

溶胶-凝胶法制备铜掺杂氧化锌薄膜的光学特性

任科明, 周 朕

(淮海工学院 理学院, 江苏 连云港 222005)

摘 要:采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜。用 X 线衍射仪、原子力显微镜研究 Cu 掺杂对 ZnO (ZnO : Cu) 薄膜的微观结构、表面形貌的影响。结果表明, Cu 掺杂并未改变 ZnO 的纤锌矿结构, 但所有样品的衍射峰向大角度偏移, 且薄膜的粒径增大, 说明薄膜的内在应力使晶格发生了畸变。在 ZnO 薄膜的透射光谱中, 透射率在可见光范围随掺杂量的增加而降低, 且吸收边发生红移, 可见 Cu 掺杂减小了带隙宽度。从室温下的光致发光谱来看, Cu 掺杂仅改变带边发光峰的位置, 未显著改变 ZnO 薄膜的其他发光峰的位置, 但因发光淬灭的原因, 发光峰的强度明显降低。

关键词: ZnO 薄膜; 溶胶-凝胶法; 掺杂; 光致发光

中图分类号: TN384; O484. 41 **文献标识码:** A

Optical Properties of Cu-doped ZnO Films by Sol-Gel

REN Keming, ZHOU Zhen

(College of Science, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

Abstract: ZnO thin films with different amounts of Cu-doping were prepared by Sol-Gel method on the surface of glass. The effect of Cu-doping on the morphology and structure of the thin films was investigated by using Atomic Force Microscope (AFM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the Cu-doping did not change the crystal structure of ZnO, but affected the intensity and position of the diffraction peak. The diffraction peak of ZnO : Cu shifted to a higher angle compared with pure ZnO and the grain size increased, which implied that the lattice constant changed after Cu doping. In addition, according to the transmission spectra of ZnO, with more Cu doped into the samples, the films' transmittance is reduced in the visible range and red shift of absorption edge occurred. Obviously, copper doping can reduce the band gap. It is found that the PL intensity of Cu-doped ZnO films was weaker than that of ZnO films and could be well modulated by controlling the Cu concentration.

Key words: ZnO thin films; Sol-Gel method; doping; photoluminescence

0 引言

ZnO 作为一种新型的光电材料, ZnO 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有高激子结合能 (60 meV), 远大于 ZnSe (20 meV) 和 GaN (21 meV) 的激子结合能^[1], 其生长温度低, 是一种具有应用潜力的短波光电子材料。ZnO 薄膜的发光峰主要包括约 380 nm 的紫光峰和约 510 nm 的绿光峰。随着 ZnO 薄膜发光特性研究的深入, 不同波长的蓝光发射已有报道^[2-7]。ZnO 的禁带宽度可由二价离子替代阳离子位置来调节^[8], 通过过渡金属元素掺杂可调节 ZnO 薄膜的发光性质, 特别是紫光和蓝光发光。文

献[9-11]研究了 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的发光特性。发光谱一般包括约 380 nm 的近紫外峰, 该峰的出现对于制备紫光蓝光短波器件具有重要意义。

我们通过简易的溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法在玻璃衬底上制备了 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜, 研究了 Cu 掺杂量对样品表面形貌和发光特性的影响, 并对其发光机制进行了探讨。

1 实验

1.1 样品的制备

本实验使用 Sol-Gel 法制备了不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜。条件如下: 按 Zn、Cu 的化学计量比

收稿日期: 2014-08-25

基金项目: 江苏省大学生创新基金资助项目 (201311641026Z)

作者简介: 任科明 (1991-), 男, 江苏无锡人, 硕士生, 主要从事半导体材料的研究。E-mail: 916647063@qq.com

(见表1),将适量的乙酸锌和乙酸铜配成混合物溶解在40 mL无水酒精中,并加入乙酸胺作为稳定剂,在60℃水域中进行磁力搅拌2 h,制备溶胶,室温下静放72 h;玻璃基片清洗:先用去离子水冲洗,并在丙酮溶液中超声波清洗10 min,接着用去离子水冲洗,然后用酒精清洗,最后将基片烘干;将烘干且表面干净的基片放在匀胶机(KW-4A型)上。设置样品转台转速为3 000 r/min,在低速旋转下将静放后的溶胶滴在基片上,使溶胶在高速旋转下进行旋涂,旋涂完毕后在150℃的烘烤炉中进行烘烤10 min,自然冷却。重复旋涂8次,将表面附有溶胶的基片放入马费炉中,500℃进行持续2 h的退火处理,最后制备出薄膜样品。

表1 药剂称取量和配制后的摩尔分数

样品	A	B	C	D
醋酸铜/g	0	0.021 2	0.122 4	0.204 9
醋酸锌/g	2.217 3	2.194 0	2.082 7	1.992 0
$x(\text{Cu})/\%$	0	1.05	6.27	10.16

1.2 样品的表征分析

ZnO薄膜的结晶特性通过X线衍射(XRD)仪进行分析,波长为0.154 18 nm。薄膜形貌通过Solver P47原子力显微镜(AFM)来观察。薄膜的光学性能研究主要通过透射光谱和室温光致发光光谱完成。薄膜的透射光谱使用紫外可见光光谱仪检测,其测量范围为300~600 nm。在WYF28型荧光分光光度计上用波长为260 nm激发光对样品进行PL谱测试,光谱的波长范围为300~600 nm。

2 结果分析

2.1 薄膜结晶特性

图1为不同Cu掺杂量ZnO薄膜的XRD图。由图可以看出,Cu掺杂并未改变ZnO的纤锌矿结构。所有样品在34.43°附近都出现了ZnO薄膜(002)晶面的衍射峰。Cu掺杂量分别为0、1.05%、6.27%和10.16%,所对应(002)峰的位置为34.761°、34.948°、34.948°、34.854°。(002)峰的 2θ 角均大于粉末样品(002)峰的 2θ 角(34.43°),说明薄膜在 c 轴方向存在内应力。根据应力公式^[9]可算出样品 c 轴的内应力,结果为正值,薄膜沿 c 轴方向受到拉伸力为压应力。随着掺杂量的增加,衍射峰(100)相对强度逐渐减小,衍射峰(002)相对强度逐渐增大,说明薄膜的 c 轴择优取向明显。根据Scherrer公式 $L=0.94K/B\cos H$ ($K=0.154\ 1$

nm, B 为衍射峰的半高宽, H 为衍射角),估算出晶粒大小分别为11.5 nm、36.7 nm、24.9 nm、17.2 nm。在图中并未发现与Cu有关的衍射峰,这说明在ZnO薄膜中,不存在金属Cu及其氧化物的相关析出相。

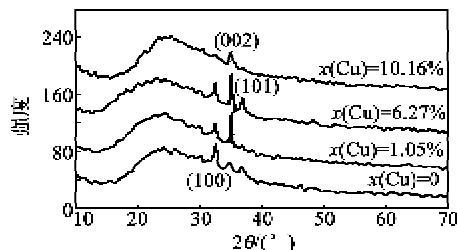


图1 不同铜掺杂量氧化锌的XRD

2.2 薄膜表面形貌

图2为不同Cu掺杂量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 薄膜的AFM图。由图可看出,用Sol-Gel法和旋涂技术在玻璃衬底上制备的ZnO薄膜结构致密,表面平整,均匀性好,且无明显裂纹。与未掺杂的ZnO薄膜相比,Cu的掺杂增大了薄膜表面颗粒的大小,使ZnO薄膜的粒径和高度增大,表面变得粗糙,且掺杂量越大,表面颗粒尺寸越大。由此可见,Cu掺杂改变了薄膜表面形貌。

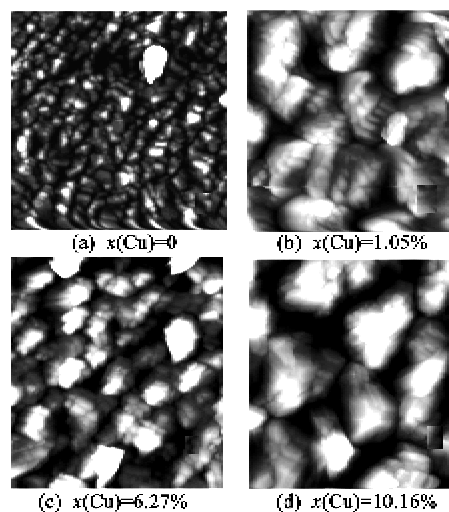


图2 ZnO:Cu的AFM图

2.3 薄膜透射谱

薄膜透射谱如图3所示。当 $x(\text{Cu}) < 6.27\%$ 时,薄膜的带隙随Cu含量的增加而急剧减小;当 $x(\text{Cu}) = 6.27\%$ 时,带隙随Cu含量的增加有微弱减小,这与曲盛薇研究结果相近^[12]。在400~600 nm(可见光)范围内,透射率均在90%以上,且Cu掺杂明显改变了ZnO薄膜的透射率,使薄膜对可见光透

射率降低,说明 Cu 掺杂改变了 ZnO 薄膜在可见光部分的吸收特性,存在反常吸收^[13]。这是由于薄膜透射率与自由载流子的浓度有关。随着 Cu 掺杂量增加,薄膜中的载流子浓度增加,其导电率增加。根据麦克斯韦电磁理论,此时样品的吸收系数增加,透射率减小^[14]。在紫外光区域,薄膜的透射率在约 360 nm 出现一个吸收边,且随着掺杂量的增加,吸收边发生红移,说明 Cu 掺杂 ZnO 薄膜会使其光学带隙变小,一般认为是在取代了阳离子后过渡金属的局域化 d 电子与半导体带边电子发生了 sp-d 自旋交换作用^[15-16]。

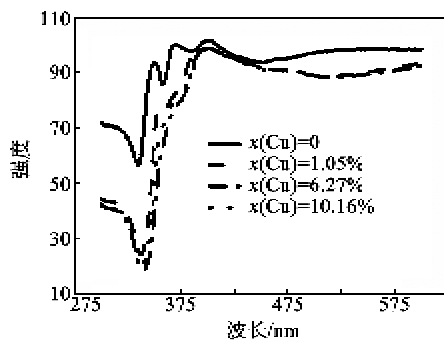


图3 透射光谱

2.4 薄膜光致发光光谱

图4为激发波长260 nm的光致发光谱,所有样品均出现了紫外发光峰和蓝光发光带。当 $x(\text{Cu})=1.05\%$ 时,样品的PL谱中出现了强度较强峰位在390 nm的紫外峰和420 nm、475 nm的蓝光双峰,蓝光所对应的能量分别为2.95 eV和2.61 eV,且发光强度变弱。当 $x(\text{Cu})=6.27\%$ 时,薄膜主要发射峰的波长位于420 nm附近的蓝光,475 nm附近的蓝光,发光强度再次变强。当 $x(\text{Cu})=10.16\%$ 时,蓝光峰位变化不大,只是强度稍微减弱。通过对比发现,随着掺杂量的变化,只有390 nm附近的吸收边发生了红移,说明带隙减小,其他的发光峰的位置受掺杂量的影响不大,但发光峰的强度受影响较大。一般认为,ZnO薄膜存在本征缺陷,导致了在390 nm带边发光峰和475 nm附近的蓝光^[7]。其中475 nm附近的蓝光发射带由于氧反位锌缺陷,420 nm附近的蓝光由于氧填隙造成。通过分析,对于所有峰位,未掺杂 ZnO 薄膜的发光强度均大于 Cu 掺杂后的 ZnO 薄膜。这是由于 Cu 的掺杂减小了 ZnO 薄膜的发光强度,表现出明显的发光猝灭作用,这可能是 Cu 元素增强了无辐射跃迁^[12]。但随着掺杂量的增大,薄膜的发光强度先减小后增加。

Cu 的高浓度掺杂反而增强了薄膜的发射峰强度。

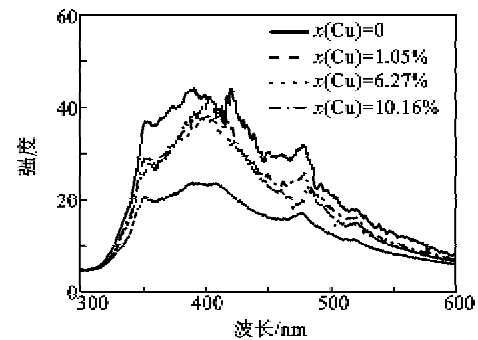


图4 光致发光光谱

3 结束语

采用溶胶-凝胶法制备了不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜^[17-8],并对其结构和光学特性进行了研究。XRD 和 AFM 测试结果显示了 ZnO 薄膜具有较好的 c 轴择优取向的纤锌矿结构。随着 Cu 掺杂量的增加使(002)晶面上的衍射峰相对强度逐渐增大。Cu 掺杂使得 ZnO 薄膜的粒径和高度明显增大,表面变粗糙。在可见光范围内,薄膜对光的透射率均达到90%,随着 Cu 掺杂量增加,ZnO 薄膜的透射率下降,且吸收边红移,说明 Cu 掺杂导致薄膜带隙减小,存在反常吸收。从室温 PL 谱可看出,Cu 掺杂仅改变带边发光峰的位置,并未改变薄膜其他发光峰的峰位,但发光峰的强度受掺杂量的影响较大。Cu 的低浓度掺杂减小了 ZnO 薄膜的发光强度,表现出明显的发光猝灭作用,这可能是 Cu 元素增强了无辐射跃迁。

参考文献:

- [1] 朋兴平,兰伟,谭永胜,等. Cu 掺杂氧化锌薄膜的发光特性研究[J]. 物理学报,2004,53(8):2705-2709.
PENG Xingping, LAN Wei, TAN Yongsheng, et al. Photoluminescent properties of Cu-doped ZnO thin films [J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(8): 2705-2709.
- [2] 陈学梅,诸葛兰剑,吴雪梅. 纳米 $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 薄膜的结构及光学性质[J]. 苏州大学学报,2009,25(2):68-71.
CHEN Xuemei, ZHUGE Lanjian, WU Xuemei. The structure and optical properties of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ films[J]. Journal of Suzhou University, 2009, 25(2):68-71.
- [3] 蒋敏,吴定才,魏琴,等. Cu 掺杂 ZnO 薄膜的结构及发光特性[J]. 半导体光电,2010,31(2):266-269.
JIANG Min, WU Dingcai, WEI Qin, et al. Synthesis

- and Photoluminescence of Cu-doped ZnO thin films [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2010, 31(2): 266-269.
- [4] 陈宝, 孟祥东, 施志明, 等. (Li, Cu) 掺杂 ZnO 薄膜的发光性质[J]. *发光学报*, 2011, 32(3): 245-250.
CHEN Bao, MENG Xiangdong, SHI Zhiming, et al. Luminescence property of (Li, Cu)-doped ZnO film[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(3): 245-250.
- [5] 段文倩, 徐明, 吴艳楠, 等. Cu 掺杂对 Sol-Gel 法制备的 ZnO: Co 薄膜发光特性的影响[J]. *半导体光电*, 2011, 32(1): 84-87.
DUAN Wenqian, XU Ming, WU Yannan, et al. Effect of Cu doping on the photoluminescence of ZnO: Co thin films prepared by Sol-Gel method[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2011, 32(1): 84-87.
- [6] 许露, 梁红伟, 刘远达, 等. MOCVD 法制备 Cu 掺杂 ZnO 薄膜[J]. *发光学报*, 2011, 32(9): 956-961.
XU Lu, LIANG Hongwei, LIU Yuanda, et al. Cu doped ZnO thin film prepared by metallorganic chemical vapor deposition[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(9): 956-961.
- [7] 李波. Fe 与 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的溶胶-凝胶旋涂法制备工艺及性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2011.
- [8] PEARTON S J, NORON D P, IP K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO[J]. *Prog Mater Sci*, 2005, 50: 293-340.
- [9] WANG Qingpu, ZHANG Deheng, MA Honglei, et al. Photoluminescence of ZnO films prepared by RF sputtering on different substrates[J]. *Appl Surf Sci*, 2003, 220(1/4): 12-18.
- [10] LIN Bixia, FU Zhuxi, JIA Yunbo. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(7): 943-945.
- [11] 张德恒, 王卿璞, 薛忠营. 不同衬底上的 ZnO 薄膜紫外光致发光[J]. *物理学报*, 2004, 53(6): 1484-1487.
ZHANG Deheng, WANG Jipu, XUE Zhongying. Ultraviolet photoluminescence of ZnO films on different substrates[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(6): 1484-1487.
- [12] 曲盛薇, 唐鑫, 吕海峰, 等. Cu 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质[J]. *发光学报*, 2010, 31(2): 204-208.
QU Shengwei, TANG Xin, LV Haifen, et al. Optical properties of Cu doped thin ZnO film[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(2): 204-208.
- [13] CHAKRABORTI D, NARAYAN J. Room temperature ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(6): 062504.
- [14] 马书懿, 毛雷鸣, 马慧, 等. Cu 掺杂对 ZnO 纳米薄膜的结构及其光学特性的影响[J]. *西北师范大学学报*, 2010, 46(1): 37-46.
MA Shuyi, MAO Leiming, MA Hui, et al. Study of structure and optical properties of Cu-doped ZnO nanofilms prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Journal of Northwest Normal University*, 2010, 46(1): 37-46.
- [15] CHEN Jingjing, GAO Yang, ZENG Fei, et al. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO film[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 223: 318-329.
- [16] LEE J B, KIM H J, KI S G, et al. Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 435: 179-185.
- [17] 丁萍, 潘新花, 叶志镇. Sb 掺杂 ZnO 薄膜电学、光学性能研究[J]. *重庆理工大学学报: 自然科学版*, 2010(5): 50-53.
DING Ping, PAN Xinhua, YE Zhizhen. Electrical and optical properties of Sb-doped ZnO thin films[J]. *Journal of Chongqing University of Technology: Natural Science*, 2010(5): 50-53.
- [18] 李丽, 刘素芳, 江莎, 等. AZO 薄膜的光学性质研究[J]. *重庆邮电大学学报: 自然科学版*, 2009, 21(6): 781-784.