吸收. 由透过和反射数据, 根据下面的公式^[7]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (1)$$

可以得到 CuLaO₂ 薄膜的吸收系数 (该公式忽略干涉和膜内多次光反射等影响). 其中 d 为膜厚, 使用表面粗糙度分析仪测量, 样品的厚度约为 250 nm; R 和 T 分别是薄膜的反射率和透过率. 根据式^[8]

$$(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

取 $n=1/2$ 和 $n=2$ 分别对应 CuLaO₂ 薄膜直接和间接带隙能, 作 $(ah\nu)^2 \propto h\nu$ 和 $(ah\nu)^{1/2} \propto h\nu$ 关系图, 再线性拟合得到 CuLaO₂ 薄膜的直接和间接带隙能, 具体过程如图 4 所示. 由图中我们可以得到直接带隙约为 2.66 eV, 间接带隙约为 1.16 eV.

关于 CuLaO_2 的带隙研究还没有详细报道, S. Saadi 等人^[9] 在研究利用 CuLaO_2 做催化剂的光催化产氢性能时, 简单估算了 CuLaO_2 粉末的直接带隙约 2.33 eV, 我们的结果与之相近, 其中的差别可能源于薄膜中杂相的存在.

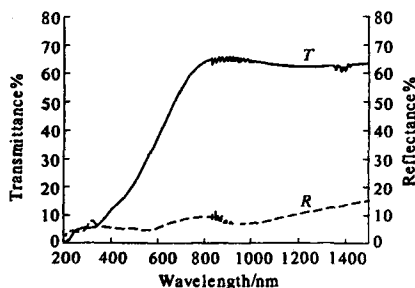


图3 CuLaO_2 薄膜的透射和反射光谱

Fig. 3 Transmittance (T) and Reflectance (R) of CuLaO_2 thin film

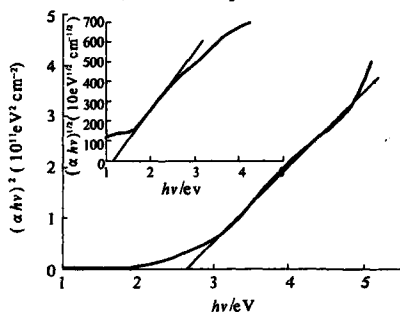


图4 CuLaO_2 薄膜的直接(E_g)和间接(E_{gi})带隙

Fig. 4 Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ and $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ for CuLaO_2 thin film

为了测量石英衬底上沉积的 CuLaO_2 薄膜的导电特性, 我们在 CuLaO_2 薄膜上溅射金属 Ag 电极, 溅射完毕后, 原位 400 °C 真空退火 30 min 进行合金化处理, 保证 Ag - CuLaO_2 间得到理想的欧姆接触, 在此基础上我们利用传统的四探针法测得薄膜的平均电导率约为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

2.3 CuLaO_2 薄膜的发光性能

为了进一步分析薄膜的光学特性, 对 CuLaO_2 薄膜样品进行了光致发光谱测量, 为了对比同时测试了粉末样品的光致发光特性. 图 5 是 CuLaO_2 粉末和薄膜的光致发光谱, 发现在 450 ~ 650 nm 范围内都有非常明显的发光带, 中心波长在 535 nm 左右, 这一结果与文献^[10] 报道的 CuLaO_2 粉末的发光谱十分吻合. 发光原因是由于 Cu^+ 的电子 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁造成的. 因为粉末是纯相的 CuLaO_2 , 发射谱的测定也从侧面证明我们制备的薄膜主要含有的是 CuLaO_2 相, 但薄膜的发光光谱与粉末的结果相比有少量杂峰, 主要归因于

La_2O_3 、Cu 的氧化物及石英衬底的影响.

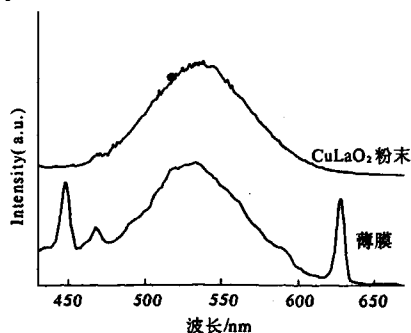


图5 光致发光谱

Fig. 5 PL spectra of CuLaO_2 powders and thin film

3 结论

在成功制备纯相 CuLaO_2 粉末的基础上, 以 CuLaO_2 粉末为溅射靶材, 使用磁控射频溅射法在衬底温度 500 °C 条件下沉积薄膜, 通过后期退火得到了具有少量杂相的 CuLaO_2 薄膜. 薄膜的透过率在红外光区可以高达 60% ~ 70%, 而在可见光范围相对较低. 拟合得到 CuLaO_2 薄膜的直接和间接带隙能分别为 2.66 eV 和 1.16 eV 左右. 薄膜的室温电导率约为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$, 光致发光测试表明 CuLaO_2 有中心位于 540 nm 的发光峰.

参考文献:

- [1] KAWAZOE H, YASUKAWA M, HYODO H, et al. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 [J]. Nature, 1997, 389:939-942.
- [2] HOSONO H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application [J]. Thin Solid Films, 2007, 515:6000-6014.
- [3] TSUBOI N, OHARA H, HOSHINO T, et al. Luminescence properties of delafossite-type CuYO_2 doped with Calcium, Oxygen or rare earth Tb [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44:765-768.
- [4] BOUTINAUD P, PARENT C, HEM G L, et al. Spectroscopic investigation of the Copper (I)-rich Phosphate $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. J. Phys. Condens. Matter, 1992, 4(11):3031-3042.
- [5] JACOB A, PARENT C, BOUTINAUD P, et al. Luminescent properties of delafossite-type oxides LaCuO_2 and YCuO_2 [J]. Solid State Commun., 1997, 103(9):529-532.
- [6] GARLEA O, DARIE C, BOUGEROL C, et al. Structure of $\text{LaCuO}_{2.66}$: an oxidized delafossite compound containing hole-doped kagome planes of Cu^{2+} cations

- [J]. Solid State Sciences, 2003, (5):1095 - 1104.
- [7] DEMICHELIS F, KANIADAKIS G, TAGLIAFERRO A, et al. New approach to optical analysis of absorbing thin solid films [J]. Appl. Opt., 1987, 26:1737 - 1740.
- [8] LUO H M, JAIN M, MCCLESKEY T M, et al. Optical and structural properties of single phase epitaxial p - type transparent oxide thin films [J]. Adv. Mater., 2007, 19:3604 - 3607.
- [9] SAADI S, BOUGUELIA A, DERBAL A, et al. Hydrogen photoproduction over new catalyst CuLaO₂ [J]. J. Photochem. Photobiol. A., 2007, 187(1):97 - 104.
- [10] KATSUI A, TAKAHASHI Y, MATSUSHITA H. Strong yellow - green luminescence in delafossite - type CuLaO₂ doped with Calcium or Strontium [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2007, 46(23):L546 - L548.

Study on Fabrication of CuLaO₂ Thin Film and Its Photoelectric Properties

DONG Guo - bo, ZHANG Ming, DONG Pei - ming, ZHAO Xue - ping, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Polycrystalline CuLaO₂ powders were synthesized with a conventional solid - state reaction method. Then CuLaO₂ thin films with less impurity phases were prepared by RF magnetron sputtering for the first time. The transmittance is about 70% in the infrared range, but relatively low in the visible region. At room temperature, the electrical conductivity is about $6.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. In addition, the photoluminescence property of CuLaO₂ powders and thin film were investigated. CuLaO₂ powders and thin film exhibit a broad emission band in the region of 450 nm ~ 650 nm. However, the emission spectra of CuLaO₂ thin film show some noised peaks, which are mainly due to the quartz substrate and the impurity phases La₂O₃, CuO_x and so on.

Key words: CuLaO₂; magnetron sputtering; photoluminescence