

氮 δ 掺杂 Cu_2O 薄膜的生长及物性研究

李微¹, 潘景薪¹, 王登魁^{1*}, 方铤¹, 房丹¹, 王新伟¹, 唐吉龙¹, 王晓华¹, 孙秀平²

¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

²长春理工大学理学院, 吉林 长春 130012

摘要 采用等离子体增强原子层沉积(PEALD)技术,以 NH_3 为掺杂源,制备了氮 δ 掺杂 Cu_2O 薄膜,研究了 N 掺杂对 Cu_2O 薄膜表面形貌、光学及电学性质的影响。研究表明,N 掺杂引起了晶格畸变, Cu_2O 薄膜的表面粗糙度增大;掺杂后 Cu_2O 薄膜的带隙宽度从 2.70 eV 增加到 3.20 eV,吸收边变得陡峭;掺杂后载流子浓度为 $6.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,相比于未掺杂样品($5.77 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)的提升了一个数量级。

关键词 材料; 等离子体增强原子层沉积; 氮 δ 掺杂; Cu_2O 薄膜; NH_3 掺杂源

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0103003

Research on Growth and Physical Properties of N δ -doped Cu_2O Films

Li Wei¹, Pan Jingxin¹, Wang Dengkui¹, Fang Xuan¹, Fang Dan¹, Wang Xinwei¹,
Tang Jilong¹, Wang Xiaohua¹, Sun Xiuping²

¹State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

²College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract By the plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) technique, the N δ -doped Cu_2O films are prepared with NH_3 as the doping source. The effects of N-doping on the surface morphology, optical and electrical properties of Cu_2O films are studied. The study results show that the N-doping causes the lattice distortion and the surface roughness of the N δ -doped Cu_2O thin films increases. The bandgap width of the N δ -doped Cu_2O thin films increases from 2.70 eV to 3.20 eV, and the absorption edge becomes steep. The carrier concentration of the doped sample is $6.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, enhanced by one order of magnitude comparing with that of the un-doped samples ($5.77 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Key words materials; plasma enhanced atomic layer deposition; N δ -doping; Cu_2O films; NH_3 doping source

OCIS codes 160.6000; 310.6860; 310.6870

1 引 言

Cu_2O 禁带宽度约为 2.17 eV^[1-2],与太阳光谱的辐射能极大值相匹配。与 ZnO 等 N 型半导体材料不同^[3-4], Cu_2O 是一种典型的直接带隙 P 型半导体,对太阳光有很好的吸收能力,理论转换效率最高达 18%,可应用于极具应用价值潜力的太阳能电

池^[5]、光电探测器^[6]以及光催化^[7-9]等方面。孙浩^[10]制备了 p- Cu_2O /n-ZnO 异质结薄膜太阳能电池器件,其开路电压和短路电流分别为 0.28 V 和 2.10 mA。Zou 等^[11]利用 Cu_2O 量子点修饰 ZnO 纳米棒阵列,提高其对可见光的吸收效率,从而提高了材料的光伏性能。

在探测器中单纯地应用 Cu_2O 材料,载流子浓度

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(61404009)、吉林省科技发展计划(20170520118JH)、长春理工大学科技创新基金(XJLJG-2016-14)

作者简介: 李微(1992—),女,硕士研究生,主要从事纳米材料与低维物理方面的研究。E-mail: 871522263@qq.com

导师简介: 孙秀平(1965—),女,教授,硕士生导师,主要从事光学方面的研究。E-mail: sxiup@sina.com

* 通信联系人。E-mail: wccwss@foxmail.com

和分离效率较低^[12]。近年来,学者们尝试使用各种掺杂元素来提高 Cu₂O 材料的空穴浓度。N 与 O 在元素周期表中处于相邻的位置,VA 族的 N 元素作为替代位进入晶格,形成的受主能级为 140 meV,可以作为一个有效的受主,提高空穴浓度^[13]。N 掺杂还可以调节 Cu₂O 的禁带宽度,调节器件光电性能; N 与 O 的离子半径接近, N 替代 O 的位置会引起晶格畸变。N 掺杂 Cu₂O 成为研究的重点之一^[14-18]。2001 年, Ishizuka 等^[18] 利用射频磁控溅射方法制备了 N 掺杂 Cu₂O 薄膜, N 掺杂后 Cu₂O 薄膜的空穴浓度得到了显著提高。2007 年, 张亚红等^[13] 利用磁控溅射方法, 通过引入 N₂ 作为掺杂剂制备了 N 掺杂的 Cu₂O 薄膜, 最高的载流子浓度(单位体积内的载流子个数)达到 $3.99 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率低至 $1.21 \Omega \cdot \text{cm}$ 。2013 年, Yun 等^[19] 制备了 Cu₂O 基异质结薄膜太阳能电池, 以 Cu₂O:N 作为空穴传输层, 大幅度提高了太阳能电池的填充因子和光电转换效率。但是 N₂ 中 N—N 键的结合能相对较高, 容易在 Cu₂O 中形成 (N₂)_o 施主缺陷^[20], 而 NH₃ 中的 N—H 键的结合能小于 N₂ 中的 N—N 键, 使得 NH₃ 比 N₂ 更易离化出 N 原子, 故本文选择 NH₃ 作为 N 掺杂源。

目前, 主要利用磁控溅射方法制备 Cu₂O 薄膜, 但是, 由于 O₂、Ar 的比例不易控制, 薄膜中经常会出现 CuO 相^[21], 影响 Cu₂O 薄膜的光电性能。原子层沉积技术能确保生成大面积均匀性良好的薄膜, 并能精确控制薄膜厚度。由于表面反应的自身限制, 在相对较低的沉积温度下可以在更大面积上生长均匀且高质量的薄膜, 从而解决 Cu₂O 中存在 CuO 相的问题。半导体 δ 掺杂是指将掺入半导体内的杂质原子限制在一层或几层半导体原子平面内, δ 掺杂半导体中特殊的杂质浓度分布使材料具有优于常规掺杂所能获得的光电性质^[22]。 δ 掺杂法很早就被应用于 GaAs 的 Si 掺杂中, 并且取得了良好的效果, n-GaAs 的电子浓度提升了一个数量级^[23], 并且 δ 掺杂还可以减少晶体的自补偿效应。本文采用等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 技术生长 Cu₂O 薄膜, 使用 NH₃ 作为 N 源, 利用 δ 掺杂的方式获得了 N 掺杂 Cu₂O 薄膜, 并研究了 N 掺杂 Cu₂O 薄膜的光学及电学性质, 为促进 Cu₂O 薄膜在光电器件中的应用提供了一定的参考。

2 实 验

生长的 N 掺杂 Cu₂O 薄膜的具体结构如图 1 所示。实验采用的原子层沉积 (ALD) 设备是北京英

作纳米科技有限公司生产的 LabNano PE™ Plasma ALD。采用三甲基乙基硅烷 (六氟乙酰丙酮) Cu(I) 和 O₂ 分别作为铜源和氧源。NH₃ 作为氮掺杂源, 高纯氮气 (N₂) 作为吹扫气体, 氩气 (Ar) 作为起辉气体, 衬底选用 Al₂O₃, 将生长室温度设置为 250 °C。具体生长条件见表 1, 其中原子数比例为 O 和 N 的原子数比例。

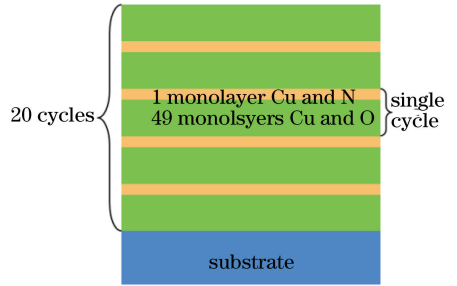


图 1 N 掺杂 Cu₂O 结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of N-doped Cu₂O

表 1 N 掺杂 Cu₂O 薄膜生长条件

Table 1 Growth conditions of N-doped Cu₂O films

Substrate	Temperature / °C	Cycle	Atomic ratio
Al ₂ O ₃	250	1000	49:1

采用射频辅助生长的方式进行氮掺杂 Cu₂O 的生长, 射频功率为 300 W, O 源进气流量为 5 mL·min⁻¹, 等待时间为 25 s, Cu 源进气时间为 40 ms, 等待时间为 20 s。生长 49 个周期之后, 通入 NH₃ (N 源), 流量为 5 mL·min⁻¹, 进气时间为 5 s, 等待时间为 25 s, 之后通入 Cu 源, 进气时间为 40 ms, 等待时间为 20 s。以上整个反应过程循环 20 个周期。

实验采用德国布鲁克公司生产的 MultiMode 8 原子力显微镜 (AFM) 对样品表面粗糙度进行表征; 采用美国赛默飞世尔公司生产的型号为 ESCALAB 250Xi 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪对薄膜的元素组成进行分析; 采用美国 BIO-RAD 公司生产的 HL5500 MEASUREMENT 的霍尔测试设备对薄膜的电学性能进行分析; 采用日本岛津公司生产的 UV-2450 型紫外分光光度计测定吸收光谱, 扫描范围为 200~800 nm。

3 实验结果与分析

为了证明实验获得了 N 掺杂的 Cu₂O 薄膜, 分析 N 元素在薄膜中的存在方式。采用 XPS 研究了薄膜中元素的化学状态, N 掺杂 Cu₂O 的 XPS 测试结果如图 2 所示, 从图 2(a) 可以发现, Cu 的 2p_{3/2} 和

$2p_{1/2}$ 峰分别在 933.7 eV 和 953.6 eV, 与 Cu(I)—O 键的结合能相符, 表明实验获得了 Cu 化学价为 1 的 Cu_2O 薄膜, 图 2(b) 显示了 O 1s 的能谱峰位为 529.9 eV 和 531.3 eV, 其中 531.3 eV 为 Al_2O_3 中 O 1s 的结合能, 而 529.9 eV 与 Cu_2O 中 O 1s 的结合能(530.5 eV)相匹配。图 2(c) 所示为 N 1s 能谱

峰, 在 405.6 eV 出现了 Cu(I)—N 的特征峰, 表明 Cu_2O 中 N 元素与 Cu(I) 结合, 且在 940~945 eV 未观察到 Cu(II) 峰。在图 2(a) 中并未观察到与 Cu(I)—N 相关的峰, 这是 N 的掺杂浓度过低造成的。XPS 测试结果表明利用 PEALD 技术生长出了 N 掺杂的 Cu_2O 薄膜。

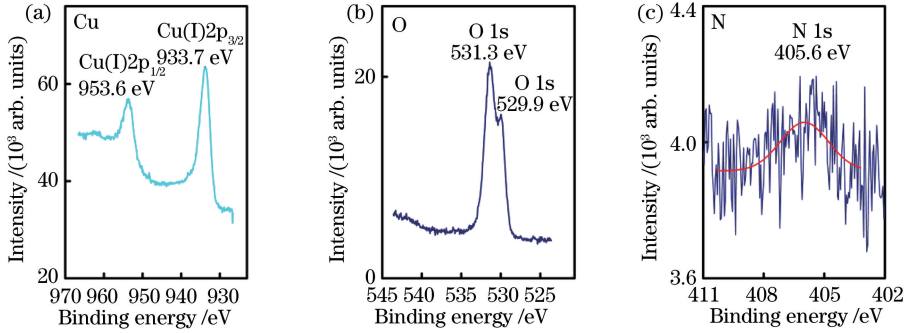


图 2 N 掺杂 Cu_2O 的能谱

Fig. 2 Energy spectra of N-doped Cu_2O

为探究 N 掺杂对 Cu_2O 薄膜表面形貌的影响, 对掺杂前后 Cu_2O 薄膜的表面粗糙度进行表征, 对样品进行了 AFM 测试。图 3(a) 所示为未掺杂 Cu_2O 的 AFM 测试图片, 可以看出, 未掺杂样品的表面粗糙度为 0.48 nm, 表面平整且致密。图 3(b) 所示为 N 掺杂后 Cu_2O 样品的 AFM 测试图片, 掺杂后表面粗糙度为 0.59 nm。相比于未掺杂的样

品, N 掺杂后样品表面粗糙度增大, 大小均匀的颗粒变成了高低不平的岛状, 致密度变差。对比 N 掺杂与未掺杂样品的表面形貌图可知, N 掺杂会引起 Cu_2O 薄膜结晶质量下降, 表面粗糙度增大。这是因为 N 掺杂会导致薄膜内部产生应力, N 原子的半径比 O 原子的半径稍大, N 占据 O 的位置会引起晶格畸变, 从而使表面粗糙度增加。

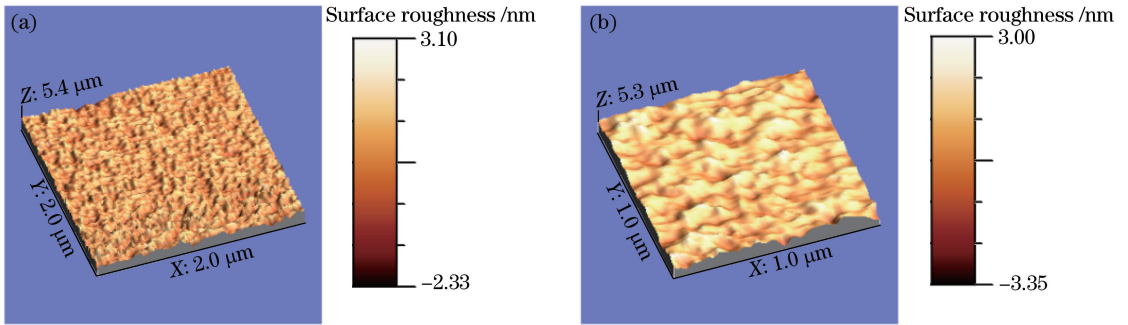


图 3 样品 AFM 测试图像。(a) Cu_2O ; (b) N 掺杂 Cu_2O

Fig. 3 AFM images of samples. (a) Cu_2O ; (b) N-doped Cu_2O

对比非掺杂和 N 掺杂样品的霍尔测试结果可知, 掺杂前后样品的导电类型都是 p 型。未掺杂时 Cu_2O 的载流子浓度为 $5.77 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 掺杂后载流子浓度上升到 $6.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 提升了一个数量级。载流子浓度上升的主要原因是在 N 掺杂过程中, N 替代了 O 的位置。N 原子与临近 Cu 原子之间的成键能力强于 O 原子与 Cu 原子之间的, 致使 Cu 的电子云强烈地偏向周围的 N 原子, 使得 Cu、N 之间电子云密度较高。由此可见, Cu、N 之间较强的相互作用使得 N 很容易被电离成为受主。由于

N 原子比 O 原子含有更少的最外层电子, 因此在 Cu_2O 中可引入更多的空穴。并且 δ 掺杂方式可以降低晶体的自补偿效应, 提高薄膜的空穴浓度, 载流子浓度增大。由于 N 掺杂后表面粗糙度变大, 晶界散射增强, 薄膜迁移率减小, 迁移率从 $8.62 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 变为 $1.07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

为了表征制备的 N 掺杂 Cu_2O 薄膜的光学性能, 对所生长的样品进行紫外-可见吸收光谱测试, 结果如图 4 所示。可以看到, 未掺杂的 Cu_2O 薄膜吸收边位于 460 nm 处, 与非掺杂样品相比, 掺杂后

的样品吸收边变得更为陡峭。掺杂后样品的吸收边约在 400 nm 处,吸收边出现了蓝移。对于直接带隙半导体,光学带隙 E_g 与吸收系数 α 的关系为

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

式中 h 为普朗克常数, ν 为入射光子的频率, E_g 为薄膜光学带隙。对吸收曲线按照(1)式进行变换,得到 $\alpha \sim h\nu$ 关系曲线,作曲线的切线,由切线与横坐标的交点($\alpha = 0$)得到薄膜的光学禁带宽度。该过程如图 4(a)中插图所示,可以看出,未掺杂样品和掺杂样品的禁带宽度分别约为 2.70 eV 和 3.20 eV。对比未掺杂样品,N 掺杂样品的禁带宽度有了较为

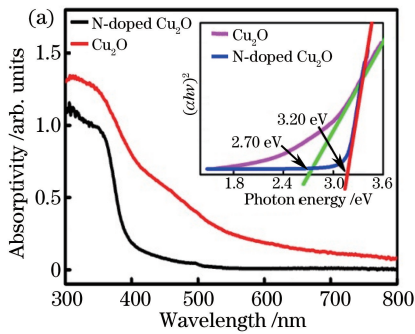
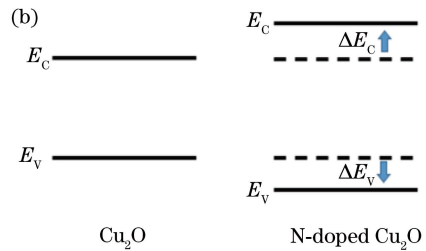


图 4 Cu_2O 及 N 掺杂 Cu_2O 的 (a) 吸收光谱和 (b) 带隙图

Fig. 4 (a) Absorption spectra and (b) bandgap map of Cu_2O and N-doped Cu_2O

明显的增大,改变量约为 0.50 eV,这与 Nakano 等^[24]利用磁控溅射法得到的结果基本相同。根据报道的导带和价带的偏移规律^[24-25],画出了 N 掺杂 Cu_2O 的能带结构示意图,如图 4(b)所示,其中 E_C 为导带底, E_V 为价带顶, ΔE_C 为导带带阶, ΔE_V 为价带带阶。由于 N 的 2p 电子态和 Cu 的 3d 电子态之间存在排斥作用,位于价带中的 Cu 的 3d 电子态密度分布向低能方向发生微小移动,而位于导带底部的 Cu 的 4s 电子态受 N 的 2s 电子态的影响向高能方向移动,意味着价带的下移和导带的上移,这也正是 N 掺杂 Cu_2O 薄膜禁带宽度增加的原因^[26]。



4 结 论

利用等离子体增强原子层沉积技术,以 NH_3 为掺杂源制备出了 N 掺杂 Cu_2O 薄膜,对 N 掺杂和未掺杂 Cu_2O 样品进行了对比分析,得出以下结论:

- 1) 掺杂后薄膜内部应力增大,引入的缺陷增多,N 掺杂 Cu_2O 薄膜的结晶质量下降,表面粗糙度增大;
- 2) N 掺杂后,N 替代 O 的位置,N 原子比 O 原子含有更少的最外层电子,引入了更多的空穴,使载流子浓度提高了一个数量级;
- 3) N 掺杂 Cu_2O 的吸收边更为明显,价带下移,导带上移,带隙变宽。通过 N 掺杂,可增加 Cu_2O 的带隙宽度,增大其对可见光的吸收范围,并且提高载流子浓度,这对提高 Cu_2O 基太阳能电池的性能具有重要意义。

参 考 文 献

[1] Roos A, Chibuye T, Karlsson B. Properties of oxidized copper surfaces for solar applications[J]. Solar Energy Materials, 1983, 7(4): 453-465.
 [2] Ghijsen J, Tjeng L H, Elp J V, *et al.* Electronic structure of Cu_2O and CuO [J]. Physical Review B, 1988, 38(16): 11322.
 [3] Hua Y Q, Ji P, Chen R F, *et al.* Effect of laser

shock on the electrical property of ZnO-based ceramic films[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(5): 0507001.

花银群, 季平, 陈瑞芳, 等. 激光冲击处理对 ZnO 薄膜性能的影响 [J]. 中国激光, 2015, 42(5): 0507001.

[4] He X X, Wang W J, Li S H, *et al.* Design and properties analogy of ZnO-based multilayer transparent conducting film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(6): 0607001.

和晓晓, 王文军, 李淑红, 等. ZnO 基透明导电薄膜的制备与特性研究 [J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0607001.

[5] Matsuzaki K, Nomura K, Yanagi H, *et al.* Epitaxial growth of high mobility Cu_2O thin films and application to p-channel thin film transistor[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(20): 202107.

[6] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, *et al.* Thin film deposition of Cu_2O and application for solar cells[J]. Solar Energy, 2006, 80(6): 715-722.

[7] Zou M, Liu H, Feng L, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity in N-doped edge- and corner-truncated octahedral Cu_2O [J]. Solid State Sciences, 2017, 65: 22-28.

[8] Zou X, Fan H, Tian Y, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ hollow spheres

- with enhanced photocatalytic and gas sensing activities at room temperature[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(17): 7811-7821.
- [9] Zou X, Fan H, Tian Y, *et al.* Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ hetero-nanorod arrays with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. CrystEngComm, 2014, 16(6): 1149-1156.
- [10] 孙浩. p-Cu₂O/n-ZnO 异质结太阳能电池的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [11] Zou X, Fan H, Tian Y, *et al.* Chemical bath deposition of Cu_2O quantum dots onto ZnO nanorod arrays for application in photovoltaic devices[J]. RSC Advances, 2015, 5(30): 23401-23409.
- [12] 周梦紫. Cu_2O 薄膜同质结及 n- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{p-Cu}_2\text{O}$ 纳米复合结构的制备与光电化学性能研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2015.
- [13] 张亚红. 磁控溅射法制备 p 型 Cu_2O 薄膜[D]. 浙江: 浙江大学, 2007.
- [14] Rakhshani A E. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide: a review [J]. Solid-State Electronics, 1986, 29(1): 7-17.
- [15] Ivill M, Overberg M E, Abernathy C R, *et al.* Properties of Mn-doped Cu_2O semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition [J]. Solid-State Electronics, 2003, 47(12): 2215-2220.
- [16] Ishizuka S, Kato S, Okamoto Y, *et al.* Control of hole carrier density of polycrystalline Cu_2O , thin films by Si doping [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(6): 950-952.
- [17] Kikuchi N, Tonooka K. Electrical and structural properties of Ni-doped Cu_2O films prepared by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2005, 486(1/2): 33-37.
- [18] Ishizuka S, Kato S, Maruyama T, *et al.* Nitrogen doping into Cu_2O thin films deposited by reactive radio-frequency magnetron sputtering [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40: 2765-2768.
- [19] Lee Y S, Heo J, Winkler M T, *et al.* Nitrogen-doped cuprous oxide as a p-type hole-transporting layer in thin-film solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(48): 15416-15422.
- [20] Li W J, Kong C Y, Qin G P, *et al.* The investigation on Raman, optical and electrical properties of p-type ZnO:N film[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2012, 42(8): 819-826.
- 李万俊, 孔春阳, 秦国平, 等. p 型 ZnO:N 薄膜的拉曼及光电特性研究[J]. 中国科学 物理学 力学 天文学, 2012, 42(8): 819-826.
- [21] Reddy M H P, Pierson J F, Uthanna S. Structural, surface morphological, and optical properties of nanocrystalline Cu_2O and CuO films formed by RF magnetron sputtering: oxygen partial pressure effect[J]. Physica Status Solidi, 2012, 209(7): 1279-1286.
- [22] Zou Z Y, Liu T, Wang Z, *et al.* Investigation on Mg-gradual- δ -doping of GaN [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2007, 28(6): 825-828.
- 邹泽亚, 刘挺, 王振, 等. P 型 GaN 的渐变 δ 掺杂研究[J]. 半导体光电, 2007, 28(6): 825-828.
- [23] Wood C E C, Metzger G, Berry J, *et al.* Complex free-carrier profile synthesis by "atomic-plane" doping of MBE GaAs [J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(1): 383-387.
- [24] Nakano Y, Shu S, Morikawa T. Optical bandgap widening of p-type Cu_2O films by nitrogen doping[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(2): 022111.
- [25] Fan H, Fang J, Li M, *et al.* Nitrogen self-doped graphitic carbon nitride as efficient visible light photocatalyst for hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26): 13819-13826.
- [26] 濮春英. 掺杂构型对 ZnO 电子结构和合金稳定性影响的第一性原理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.