

沉积温度对N掺杂Cu₂O薄膜生长及光学特性的影响*

李洪婧,马春雨,李 帅,董武军,张庆瑜

(大连理工大学 三束材料改性重点实验室,辽宁 大连 116024)

摘要: 利用反应射频磁控溅射技术,首次利用氧化铜作为溅射靶,在氮气和氩气的混合气氛下,制备出N掺杂的Cu₂O薄膜。通过改变沉积温度,研究了氮掺杂Cu₂O薄膜的结构特征和生长模式以及光学特性。研究表明低温沉积时,薄膜表现为比较强的(100)织构;随着沉积温度增加到500℃,薄膜逐渐转变为(111)织构,沉积温度增加导致的临界成核自由能的增加是决定薄膜织构特征的重要因素;原子力显微镜分析发现不同沉积温度的薄膜表面形貌的空间标度指数 $\alpha > 1$,属于表面扩散支配的薄膜生长机制;薄膜表面形貌的空间标度指数和关联长度随沉积温度的变化与薄膜织构度之间存在明显的关联;不同温度沉积的氮掺杂Cu₂O薄膜的禁带宽度为(2.52±0.03)eV。

关键词: Cu₂O;氮掺杂;生长机制;光学特性

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)10-1881-05

1 引言

Cu₂O是直接带隙P型半导体,无毒,制备成本低廉,其禁带宽度约为2.17eV^[1-3],这是与太阳光谱极大值相匹配的禁带宽度,所以对太阳光有很好的吸收能力,而且拥有较高的理论转换效率(最高可达到18%)^[3,4],因此成为极具应用价值潜力的太阳能电池应用材料^[5-7]。但在制备Cu₂O薄膜的过程中,经常伴随CuO的产生,因此抑制CuO的产生是制备高纯Cu₂O薄膜必须面临的困难之一。利用磁控溅射在不掺杂的情况下,很少能制备出纯的Cu₂O薄膜,所以越来越多的人考虑对Cu₂O薄膜进行掺杂。自从Ishizuka等^[8]利用射频磁控溅射方法,采用纯铜金属靶,在氧、氮、氩混合气氛下,制备出单一的Cu₂O薄膜开始,N掺杂Cu₂O薄膜的研究受到了广泛的重视^[9,10]。N掺杂Cu₂O薄膜不仅由于N₂是无毒、价格低廉且容易获得的气体,还因为N与O在元素周期表中处于相邻的位置,所以在N替代O的位置后引起的晶格畸变小。另外,研究发现作为受主的N掺杂原子,在Cu₂O薄膜的制备中有利于抑制CuO的产生。目前,利用磁控溅射生长出的Cu₂O薄膜,一般采用金属Cu作为溅射靶,在O、N、Ar混合气氛下进行制备^[8,10]。实验中,O₂和N₂的比例不容易控制,经常会导致薄膜中出现CuO相,直接影响薄膜的性能。

为了更好地控制Cu₂O薄膜的生长,本文首次选用CuO靶为溅射靶,在无氧的环境下采用射频磁控溅射方法,在氮气和氩气的环境下,制备了N掺杂的Cu₂O薄膜。在这一方法中,由于O原子完全来自溅射靶,因此可以有效避免CuO相的产生。通过X射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)以及透射光谱等技术,分析了沉积温度对N掺杂的Cu₂O薄膜结构特征和生长模式以及光学特性的影响。

2 实验与表征

实验采用JGP-450型射频磁控溅射仪制备Cu₂O薄膜,实验中选择纯度为99.9%,尺寸为 $\varnothing 60\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的氧化铜靶为溅射靶,Cu₂O薄膜沉积采用石英为基片。石英基片的清洗处理方法为将石英先用去离子水冲洗上面的灰尘,再依次放入丙酮、乙醇分别超声波清洗10min,然后用干燥的N₂气吹干后,快速放入真空室。

Cu₂O薄膜沉积是在Ar和N₂的混合气氛下进行的,Ar和N₂气体的纯度均为99.999%。真空室的本底真空度为 $6.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。溅射过程中的工作气压控制在1Pa。Ar和N₂的表观质量流率分别为30和3mL/min。石英基片与溅射靶之间的距离为70mm,溅射靶的射频输入功率为60W,薄膜沉积时间为2h。在实验中,通过改变沉积温度,探究沉积温度对Cu₂O薄膜生长的影响。在所有的薄膜制备完成以后,将真空室充入干燥的N₂气后取出样品,并放入充有Ar气的离心试管中保存。

Cu₂O薄膜的成分结构特性分析采用Bruker公司的D8 Focus型X射线衍射分析仪,X射线源为Cu K α 辐射,波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$ 。生长形貌分析是在本原CSPM5500型AFM上进行的,其工作模式为接触式扫描,扫描范围为 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 。透射谱的测量是在Ocean公司的MAYA2000PRO光纤光谱仪上完成的,光源为DH-2000-BAL,光谱范围为190~1100nm。

3 结果与讨论

3.1 温度对氮掺杂的Cu₂O薄膜生长的影响

图1(a)是不同沉积温度下Cu₂O薄膜的XRD谱。

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(10774018);国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2007CB616902)

收到初稿日期:2011-02-15

收到修改稿日期:2011-05-06

通讯作者:张庆瑜

作者简介:李洪婧(1985-),女,黑龙江海伦人,在读硕士,师承张庆瑜教授,主要从事Cu₂O薄膜制备及光学性能的研究。

从衍射谱中可以看出,不同温度下所制备的薄膜仅有 Cu_2O 相,没有出现纯 Cu 靶溅射时经常出现的 Cu_3N 和 CuO 的衍射峰。薄膜表现出两种不同的晶粒取向,分别为 (111) 和 (100)。当沉积温度从室温变化到 750°C , Cu_2O 薄膜的择优生长取向也同时发生变化,说明沉积温度对薄膜的生长行为有重要影响。

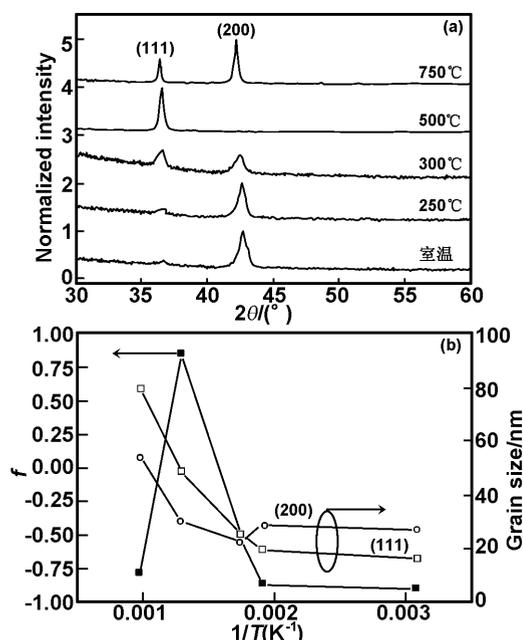


图1 不同温度沉积的 N 掺杂 Cu_2O 薄膜的 XRD 谱和薄膜的晶粒取向因子 f 以及晶粒尺寸随沉积温度的变化

Fig 1 XRD patterns of N-doped Cu_2O films at different deposition temperatures and temperature dependence of textured factor f and grain sizes

为了定量分析沉积温度对 Cu_2O 薄膜择优生长取向的影响,计算了不同沉积温度下薄膜的织构度。对于只有两种生长取向的薄膜,薄膜的取向因子定义为^[11,12]:

$$f = 1 - \frac{2a}{x+a} \quad (1)$$

其中:

$$x = \frac{I^{(111)}}{I^{(200)}}, a = \frac{I_0^{(111)}}{I_0^{(200)}}$$

$I^{(111)}$ 和 $I^{(200)}$ 分别为薄膜的 (111) 和 (200) 衍射峰的强度, $I_0^{(111)}$ 和 $I_0^{(200)}$ 为 ASTM 卡片给出的 (111) 和 (200) 衍射峰标准强度。当薄膜为完全的 (111) 取向时, $x \rightarrow \infty, f \rightarrow +1$; 当薄膜为完全的 (200) 取向时, $x \rightarrow 0, f \rightarrow -1$; 当薄膜无择优取向时(类似于 ASTM 卡片标准的粉末衍射), $x \rightarrow a, f \rightarrow 0$ 。图 1(b) 给出了薄膜 (111) 晶面取向因子 f (111) 和根据谢乐 (Scherrer) 公式^[13,14] 估算的薄膜晶粒大小随沉积温度倒数的变化。可以看到薄膜生长取向的变化主要发生在 $250 \sim 750^\circ\text{C}$ 之间。低温沉积时,薄膜表现为比较强的 (100) 织构。随着沉积温度增加到 500°C , 薄膜逐渐转变为 (111) 织构。当进一步增加沉积温度, Cu_2O 薄膜再次

变为 (100) 织构生长。我们认为, Cu_2O 薄膜择优生长取向随温度的变化可能与 Cu_2O 的 (111) 和 (100) 晶面表面能的差异和 N 含量对晶面表面能的影响有关。

根据薄膜生长理论,薄膜的晶粒尺寸取决于薄膜的临界成核尺寸和成核密度。对于立方晶系的晶体, (111) 晶面的表面小于 (100) 晶面。因此,一般 (111) 晶面在成核和生长过程中更具有优势。但是,如果考虑到晶粒的侧面表面能,则临界成核晶粒的总表面能为:

$$E = \sigma_{\perp} S_{\perp} + \sigma_{\parallel} S_{\parallel} \quad (2)$$

其中, σ_{\perp} 、 σ_{\parallel} 和 S_{\perp} 、 S_{\parallel} 分别代表晶面垂直和平行于薄膜表面的表面能张力(表面能密度)和晶面面积。所以,当临界成核尺寸较小时,晶粒的侧面面积可能大于截面面积,有利于生长方向为高表面能的晶粒成核;当临界成核尺寸较大时,晶粒的侧面面积可能小于截面面积,则有利于生长方向为低表面能的晶粒成核。为了验证提出的生长模型,根据谢乐 (Scherrer) 公式^[13,14] 估算了薄膜晶粒大小随沉积温度的变化,如图 1(b) 所示。可以看到,在低温沉积时, (111) 晶面的晶粒尺寸明显小于 (100) 晶面的晶粒。随着沉积温度的增加, (111) 晶面的晶粒尺寸逐渐大于 (100) 晶面的晶粒。晶粒尺寸的转变发生在 300°C 附近,与织构取向的转变基本是相吻合的,说明沉积温度增加导致的临界成核自由能的增加决定着此时的薄膜织构特征。对于更高温度下晶粒择优生长取向的改变可能与 N 含量对晶面表面能的影响有关。从 Nakano 等^[10] 所提供的 XRD 结果上看,低氮气流量时,薄膜为 (111) 织构;随着氮气流量的增加,薄膜逐渐呈现出 (111) 和 (100) 两种取向的晶粒。

为了进一步了解沉积温度对薄膜生长的影响,计算了薄膜晶格常数 a 随沉积温度的变化,如图 2(a) 所示,其中的虚线为纯 Cu_2O 粉末的晶格常数范围。从图 2 中可以看出薄膜的晶格常数随沉积温度的增加有逐渐增大的趋势,这是由于 Cu_2O 和石英基片的热膨胀系数不同而产生的热应力所引起的。此外,注意到晶格常数随沉积温度的变化并不是单调的,在沉积温度为 300°C 时出现了反常。为了了解晶格常数反常的原因,仔细分析了 XRD 衍射谱。发现 300°C 沉积的 Cu_2O 薄膜的 XRD 衍射峰具有明显的双峰特征,这意味着薄膜中存在两种不同的晶粒,图 3 给出了利用 Lorentz 峰形对 (111) 和 (200) 衍射峰分峰的结果。可以看到双峰拟合更符合实验结果。图 2(b) 是分峰处理后薄膜晶格常数随沉积温度的变化。可以看出,分峰处理的结果更符合薄膜残余应力与沉积温度的一般规律。低温沉积薄膜的 (111) 方向生长的晶粒与 (100) 方向生长的晶粒具有不同的晶格常数,可以归因为 (111) 方向和 (100) 晶面的弹性常数不同所导致的应变不同的结果。高温沉积薄膜中不同生长取向晶粒的晶格常数差异比较小,说明此时晶粒内部的缺陷相对较少,残余应力对不同取向晶粒的影响差异不大,也可能

与 N 的掺杂量有关。这一结果也意味着低温沉积与高温沉积的薄膜生长行为有所不同。低温沉积和高温沉积时所表现出的这种薄膜生长行为的差异,可能主要与 N 在 Cu₂O 中掺杂量有关。

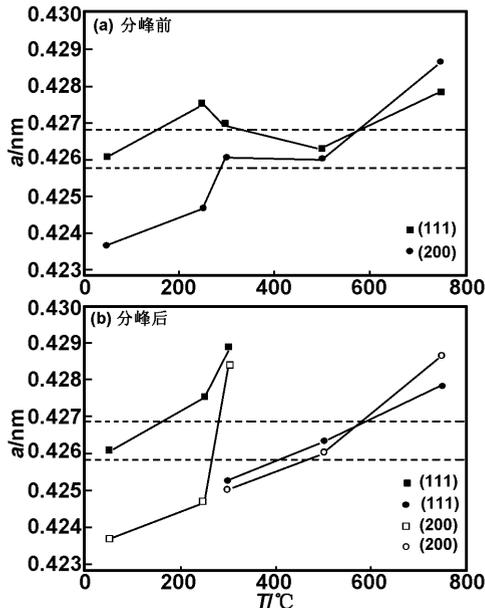


图 2 不同温度沉积的 N 掺杂 Cu₂O 薄膜的晶格常数
Fig 2 Lattice constants of N-doped Cu₂O films deposited at different temperatures

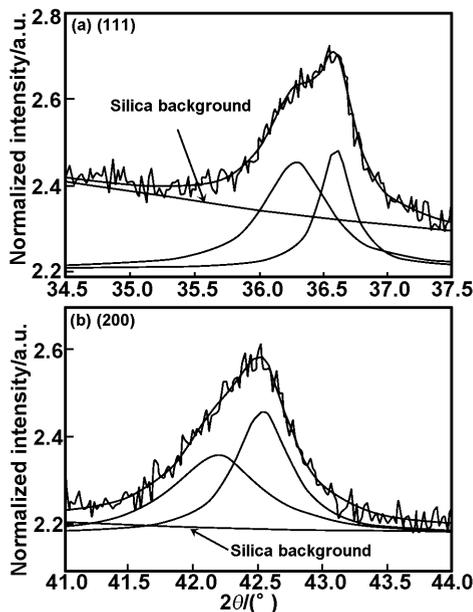


图 3 300°C 下沉积的 N 掺杂 Cu₂O 薄膜的衍射峰拟合结果
Fig 3 XRD fitting of N-doped Cu₂O film deposited at 300°C

Nakano 等^[10]利用 X 射线光电子谱(XPS)测定了 N 流量对溅射薄膜中 N 含量的影响,发现 N 在 Cu₂O 薄膜中的掺杂极限在 3% 左右,而且低氮环境和高氮环境对薄膜中 N 含量的影响不大,在 2.3%~2.9% 的范围内变化。实际上,这一结果在 XPS 的实验误差范围之内,但反映出微小的 N 含量变化确实可以影响薄膜的织构特征和生长行为。此外,我们注意到,750°C

下生长的薄膜的(111)和(100)面晶粒的面间距均大于标准值,说明此时薄膜处于压应力状态,这可能是导致薄膜生长织构变化的原因之一。

3.2 温度对氮掺杂的 Cu₂O 薄膜表面形貌的影响

图 4 是不同沉积温度下 Cu₂O 薄膜的 AFM 表面形貌图,扫描范围为 2μm×2μm。AFM 分析表明,随着温度的增加,晶粒的尺寸在逐渐增大,密度逐渐降低,粗糙度变大。为了定量描述薄膜的表面形貌变化,对薄膜的 AFM 表面形貌进行了一维功率谱密度(1DPSD)分析。1DPSD 定义为^[15-17]:

$$P(f)_{1DPSD} = \frac{1}{L} \left| \int_0^L y(x) e^{i2\pi fx} dx \right|^2 \quad (3)$$

其中, L 为扫描长度, y(x) 为轮廓线, f 为空间频率, x 为该区域扫描方向的坐标值。AFM 表面形貌图的 1DPSD 分析如图 4 所示。从图 4 中可以看到, P(f)_{1DPSD} 谱与频率之间的对数关系曲线可以划分为两个区域:低频平台区和高频线性区。低频平台区意味着扫描方向上缺乏局域关联,与薄膜的粗糙度有关;而高频线性区域与表面形貌的自仿射结构有关。根据薄膜生长的标度理论,在一定范围内, P(f) 与 f 之间满足^[18]:

$$1DPSD(f) = K_0 f^{-\gamma} \quad (4)$$

其中, K₀ 是常数,而 γ 与空间标度指数 (spatial scaling exponent) α 和扫描维数 d 之间的关系为^[18]:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\gamma - d) \quad (5)$$

其中, d=1 为线扫描维数。通过对高频线性区域的线性拟合,可以得到沉积温度为室温、250、300、500、750°C 时,薄膜的高频线性区域的 γ 值分别为 3.76、3.48、3.46、3.32、3.48,所对应的空间标度指数 α 分别为 1.38、1.24、1.23、1.16 和 1.24。α>1 说明薄膜生长过程中的粗化涨落与平滑没有达到平衡,导致局域表面斜率随空间尺度的增加迅速增加,属于表面扩散支配的薄膜生长机制^[18]。根据 γ 值和平台非局域关联区域的数值 1DPSD(1/L),可以确定表面形貌自仿射结构的关联长度 ξ^[15],即图 4 中的直线交点所对应的长度:

$$\xi = \exp \left\{ \frac{\ln[PSD(1/L) - \ln K_0]}{\gamma} \right\} \quad (6)$$

对于沉积温度为室温、250、300、500、750°C 的 Cu₂O 薄膜,关联长度分别为 123、129、155、197 和 161nm。我们注意到,空间标度指数和关联长度随沉积温度的变化与薄膜织构度之间存在明显的关联,说明薄膜织构对薄膜生长行为具有重要的影响。

3.3 沉积温度对氮掺杂的 Cu₂O 薄膜光学性能的影响

图 5 是不同沉积温度下 Cu₂O 薄膜的透射光谱。从图 5 中可以看出,在可见及红外光范围内(500~1100nm)内,不同沉积温度下的 Cu₂O 薄膜均有很高的

透射率。

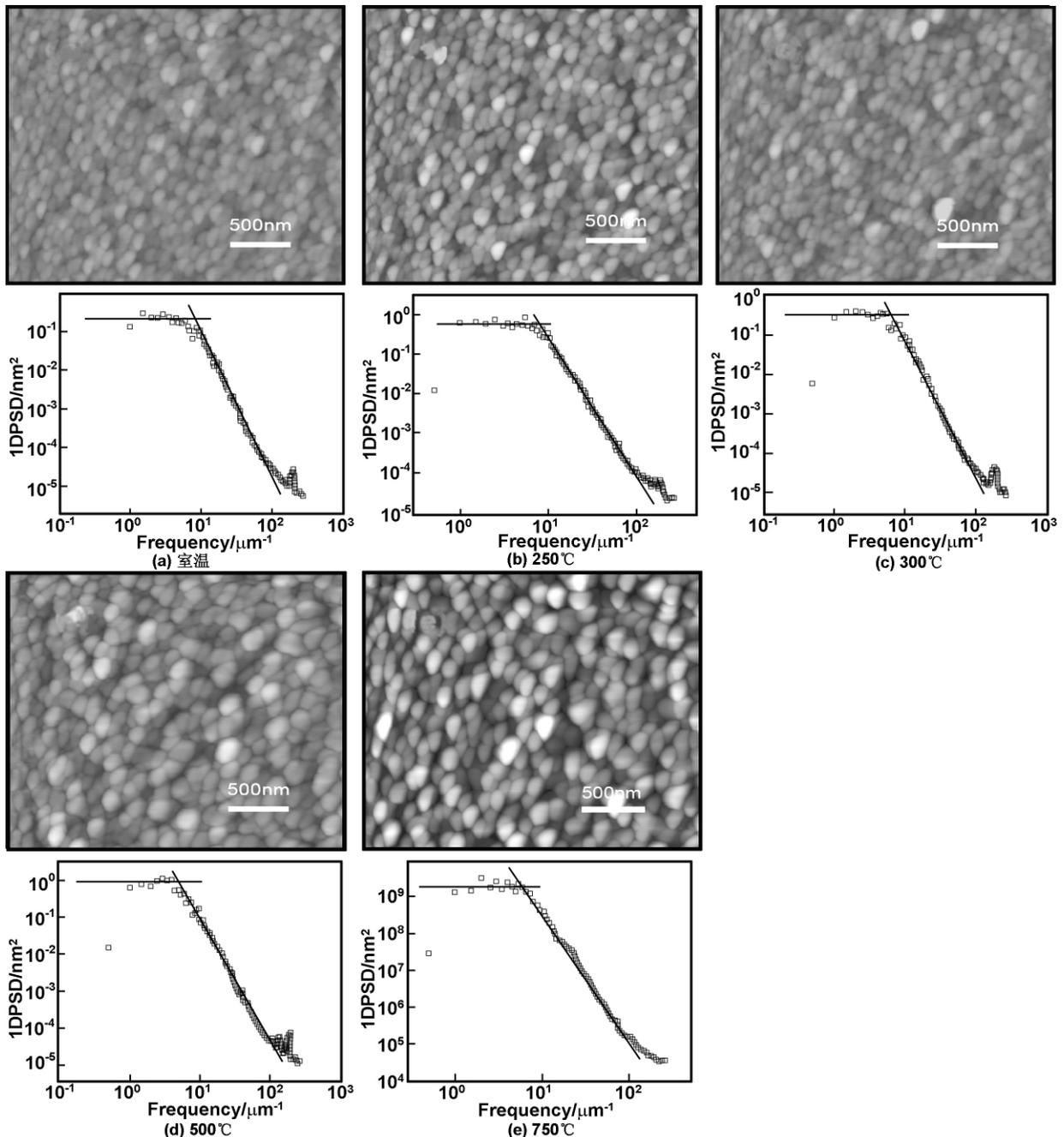


图4 不同温度沉积的N掺杂Cu₂O薄膜的微观表面形貌及1DPSD曲线

Fig 4 Surface morphologies and 1DPSD spectra of N-doped Cu₂O films at different temperatures

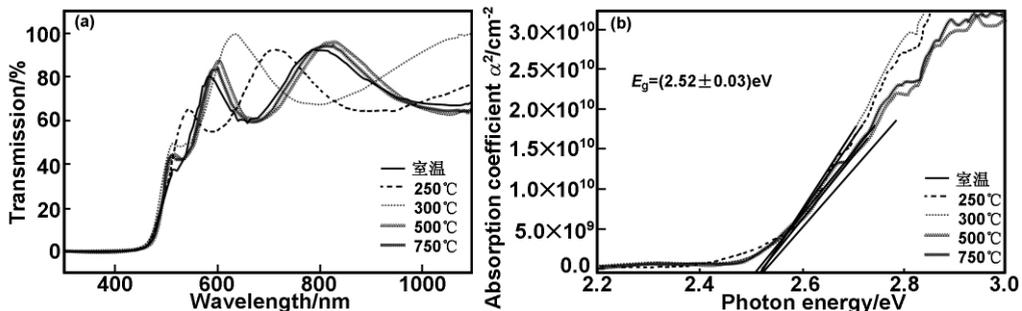


图5 (a)不同温度沉积的N掺杂Cu₂O薄膜的透射谱和(b)透射谱的禁带宽度拟合曲线

Fig 5 (a) IR transmission spectra of N-doped Cu₂O films at different deposition temperature and (b) band-fitting curves of IR transmission spectra

一般认为Cu₂O为直接带隙半导体,利用透射光谱可以测定薄膜的光学带隙宽度(E_g)。根据半导体的

能带理论^[19],直接带隙半导体的吸收系数与 E_g 满足:

$$\alpha^2 \propto h\nu - E_g \quad (7)$$

其中, $h\nu$ 为入射光子能量, α 为相应波长的吸收系数。对于不同温度沉积的Cu₂O薄膜,根据透射光谱所确定的 $E_g=(2.52\pm 0.03)$ eV,均大于纯Cu₂O的禁带宽度 2.17 eV^[1-3],是氮掺杂导致的Cu₂O禁带宽度的增加^[10]。Nakano等^[10]发现当N流量足够大时,增加溅射气氛中N含量并不能导致Cu₂O薄膜中的N含量发生显著变化,进而引起禁带宽度的变化。结果说明在溅射气氛中N含量固定时,沉积温度的变化可以影响薄膜的生长行为,并对薄膜中N含量产生一定的影响,但不能显著改变Cu₂O薄膜的禁带宽度。这一结果也说明利用CuO作为溅射靶制备的Cu₂O薄膜具有稳定的光学性质。

4 结 论

(1) 利用CuO作为溅射靶,在氮气和氩气的混合气氛下,制备出N掺杂的Cu₂O薄膜。低温沉积时,薄膜表现为比较强的(100)织构;随着沉积温度增加到500℃,薄膜逐渐转变为(111)织构,沉积温度增加导致的临界成核自由能的增加是决定薄膜织构特征的重要因素。

(2) 原子力显微镜分析发现不同沉积温度的薄膜表面形貌的空间标度指数 $\alpha > 1$,属于表面扩散支配的薄膜生长机制;薄膜表面形貌的空间标度指数和关联长度随沉积温度的变化与薄膜织构度之间存在明显的关联。

(3) 不同温度沉积的氮掺杂Cu₂O薄膜的禁带宽度为 (2.52 ± 0.03) eV,具有比较好的光学稳定性。

参考文献:

[1] Roos A, Chibuye T, Karlsson B. [J]. Solar Energy Mate-

rials, 1983, 7; 453-465.

- [2] Ghislen J, Tjeng L H, Elp J, et al. [J]. Phys Rev B, 1988, 38; 11322-11330.
- [3] Matsuzaki K, Nomura K, Yanagi H, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93; 202107-202109.
- [4] Kikuchi N, Tonooka K. [J]. Thin Solid Films, 2005, 486 (1-2); 33-37.
- [5] Pollack G P, Trivich D. [J]. J Appl Phys, 1975, 46; 163-174.
- [6] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, et al. [J]. Solar Energy, 2006, 80(6); 715-722.
- [7] Ishizuka S, Maruyama T, Akimoto K. [J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39; L786-L788.
- [8] Ishizuka S, Kato S, Maruyama T, et al. [J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40; 2765-2768.
- [9] Ishizuka S, Kato S, Okamoto Y, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237-239; 616-620.
- [10] Nakano Y, Saeki S, Morikawa T. [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94; 022111-022113.
- [11] Rudigier H, Bergmann E, Vogel J. [J]. Surface and Coatings Technology, 1988, 36(3-4); 675-682.
- [12] 徐晓明, 王娟, 赵阳, 等. [J]. 物理学报, 2006, 55; 5380-5385.
- [13] Lee J B, Lee M H, Park C K, et al. [J]. Thin Solid Films, 2004, 447-448(30); 296-301.
- [14] Fujihara S, Sasaki C, Kimura T. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21 (10-11); 2109-2112.
- [15] Biscarini F, Samori P, Greco O, et al. [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(12); 2389-2392.
- [16] Lita A E, Sanchez J E. [J]. J Appl Phys, 1999, 85; 876-882.
- [17] 付伟佳, 刘志文, 谷建峰, 等. [J]. 无机材料学报, 2009, 24(3); 602-606.
- [18] Lita A E, Sanchez J E. [J]. Phys Rev B, 2000, 61; 7692-7699.
- [19] Moustaghfir A, Tomasella E, Amor S B, et al. [J]. Surf Coat Tech, 2003, 174-175; 193-196.

Effects of deposition temperature on the growth behavior of and optical properties N-doped Cu₂O films

LI Hong-jing, MA Chun-yu, LI Shuai, DONG Wu-jun, ZHANG Qing-yu
(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: N-doped Cu₂O films were firstly deposited in the mixture of Ar and N₂ by using reactive-frequency magnetron sputtering a CuO target. We have investigated the feature of structure, growth mechanism and optical properties of N-doped Cu₂O films at different deposition temperatures. It is found that the Cu₂O samples are highly (100) textured at the low deposition temperatures, and gradually change to be highly (111) textured at the deposition temperature of 500℃. With increasing the deposition temperature, the increase of free energy of critical nucleation is suggested to dominate the change of film texture. The analysis of the atomic force microscopy shows that the surface morphologies of all the films deposited at different temperatures have the spatial scaling exponents greater than 1 ($\alpha > 1$), indicating that the film growth can be attributed to the surface-diffusion-dominated growth. The spatial scaling exponent and characteristic length of the film surface morphologies are found to correlate to the textured factors of the films. The bandgaps of N-doped Cu₂O films deposited at different temperatures are determined to be (2.52 ± 0.03) eV.

Key words: Cu₂O; nitrogen doping; growth mechanism; optical properties