

Cu 含量对 $Zn_{1-x}Cu_xO$ 薄膜光学性能的影响

王存勇¹, 周智涛¹, 王 峰¹, 刘昌龙¹, 龚万兵¹, 吕建国^{1,2}, 刘 峰³, 黄 凯⁴

(1. 合肥师范学院电子信息工程学院, 合肥 230061; 2. 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083;
3. 安徽工程大学数理学院, 芜湖 241000; 4. 安徽建筑工业学院数理系, 合肥 230601)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 $Cu_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪研究薄膜的微结构、表面形貌、透射谱和光致发光谱。结果表明: 薄膜均呈六角纤锌矿结构, 随着 Cu 含量增加, 薄膜平均晶粒尺寸先增大后减小, 表面 RMS 粗糙度先减小后增大, 紫外吸收边发生蓝移, 薄膜在可见光波段范围内的平均透过率在 80% 左右。未掺杂 ZnO 薄膜中出现一个相对较弱紫光发射带和一个很强的绿光发射带, 其它薄膜中出现一个紫光发射带和一个蓝光发射带; 紫光发射归因于导带以下的局域能级与价带之间的电子跃迁, 绿光发射来自于氧空位缺陷能级与价带之间的电子跃迁。

关键词: $Zn_{1-x}Cu_xO$ 薄膜; 微结构; AFM; 光致发光

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2013)11-2227-04

Effect of Cu Concentration on Optical Properties of $Zn_{1-x}Cu_xO$ Thin Films

WANG Cun-yong¹, ZHOU Zhi-tao¹, WANG Feng¹, LIU Chang-long¹, GONG Wan-bing¹,
LV Jian-guo^{1,2}, LIU Feng³, HUANG Kai⁴

(1. School of Electronic and Information Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230061, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. School of Mathematics and Physics, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;

4. Department of Mathematics & Physics, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China)

Abstract: $Cu_xZn_{1-x}O$ thin films were deposited using sol-gel method. Microstructure, surface topography, transmittance and photoluminescence spectrum were investigated by X-ray diffractometry, atomic force microscopy, ultraviolet-visible spectrophotometer and fluorescence spectrometer. The results show that all the thin films are polycrystalline, showing the wurtzite ZnO hexagonal structure. With the increasing of Cu concentration, average grain size increases first and then decreases, surface RMS roughness decreases first and then increases, and the absorption band-edge blue-shifts. The average transmittance of all the thin films in the visible range is about 80%. A weaker violet emission band and a stronger green emission band have been observed in the PL spectrum of undoped ZnO thin film. A violet emission band and a blue emission band have been observed in the other PL spectra. The violet emission is due to the electrons transition from the localized levels below conduction band to the valance band. The green emissions may be attributed to the electrons transition from oxygen vacancy levels to the valance band.

基金项目: 国家自然科学基金(51002156, 51102072); 中国博士后基金(2012M520944); 安徽省自然科学基金(1208085MF99, 1208085QA16); 上海市博士后基金(12R21416800); 安徽高校省级自然科学基金项目(KJ2010B148)

作者简介: 王存勇(1964-), 男, 硕士, 实验师, 主要从事光电功能材料方面的研究。

通讯作者: 吕建国. E-mail: lvjg1@163.com

Key words: Zn_{1-x}Cu_xO thin film; microstructure; AFM; photoluminescence(PL)

1 引言

ZnO 是 n 型宽禁带半导体材料,具有六角纤锌矿结构,晶格常数为 $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.5207 \text{ nm}$,室温激子结合能为 60 meV,可作为室温或更高温度的短波发光材料。ZnO 作为一种具有优异光电性能和热稳定性的新型功能材料,在气敏传感器^[1]、紫外发光二极管^[2]、太阳能电池^[3]、场发射^[4]和压电器件^[5]等领域具有广泛的应用前景。不同种类的掺杂元素(如 Al, Mg, Ag, Cu)被用于掺入 ZnO 薄膜^[6-9],多种制备方法,如磁控溅射^[10]、化学气相沉积^[11]、脉冲激光沉积^[12]、水热法^[13]、分子束外延^[14]和溶胶-凝胶^[15]等方法被用于制备 ZnO 薄膜,以调节和改善其光电性能,从而获得可应用光电器件的掺杂 ZnO 薄膜。溶胶-凝胶技术因其合成温度低,成膜均匀性好,与基底附着力强,易于实现原子级和多种元素掺杂,设备成本低,无需真空设备,工艺简单和成膜面积大等优点受到科研工作者的广泛关注。

本文采用溶胶-凝胶技术制备 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜,研究 Cu 掺杂量对 ZnO 薄膜晶体结构、择优取向、表面形貌和光学性能的影响,探讨紫外可见透射谱和光致发光特性的形成机理。

2 实验

实验以乙二醇甲醚 [CH₃OCH₂CH₂OH] 为溶剂,二水合醋酸锌 [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] 为锌源,三水合硝酸铜 [Cu(NO₃)₂·3H₂O] 为铜源,乙醇胺 (MEA) 为稳定剂,所用试剂均为分析纯。首先将一定量的醋酸锌和硝酸铜溶于 80 mL 乙二醇甲醚中,然后向溶液中加入与醋酸锌等物质量的乙醇胺,Cu_xZn_{1-x}O 溶胶中金属离子总浓度为 0.5 mol/L,将该溶胶在 60 °C 水浴中磁力搅拌 2 h,形成均匀溶胶。实验所用基片为分别在丙酮和去离子水中超声清洗的石英玻璃,采用旋转涂覆技术进行镀膜,形成的湿膜在 150 °C 条件下预处理 10 min,以蒸发残留的有机溶剂,重复以上过程 10 次,得到一定厚度的薄膜,将该薄膜放入高温管式炉中,在 700 °C 的大气氛围中退火处理 1 h,获得所需 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜。为了研究 Cu 含量对 ZnO 薄膜性能的影响, x 取 0, 0.05, 0.10 和 0.15 的样品分别记为 ZnO, Cu_{0.05}Zn_{0.95}O, Cu_{0.10}Zn_{0.90}O 和 Cu_{0.15}Zn_{0.85}O。

用 MACM18XHF 型 X 射线衍射仪测试 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜的微结构。步长为 0.02°, 扫描速度为 8°/min, 掠射角为 2°, X 射线用 Cu K_α ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$), 管压为 40 kV, 管流为 100 mA; 用 CSPM4000 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌,原子力显微镜的横向分辨率为 0.26 nm,纵向分辨率优于 0.1 nm,扫描方式为接触模式,扫描范围为 800 nm × 800 nm; 用 SHIMADZU UV-2550 型紫外-可见分光光度计测试薄膜的紫外可见透射光谱,测量范围为 200 ~ 900 nm; 用 HITACHI F-4500 型荧光光谱仪测试薄膜的光致发光谱,激发波长为 325 nm。

3 结果和讨论

图 1 给出 ZnO, Cu_{0.05}Zn_{0.95}O, Cu_{0.10}Zn_{0.90}O 和 Cu_{0.15}Zn_{0.85}O 的 XRD 图谱, 2θ 为 31.77°, 34.42°, 36.26°, 47.53°, 56.60°, 62.86°, 66.37°, 67.95° 和 69.09° 处的衍射峰分别对应于六角纤锌矿结构 ZnO (JCPDS 36-1451) 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) 和 (201) 晶面。ZnO 的衍射峰强度和择优取向与 Cu 含量密切相关,随着 Cu 含量的增加,薄膜沿 ZnO(002) 方向的择优取向越来越明显,但衍射峰强度明显下降。我们利用 Scherrer 公式计算 ZnO 的晶粒尺寸^[16]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

其中 D 表示晶粒尺寸, λ ($= 0.15406 \text{ nm}$) 为 X 射线的波长, β 是衍射峰的半高宽, θ 是衍射角。薄膜中 ZnO 的平均晶粒尺寸分别为 25.8 nm, 25.9 nm, 27.3 nm 和 18.1 nm。为了定量表征 ZnO 的择优取向程度,我们利用下式计算不同晶面对应的织构系数^[17]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (2)$$

其中 $I_{(hkl)}$ 代表测得 (hkl) 对应衍射峰的相对强度, $I_{0(hkl)}$ 表示 (hkl) 对应衍射峰的标准强度, N 代表衍射峰的个数, 本文选取 $N = 7$. $TC_{(hkl)}$ 等于 1 表示沿该方向不存在择优取向, 大于 1 则表示沿该方向具有择优取向。表 1 给出 (100) , (002) 和 (101) 三个主要衍射峰的 TC 值。可以看出, 所有 ZnO 薄膜 (002) 面对应的织构系数 TC 均大于 1, 且当 $x = 0.10$ 时, 出现极大值 $TC = 1.972$ 。该结果表明所有薄膜均具有一定的 c 轴择优取向, 当 $x = 0.10$ 时, 择优取向最为明显。另外, 当 x 增大到 0.10 后, 薄膜中出现了单斜 CuO 晶相, 2θ 为 35.49° 和 38.73° 处的衍射峰分别对应于单斜 CuO (JCPDS 45-0937) 晶体的 (002) 和 (111) 晶面。该结果表明, 少量 CuO 有助于薄膜中 ZnO 晶粒主要沿表面能较低的 (002) 方向生长。

图 2 给出 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜的 AFM 图像, 并利用分析软件测试薄膜表面 RMS 粗糙度, 计算结果列于表 1, 可以看出, 随着 Cu 含量的增加, 薄膜表面平均颗粒尺寸先增大后减小, 表面 RMS 粗糙度先减小后增大; 当 $x = 0.05$ 时, 薄膜表面 RMS 粗糙度出现极小值, 表面最平整。

表 1 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜的织构系数、平均颗粒尺寸和 RMS 粗糙度

Tab. 1 Texture coefficient, average particle size and RMS roughness of Cu_xZn_{1-x}O thin films

x	Texture coefficient (TC)			Average particle size/nm	RMS roughness/nm
	$TC_{(100)}$	$TC_{(002)}$	$TC_{(101)}$		
0.00	1.016	1.316	0.978	25.9	1.49
0.05	0.929	1.706	0.868	31.6	1.13
0.10	0.784	1.972	0.727	31.3	1.19
0.15	0.998	1.566	0.507	27.7	1.37

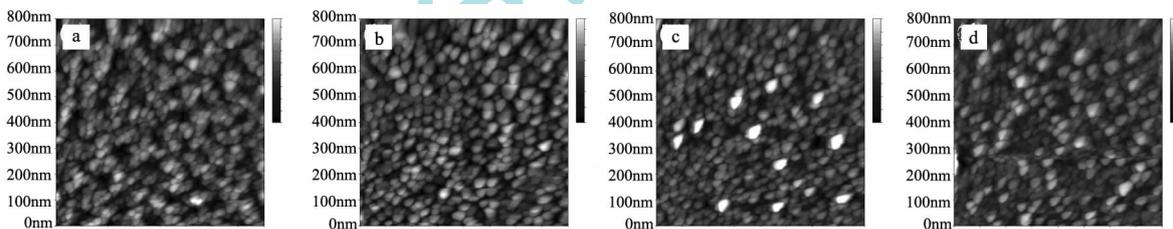


图 2 薄膜的 AFM 图像 (a) ZnO; (b) Cu_{0.05}Zn_{0.95}O; (c) Cu_{0.10}Zn_{0.90}O; (d) Cu_{0.15}Zn_{0.85}O

Fig. 2 AFM images of thin films (a) ZnO; (b) Cu_{0.05}Zn_{0.95}O; (c) Cu_{0.10}Zn_{0.90}O; (d) Cu_{0.15}Zn_{0.85}O

图 3 给出 ZnO, Cu_{0.05}Zn_{0.95}O, Cu_{0.10}Zn_{0.90}O 和 Cu_{0.15}Zn_{0.85}O 薄膜的紫外可见透射谱, 可以看出, 薄膜在可见光波段范围内的透过率较高, 平均透射率均在 80% 左右。所有样品在 360 ~ 440 nm 之间均具有陡峭的光学吸收边, 随着 Cu 含量的增加, 薄膜的吸收边向短波方向移动, 即发生蓝移。研究表明, 光学吸收边的蓝移与 Moss-Burstein 效应密切相关, 根据 Moss-Burstein 理论, 对于重掺杂 ZnO 薄膜, 其费米能级上移至导带以上, 由于费米能级以下的状态均被电子占据, 吸收光子能量的电子跃迁由价带至导带转变为由价带至费米能级, 从而导致光学带隙的展宽^[18]。

图 4 给出 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜的室温光致发光谱, 对于 ZnO 薄膜, 分别在 400 nm 和 570 nm 附近出现一个相对较弱紫光发射带和一个很强的绿光发射带, 对于 Cu_{0.05}Zn_{0.95}O, Cu_{0.10}Zn_{0.90}O 和 Cu_{0.15}Zn_{0.85}O 薄膜, 它们均

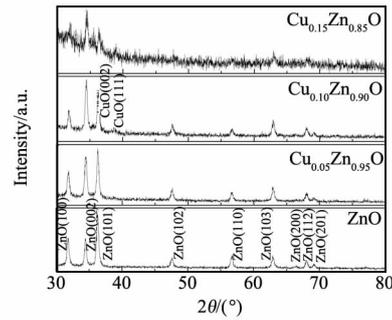
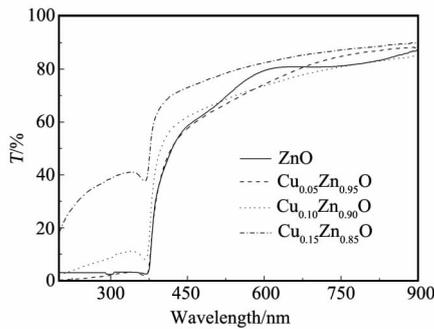
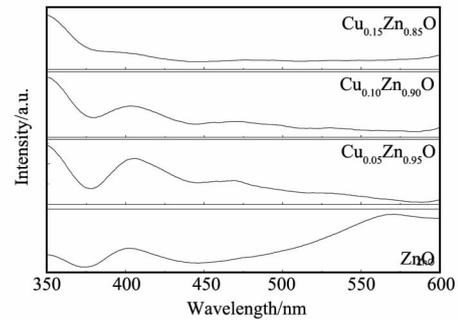


图 1 Cu_xZn_{1-x}O 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Cu_xZn_{1-x}O thin films

图 3 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的透射谱Fig. 3 Optical transmittance spectra of $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films图 4 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的室温光致发光谱Fig. 4 Room temperature PL spectra of $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films

在 405 nm 和 470 nm 附近分别出现一个紫光发射和一个蓝光发射带,绿光发射几乎消失,且发光峰的强度与 Cu 含量密切相关。一般认为,紫光发射来自于导带以下的局域能级与价带之间的电子-空穴复合^[19],随 Cu 含量的改变,紫光发射峰峰位的移动与导带以下局域能级和价带之上载流子浓度的变化有关。绿光发射来自于氧空位缺陷能级与价带之间的电子-空穴复合^[20],而蓝光发射则来自于锌填隙缺陷能级中电子与价带中空穴之间复合^[21]。可以看出,Cu 掺入使得 ZnO 薄膜光致发光谱中绿光发射几乎消失,而随 Cu 掺杂量的增加,紫光发射强度略有减小,该结果表明,Cu 的掺入使得薄膜中氧空位数量急剧减少,而锌填隙数目略有减少。

4 结 论

采用溶剂-凝胶技术制备出不同 Cu 掺杂量 ZnO 薄膜,XRD 研究结果显示,所得薄膜均呈六角纤锌矿结构,当 $x=0.10$ 时,薄膜的织构系数 TC 出现极大值 1.972,说明该薄膜具有最为明显的 c 轴择优取向。AFM 研究结果表明,随着 Cu 含量的增加,薄膜 RMS 粗糙度先减小后增大;紫外可见透射谱研究结果显示,随着 Cu 含量的增加,薄膜的吸收边发生蓝移,该实验结果可用 Moss-Burstein 理论予以解释。PL 研究结果表明,ZnO 薄膜出现一个相对较弱紫光发射带和一个很强的绿光发射带,Cu 的掺入使得薄膜中氧空位数量急剧减少,而锌填隙数目略有减少,导致 PL 谱中的绿光发射带几乎消失,而随 Cu 掺杂量的增加,紫光发射强度略有减小。

参 考 文 献

- [1] Nanto H, Minami T, Takata S. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**: 482-484.
- [2] 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.
- [3] Fortunato E, Goncalves A, Marques A, et al. New developments in gallium doped zinc oxide deposited on polymeric substrates by RF magnetron sputtering [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **180**: 20-25.
- [4] Liu D F, Xiang Y J, Wu X C, et al. Periodic ZnO nanorod arrays defined by polystyrene microsphere self-assembled monolayers [J]. *Nano Lett.*, 2006, **6**(10): 2375-2378.
- [5] Ko S C, Kim Y C, Lee S S, et al. Micromachined piezoelectric membrane acoustic device [J]. *Sensors Actuators A*, 2003, **103**: 130-134.
- [6] Ding J J, Ma S Y, Chen H X, et al. Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films [J]. *Physica B*, 2009, **404**(16): 2439-2443.
- [7] 周 军,方庆清,王保明,等. 溶剂-凝胶法制备 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜及其发光性质 [J]. *物理学报*, 2008, **29**(6): 1036-1039.
- [8] 王英连,叶君耀,吴汉水,等. Ag 掺杂 ZnO 薄膜光催化降解苯酚的试验研究 [J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(4): 1033-1035.
- [9] 李建昌,王博锋,姜永辉,等. 溶剂凝胶法制备 Cu 掺杂 ZnO 纳米薄膜及其表征 [J]. *真空科学与技术学报*, 2012, **32**(3): 236-239.
- [10] Wang P, Chen N, Yin Z G. P-doped p-type ZnO films deposited on Si substrate by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(15): 152102-152103.

(下转第 2237 页)

级(氯离子渗透等级)的大流动性($H \geq 200$ mm)自燃煤矸石砂轻混凝土;

(3) 自燃煤矸石砂轻混凝土的抗冻融性及抗氯离子渗透性不如普通混凝土,冻融破坏形式主要是以对角线裂缝的形式出现。

参 考 文 献

- [1] 由世岐,沈 玄. 自燃煤矸石轻集料混凝土结构耐久性综述[J]. 粉煤灰, 2005, (2): 39-42.
- [2] 王国平. 辽宁阜新煤矸石资源化研究[D]. 成都: 成都理工大学学位论文, 2005.
- [3] 杨国清,刘康怀. 固体废物处理工程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [4] 边炳鑫,解 强,赵由才,等. 煤系固体废弃物资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 冷发光,冯乃谦. 提高普通混凝土强度和耐久性的正交试验研究[J]. 混凝土, 2000, (1): 18-23.
- [6] 陈炜林. 煤矸石作为水泥混凝土集料可行性的基础研究[D]. 北京: 北京工业大学学位论文, 2010.
- [7] 周 梅,白金婷. 粉煤灰掺量对预拌混凝土坍落度/扩展度经时损失的影响[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(1): 187-192.
- [8] 任 峰. 集料对混凝土性能影响的试验研究[D]. 大连: 大连理工大学学位论文, 2007.
- [9] 胡曙光,王发洲. 轻集料的吸水率与预处理时间对混凝土工作性的影响[J]. 华中科技大学学报(城市科学版), 2002, 19(2): 36-40.
- [10] 陈爱玖,章 青. 再生混凝土冻融循环试验与损伤模型研究[J]. 工程力学, 2009, 26(11): 102-107.

(上接第 2230 页)

- [11] Kashiwaba Y, Katahira F, Haga K, et al. Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method[J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, 221(1-4): 431-434.
- [12] Sun X W, Xiaio R F, Kwok H S. Epitaxial growth of GaN thin film on sapphire with a thin ZnO buffer layer by liquid target pulsed laser deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84(10): 5776-5779.
- [13] Lai Y L, Meng M, Yu Y F, et al. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance[J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2011, 105(3-4): 335-345.
- [14] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular-beam epitaxy[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 81(10): 1830-1832.
- [15] 黄 凯,吕建国,刘先松,等. 溶胶-凝胶法制备 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的微结构与光学性质[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(5): 1171-1175.
- [16] Chen J G, Guo C X, Zhang L L, et al. Preparation and luminescent properties of ZnO microrods and microtubes[J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2004, 21(7): 1366-1369.
- [17] Lemlikchi S, Abdelli-Messaci S, Lafane S. Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256(18): 5650-5655.
- [18] Oral A Y, Bahsi Z B, Aslan M H. Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253(10): 4593-4598.
- [19] Gao X D, Li X M, Yu W D. Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(10): 3830-3834.
- [20] Gong Y, Andelman T, Neumark G, et al. Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2007, 2(6): 297-302.
- [21] Zeng H B, Duan G T, Li Y, et al. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(4): 561-572.