

# Cu 掺杂 ZnO 薄膜光学性能、表面浸润性及其光诱导转变

王存勇 周智涛 王峰 刘昌龙 龚万兵 吕建国\*  
(合肥师范学院电子信息工程学院 合肥 230061)

## Optical Property, Wettability and Photo-Induced Conversion of Cu-Doped ZnO Thin Films

Wang Cunyong, Zhou Zhitao, Wang Feng, Liu Changlong, Gong Wanbing, Lv Jianguo\*  
(School of Electronic and Information Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230061, China)

**Abstract** The Cu-doped ZnO coatings,  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  and  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$ , were synthesized in sol-gel method. The impacts of the synthesis conditions, including the sintering temperature and Cu-content, on the microstructures, phase structures, and properties of the coatings were evaluated. The Cu-doped ZnO coatings were characterized with X-ray diffraction, atomic force microscopy, ultra violet visible (UV-Vis) spectroscopy, and photo luminescence (PL) spectroscopy. The results show that the sintering temperature strongly affects properties of the Cu-doped ZnO coatings. For example, with a fixed Cu-content, as the temperature increased from 500 to 800 °C, its XRD peak height of CuO increased, its surfaces roughness changed in a decrease-increase mode, accompanied with a red-shift of its UV absorption edge and an increasingly stronger emission intensity of violet light. Interesting finding is that UV irradiation for 120 min turned its hydrophobicity into hydrophilicity.

**Keywords** Sol-gel, Cu-doped ZnO thin films, Surface topography, Absorption edge, Wettability

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  和  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜, 在 500、600、700 和 800 °C 条件下对薄膜进行退火处理, 用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、紫外可见分光光度计、荧光光谱仪和接触角测试仪测试薄膜的微结构、表面形貌、透射光谱、光致发光谱和接触角。结果显示, 对于相同 Cu 含量 ZnO 薄膜, 随着退火温度升高, CuO 衍射峰的强度明显增强, 粗糙度均方根值先减小后增大, 紫外吸收边发生红移, 紫光发射强度逐渐增大。光照前, 薄膜接触角均大于 90°, 表现为疏水特性; 经 120 min 紫外照射的薄膜由疏水性转变为亲水性。研究退火温度对薄膜光诱导亲水性的影响, 揭示薄膜表面浸润性及其光诱导转变的形成机理。

**关键词** 溶胶-凝胶, Cu 掺杂 ZnO 薄膜, 表面形貌, 吸收边, 浸润性

中图分类号: O484 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2014.04.11

ZnO 作为一种重要的半导体材料, 因其具有宽的禁带宽度 (3.37 eV) 和高的激子结合能 (60 meV), 在紫外发光二极管、场效应晶体管、紫外光探测器和气敏传感器等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。为了探讨掺杂元素对 ZnO 薄膜结构和性能的影响, 人们研究了 Mn, Fe, Co, Ni 等金属掺杂 ZnO 薄膜微结构、

光学和磁学性能<sup>5-8</sup>。浸润性是固体表面的重要特征之一, 它由表面微观结构和表面化学组份共同决定<sup>[9]</sup>。人们通常把接触角小于 90° 的表面称为亲水表面, 大于 90° 的表面称为疏水表面。研究表明: 通过外界刺激可以使 ZnO 表面在疏水性和亲水性之间发生可逆转变, 实现其表面浸润性的可控调节,

收稿日期: 2013-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51102072); 中国博士后基金项目 (No. 2012M520944); 安徽省自然科学基金项目 (Nos. 1208085MF99, 1208085QA16); 上海市博士后基金项目 (No. 12R21416800); 安徽高校省级自然科学基金项目 (No. KJ2010B148)。

\*联系人; E-mail: lvj1@163.com

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

对 ZnO 纳米结构表面浸润性的研究有望实现其在防雾、自清洁、无损失液体输送、微流体、生物芯片、药物缓释等领域的应用<sup>[10-12]</sup>。为了获得高质量的 ZnO 薄膜,不同的方法如磁控溅射法、脉冲激光沉积技术、化学气相沉积、水热法和溶胶-凝胶法等被用于制备未掺杂和金属掺杂 ZnO 薄膜,在这些制备技术中,溶胶-凝胶法因其工艺设备简单、原料成本低、可实现分子水平掺杂和在陶瓷基底填充多种金属等优点,已成为一种重要的成膜技术<sup>[13-17]</sup>。本文采用溶胶-凝胶技术在石英衬底上制备 Cu 掺杂 ZnO 薄膜,研究薄膜的微结构、表面形貌、光学性质和表面浸润性,探索微结构和表面形貌的形成机理,研究微结构和表面形貌对其光学带隙、光致发光谱和表面浸润性的影响。

## 1 实验方法

实验以乙二醇甲醚为溶剂,将一定量的二水合醋酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 和三水合硝酸铜 $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ 溶于 80 mL 乙二醇甲醚,随后向溶液中滴入 2.4 mL 乙醇胺,溶液中金属离子总浓度为 0.5 mol/L,将溶液放入 60 °C 水浴中加热搅拌 2 h,以获得均匀溶胶,该溶胶在室温条件下陈化 24 h 后用于制备 Cu 掺杂 ZnO 薄膜。本文采用旋转涂膜技术在石英衬底上制备 Cu 掺杂 ZnO 薄膜,旋涂转速为 3000 r/min,涂膜时间为 30 s,每镀一层,将薄膜放入烘箱中进行预处理,以蒸发掉薄膜中的有机溶剂,预处理温度为 150 °C,时间为 10 min,旋涂次数为 10 次, $Cu^{2+}/(Zn^{2+} + Cu^{2+}) = 0.05$  和 0.10 的薄膜分别记为  $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$  和  $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$ 。最后,将所得薄膜放入管式炉,在大气氛围中对其进行退火处理,退火温度分别为 500, 600, 700 和 800 °C,时间为 1 h。

用 MACM18XHF 型 X 射线衍射 (XRD,  $Cu\lambda =$

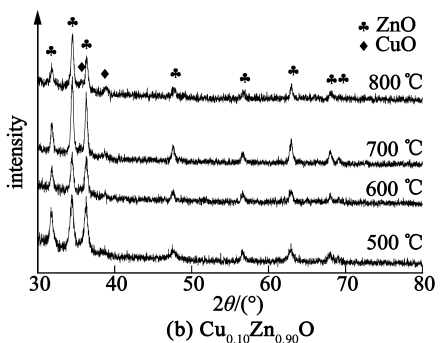
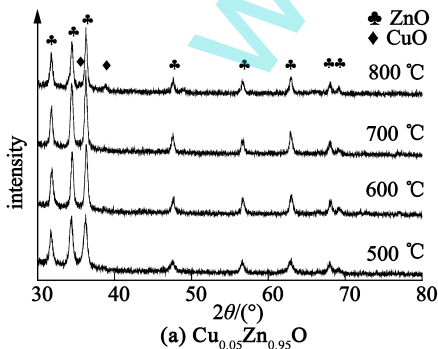


图 2 不同退火温度  $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$  和  $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$  薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of the  $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$  and  $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$  films sintered at different temperatures

0.15405 nm) 仪测试薄膜的晶体结构,加速电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,用 CSPM4000 型原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面形貌,用 SHIMADZU UV2550 型紫外-可见分光光度计测试薄膜的紫外-可见透射谱,用 HITACHI F-4500 型荧光光谱仪测试薄膜的室温光致发光谱,激发波长为 325 nm。用自制接触角测试仪测试薄膜表面接触角,在高于薄膜表面 2 mm 处滴注 5  $\mu$ L 水滴,拍摄水滴在薄膜表面的侧面轮廓,利用如下公式计算薄膜的表面接触角<sup>[8]</sup>

$$\theta = \arctan \frac{4HL}{L^2 - 4H^2} \quad (1)$$

式中,  $L$  和  $H$  分别为球冠的直径和高,  $\theta$  为水在薄膜表面的接触角。计算接触角的几何模型如图 1 所示,为了研究薄膜表面浸润性的光诱导可逆转变,用 36 W 紫外线灯作为辐射光源,该光源的主波长为 254 nm,光源距样品的高度为 10 cm,光照时间为 120 min。接触角大小为随机测量薄膜表面 4 个不同位置的平均值。

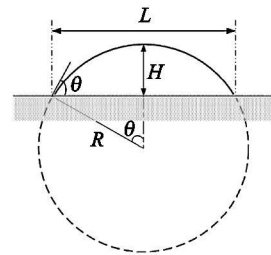


图 1 计算接触角的几何模型

Fig. 1 Schematic illustration of calculation of water contact angle

## 2 结果和讨论

图 2(a) 和图 2(b) 分别给出不同退火温度  $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$  和  $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$  薄膜的 XRD 图谱,可以看

出,  $2\theta = 31.77^\circ, 34.42^\circ, 36.26^\circ, 47.53^\circ, 56.60^\circ, 62.86^\circ, 67.95^\circ$  和  $69.09^\circ$  的八个衍射峰对应于六角纤锌矿结构 ZnO (JCPDS 36-1451) 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 和 (201) 晶面;  $2\theta = 35.50^\circ$  和  $38.73^\circ$  的两个衍射峰对应于单斜结构 CuO (JCPDS 45-0937) 的 (002) 和 (111) 晶面。退火温度为  $500^\circ\text{C}$  的 XRD 图谱中未观察到明显的 CuO 衍射峰, 对于同一种薄膜, 随着退火温度的升高, CuO 衍射峰的强度明显增强, ZnO 衍射峰的峰位保持不变, 但相对强度发生改变, 退火温度为  $800^\circ\text{C}$  的  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜出现明显的  $c$  轴择优取向。该结果表明, 所得薄膜为 CuO/ZnO 复合薄膜, 且 CuO 和 ZnO 的结合方式为晶粒间相互耦合, 退火温度对 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的择优取向影响较大。

图 3 给出不同退火温度  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  和  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜的 AFM 图像, 可以看出, 当退火温度为  $500^\circ\text{C}$  时, 两种薄膜中均出现一些较大的颗粒稀疏地分布在薄膜表面, 粗糙度均方根值 (RMS) 分别为 1.01 和 1.32 nm, 出现该形貌可能与 Cu 元素的掺入有关; 当退火温度升高到  $600^\circ\text{C}$ , 薄膜表面平整, 致密度提高, 大量细小的颗粒均匀地分布在薄膜表面, 粗糙度 RMS 分别为 0.76 和 0.49 nm; 当退火温度进一步升高 700 和  $800^\circ\text{C}$  时, 薄膜均由大量致密的、尺寸均一的颗粒构成, 对于  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  薄膜, RMS 粗糙度分别为 1.13 和 1.33 nm, 对于  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜, RMS 粗糙度分别为 1.19 和 1.61 nm。退火温度越高, 平均颗粒尺寸越大, 说明退火温度升高促使其颗粒长大。

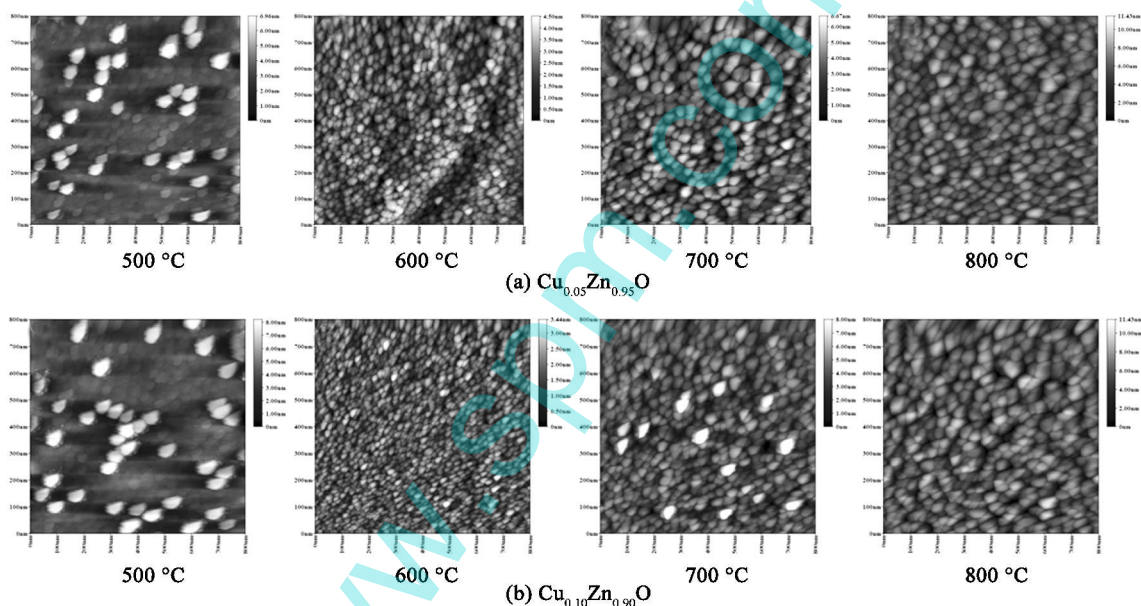


图 3 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 图像

Fig. 3 AFM images of the  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  and  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$

图 4 给出不同退火温度  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  和  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜的紫外可见透射谱, 可以看出, 对于同一种薄膜, 退火温度为  $500^\circ\text{C}$  的薄膜在可见光区域的平均透射率最高, 退火温度升高, 平均透射率下降, 薄膜透射率下降由 CuO 含量、表面颗粒尺寸分布和粗糙度等因素共同决定的。所有薄膜均在紫外区域出现一个与 ZnO 直接带隙结构相关的陡峭吸收边, 随着退火温度升高, 紫外吸收边发生红移, 吸收边红移归因于薄膜中 Cu 含量的增加。

$\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜的光致发光谱, 可以看出, 对于  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  薄膜, 不同退火温度薄膜均在 405 nm 附近出现一个较强的紫光发射带和 460 nm 附近出现一个较弱的蓝光发射带。  $500^\circ\text{C}$  退火处理薄膜的发射强度最弱,  $800^\circ\text{C}$  退火处理薄膜的发射强度最强,  $600^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  退火处理薄膜的发射强度相当, 随着退火温度升高, 紫光发射带的峰位发生红移。对于  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜, 不同退火温度薄膜均出现紫光发射带和蓝光发射带, 随着退火温度升高, 发光强度逐渐增大, 紫光发射带的峰位发生蓝移。一般认为, 紫

图 5 给出不同退火温度  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  和  $\text{Cu}_{0.10}$

光发射来自于电子从导带底以下的局域能级到价带之间的跃迁<sup>[19]</sup>,退火温度升高,导带底以下的局域能级增多,使得紫光发射强度增大;蓝光发射来自于 $Zn_i$ 缺陷能级和价带之间的电子跃迁<sup>[20]</sup>,由于薄膜

退火是在大气氛围中进行的,氧气含量不高,很可能出现一些 $Zn_i$ 缺陷,随着退火温度升高,一部分 $Zn$ 原子脱离晶格形成 $Zn_i$ 缺陷,使得 $Zn_i$ 缺陷的数目增大,导致蓝光发射强度增大。

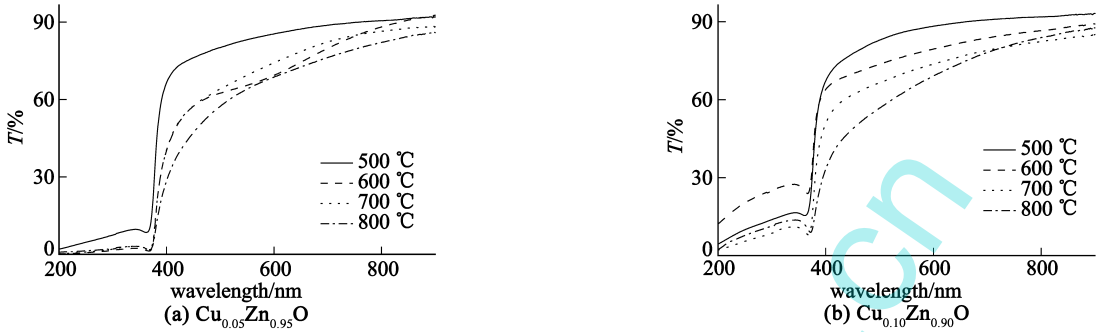


图4 不同退火温度 $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$ 和 $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$ 薄膜的紫外可见透射谱

Fig. 4 The influence of sintering temperature on the optical transmittance spectra  $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$  and  $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$  coatings

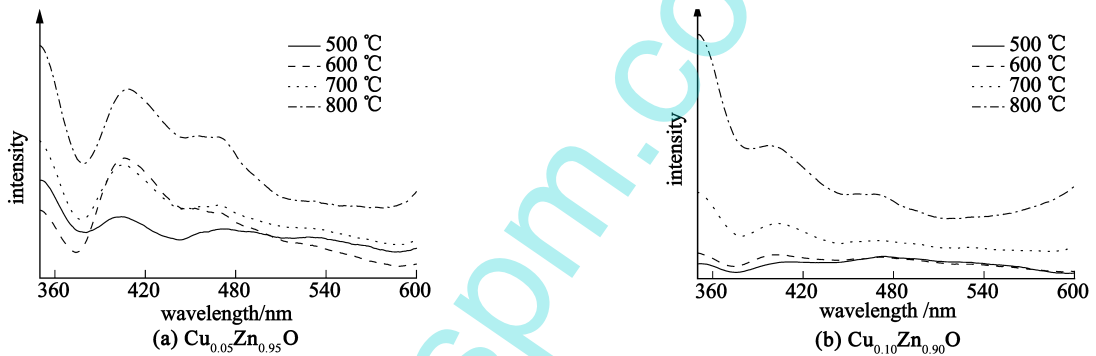


图5 不同退火温度 $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$ 和 $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$ 薄膜的光致发光谱

Fig. 5 The impact of sintering temperature on the PL spectra of  $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$  and  $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$  coatings

图6(a)给出不同退火温度 $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜光照前 $5 \mu L$ 水滴的照片,薄膜表面接触角分别为 $110^\circ$ ,  $112^\circ$ ,  $109^\circ$ 和 $112^\circ$ 。图7(a)给出不同退火温度 $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$ 薄膜光照前 $5 \mu L$ 水滴的照片,薄膜表面接触角分别为 $110^\circ$ ,  $99^\circ$ ,  $105^\circ$ 和 $114^\circ$ 。可以看出,薄膜接触角均大于 $90^\circ$ ,表现为疏水特性。Cassie-Baxter模型认为液滴与粗糙表面之间为固液、固气接触状态组成的复合接触状态,该状态下,粗糙表面大大减小了固液接触面积,起到增强薄膜表面疏水特性的作用,所以,该薄膜的疏水性与其表面粗糙度和表面自由能有关。图6(b)给出不同退火温度 $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜表面紫外光照120 min以后 $5 \mu L$ 水滴的照片,光照后薄膜表面接触角分别为 $41^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $89^\circ$ 和 $82^\circ$ ;图7(b)给出不同退火温度 $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$ 薄膜表面紫外光照120 min以后 $5 \mu L$ 水滴的照

片,薄膜表面接触角分别为 $38^\circ$ ,  $86^\circ$ ,  $88^\circ$ 和 $78^\circ$ 。可以看出,经过120 min紫外照射,薄膜由疏水性转变为亲水性,对于 $Cu_{0.05}Zn_{0.95}O$ 薄膜,500 °C退火处理薄膜表面接触角光诱导转变范围最大,而700 °C退火处理薄膜接触角光诱导转变范围最小。对于 $Cu_{0.10}Zn_{0.90}O$ 薄膜,500 °C退火处理薄膜表面接触角光诱导转变范围最大,而600 °C退火处理薄膜接触角光诱导转变范围最小。另外,当薄膜在黑暗条件下储存一段时间后,表面接触角可以恢复到初始状态,说明薄膜表面浸润性光诱导转变是可逆的。一般认为, $ZnO$ 在紫外光照下会产生电子-空穴对,空穴可与晶格氧反应形成表面氧空位,空气中的水和氧气竞相解离吸附于氧空位上,与氧气相比,羟基更容易吸附于缺陷上,导致薄膜表面接触角迅速下降;当薄膜置于黑暗处时,由于能量不稳定性,吸附于薄膜表

面的羟基会逐渐被氧原子所替代, 薄膜表面恢复到初始状态, 即薄膜表面浸润性由亲水转变为疏水。由 XRD 和 AFM 分析结果可以看出, 随着退火温度升高, CuO 含量逐渐增多, 而表面粗糙度先减小后增大。表面粗糙度越大, 接触角光诱导转变范围越大; 而 CuO 含量增多, 会使得接触角光诱导转变范围减小。所以, 薄膜接触角可逆转变随退火温度的变化规律与其表面粗糙度和 CuO 含量密切相关。

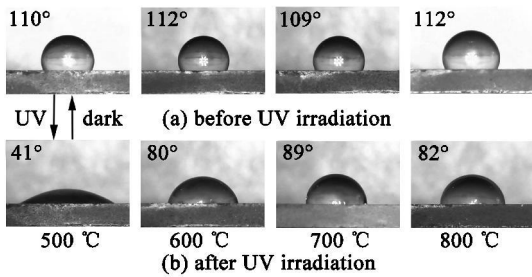


图 6 紫外光照前后  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  薄膜表面水滴的照片

Fig 6 Photos of a water droplet on the  $\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$  coating before and after UV irradiation for 2 h

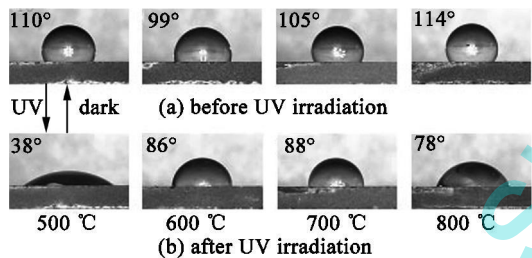


图 7 紫外光照前后  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  薄膜表面水滴的照片

Fig 7 Pictures of a water droplet on the  $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{O}$  coatings before and after the UV irradiation

### 3 结论

用 XRD、AFM、UV-Vis、荧光光谱仪和接触角测试仪等测试分别在 500、600、700 和 800 °C 条件下退火处理 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的微结构、表面形貌、光学性质和接触角, XRD 研究结果表明, 低温退火时, 未见 CuO 析出, 退火温度升高, CuO 衍射峰明显增强, 但峰位几乎保持不变; AFM 结果显示, RMS 粗糙度随退火温度升高先减小后增大; 透射谱显示, 薄膜吸收边随退火温度升高发生红移; 紫外光照前薄膜表现为疏水特性, 光照后薄膜表现为亲水特性, 光诱导接触角变化范围大小取决于薄膜中 CuO 含量和表面 RMS 粗糙度。

### 参 考 文 献

- [1] Bano N, Zaman S, Zainelabdin A, et al. Journal of Applied Physics [ J ], 2010, 108: 043103-5
- [2] Zhao Q, Zhang H Z, Zhu Y W, et al. Applied Physics Letters [ J ], 2005, 86: 203115-3
- [3] Hullavarad S S, Dhar S, Varughese B, et al. Journal of Vacuum Science and Technology [ J ], 2005, A23: 982-985
- [4] Wagh M S, Patil L A, Seth T, et al. Materials Chemistry and Physics [ J ], 2004, 84: 228-233
- [5] Liu X C, Zhang H W, Zhang T, et al. Chinese Physics [ J ], 2008, B17: 1371-1376
- [6] Zhou S Q, Potzger K, Talut G, et al. Journal of Applied Physics [ J ], 2008, 103: 023902-14
- [7] Yang J H, Cheng Y, Liu Y, et al. Solid State Communications [ J ], 2009, 149: 1164-1167
- [8] Ando K, Saito H, Jin Z W, et al. Journal of Applied Physics [ J ], 2001, 89: 7284-7286
- [9] Jiang L, Wang R, Yang B, et al., Pure Applied Chemistry [ J ], 2000, 72: 73-81
- [10] Velev O D, Prevo B G, Bhatt K H. Nature [ J ], 2003, 426: 515-516
- [11] Verplanck N, Coffinier Y, Thomy V, et al. Nanoscale Research Letters [ J ], 2007, 2: 577-596
- [12] Zorba V, Stratakis E, Barberoglou M, et al. Advanced Materials [ J ], 2008, 20: 4049-4054
- [13] 刘 斌, 沈鸿烈, 冯晓梅, 等. 真空科学与技术学报 [ J ], 2013, 33(2): 115-119
- [14] Venkatachalam S, Kanno Y. Current Applied Physics [ J ], 2009, (9): 1232-1236
- [15] Ma Y, Gao Q, Wu G G, et al. Materials Research Bulletin [ J ], 2013, 48: 1239-1243
- [16] Urgessa Z N, Oluwafemi O S, Botha J R. Materials Letters [ J ], 2012, 79: 266-269
- [17] 李建昌, 王博锋, 姜永辉, 等. 真空科学与技术学报 [ J ], 2012, 32(3): 236-239
- [18] Liu J, Huang K, Chen X, et al. Applied Surface Science [ J ], 2010, 256: 4720-4723
- [19] Jin B J, Im S, Lee S Y. Thin Solid Films [ J ], 2000, 366: 107-110
- [20] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. 中国科学 A 辑 [ J ], 2001, 31: 358-365