

Cu 掺杂对 ZnO 纳米薄膜的结构 及其光学特性的影响

马书懿¹, 毛雷鸣¹, 马 慧², 史新福¹, 周婷婷¹, 丁继军¹

(1. 西北师范大学 物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 巢湖学院 物理与电子科学系, 安徽 巢湖 238000)

摘要: 采用磁控溅射法(RF)在玻璃基底上制备了未掺杂和不同 Cu 掺杂浓度的 ZnO 薄膜. 使用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)分别对样品的形貌进行了表征, 并对 ZnO 薄膜进行了应力分析. 结果显示: 所有样品都呈现出(002)衍射峰, 有较好的 *c* 轴择优取向; 所有样品出现有 3 个发光峰, 分别对应于 400 nm(3.14 eV, 紫光), 444 nm(2.78 eV, 蓝光), 484 nm(2.56 eV, 蓝光). 紫峰的存在与激子的存在有极大关系, 而蓝光发射主要是由于电子从导带上向锌空位形成的浅受主能级上的跃迁. 随着 Cu 掺杂量的增加, 薄膜的带隙宽度 E_g 随之减小, 样品光学带隙值由 3.26 eV 逐渐减小为 2.99 eV. 实验中还发现, 随着 Cu 掺杂量增加, 薄膜的透射率也随之减小.

关键词: AFM; 光致发光; Cu 掺杂 ZnO 薄膜; 光学带隙; 透射

中图分类号: O 484.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-988 (2010)01-0037-06

Study of structure and optical properties of Cu-doped ZnO nanofilms prepared by RF magnetron sputtering

MA Shu-yi¹, MAO Lei-ming¹, MA hui², SHI Xin-fu¹, ZHOU Ting-ting¹, DING Ji-jun¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China;

2. Department of Physics and Electronic Technology, Chaohu University, Chaohu 238000, Anhui, China)

Abstract: ZnO films doped with different Cu concentration are prepared on glass substrate by RF magnetron sputtering system. The structural and morphology of the samples are investigated by X-ray diffraction(XRD), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), and the stress in the ZnO thin films is analyzed. The results show that all the samples have a strong diffraction peak and high preferential orientation in the (002) crystallographic direction. Three peaks have been observed from the PL spectra of the all samples, 395 nm(3.14 eV, violet), 446 nm(2.78 eV, blue) and 488 nm(2.54 eV, blue). It is concluded that the violet peak may correspond to the exciton emission, the blue emission corresponds to the electron transition from the bottom of the conduction band to the acceptor level of zinc vacancy; the optical test shows that the optical band gap E_g are decreased within the increase of Cu doped in ZnO, the band gap decrease from 3.26 eV to 2.99 eV gradually. It is also found that the transmission rate is decreased rapidly when the Cu concentration is increase.

Key words: AFM; photoluminescence; Cu doped ZnO films; optical band gap; transmission

收稿日期: 2009-09-14; 修改稿收到日期: 2009-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10874140); 甘肃省自然科学基金资助项目(0710RJZA105); 甘肃省高分子材料重点实验室开放基金资助项目(KF-05-03)

作者简介: 马书懿(1965—), 女, 甘肃酒泉人, 教授, 博士, 博士研究生导师. 主要研究方向为新型半导体发光材料与器件. E-mail: mashuyi1965@163.com

ZnO 作为一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带半导体材料, 具有禁带宽度大(约 3.37 eV)、激子结合能大(60 meV) 以及优异的晶格、光电、压电及介电特性等优越之处, 从而广泛地应用于压电转换、透明电极、声波器件、压敏电阻、湿敏、气敏传感器和太阳能电池等诸多领域。

目前制备 ZnO 薄膜的方法有很多, 如直流反应磁控溅射法, 射频磁控溅射法, 脉冲激光束沉积法, 化学气相沉积法, 溶胶沉积法, 喷雾热解法^[1-5], 等等。在 ZnO 薄膜中掺杂过渡金属离子, 同时利用电子电荷和电子自旋性质, 可以直接与现有的半导体器件集成, 在光、电、磁功能集成等新型器件方面有重要的作用。近年来, 学者们又进一步进行了 Mn、V、Cr、Fe、CO 和 Ni 等掺入 ZnO 薄膜的磁光学特性以及 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的磁光的研究^[6]。本研究集中探讨了 Cu 掺杂对于 ZnO 薄膜的制备、结构及物理性质的作用。室温条件下, 采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备 Cu 掺杂 ZnO 薄膜, 研究了 Cu 掺杂浓度对薄膜的表面结构、光致发光、光透射及光学带隙等性质的影响。

1 实验

1.1 实验条件

Cu-ZnO 薄膜在 JGP560BIV 型超高真空磁控溅射设备上利用射频磁控溅射法, 在玻璃衬底上制备而得。用丙酮、无水乙醇及去离子水依次对纯度优于 99.96% 的自制 Cu 片及衬底进行超声清洗 15 min, 交替清洗 3 次, 清洗完毕用干燥的 N_2 气吹干后迅速放入真空室。

溅射前本底真空为 9×10^{-5} Pa, 衬底为玻璃。氧化锌靶纯度为 99.99%, 溅射靶直径为 60 mm, 厚度 4 mm, 靶材到基片架距离为 6 cm。每个小铜片与 ZnO 靶的面积比为 1:100。将若干铜片用银胶均匀粘在氧化锌靶上, 铜掺杂量用铜片面积所占靶总面积多少来控制, 本次试验中 Cu 与 ZnO 的面积比分别为 1:100, 2:100, 3:100, 对应于 Cu 掺杂量为 1%, 2%, 3%, 这也是不同掺杂量 ZnO 薄膜中 Cu 所占的原子个数之比。溅射气体为氩气 (Ar 纯度为 99.999%) 和氧气 (O_2 纯度为 99.999%), Ar 流量为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, O_2 流量为 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 溅射功率为 80 W。溅射时衬底温度为室温, 溅射气压为 3 Pa, 溅射时间为 1 h, 400 真空退火 1 h。用射频共溅射法制备出没有 Cu 掺

杂的 ZnO 纯薄膜样品, 记为 A 样品, 同时制备出 Cu 掺杂量不同的 ZnO 薄膜样品, 依次记为 B (1% 掺杂)、C (2% 掺杂)、D (3% 掺杂) 样品。

1.2 实验仪器

利用日本理学公司生产的 D/Max-2400 粉末 X 射线衍射仪 [$\text{Cu}(\text{K}\alpha)$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$] 对薄膜晶体结构进行了分析。薄膜的表面形貌采用日本岛津公司生产 SPM-9500 原子力显微镜 (AFM) 及扫描电子显微镜 (SEM) 观察。样品的 PL 谱采用 RF5301 型荧光分光光度计测量, 采用氙灯作激发源, 激发波长 250 nm。样品的透射谱采用 SHIMADZU UV-2550PC 型紫外分光光度计测量, 测量范围为 200~800 nm。所有测量均在室温下完成。

2 实验结果与讨论

2.1 Cu-ZnO 薄膜结构及表面形貌表征

2.1.1 薄膜的 XRD 分析 从图 1 可以看出所有样品呈现了明显的 c 轴 (002) 择优取向, 这是因为 ZnO (002) 晶面的表面能密度最低^[7]。样品 D 中出现了 ZnO 的 (101) 峰位, 但强度较弱, 同时所有样品中并没有出现除 ZnO 以外的衍射峰。随着 Cu 含量增加, (002) 峰位逐渐变弱, 样品 B、C、D 的半高宽先增大后减小, 峰位微向大角方向偏移。

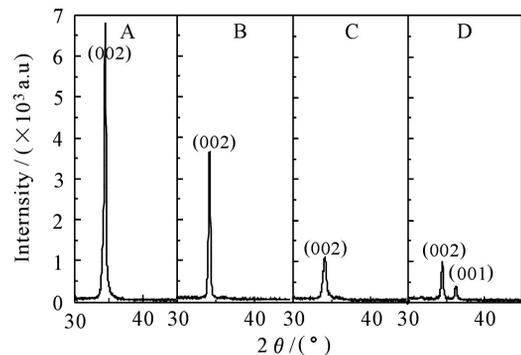


图 1 不同 Cu 掺杂量下 ZnO 薄膜的 XRD 图
Fig 1 X-ray diffraction patterns of ZnO films deposited under different Cu contents

使用 Scherrer 公式计算晶粒的平均粒径

$$d = \frac{0.9}{\cos \theta} \quad (1)$$

其中, λ 为 X 射线波长 (约 0.15406 nm), θ 为衍射峰半衍射角, $\Delta 2\theta$ 为 (002) 峰的半高宽。

同时根据薄膜应力公式计算薄膜中的应力情况

$$\begin{aligned} &= \frac{2c_{13} - c_{33}(c_{11} + c_{22})}{c_{13}} \frac{c - \alpha}{\alpha} = \\ &- 233 \frac{c - \alpha}{\alpha} \quad (2) \end{aligned}$$

其中 $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}$ 为 ZnO 晶体的弹性常数, c 和 c_0 分别为 ZnO 薄膜的晶格常数, $c_0 = 0.52065 \text{ nm}$, c 值为实验所得薄膜的晶格常数.

估算出晶粒尺寸和应力等相关数据比较如表 1 所示.

表 1 不同 Cu 掺杂量下 ZnO 薄膜的晶粒尺寸和应力

Tab 1 The crystalline size and stress of different Cu contents doping on ZnO films

样品	$2\theta / ^\circ$	半高宽 FWHM/ $^\circ$	晶粒尺寸 Crystalline size/nm	晶格常数 Lattice constant/nm	应力 Stress / GPa
A (pure ZnO)	34.467	0.369	23.4	0.51980	0.380
B(1%)	34.200	0.256	35.3	0.52393	-1.468
C(2%)	34.219	0.562	15.0	0.52541	-2.130
D(3%)	34.417	0.342	25.5	0.52009	0.251

由表 1 可以看出, 对于 B、C、D 样品, 随着 Cu 掺杂量增加, (002) 峰强度显著降低, 结晶相含量随之减少, 半高宽先变大后变小, 相应的晶粒尺寸也随之先变小后变大^[8]. 在 B、C 样品中, 应力表示为压应力(符号为负), 并随着 Cu 掺杂量的增加而增加. 当 Cu 掺杂量达到 3% 时, 薄膜的应力变为张应力(符号为正).

掺杂时, 铜元素在薄膜中可能取代锌离子的位置, 铜离子可能存在 Cu^{1+} 和 Cu^{2+} 两种状态. Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径分别为 0.096 , 0.072 , $0.074 \text{ nm}^{[9]}$. 结合样品 (002) 峰位向大角方向偏移, 初步猜测室温下制备的薄膜中, Cu 在取代 Zn^{2+} 后主要以 Cu^{2+} 的形式存在^[10].

2.1.2 样品的 SEM 及 AFM 分析 为进一步了解薄膜的结构和表面形貌, 对样品进行 SEM 测量. 经过分析, 可以知道样品的薄膜质量随 Cu 掺杂量的增加先下降后上升, 且薄膜表面的晶粒尺寸也随之先减小后增大, 如图 2 所示. 由 SEM 照片可以看出, 样品 A 中有较明显的小片状颗粒及一些球状颗粒, 随着 Cu 掺杂量的增加, 样品 C 中的球状颗粒增多, 尺寸也较小, 排列较不规则, 成膜质量降低. 但随着 Cu 掺杂量继续增加, 当达到 3% 时, 球状颗粒基本消失, 取而代之的是很明显的片状颗粒, 且颗粒尺寸较大, 成膜质量又有所提高. 这和上面所进行的 XRD 测试分析结果一致.

为了验证薄膜中所掺杂的 Cu 含量, 使用 X 射线能谱仪 (EDS) 对样品 C(2%) 和 D(3%) 的薄膜成分进行了分析(表 2、表 3).

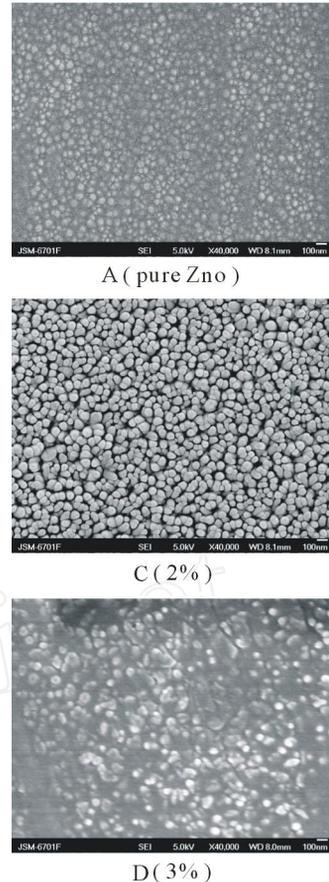


图 2 不同 Cu 掺杂量下 ZnO 薄膜 SEM 图

Fig 2 SEM patterns of different Cu doping concentration on ZnO films

表 2 2% Cu 掺杂量下 ZnO 薄膜的 EDS 数据

Tab 2 EDS of ZnO films deposited under 2% Cu contents measured at room temperature

Element Line	Weight %	Error %	Atom %	Error %	Formula	Compnd / %
O K	22.69	± 0.81	49.87	± 1.78	O	22.69
Si K	10.36	± 0.31	12.97	± 0.39	Si	10.36
Ca K	3.18	± 0.13	2.79	± 0.11	Ca	3.18
Cu K	4.11	± 0.40	2.28	± 0.22	Cu	4.11
Zn K	59.66	± 1.62	32.09	± 0.87	Zn	59.66
Total	100.00		100.00			100.00

表 3 3% Cu 掺杂量下 ZnO 薄膜的 EDS 数据

Tab 3 EDS of ZnO films deposited under 3% Cu contents measured at room temperature

Element Line	Weight %	Error %	Atom %	Error %	Formula	Compnd / %
O K	14.59	± 0.70	38.91	± 1.86	O	14.59
Si K	5.19	± 0.32	7.88	± 0.49	Si	5.19
Ca K	1.82	± 0.23	1.94	± 0.25	Ca	1.82
Cu K	5.21	± 0.79	3.50	± 0.53	Cu	5.21
Zn K	73.19	± 1.74	47.77	± 1.14	Zn	73.19
Total	100.00		100.00			100.00

由表2、表3可以看出Cu在整个薄膜中所占原子个数的百分比. 样品C和D的Cu原子量百分比分别为 $2.28\% \pm 0.22$ 和 $3.50\% \pm 0.53$, 说明ZnO薄膜中Cu的掺杂量基本达到实验所要达到的目的.

通过原子力显微镜(AFM)对样品进行了表面形貌表征, 图3为样品A(未掺杂Cu)、C(掺杂量2%)、D(掺杂量3%)的AFM三维图片. 由图片可以看到, 样品A和C的表面比较平整, 表面粗糙度(Rms)比较小, 分别为3.722, 3.062 nm. 其中样品C中颗粒比较明显, 尺寸较小, 基本上为球状颗粒, 表现为较好的c轴取向. 而样品D中薄膜呈柱状层层堆积, 表面粗糙度(Rms)较高, 为6.244 nm, 颗粒呈方形, 尺寸较大. 这和前面的分析结果一致. 同时, 可以看出样品D的表面形貌和XRD中同时出现(002)和(101)的衍射峰相对应, 薄膜除了在c轴具有较好的生长取向, 还具有a轴的生长取向.

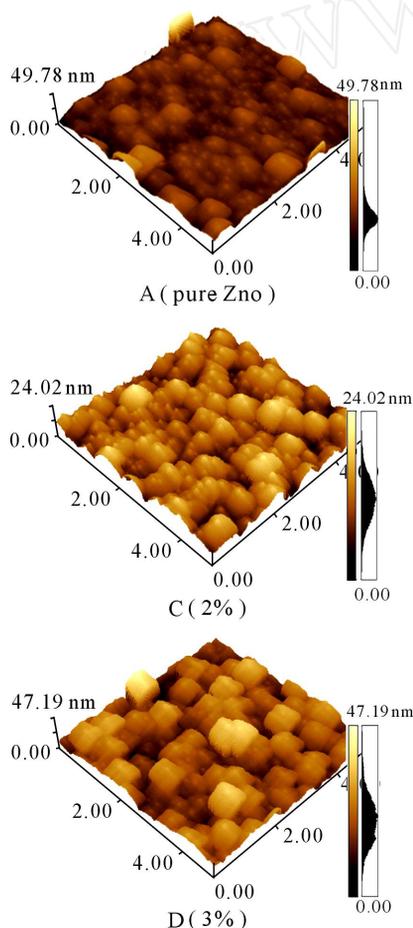


图3 不同Cu掺杂量下的ZnO薄膜AFM图

Fig 3 AFM patterns of different Cu doping concentration on ZnO films

2.2 光学性质

2.2.1 光致发光(PL) 图4所示为不同Cu掺杂量所制备ZnO薄膜的PL谱. 图中B、C、D标注的谱线分别对应B、C、D号样品. 从图中可以看出, 室温下制备的样品出现3个主要的发光带, 分别是以400 nm为中心的紫光发光带, 以444 nm为中心的蓝光发光带和以484 nm为中心的蓝光发光带. 随着Cu掺杂量逐渐增加, 样品的PL谱中400 nm的紫光峰及444 nm的蓝光峰强度都先增大再减小. 而484 nm蓝光峰的强度则表现为随着掺杂量增加一直降低.

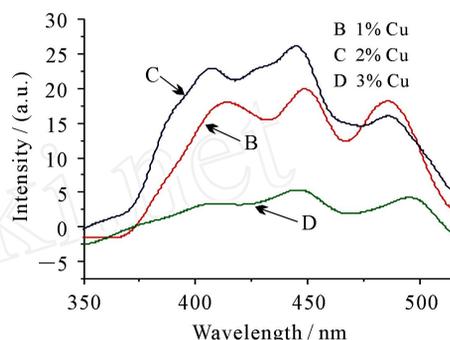


图4 室温下不同Cu掺杂量ZnO薄膜的PL图谱

Fig 4 PL spectra of samples deposited under different Cu contents at room temperature

400 nm左右紫峰的存在与激子存在有极大关系. 由于光激发形成自由激子所需能量比激发自由电子从价带跃迁到导带需要的能量小, 以致自由激子复合发光的概率比带-带复合发光的概率大, 自由激子复合发光的强度也更高. 从前面的讨论中, 可以知道样品C的薄膜晶粒尺寸最小, 薄膜质量较差. 因此, 在薄膜中存在大量ZnO晶体界面, 由于自由程缩短及所受库伦力减小, ZnO纳米晶体的电子很容易到达界面, 而形成大量激子^[11], 导致激子复合发光强度增强. 但随着Cu的掺杂量进一步增加, 薄膜晶粒尺寸变大, 结晶效果变好, ZnO薄膜的晶体界面相对减少, 电子较难到达界面, 从而使得激子个数大大减少, 发光峰减弱.

从PL谱中可以看到, 所制备的样品均出现了444 nm左右的蓝光峰, 且随着样品Cu掺杂量增加发光峰先升高后降低. 蓝色发光峰由Zn_i点缺陷引起. Zn_i点缺陷所形成的能级属于施主能级, 位于导带底, 用反应溅射制备ZnO薄膜时, 会出现锌过剩而缺氧, 有过量的锌成为填隙原子. 所以蓝色发光峰可能由电子从Zn_i点缺陷形成的能级到价带的跃迁发射所产生. 禁带宽度与蓝色光所对应的能

量之差就是 Zn_i 点缺陷在导带下的位置, 约为 0.33 ~ 0.49 eV. 徐彭寿等^[12]对 ZnO 能带的计算得到的 Zn_i 位于导带底 0.5 eV, 二者比较接近.

到目前为止, 有关 484 nm 的蓝光发光机理还没有达成共识. 掺杂时铜元素可能在薄膜中取代锌离子的位置. 可以看到随着 Cu 浓度升高, 发光峰逐渐减弱. 由于铜离子有 Cu^{1+} (0.096 nm) 和 Cu^{2+} (0.072 nm) 两种形式, 可知 Cu^{1+} 半径比 Zn^{2+} 半径 (0.074 nm) 大, 在 ZnO 薄膜中主要以替位式杂质存在; Cu^{2+} 半径 (0.072 nm) 比 Zn^{2+} 半径小, 在 ZnO 薄膜中可能以替位式杂质和填隙式杂质同时存在. 在 Cu 掺杂 ZnO 薄膜中可能存在着 Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 替位和 Cu^{2+} 填隙 3 种杂质, 从而影响了 ZnO 薄膜中锌空位缺陷的浓度. 掺杂过程中, 随着 Cu 掺杂量的增加, Cu 可能以 Cu^{2+} 离子形式进入到 ZnO 晶格, 并且以替代和填隙形式替代 Zn^{2+} , 随着 Cu 浓度增加, 锌空位 (V_{Zn}) 缺陷减少, 导致发光强度降低. 根据实验现象分析, 蓝光发射是由于电子从导带向锌空位形成的浅受主能级上的跃迁. 这与有关报道^[13]较为一致.

2.2.2 薄膜的光透射及光学带隙 从图 5 可以看出, 纯 ZnO 样品在可见光范围内 (390 ~ 760 nm) 透射率高于 90%, 呈现出非常好的光学透射性质. 但随着 Cu 掺杂量增加, Cu-ZnO 薄膜的透射率逐渐减小 (1% 为 75.38%, 2% 为 74.37%, 3% 为 64.02%). 影响 Cu-ZnO 薄膜透射率的主要因素为自由载流子的浓度. 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可知, 此时半导体的吸收系数增加, 根据 $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}$ 可知其透射率将减小^[14].

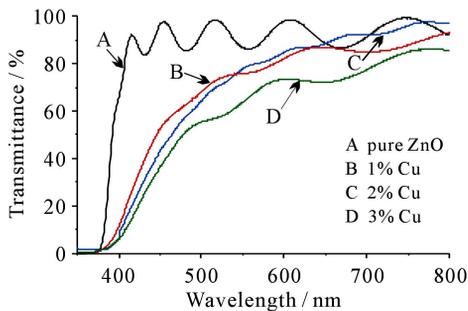


图 5 不同 Cu 掺杂量下 ZnO 薄膜的光透射图
Fig 5 Transmission spectra of ZnO films deposited under different Cu contents measured.

由图 5 还可以发现, 随着 Cu 掺杂量增加, 样品的吸收边向长波方向移动, 即出现红移现象. 利用 Tauc 公式

$$h = A(h - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

(α 为吸收系数, A 为常数, h 为普朗克常数, h 为光子能量, E_g 为光学带隙) 通过线性拟合作出吸收系数的平方 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 h 的关系曲线如图 6 所示. 从曲线上的 $\alpha = 0$ 点可以得到薄膜的光学带隙 E_g ^[15]. 从拟合结果可以看出, 随着 Cu 掺杂量增加, 光学带隙逐渐减小, 这与 Al 掺杂 ZnO 薄膜的光学带隙变化一致^[16]. 表 4 列出了掺杂量和光学带隙之间的关系.

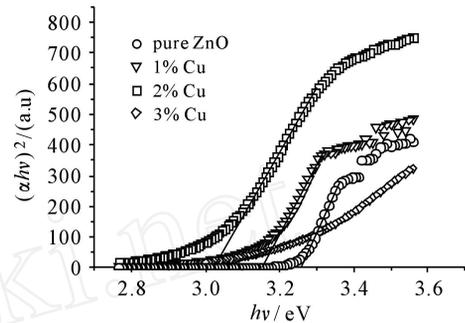


图 6 不同 Cu 掺杂下 $(\alpha h\nu)^2$ 与 h 的关系曲线
Fig 6 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs the photon energy

for different Cu contents doped ZnO films
表 4 室温下不同 Cu 掺杂量下的光学带隙

Tab 4 E_g of ZnO films deposited under different Cu contents measured at room temperature

	样 品			
	A	B	C	D
掺杂量/ %	0	1	2	3
光学带隙/ eV	3.26	3.15	3.03	2.99

对于 Cu 这种过渡金属掺杂 - 族半导体导致其光学带隙出现红移现象, 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^[17-19].

3 结论

采用磁控溅射法制备了 Cu-ZnO 薄膜, 并对不同 Cu 掺杂量的 ZnO 薄膜进行了结构和光学性质的研究. XRD 和 SEM 测试结果显示了 ZnO 薄膜具有较好的 c 轴择优取向. 在掺杂的样品中, 随着 Cu 掺杂量增加, 晶粒尺寸先减小后增加, 薄膜质量先变差后变好; 同时通过计算发现, 薄膜的晶格常数也随之先增大后减小, 薄膜的 (002) 峰位向大角方向偏移; 应力也随着掺杂量的增加由压应力变为张应力. 样品出现 3 个发光峰, 分别对应于 400 nm (3.14 eV, 紫光), 444 nm (2.78 eV, 蓝光),

484 nm(2.56 eV,蓝光). 样品透射率随掺杂量的增加而降低, 平均透射率为70%左右. 在样品的透射谱研究中, 发现随着Cu含量的增加使得近紫外区域的吸收边向长波方向移动, 这可能是由于半导体薄膜载流子浓度增加而引起. 同时通过 $(h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系图发现, 随着Cu掺杂量增加, 薄膜的带隙宽度 E_g 也随之减小, 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. 因此, 可以通过改变薄膜中Cu含量来控制改变带隙宽度.

参考文献:

- [1] KIM K S, KIM H W. Structural characterization of ZnO films grown on SiO₂ by the RF magnetron sputtering, [J]. *Phys B*, 2003, **334**: 343-336.
- [2] LU Y M, HWANG W S, LIU W Y, et al. Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering [J]. *Mater Chem Phys*, 2001, **72**: 269-272.
- [3] XU X L, GUO C X, QI Z M, et al. Annealing effect for surface morphology and luminescence of ZnO film on silicon [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, **364**: 57-63.
- [4] HICHOU A El, ADDOU M, EBO THE J, et al. Influence of deposition temperature (T_s), air flow rate (f) and precursors on cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis [J]. *Journal of Luminescence*, 2005, **113**: 183-190.
- [5] GONG Heng-xiang, WANG Yin-yue, YAN Zhi-jun, et al. The effect of deposition conditions on structure properties of radio frequency reactive sputtered polycrystalline ZnO films [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2002, **5**(1): 31-34.
- [6] FRANK J, OWENS. Room temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO synthesized from CuO and ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**: 3734-3737.
- [7] 叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱 [J]. *半导体学报*, 2001, **22**(8): 1015-1018.
- [8] WANG X B, SONG C, GENG K W, et al. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 6905-6909.
- [9] 朋兴平, 兰伟, 谭永胜, 等. 射频磁控溅射法生长 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的结构和光学特性 [J]. *物理学报*, 2003, **53**(8): 2705-2709.
- [10] XUE Hua, CHEN Yan, XU Xiao-li, et al. X-ray diffraction spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of Cu-doped ZnO films [J]. *Phys E*, 2009, **41**: 788-791.
- [11] DUAN Li, LIN Bi-xia, ZHANG Wei-ying, et al. Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**: 232110-1-3.
- [12] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 及其缺陷的电子结构 [J]. *中国科学(A 辑)*, 2001, **31**(4): 358-36
- [13] FU Zhu-xi, GUO Chang-xin, LIN Bi-xia, et al. Cathodoluminescence of ZnO films [J]. *Chin Phys Lett*, 1998, **15**(6): 457-459.
- [14] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. *半导体物理学* [M]. 北京: 电子工业出版社, 2003: 235.
- [15] PARK K C, MA D Y, KIM K H, et al. Fabrication of a nanosize Si-tip coated with a thin diamond-like carbon film [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **305**: 201-209.
- [16] 马书懿, 史新福, 袁玉凤, 等. 不同 Al 掺杂对 ZnO 薄膜结构及光学性质的影响 [J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2009, **45**(5): 48-51.
- [17] CHEN J J, GAO Y, ZENG F, et al. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO film [J]. *Appl Surf Sci*, 2004, **223**: 318-329.
- [18] 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.
- [19] HAMDANI F, YEADON M, SMITH D, et al. Microstructure and optical properties of epitaxial GaN on ZnO (0001) grown by reactive molecular beam epitaxy [J]. *J Appl Phys*, 1998, **83**: 983-990.

(责任编辑 孙晓玲)