

文章编号: 1000-7032(2010)02-0204-05

Cu 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质

曲盛薇¹, 唐 鑫¹, 吕海峰², 刘 明¹, 张庆瑜^{1*}

(1. 大连理工大学 三束材料改性重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中国科学院 计算机网络信息中心, 北京 100080)

摘要: 采用射频反应磁控溅射方法, 在 Si(100) 和石英基片上使用双靶溅射的方法制备了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜。利用 X 射线衍射、透射光谱和光致发光光谱分析了薄膜的晶体结构及光学性质, 并与密度泛函理论计算的结果进行了对比。研究结果显示: Cu 掺杂 ZnO 薄膜均具有高的 c 轴择优取向, 无 Cu 及其氧化物相关相析出, 掺杂对晶格参数的影响较小, 与理论计算结果一致。Cu 掺杂显著改变了 ZnO 薄膜在近紫外及可见光波段的吸收特性, 其光学带隙随着 Cu 掺杂量的增加有所减小, 带隙宽度的变化趋势与理论结果有着很好的一致性。Cu 掺杂显著降低了 ZnO 薄膜的发光效率, 具有明显的发光猝灭作用, 但并不影响光致发光的发光峰位。说明 Cu 掺杂导致的吸收特性的改变可能与杂质能级有关, 这与能带结构计算发现的 Cu-3d 电子态位于价带顶附近的禁带中是一致的。

关键词: ZnO: Cu 薄膜; 磁控溅射; 密度泛函理论; 结晶特性; 光学性质

中图分类号: O472.3; O482.31 **PACS:** 71.15.Mb; 78.55.Et **PACC:** 7115M; 7855E **文献标识码:** A

1 引 言

氧化锌(ZnO)具有纤锌矿晶体结构, 禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 可以实现室温下的激子发射。作为新一代宽禁带半导体材料, ZnO 以其优异的光电性能, 在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电薄膜、气敏传感器等诸多领域有着广泛的应用^[1-3]。自从 1998 年 Tang 等人^[4]报道了 ZnO 薄膜的光抽运近紫外受激发射现象以后, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点。通过掺杂其它元素能够引起 ZnO 晶体结构和能带结构的改变, 进而改变 ZnO 的光学、电学和磁学性质, 使掺杂 ZnO 具有不同于本征 ZnO 的新特性, 成为 ZnO 材料的研究方向之一。目前, 掺杂 ZnO 在 p 型 ZnO 的制备、改善 ZnO 的光学性质以及稀磁半导体的制备等领域的研究已经取得一定的进展。Al、Mg、N、Cu 等各种元素都用于 ZnO 的掺杂研究当中^[5-11]。其中, Cu^{2+} 离子半径与 Zn^{2+} 离子半径接近, 很有可能以替位形式存在于 ZnO 四面体结构中, 因而影响 ZnO 晶体结构、能带结构以及其发光特性等。

Sudakar 等人^[12]观察到, 当 Cu 掺杂量较高时, Cu 掺杂 ZnO 的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱中出现 CuO 的析出相; Ahn 等人^[13]发现, Cu 掺杂 ZnO 呈现 p 型, 并且 ZnO 的禁带宽度随 Cu 掺杂量的增加而减小; Herng 等人^[14]发现, Cu 掺杂 ZnO 在室温下有铁磁性, 并认为 ZnO 晶格中 Cu 离子替位 Zn 离子是铁磁性的起源。另外, 关于 Cu 掺杂 ZnO 磁性起源的理论研究也取得一定进展^[15,16]。

本文将实验研究与理论计算相结合, 研究了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构、能带结构以及光学性能。理论计算结果与实验结果有很好的 consistency, 均显示 Cu 掺杂 ZnO 的 c 轴晶格常数几乎不随 Cu 含量的改变而改变; Cu 元素的引入使得 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的禁带宽度减小; 并且理论计算对 Cu 掺杂 ZnO 的光学性质的理解给予理论支持。

2 实 验

2.1 ZnO: Cu 薄膜的制备方法及其表征

实验采用射频反应磁控溅射方法制备 ZnO: Cu 薄膜。实验中选择金属 Zn 和 Cu 作为溅射靶,

收稿日期: 2009-12-10; 修订日期: 2010-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(10774018); 国家重点基础研究发展规划(2007CB616902); 中国科学院知识创新工程青年人才项目(0714061A01)资助项目

作者简介: 曲盛薇(1985-), 女, 辽宁人, 主要从事 ZnO 光电性能的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

溅射靶直径为 60 mm,厚 3 mm,纯度优于 99.99%。ZnO:Cu 薄膜的基片采用 n 型(001)取向的单晶 Si 片和石英基片。溅射前对 Si 基片进行清洗处理:将硅片分别放入丙酮、乙醇和去离子水中用超声波清洗 5 min;再将硅片放入 $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_3\text{PO}_4)=3:1$ 的溶液中浸泡 20 h;在 5% 的 HF 溶液中腐蚀 2 min,以便剥离 Si 基片表面的本征氧化层;经去离子水充分冲洗用干燥剂 N_2 吹干后,快速放入真空室。石英基片仅经过丙酮、乙醇和去离子水中用超声波清洗 5 min 后,用干燥剂 N_2 吹干后,快速放入真空室。ZnO:Cu 薄膜的沉积是在 Ar 和 O_2 混合气氛下进行的,Ar 和 O_2 表观质量流量分别为 20 sccm 和 19 sccm。采用 Zn 和 Cu 两个溅射靶共溅射沉积 ZnO:Cu 薄膜,基片与靶的距离均为 70 mm,基片温度为 750 $^\circ\text{C}$,工作气压为 0.5 Pa,沉积 3 h 40 min。为了得到不同 Cu 含量的 ZnO:Cu 薄膜,在保持 Zn 靶溅射功率 100 W 不变的条件下,改变 Cu 靶的溅射功率,分别为 0,10,15,20,25,30 W。

使用 EPMA21600 型电子探针(Electron probe microanalyser, EPMA)分析 ZnO:Cu 薄膜的成分,结果显示 Cu 相对于 Zn 的原子数分数分别为 0%,0.13%,1.05%,3.40%,6.27%,10.16%,分别命名为样品 A,B,C,D,E,F。ZnO:Cu 薄膜的结晶特性使用 Bruker 公司生产的 AXS D8 系列 XRD 仪进行分析,X 射线源为 Cu $\text{K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$ 。薄膜的光学性能研究主要是通过透射光谱和室温光致发光(Photoluminescence, PL)光谱完成的。薄膜的透射光谱使用紫外-可见光源,使用 Lambda 35 UV/VIS 光谱仪检测,其测量范围为 190~1 100 nm,通过拟合光谱的方法确定薄膜的禁带宽度。室温 PL 光谱测量采用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源,使用 SBP500 光栅光谱仪和 SR830m-DSP 型锁相放大器作为信号采集器。

2.2 ZnO:Cu 第一性原理计算模型

计算采用纤锌矿结构 ZnO ($2\times 2\times 2$) 的超原胞模型,一共 32 个原子。计算了不同 Cu 掺杂量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 三元合金($x=0.062\ 5, 0.125, 0.187\ 5, 0.250\ 0$)。第一性原理计算采用的是密度泛函理论结合投影缀加波方法的 VASP 软件包。电子和电子之间的交换关联势采用广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)的

PW91 泛函进行处理。平面波的截断能量为 600 eV,全布里渊区的求和使用 $5\times 5\times 4$ 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格。进行原子结构弛豫时,当每个原子上的作用力小于 0.01 eV/atom 时,总能量变化稳定在 1.0×10^{-5} eV 内时,电子结构的自洽场计算停止并认为达到收敛,弛豫过程结束。此外,在计算的过程中, O (2s, 2p)、Zn (3d, 4s) 和 Cu (3d, 4s) 电子被看作价电子处理,价电子与原子芯之间的相互作用以 PAW 势描述。

3 结果与讨论

3.1 ZnO:Cu 薄膜结晶特性的实验与理论分析

图 1 为 ZnO:Cu 样品 C 的 XRD 谱,图中仅观察到 ZnO(002)、ZnO(004) 和 Si 基底的 (004) 衍射峰,且 ZnO(002) 衍射峰的强度非常强,说明我们制备的 ZnO:Cu 薄膜具有六角纤锌矿结构和良好的 c 轴择优取向性。为了有利于观察 Cu 的析出相,我们对样品重复扫描了 4 遍,以压低噪声,提高信噪比。在信噪比高达 10 000:1 的情况下,我们仍然没有发现金属 Cu 及其氧化物的相关析出相,这与 Hernga 等人观察到的结果相一致^[17, 18]。图 1 中插图显示 ZnO(002) 衍射峰的半峰全宽和峰强随 Cu 含量的变化曲线,ZnO(002) 衍射峰的半峰全宽随 Cu 含量的增加逐渐减小,到 Cu 含量为 1.05% 时达到最小为 0.16 $^\circ$,之后随 Cu 含量的进一步增加而增加。ZnO(002) 衍射峰的强度与半峰全宽有相反的变化,在 Cu 含量为 1.05% 时达到最大,说明 Cu 含量为 1.05% 时,ZnO:Cu

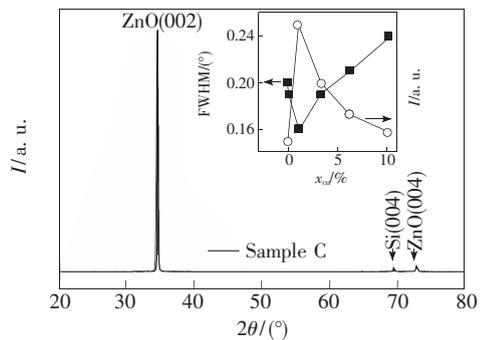


图 1 样品 C 的 XRD 谱。其中插图显示 ZnO(002) 衍射峰的半峰全宽及强度随 Cu 含量的变化。

Fig. 1 The XRD pattern of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ films. The insert shows the FWHM and the intensity of ZnO (002) diffraction peak as a function of the Cu concentration

薄膜的结晶性能最好。由 ZnO(002) 衍射峰的峰位得到 ZnO: Cu 薄膜的 c 轴晶格常数以及第一性原理计算得到的 c 轴晶格常数随 Cu 含量的变化, 如图 2 所示。实验结果与理论预测均显示相同的结果, 即 ZnO: Cu 薄膜的 c 轴晶格常数几乎不随 Cu 含量变化, 说明 Cu 的引入不改变 ZnO 薄膜的晶体结构。

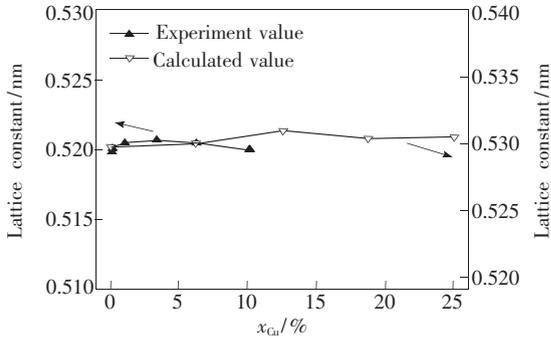


图 2 实验与理论计算 ZnO: Cu 薄膜的 c 轴晶格常数随 Cu 含量的变化比较

Fig. 2 The dependence of the crystal lattice constant c on Cu concentration, comparison of experimental and theoretical data.

3.2 ZnO: Cu 薄膜光学特性的实验与理论分析

图 3 为 ZnO: Cu 样品的透射谱。如图所示, 当 Cu 未掺入和掺入量极少时 (0.13%), ZnO: Cu 薄膜的透过率很高, 达到 90% 左右, 随着 Cu 含量的增加, ZnO: Cu 薄膜的透过率降低。Cu 掺杂显著改变了 ZnO 薄膜在近紫外及可见光波段的吸收特性, 在此范围内存在反常吸收, Chakrabarti 等人也观察到这种反常吸收^[19]。这种反常吸收随 Cu 含量的增加而增加, 到 Cu 含量为 6.27%

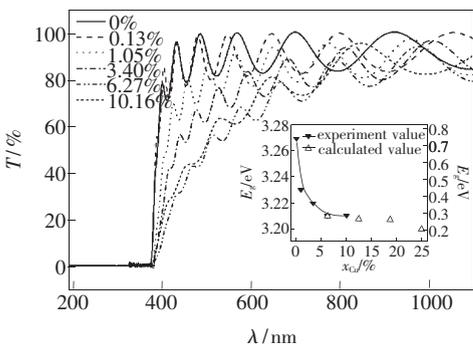


图 3 不同 Cu 含量 ZnO 薄膜的透射谱。其中插图显示不同 Cu 含量 ZnO 薄膜的带隙宽度实验值与理论计算结果的对比。

Fig. 3 The transmittance spectra of the $Zn_{1-x}Cu_xO$ films, the insert shows the dependence of E_g on Cu concentration.

时达到饱和, 反常吸收不再增加。由透射谱拟合得到 ZnO: Cu 样品的光学带隙随 Cu 含量的变化曲线, 与理论计算得到的 ZnO: Cu 带隙随 Cu 含量的变化规律有很好的-一致性, 如图 3 中的插图所示。当 Cu 含量小于 6.25% 左右时, ZnO: Cu 薄膜的带隙随 Cu 含量的增加而急剧减小, 当 Cu 含量达到 6.25% 左右后, 带隙随 Cu 含量的增加有微弱减小。

为了进一步了解 ZnO: Cu 样品透射谱出现的反常吸收以及能带的变化规律, 我们进行了能带结构计算。图 4 为根据结构弛豫后的晶体结构, 计算得到的 $Cu_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的 O-2p 和 Cu-3d 的分态密度 (Partial density of states, PDOS)。图中费米能级设置零点, 在费米能级之上主要分布着的是未占据的 t_{2g} 态 Cu-3d 电子, 以及与其杂化的 O-2p 电子, 从而形成空穴。e 态 Cu-3d 电子分布与 O-2p 电子的分布有一部分重叠, 其中的一小部分也参与的成键。这些电子态在禁带中产生杂质能级, 由此导致透射谱出现的反常吸收。由图 4 可以看出分布在费米能级之上的态密度 (Density of states, DOS) 已经与价带的 DOS 连接在一起, 说明由 Cu 掺杂形成的杂质能级已经变为具有一定展宽的杂质能带了, 此时的带隙变为导带底 (Conduction band bottom, CBM) 到杂质能带顶部的距离, 因此在图 3 的插图中可以看出此时的带隙下降很明显。随着 Cu 含量的继续增加, 这个杂质能带位置应该变化不大, 只是带宽增加了, 这时带隙变窄的速率减慢。

图 5 为 ZnO: Cu 薄膜的归一化 PL 光谱, 其中插图显示 ZnO 近带边跃迁发光峰峰强随 Cu 含量

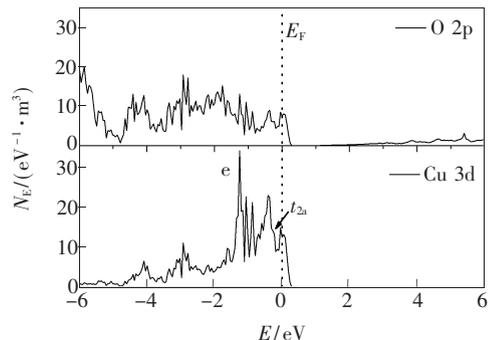


图 4 $Cu_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的 O-2p 和 Cu-3d 的 PDOS, 定义费米能级 E_F 为能量零点。

Fig. 4 PDOS for $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ alloy, E_F is chosen as energy zero point.

的变化。由图中可以看出 Cu 掺杂显著降低了 ZnO 薄膜的发光效率,具有明显的发光猝灭作用,我们认为这是 Cu 元素的引入导致无辐射跃迁增强的结果^[20]。ZnO 近带边跃迁发光峰的峰位没有改变,同时我们在近紫外及可见波段也观察到

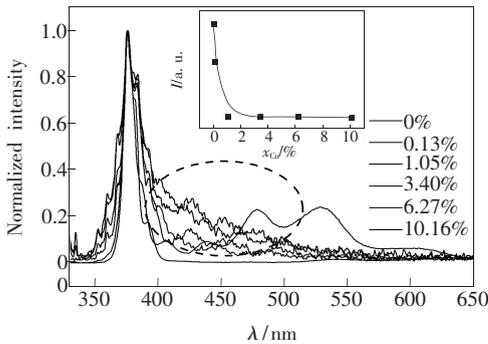


图5 不同 Cu 含量 ZnO 薄膜的归一化 PL 谱。其中插图显示 ZnO 近带边跃迁发光峰峰强随 Cu 含量的变化。

Fig. 5 The normalized PL spectra of the $Zn_{1-x}Cu_xO$ films, the insert shows the PL intensity as a function of Cu concentration ($\lambda_{ex} = 325$ nm).

发光,如图 5 中虚线圆圈所示。其变化规律与透射谱中的反常吸收一致,进一步证明了 Cu 掺杂导致的吸收特性的改变与杂质能级有关。

4 结 论

(1) Cu 掺杂 ZnO 薄膜均具有高的 c 轴择优取向,没有 Cu 及其氧化物相关相析出,掺杂对晶格常数的影响较小,与理论研究一致。

(2) Cu 掺杂显著改变了 ZnO 薄膜在近紫外及可见光波段的吸收特性,其光学带隙随着 Cu 掺杂量的增加有所减小,带隙宽度的变化趋势与理论结果有着很好的一致性。能带结构计算发现的 Cu-3d 电子态位于价带顶附近的禁带中,很好的解释了透射谱出现的反常吸收现象以及带隙随 Cu 含量的变化。

(3) Cu 掺杂显著降低了 ZnO 薄膜的发光效率,具有明显的荧光猝灭作用,这是 Cu 的引入导致无辐射跃迁增强的结果。近紫外及可见波段的发光进一步证明, Cu 掺杂导致的吸收特性的改变与杂质能级有关。

参 考 文 献:

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17):2230-2232.
- [2] Ryu Y R, Kim W J, White H W. Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions [J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, **219**(4):419-422.
- [3] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(22):3257-3258.
- [4] Tang Z K, Wong G KL, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25):3270-3272.
- [5] Kun Ho Kim, Ki Cheol Park, Dae Young Ma. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(12):7764-7772.
- [6] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, *et al.* $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25):2466-2468.
- [7] Su Jianfeng, Yao Ran, Zhong Ze, *et al.* Studies on the growth and photoelectric properties of RF-assisted N doped ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):299-303 (in Chinese).
- [8] Sun Lijie, Zhong Sheng, Zhang Weiyong, *et al.* Electrical and optical properties of Ag doped p-type ZnO films and its homojunction properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):304-308 (in Chinese).
- [9] Sun Jianwu, Lu Youming, Liu Yichun, *et al.* Hole scattering mechanisms in nitrogen-doped p-type ZnO films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):437-440 (in Chinese).
- [10] Wen Jun, Chen Changle. Structural and photoluminescence properties of Nd-doped ZnO thin films grown by magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):856-860 (in Chinese).
- [11] Lee Jinbock, Lee Hyejung, Seo Soohyung, *et al.* Characterization of undoped and Cu-doped ZnO films for surface acoustic wave applications [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **398-399**:641-646.

- [12] Sudakar C, Thakur J S, Lawes G, *et al.* Ferromagnetism induced by planar nanoscale CuO inclusions in Cu-doped ZnO thin films [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(5):054423-1-6.
- [13] Ahn Kwangsoon, Deutsch Todd, Yan Yanfa, *et al.* Synthesis of band-gap-reduced p-type ZnO films by Cu incorporation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(2):023517-1-3.
- [14] Herng T S, Lau S P, Yu S F, *et al.* Origin of room temperature ferromagnetism in ZnO: Cu films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(8):086101-1-3.
- [15] Huang L M, Rosa A L, Ahuja R. Ferromagnetism in Cu-doped ZnO from first-principles theory [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(7):075206-1-6.
- [16] Ye Linhui, Freeman A J, Delley B. Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO; Density functional calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(3):033203-1-4.
- [17] Hernga T S, Laua. S. P, *et al.* Zn-interstitial-enhanced ferromagnetism in Cu-doped ZnO films [J]. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **315**(2):107-110.
- [18] Xu Qingyu, Schmidt Heidemarie, Zhou Shengqing, *et al.* Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(8):082508-1-3.
- [19] Chakraborti D, Narayan J, Prater J T. Room temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cu_xO$ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(6):062504-1-3.
- [20] Jesse Huso, John L Morrison, James Mitchell. Optical transitions and multiphonon Raman scattering of Cu doped ZnO and MgZnO ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(6):061919-1-3.

Optical Properties of Cu-doped Thin ZnO Films

QU Sheng-wei¹, TANG xin¹, LU Hai-feng², LIU Ming¹, ZHANG Qing-yu¹

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Computer Network Information Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Cu-doped ZnO films grown on Si (001) wafers and quartz substrates were prepared with a radio-frequency reactive magnetron sputtering method. X-ray diffraction, transmittance spectra, photoluminescence spectra, and calculation based on the density functional theory are used to analysis the crystal structure, optical properties, and band structure. All the $Zn_{1-x}Cu_xO$ films are highly (001) textured without any precipitated phase, and Cu dopants hardly change the c parameter of ZnO. In the transmittance spectra, there is obvious abnormal absorbability in near ultraviolet and visible area. Being consist with the calculation, the band gap of $Zn_{1-x}Cu_xO$ films decrease with the increasing Cu concentration. Significant reduction of the PL efficiency caused by Cu dopants is seen in PL spectra. The emission in near ultraviolet and visible area is found moves with increasing the Cu concentration, while the location of the main emission peak doesn't move. It is believed that the absorbability and the emission in near ultraviolet and visible area is related to the impurity levels caused by Cu dopants. And the calculation results that the Cu-3d states lie the entry of the forbidden band confirming our standpoint. We hope this study will be helpful for the understanding of optical properties of Cu-doped thin ZnO films.

Key words: thin ZnO: Cu films; magnetron sputtering; density functional theory; crystallinity; optical properties

CLC number: O472.3; O482.31 **PACS:** 71.15.Mb; 78.55.Et **PACC:** 7115M; 7855E **Document code:** A