

N 掺杂 Cu_2O 薄膜的光学性质及第一性原理分析*

濮春英¹⁾ 李洪婧¹⁾ 唐鑫²⁾ 张庆瑜^{1)†}

1) (大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 160024)

2) (广西桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(2011 年 4 月 14 日收到; 2011 年 6 月 18 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射技术, 在不同温度下制备了 N 掺杂 Cu_2O 薄膜. 透射光谱分析发现, N 掺杂导致 Cu_2O 成为允许的带隙直接跃迁半导体, 并使 Cu_2O 的光学禁带宽度增加. 不同温度下沉积的薄膜光学禁带宽度 $E_g = 2.52 \pm 0.03 \text{ eV}$. 第一性原理计算表明, N 掺杂导致 Cu_2O 的禁带宽度增加了约 25%, 主要与价带顶下移和导带底上移有关, 与实验报道基本符合. N 的 2p 电子态分布不同于 O 原子, 在价带顶附近具有较大的态密度是 N 掺杂 Cu_2O 变成允许的带隙直接跃迁半导体的根本原因.

关键词: Cu_2O : N, 禁带宽度, 电子态密度

PACS: 71.20.-b, 71.22.+i, 78.66.-w

1 引言

Cu_2O 是直接带隙 p 型半导体, 其禁带宽度约为 2.1 eV ^[1-3], 在氧化物半导体光电器件和太阳能电池方面具有潜在的应用价值^[3,4]. 然而, Cu_2O 中由铜空位和氧填隙形成的受主离化能约 0.4 eV ^[5], 室温载流子浓度较低, 仅为 10^{12} — 10^{14} cm^{-3} ^[6], 是限制其应用的主要原因. 掺杂是改善 Cu_2O p 型导电性的重要手段, 是 Cu_2O 研究的重点之一^[7-10]. 在众多掺杂元素中, 有关 N 掺杂 Cu_2O 方面的研究报道相对较少, 不仅实验结果相差较大, 而且缺乏必要的理论分析.

2001 年, Ishizuka^[10] 等人首先利用磁控溅射技术制备了 N 掺杂 Cu_2O 薄膜, 发现 N 掺杂可以改善 Cu_2O 薄膜的 p 型导电性, 并且对 Cu_2O 薄膜的光学性质没有显著影响. 但是, Nakano 等^[11] 在利用同样方法制备的 N 掺杂 Cu_2O 薄膜中发现 N 的掺杂使 Cu_2O 的禁带宽度由 2.1 eV 增加到 2.5 eV . 同时, 他们利用光电子谱分析发现, N 掺杂导致 Cu_2O 的价带顶和导带底分别向下和向上移动了 0.13 eV 和 0.17 eV . 另外, Nakano 等人^[11] 发现 N 的掺杂使 Cu_2O 的吸收系数满足允许的带隙直接跃迁规律.

与一般的直接带隙半导体不同, Cu_2O 的价带顶和导带底均是由波函数为偶宇称的电子所占据, 从价带顶到导带底的直接跃迁是禁戒的, 只有非常微弱的类 p 态的直接跃迁, 其吸收系数应该满足禁戒的带隙直接跃迁规律^[12]. 因此, 从理论了解 N 掺杂对 Cu_2O 能带结构的影响, 对于分析 N 掺杂 Cu_2O 光学性质的实验结果, 揭示禁戒跃迁解除的物理本质具有重要意义. 本文利用反应射频磁控溅射技术, 在不同温度下沉积了 N 掺杂 Cu_2O 薄膜. 通过对透射光谱分析发现 N 掺杂导致 Cu_2O 的禁带宽度增加, 吸收系数满足允许的带隙直接跃迁规律. 利用第一性原理计算软件, 计算了 N 掺杂对 Cu_2O 能带结构的影响, 分析 N 掺杂导致 Cu_2O 禁带宽度增加和禁戒带隙直接跃迁解除的原因, 讨论了 N 掺杂对 Cu_2O 的 p 型导电性的影响.

2 实验和计算方法

2.1 Cu_2O 薄膜的制备及表征

实验采用 JGP-450 型射频磁控溅射仪制备 Cu_2O 薄膜. 实验中选择纯度为 99.9%, 尺寸为 $60 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的氧化铜靶为溅射靶, Cu_2O 薄膜沉积采用石英为基片. Cu_2O 薄膜沉积是

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904021) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB616902) 资助的课题.

† E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

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 6.3×10⁻⁴ Pa. 溅射过程中的工作气压控制在 1 Pa. Ar 和 N₂ 的表观质量流速分别为 30 sccm 和 3 sccm. 石英基片与溅射靶之间的距离为 70 mm, 溅射靶的射频输入功率为 60 W, 薄膜沉积时间 2 h. 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 λ = 0.15418 nm. 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—1100 nm.

2.2 第一性原理计算

第一性原理计算采用的是密度泛函理论^[13] 结合投影缀加平面波 (projected augmented wave, PAW)^[14-16] 方法的 VASP (Vienna ab initio Simulation Package)^[17] 软件包, 电子与电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 (generalization gradient approximation, GGA) 的 PBE^[18] 泛函进行处理, 平面波的截断能量为 500 eV. Cu₂O 以及 N 掺杂 Cu₂O(Cu₂O:N) 的计算均采用 2×2×2 超原胞, 共有 32 个金属阳离子和 16 个阴离子, 布里渊区求和采用 2×2×2 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格. 当系统总能量变化稳定在 1.0×10⁻⁴ eV 内时, 电子结构的自洽场 (SCF) 计算停止, 并认为达到收敛. 进行原子结构弛豫时, 当作用在每个原子上的力小于 0.01 eV 时, 弛豫过程结束. 在计算的过程中, O 原子的 2s 和 2p 电子、Cu 原子的 3d 和 4s 电子以及 N 原子的 2s 和 2p 电子均被看作价电子处理. 进行静态自洽计算时, 为了提高全空间的计算精度, 采用了 6×6×6 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格计算电子态密度.

缺陷形成能及缺陷能级是半导体材料中两个最重要的参数. 对于带电量为 q 的缺陷 α, 其形成能的计算公式^[19] 为

$$\Delta E_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + \Delta V), \quad (1)$$

其中 $\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{host}) + \sum_i n_i E(i) + q\varepsilon_{\text{VBM}}(\text{host})$. $E(\alpha, q)$ 为缺陷的总能量, $E(\text{host})$ 为 48 个原子的纯 Cu₂O 晶胞弛豫后的总能量, E_F 是费米能级, 其参考零点为体 Cu₂O 中 VBM (ε_{VBM}), 变化范围为 VBM 到 CBM. ΔV 是一个修

正项, 校正带电缺陷超晶胞与无缺陷晶胞之间的平均静电势差. n_i 是导致缺陷的原子 i 的数量, 如果晶胞缺陷是由于原子 i 增加造成的, 则 n_i 是负值; 反之, 如原子 i 缺失或者减少, 则 n_i 是正值. μ_i 是晶胞中所有组分的化学势, 是相对于元素单质 (气相或者是固相) 的能量 $E(i)$. 而当缺陷 α 电量为 q 时形成能 $\Delta E_f(\alpha, q)$ 与电量为 q' 形成能 $\Delta E_f(\alpha, q')$ 相同时, (1) 式中的费米能级 E_F 正好为缺陷转变能级 $\varepsilon_\alpha(q/q')$, 具体的定义公式为

$$\varepsilon_\alpha(q/q') = [\Delta E_f(\alpha, q) - \Delta E_f(\alpha, q')]/(q' - q), \quad (2)$$

这里的缺陷转变能级 $\varepsilon_\alpha(q/q')$ 对应的正是缺陷的受主离化能.

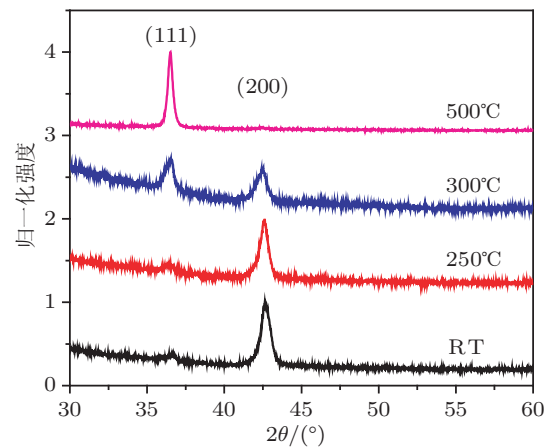


图 1 不同温度沉积的 N 掺杂 Cu₂O 薄膜的 XRD 谱

3 实验和计算结果与讨论

3.1 N 掺杂 Cu₂O 薄膜的结构和光学性能

图 1 是不同沉积温度下 Cu₂O 薄膜的 XRD 谱. 从衍射谱中可以看出, 不同温度下所制备的薄膜仅有 Cu₂O 相, 没有出现纯 Cu 靶溅射时经常出现的 Cu₃N 和 CuO 的衍射峰. 图 2 是不同沉积温度下 Cu₂O 薄膜的透射光谱. 从图中可以看出, 在可见及红外光范围内 (500—1100 nm), 不同沉积温度下的 Cu₂O 薄膜均有很高的透射率. 另外, 对于不同温度下沉积的 Cu₂O:N 薄膜, 其吸收边均发生了明显的蓝移, 说明 N 掺杂导致 Cu₂O 薄膜禁带宽度的增加. 利用吸收系数与光子能量之间的关系可以确定薄膜的光学禁带宽度 (E_g). 对于禁戒的直接跃迁半导体, 吸收系数 α 与光子能量 hν 之间满足

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{3/2} / h\nu, \quad (3)$$

而对于允许的直接跃迁半导体, 吸收系数 α 与光子

能量 $h\nu$ 之间满足

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (4)$$

图 3 分别给出了 $(\alpha h\nu)^{2/3}$ 和 α^2 与光子能量之间的函数关系. 可以看到, N 掺杂 Cu_2O 薄膜的吸收边更符合 (4) 式所描述的变化规律, 与 Nakano 等人的结果一致, 说明 N 掺杂 Cu_2O 薄膜属于允许的直接跃迁半导体. 我们利用 (4) 式所确定的光学禁带宽度 $E_g = 2.52 \pm 0.03 \text{ eV}$, 均大于纯 Cu_2O 的禁带宽度 2.17 eV . 与 Nakano 等人 [11] 的实验结果一致.

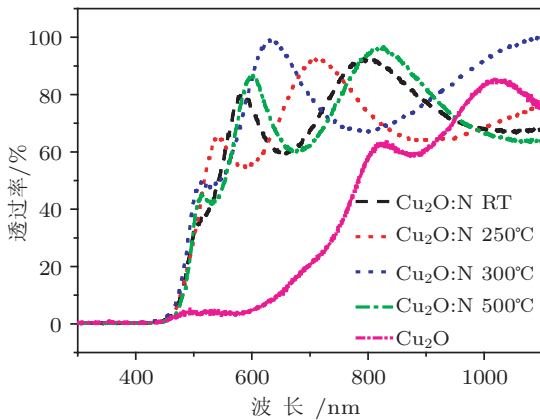


图 2 不同温度沉积的 N 掺杂 Cu_2O 薄膜的透射谱

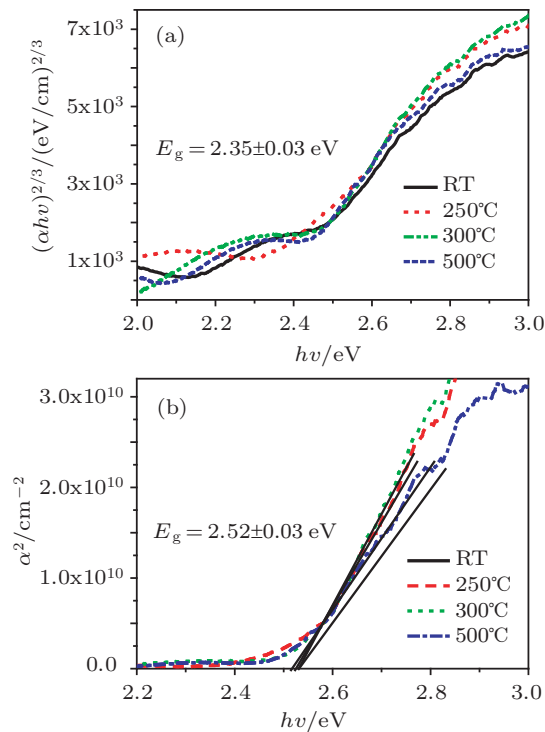


图 3 不同温度沉积的 N 掺杂 Cu_2O 薄膜的吸收系数与光子能量关系 (a) $(\alpha h\nu)^{2/3}$; (b) α^2

3.2 N 掺杂对 Cu_2O 能带结构的影响

为了进一步确认 N 掺杂可以增加 Cu_2O 禁带宽度的实验事实, 揭示禁戒跃迁解除的物理本质, 我们计算了 N 掺杂 Cu_2O 前后的能带结构和电子态密度, 如图 3 所示. 考虑到 N 在 Cu_2O 中的溶解度比较低, $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ 的计算是用一个 N 原子代替超晶胞中心 O 原子的位置, 对应的掺杂浓度为 6.25%, 与实验结果接近. 经过结构优化后的 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ 晶格常数分别是 0.4314 nm 和 0.4308 nm , 晶格常数没有明显变化, 与实验结果一致. 计算得到的 Cu_2O 禁带宽度为 0.376 eV , 小于实验值 2.1 eV , 这主要是密度泛函对交换关联能考虑不足所引起的, 是第一性原理计算的共性问题. N 掺杂 Cu_2O 的禁带宽度为 0.469 eV , 增加了约 25%, 与实验上约 20% 的增加量基本符合. 此外, 我们注意到, N 掺杂导致 Cu_2O 价带顶变得平坦, 说明 N 掺杂可以引起空穴载流子的有效质量增加.

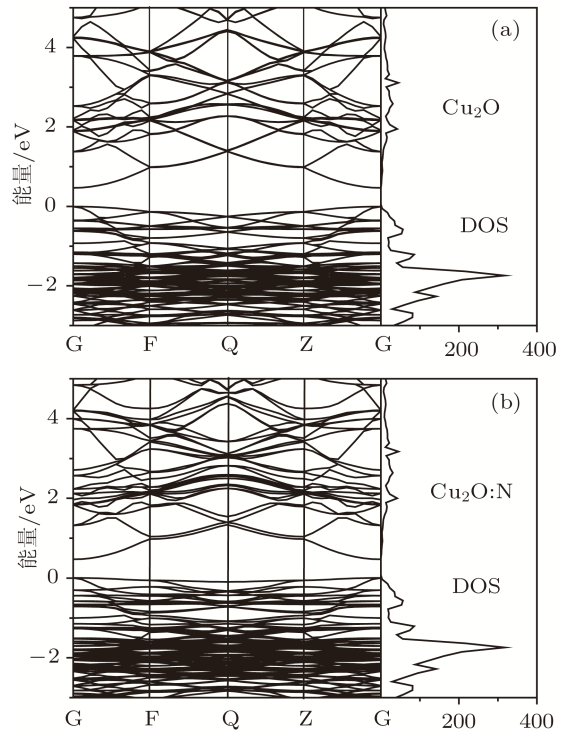


图 4 (a) Cu_2O 和 (b) $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ 的能带结构和态密度

图 5 是 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$ 的分态密度, 其中的 DOS 为平均每个原子的贡献. 从图中可以看出, 纯 Cu_2O 中价带顶和导带底主要由 Cu 的 3d 和 4s 电子态占据, 不满足电子跃迁的角动量选择定则 $\Delta l = \pm 1$, 是导致直接跃迁禁戒的原因. N 以替位形式取代 O 后, 并没有显著改变 Cu 的 3d 和 4s 电子态的态密度分布. 但是, N 的 2p 电子态

分布不同于 O 原子, 在价带顶附近具有较大的态密度. 由于 p 电子的角动量 $l = 1$, 与 d 和 s 电子态之间均可以发生跃迁, 使 N 掺杂 Cu_2O 成为允许的带隙直接跃迁半导体. 此外, 我们注意到, 由于 N 的 2p 电子态和 Cu 的 3d 电子态之间存在 p-d 排斥作用, 导致位于价带中的 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, 是 N 掺杂导致 Cu_2O 禁带宽度增加的原因. 这一结果

与 Nakano 等人^[11] 利用光电子谱分析的实验结果是一致的.

改善 Cu_2O 的 p 型导电性是 N 掺杂的主要目的, 因此, 从理论上了解与 N 掺杂过程对 Cu_2O 电学特性的影响, 对于指导相关的实验研究具有一定的参考价值. 根据形成能计算公式 (1), 中性受主 $N_{\text{O}}(q = 0)$ 的形成能是 N 的化学势 μ_{N} 和 O 的化学势 μ_{O} 的函数, 即

$$\Delta E_{\text{f}}(N_{\text{O}}, 0) = 0.938 \text{ eV} - \mu_{\text{N}} + \mu_{\text{O}}, \quad (5)$$

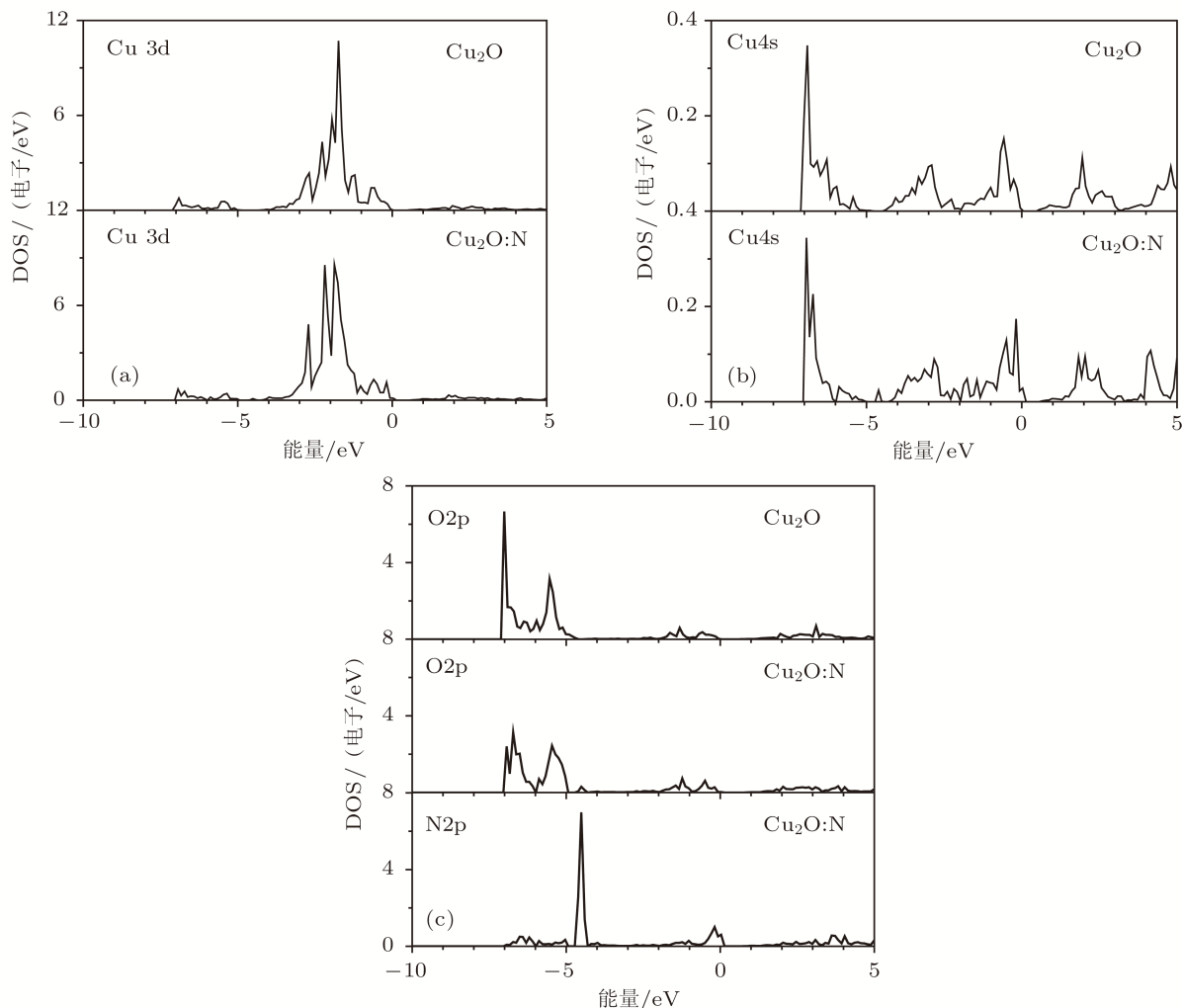


图 5 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O:N}$ 的电子分态密度

在薄膜生长过程中, 气体元素的化学势是气体分压的函数, 增加 Cu_2O 生长环境中 N 的分压或者减少 O 的分压对于中性受主 N_{O} 的形成是有利的, 从而增加 N 的固溶度, 提高载流子浓度. 这一结论与我们实验中发现的 N 掺杂有利于单一 Cu_2O 相薄膜的形成是一致的. 但是, 我们在

实验上也发现, 生长环境中存在过量的 N 将导致 Cu_3N 相的形成. 根据 (2) 式计算的 N_{O} 受主离化能为 0.043 eV. 由于第一性原理计算中密度泛函对交换关联能存在一定程度上的低估, 实际的受主离化能应该修正为 0.23 eV, 大于 Ishizuka 等人^[9] 的实验值 0.14 eV, 但低于纯 Cu_2O 的受主离化能,

说明 N 掺杂有利于 Cu_2O 的室温 p 型导电性的改善.

4 结论

采用射频磁控溅射技术, 在不同温度下制备了 N 掺杂 Cu_2O 薄膜. 通过透射光谱分析发现, N

掺杂导致 Cu_2O 成为允许的带隙直接跃迁半导体, 并使 Cu_2O 的光学禁带宽度增加. 第一性原理计算表明, 禁带宽度的增加主要与价带顶下移和导带底上移有关. N 的 2p 电子在价带顶附近具有较大的态密度是 N 掺杂 Cu_2O 变成允许的带隙直接跃迁半导体的根本原因.

-
- [1] Roos A, Chibuye T, Karlsson B 1983 *Solar Energy Materials* **7** 453
- [2] Ghislen J, Tjeng L H, Elp J, Eskes H, Westerink J, Sawatzky G A, Czyzyk M T 1988 *Phys. Rev. B* **38** 11322
- [3] Matsuzaki K, Nomura K, Yanagi H, Kamiya T, Hirano M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 202107
- [4] Akimoto K, Ishizuka S, Yanagita M, Nawa Y, Goutam K P, Sakurai T 2006 *Solar Energy* **80** 715
- [5] Rakshani A E 1986 *Solid State Electron.* **29** 7
- [6] Mizuno K, Izaki M, Murase K, Shinagawa T, Chigane M, Inaba M, Tasaka A, Awakura Y 2005 *Journal of the Electrochemical Society* **152** C179
- [7] Ivill M, Overberg M E, Abernathy C R, Norton D P, Hebard A F, Theodoropoulou N, Budai J D 2003 *Solid-State Electronics* **47** 2215
- [8] Ishizuka S, Kato S, Akimoto Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 950
- [9] Kikuchi N, Tonooka K 2005 *Thin Solid Films* **486** 33
- [10] Ishizuka S, Kato S, Maruyama T, Akimoto K 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 2765
- [11] Nakano Y, Saeki S, Morikawa T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 022111
- [12] Shen X C 2002 *Spectra and Optical Properties of Semiconductors* (Beijing: Science Press) 2002 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社)]
- [13] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **36** 864
- [14] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [15] Adolph B, Furthmuller J, Bechstedt F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125108
- [16] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Wei S H 2004 *Computational Materials Science* **30** 337
- [20] Li H J, Ma C Y, Li S, Dong W J, Zhang Q Y *Journal of Functional Materials* (Accepted) [李洪婧, 马春雨, 李帅, 董武军, 张庆瑜 功能材料] (已接收)

Optical properties of N-doped Cu₂O films and relevant analysis with first-principles calculations*

Pu Chun-Ying¹⁾ Li Hong-Jing¹⁾ Tang Xin²⁾ Zhang Qing-Yu¹⁾

1) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics and Opto-electronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

(Received 14 April 2011; revised manuscript received 18 June 2011)

Abstract

N-doped Cu₂O films are deposited at different temperatures by sputtering a CuO target in the mixture of Ar and N₂. By the analysis of transmission spectra, it is found that the N-doped Cu₂O films are changed into a direct allowed band-gap semiconductor and the optical band gap energy is enlarged to 2.52 ± 0.03 eV for the films deposited at different temperatures. The first-principles calculations indicate that the energy band gap increase by 25%, which is in good agreement with the experimental result. The change from a direct forbidden band-gap transition to a direct allowed band-gap transition can be attributed to the occupation of 2p electrons of N at the top of valence band in the N-doped Cu₂O film.

Keywords: Cu₂O: N, band gap, density of states

PACS: 71.20.-b, 71.22.+i, 78.66.-w

* Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904021), and the Key Basic Research Project from the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2007CB616902).

† E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn