

Co 掺杂对 ZnO 薄膜结构和性能的影响^{*}

杨景景¹⁾²⁾ 方庆清^{1)†} 王保明¹⁾ 王翠平¹⁾ 周 军¹⁾ 李 雁¹⁾ 刘艳美¹⁾ 吕庆荣¹⁾

1) 安徽大学物理与材料科学学院, 光电信息获取与控制教育部重点实验室, 合肥 230039)

2) 常州工学院理学院, 常州 213022)

(2006 年 5 月 20 日收到, 2006 年 7 月 29 日收到修改稿)

采用 PVA 溶胶-凝胶方法, 在玻璃衬底上制备了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜, 利用 X 射线衍射仪(XRD)研究了不同 Co 含量对其微结构的影响. 采用振动样品磁强计(VSM)测量了 $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 样品室温下的磁性. 采用荧光光谱仪研究了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品室温下的发光特性, 分析掺杂含量对其发光性能的影响, 发现随着掺杂含量的增加, 蓝光发光峰有一定的红移现象.

关键词: PVA 方法, ZnO, 掺杂

PACC: 7360F, 7855, 7570

1. 引 言

ZnO 是一种多功能的半导体材料, 在很多领域都有极为广泛的应用前景. 它具有六角纤锌矿型的晶体结构, 属于宽禁带半导体, 室温下禁带宽度 3.20 eV, 同时具有很高的激子结合能 60 meV^[1]. c 轴取向良好的 ZnO 薄膜具有较好的压电和光电效应, 可作为表面声波元件、声光元件及激光器^[2,3]. 低电阻率的 ZnO 薄膜可取代传统的透明导电薄膜 ITO 而作为太阳能电池、光电传感器和平板显示器件的窗口材料. 由于室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.20 eV, 理论上 ZnO 应具备蓝光或紫外光发射的本领, 加之其较高的激子束缚能, 确保 ZnO 在高于室温的环境下具有显著的低阈值激发机制. 同时 ZnO 作为带隙宽带隙半导体材料, 可以通过掺杂制备 ZnO 基磁性半导体, 并且由于其禁带较宽而可能具有较高的居里温度^[4]. 目前普遍研究的 $(In, Mn)As$ ^[5] 和 $(Ga, Mn)As$ ^[4] 的居里温度都很低, 分别为 35 K 和 110 K. 从实际应用的角度考虑, 寻找具有更高居里温度材料的需求变得迫切. 理论表明, 宽带隙半导体如 GaN 和 ZnO 可能是室温或更高温度下实现载流子引起铁磁性的合适代表性材料^[4,6].

不同的制备工艺对 ZnO 薄膜的微结构和性能

有很大的影响, 因此探索成本较低, 样品具有较好特性的实验方法就变的很有意义. 本文中, 我们使用了 PVA 这种可溶性高分子聚合物, 以溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备 Co^{2+} 离子掺杂的 ZnO 薄膜. PVA 方法的产品均匀性好、纯度高, 并且在实验过程中便于掺杂控制, 操作简单, 所花时间较短, 耗材成本低, 是一种可以实现方便快捷制备大面积半导体薄膜的实验方法.

我们研究了不同掺杂含量对 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜结构和发光特性的影响, 室温下测试了样品 $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 的磁性.

2. 实 验

$Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的制备过程如下: 将一定量的 PVA 粉末(聚乙二醇)溶于 80℃ 的去离子水中, 配置成浓度为 5% 的 PVA 胶体, 加入摩尔比为 $1-x : x$ 的分析纯醋酸锌 $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ 与分析纯硝酸钴 $(Co(NO_3)_2)$, 金属离子的总浓度为 0.3 mol/L; 充分搅拌, 直到溶液形成透明溶胶. 将溶胶滴加到清洗过的玻璃衬底上, 利用甩胶机(2000—3000 r/min)将溶胶均匀涂覆, 在 95℃ 烘箱中放置 5 min; 以上过程重复数次, 达到所需要的膜厚. 样品的退火方案为升温速率 4.5℃/min, 在 500℃ 下保温 1 h. 为了分析

^{*} 安徽省教育厅青年教师项目(批准号 05010210)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: physfangqq@126.com

Co^{2+} 离子掺杂对于样品微结构的影响, 制备了 $x = 0.05, 0.12, 0.18$ 三种掺杂含量的薄膜.

使用了 X 射线衍射 (XRD, MXP18AHF) 原子力显微镜 (AFM, AJ-Δ) 荧光光谱仪 (Fluoiolog-3-TAU) 和振动样品磁强计 (VSM, BH-55), 对室温下薄膜的结构、形貌、发光特性及磁学性质进行研究.

3. 实验结果和讨论

3.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜的厚度

使用美国 Ambios 公司台阶仪测量了样品厚度. 由于样品的制备工艺完全一致, 样品的膜厚也较为接近. $x = 0.05, 0.08, 0.12$ 时膜厚分别约为 252 nm, 289 nm, 275 nm. 这说明精确控制旋转涂覆方法, 也可以得到较为均匀的膜厚.

3.2. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜结构

图 1 为样品的 XRD 图谱, 可以看出, 样品依然呈现六角纤锌矿结构, 掺杂的 Co^{2+} 没有形成杂相, 并且样品具有 (002) 方向的择优取向. 同时发现随着掺杂量的增加, 样品的衍射峰强度逐渐降低.

利用布拉格公式和谢乐公式对多晶样品的微结

表 1 根据公式对图 1 XRD 图谱的结构常数计算结果

	$2\theta(002)(^\circ)$	$2\theta(101)(^\circ)$	D/nm	$d(002)/\text{nm}$	$d(101)/\text{nm}$	a/nm	c/nm
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	34.32	36.20	14.7	2.610	2.478	0.3252	0.5220
$\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}$	34.36	36.26	19.7	2.606	2.475	0.3246	0.5214
$\text{Zn}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}$	34.48	36.34	14.4	2.598	2.469	0.3240	0.5196

由表中数据可知, 随着掺杂含量的提高, a 轴与 c 轴晶格常数同时变小. 我们知道 Co^{2+} 离子半径为 0.072 nm, Zn^{2+} 离子半径为 0.074 nm, 因此, 推测晶格常数出现这种规律性的变化是由于半径较小的 Co^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子进入晶格导致的.

另外, 我们又计算了不同掺杂量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜 (200) 峰位与 (101) 峰位的 2θ 值, 计算表明, 峰位随掺杂量增大出现红移现象, 如图 2 所示. 这再次说明是 Co^{2+} 离子的掺入使晶格结构发生了规律性的变化. 综合以上分析, 我们认为 Co^{2+} 离子进入了 ZnO 的晶体结构.

3.3. $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}$ 样品的表面形貌

采用原子力显微镜对 $x = 0.12$ 的样品表面形貌进行观测, 典型的原子力显微镜照片如图 3 所示.

构数据进行计算, 计算公式如下:

$$D = 0.89\lambda / B \cos\theta, \quad (1)$$

$$2d \sin\theta = \lambda, \quad (2)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a/c)^2}, \quad (3)$$

(1) 式中 D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线源波长 0.154056 nm, B 为半高全宽, θ 为衍射角. (2) 式中 d 为晶面间距. (3) 式中的 d 为晶面间距, h, k, l 为米勒指数, a 与 c 是晶格常数. 样品微结构计算数据如表 1 所示.

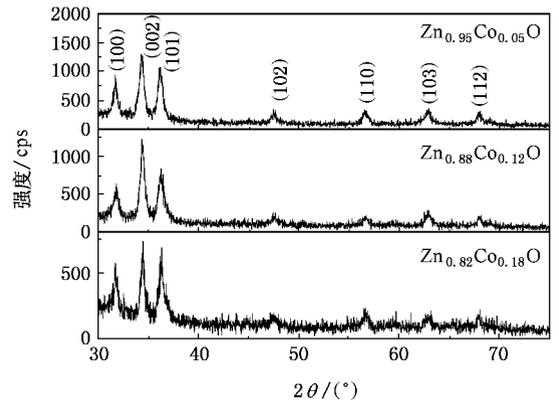


图 1 不同掺杂含量 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 样品的 XRD 图谱

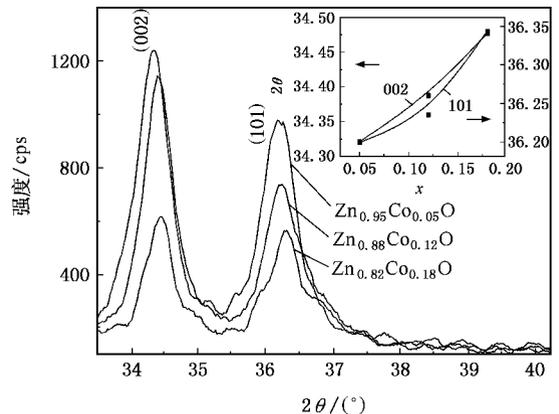


图 2 样品的峰位移动趋势(插图是峰位移动 2θ 与 x 的变化关系)

$Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 薄膜的晶粒大小较为均匀,平均颗粒尺

度在 20 nm 左右.

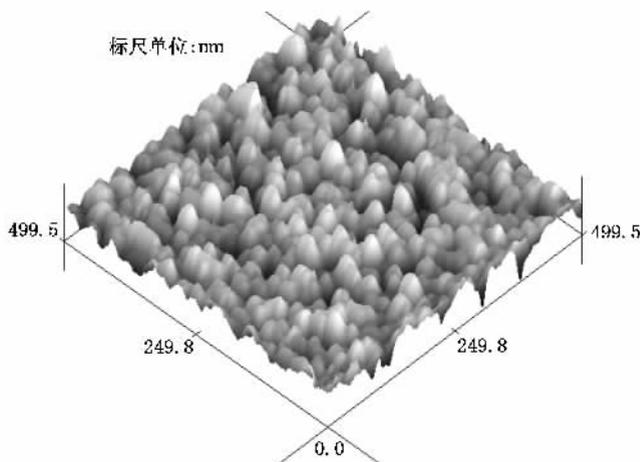
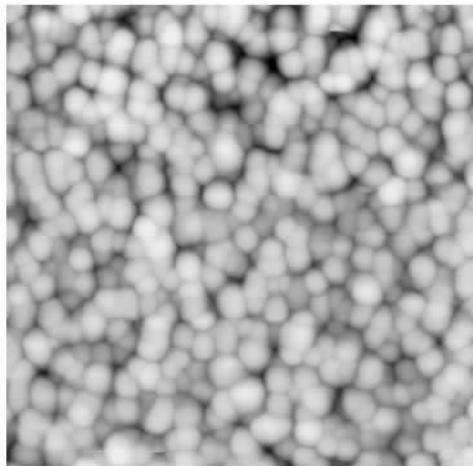


图3 $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 样品的原子力显微镜照片

3.4. $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 样品的磁性

图4是样品在室温下的磁性图谱.样品呈现出明显的铁磁性. $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 样品的饱和磁化强度为 $1.36 \times 10^{-6} A \cdot m^2$,矫顽力为 24 kA/m.样品具有室温以上的居里温度.这说明我们利用 PVA 方法制备出的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜,具有一定的铁磁特性.

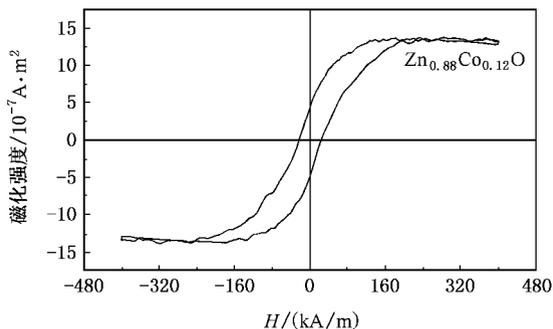


图4 样品的 VSM 磁滞回线

3.5. $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的发光特性

我们利用 Fluoiolog-3-TAU 型荧光光谱仪测量 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的光致发光谱,激发光源为氙灯激发的 325 nm 和 365 nm 的紫外光,发光谱如图5和图6所示.当激发光波长为 325 nm 时样品出现波长为 393 nm (3.16 eV) 的紫外发光峰,如图5所示.另外,在 $x = 0.12$ 和 0.18 时,样品发光谱出现较弱的 510—517 nm (2.43—2.4 eV) 左右的绿光发射谱.对于紫外发光峰,普遍认为是来源于自由激子的辐射复

合^[7-9].

激发波长为 365 nm 时,样品具有蓝光发光峰,如图6所示.并且随着 x 值的变化,发光峰出现移动.当 $x = 0.05, 0.12, 0.18$ 时,对应的蓝光发光峰分别是 427 nm (2.90 eV), 434 nm (2.86 eV), 438 nm (2.84 eV).当 $x = 0.12$ 和 0.18 时,谱峰同样出现了较明显的 510—517 nm 的绿光发射肩.对于蓝光发光,我们观测到的蓝光峰位置与 Sunglae 等人^[10]利用全势能线性多重轨道方法得到锌填隙缺陷能级到价带顶能级的能量差 2.9 eV 较为一致.由于 ZnO 中氧离子半径为 0.14 nm,而锌离子半径只有 0.074 nm,半径较大的氧离子形成填隙的概率较小,在薄膜中易于形成锌填隙原子缺陷.另一方面,ZnO 有失去氧而变成非化学计量配比的趋势,由于样品制备和退火都是在空气气氛中进行,ZnO 薄膜存在氧的不足,因此存在氧空位.我们认为 ZnO 中蓝光发射主要来源于锌填隙原子缺陷能级到价带顶能级间的跃迁^[11],同时还来自于电子从氧空位浅施主能级到价带顶能级间的跃迁^[10].

根据文献^[10]的计算,517 nm 附近的深能级发射,是由于掺杂含量变大造成氧错位缺陷能级的加强,出现带边能级与深能级的复合导致的.因此,当 $x = 0.12$ 和 0.18 时,不同激发波长都出现了宽带绿光峰谱(见图5和6).

在样品中,紫外/蓝光和绿光都具有宽带发光特性.我们认为产生这种现象的原因是由于掺杂浓度较高,能带中形成了杂质带,并与主带重叠导致的结果^[13].

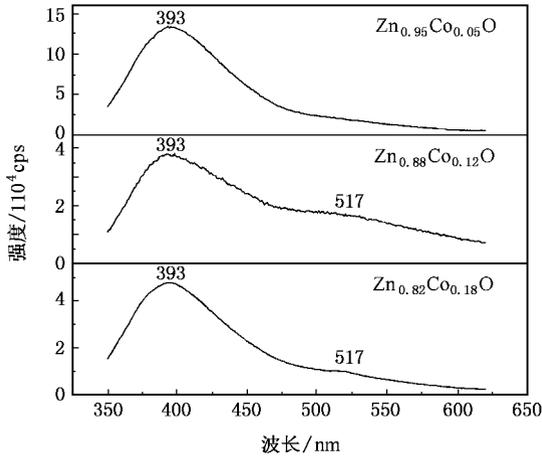


图 5 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品的光致发光谱(激发波长为 325 nm)

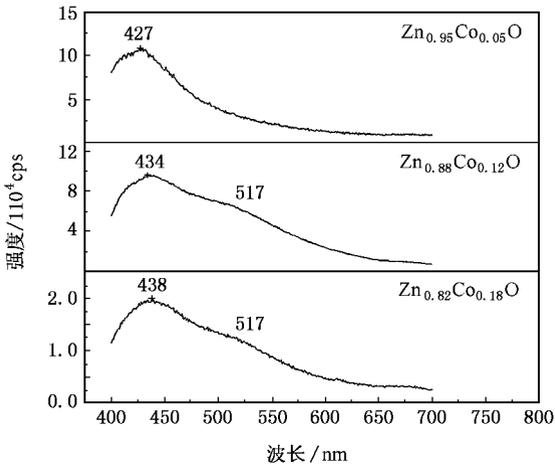


图 6 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品的光致发光谱(激发波长为 365 nm)

值得注意的是,在图 6 中,样品蓝光发光峰随着 x 值的变化呈现相应的红移.我们对具体移动趋势进行了分析,发现移动出现近似线性的规律(见图 7).推测蓝光发光峰的红移是由于 Co^{2+} 离子掺杂使样品的锌填隙缺陷能级发生变化导致的.这种发光

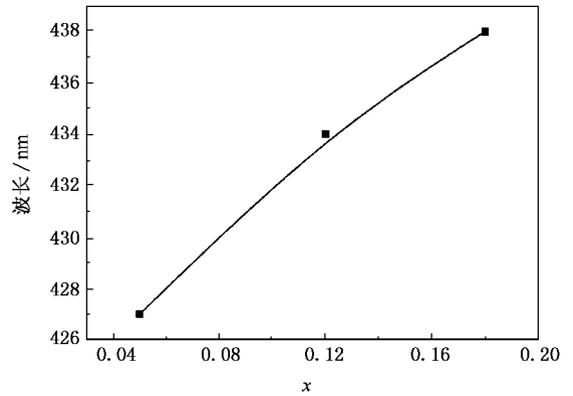


图 7 样品发光峰随着 x 值的变化趋势

光谱的规律性移动,说明能带结构随着掺杂含量变化发生了改变,再次的证实 Co^{2+} 离子进入了 ZnO 晶格.

4. 结 论

采用溶胶-凝胶方法制备了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜.通过 XRD, VSM, AFM 和荧光光谱仪等测量手段,分析了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品的微结构、表面形貌、磁性以及光致发光特性.实验证明该方法制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品的生长具有明显的(002)方向的择优取向,良好的结晶质量,在室温下具有铁磁性,并且在不同波长激发源的激发下,样品分别具有紫外和蓝光范围的宽带发光特性.这说明 PVA 方法制备出的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜,不仅可以具有铁磁性,同时还可以具备良好的发光特性.特别值得一提的是,样品微结构和蓝光发光峰出现规律性变化,这说明 Co^{2+} 离子掺入了 ZnO 晶格结构.由于 PVA 方法的方便快捷等优点,我们认为这是一种值得推广的制备掺杂半导体薄膜的实验方法.

- [1] Li J F, Yao L Z, Mu J M, Cai W L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1623 (in Chinese) 李剑峰、姚连增、牟季美、蔡维理 2001 物理学报 **50** 1623]
- [2] Yao Z G, Zhang X Q, Shang H K, Teng X Y, Wang Y S, Huang S H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1205
- [3] Zhang S A, Sun Z R, Yang X H, Wang Z G, Lin J H, Wen H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1578
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura *Science* **287** 1019

- [5] Ohno H, Munekata H, Penny T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2664
- [6] Matsukura F, Ohno H, Shen T 1998 *Phys. Rev. B* **57** R2037
- [7] Zu P, Tang Z K, Wong G K, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1997 *Solid State Commun.* **103** 456
- [8] Cho S, Ma J, Kim Y, Sun Y, Wang G K L, Ketterson J B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2761
- [9] Chang X G, Zhu X F, Chao S S 1999 *Chin. Phys.* **8** 146
- [10] Sunglae C, Ma J, Yunki K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2761

- [11] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q , Xu D Y , Huang C M , Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 (in Chinese) 方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、王印月 2003 物理学报 **52** 1748]
- [12] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) 张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
- [13] Pankove J I 1966 *J. Phys. Soc. (Japan)* **21** Supplement 298

Influence of Co doping on ZnO film ^{*}

Yang Jing-Jing^{1,2)} Fang Qing-Qing^{1)†} Wang Bao-Ming¹⁾ Wang Cui-Ping¹⁾ Zhou Jun¹⁾
Li Yan¹⁾ Liu Yan-Mei¹⁾ Lü Qing-Rong¹⁾

¹ *School of Physics and Material Science , Anhui University , Hefei 230039 ,China)*

² *School of Science , Changzhou Institute of Technology , Changzhou 213002 ,China)*

(Received 20 May 2006 ; revised manuscript received 29 July 2006)

Abstract

The Co^{2+} ions doped ZnO diluted magnetic semiconductor films , $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, were prepared on glass substrate using PVA method. The structure of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films with different x value and its photoluminescence properties were investigated. The vibrating sample magnetometer (VSM) measures the ferromagnetic properties of $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}$ thin films at room temperature. We analyzed the influence of doping content on its luminescence performance , and discovered that with the doping content increasing , the blue luminescence peak shows a red shift.

Keywords : PVA method , zinc oxide , doping

PACC : 7360F , 7855 , 7570

^{*} Project supported by the Young Teacher Project of Education Department of Anhui Province(Grant No.05010210).

[†] Corresponding author. E-mail : physfangqq@126.com