

Co 与 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的制备与光致发光研究*

吴定才¹⁾ 胡志刚¹⁾ 段满益¹⁾ 徐禄祥¹⁾ 刘方舒²⁾ 董成军¹⁾ 吴艳南¹⁾ 纪红萱¹⁾ 徐明^{1)†}

1) 四川师范大学物理与电子工程学院 & 固体物理研究所, 成都 610068)

2) 攀枝花学院材料工程系, 攀枝花 617000)

(2009 年 1 月 7 日收到, 2009 年 3 月 2 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备了 Co, Cu 单掺杂及 Co, Cu 共掺杂 ZnO 薄膜. 用金相显微镜观察了 Co 与 Cu 掺杂对 ZnO 薄膜形貌的影响. X 射线衍射(XRD)研究揭示所有 ZnO 薄膜样品都存在(002)择优取向. 在 Cu 单掺杂的 ZnO 薄膜中晶粒尺寸最大. 对所有样品的室温光致发光测量都观察到较强的蓝光双峰发射和较弱的绿光发射, 其中长波长的蓝光峰和绿光峰都能够通过掺杂进行控制. 对不同掺杂源的 ZnO 薄膜发光性能进行了分析, 认为蓝光峰来源于电子由导带底到锌空位能级的跃迁及锌填隙到价带顶的跃迁, 绿光峰是由于掺杂造成的氧错位缺陷能级所致.

关键词: ZnO 薄膜, 溶胶-凝胶, Co, Cu 掺杂, 光致发光

PACC: 7855, 6855

1. 引言

氧化锌(ZnO)是一种 II-VI 族直接宽带隙半导体, 室温下带隙为 3.7 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 稳定的晶体结构是六角纤维锌矿结构, 晶格常数 $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm. ZnO 具有优异的物理化学性质, 如高化学稳定性和高温稳定性, 特别是蓝光和紫外光区域具有优异的发光特性, 在紫外探测器、发光二极管、半导体激光器、光电探测器、表面声波器件及太阳能电池等领域具有重要的应用价值^[1]. 随着科学技术的迅速发展, 对蓝光和紫光等短波长发光材料的需求越来越迫切, 因此对 ZnO 发光的进一步研究就显得更有意义.

ZnO 的禁带宽度可由二价离子替代阳离子位置来调节^[2], 通过不同过渡金属元素掺杂可以调节 ZnO 薄膜的发光性质, 特别是紫光和蓝光发光. 如: 朋兴平等^[3]通过 Cu 掺杂 ZnO 薄膜来获得较强的蓝光发射, 李爱侠等^[4]通过电子束蒸发沉积成膜工艺在单晶 Si(111)上制备 Cu 掺入 ZnCoO 薄膜中得到较强的双峰蓝光发射. 利用微量的过渡元素掺杂 ZnO 薄膜可以在不改变其纤锌矿结构的条件下调节薄膜的发光性质, 获得半导体薄膜优异的光学性能.

四配位的 Zn^{2+} (0.060 nm), Cu^+ (0.060 nm) 和 Cu^{2+} (0.057 nm), Co^{2+} (0.058 nm) 和 Co^{3+} (0.058 nm) 的离子半径非常接近^[5,6], 所以 Co, Cu 掺杂 ZnO 的晶格常数不会发生大的改变, 但是 Co, Cu 掺杂 ZnO 的光学性质却有较大的变化. 特别是对于 ZnO 的发光, Co, Cu 原子掺杂能起到很好的催化作用, 所以深入探究 Co, Cu 掺杂 ZnO 薄膜的发光机制很有意义. 比较研究 Co, Cu 单掺杂与 Co, Cu 共掺杂 ZnO 薄膜的发光对其发光机制的理解是一种有效的手段. 既然 Co, Cu 掺杂 ZnO 薄膜在不改变其纤维锌矿结构的条件下可能获得较好的发光性能, 而溶胶-凝胶法是一种制备工艺简单、成本低廉、镀膜均匀的制膜方法, 所以本文采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备微量 Co, Cu 掺杂的 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ ($x = 0, y = 0; x = 0.05, y = 0; x = 0, y = 0.05; x = 0.03, y = 0.02$) 薄膜, 并通过 X 射线衍射(XRD)和荧光发光(PL)谱分析薄膜中微量的 Co, Cu 对薄膜微结构和蓝光发光区域发射峰的影响, 探讨了发光机理与不同掺杂状态的关系.

2. 实 验

$Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 样品通过溶胶-凝胶法合成, 实

* 四川省教育厅科研基金(批准号: 2006C020)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn

验条件如下 按 Zn、Co、Cu 的化学计量比,将适量的硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙酸铜 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、乙酸钴四水 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配成混合物溶解在 40 mL 无水酒精中并加入乙醇胺 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ 作为稳定剂在 60 °C 水浴中进行磁力搅拌 2.5 h 制备溶液,并在室温下静放 72 h;基片清洗:先用去离子水冲洗,并在丙酮溶液中超声波清洗 10 min,接着用去离子水冲洗,然后用酒精清洗,最后将基片烘干;将烘干且表面干净的基片放在匀胶机(KW-4A 型)上,设置样品转架转速为 3000 r/min,在转架低速旋转下将静放后的溶胶滴在基片上,然后在高速旋转下进行旋涂,并在 150 °C 的烘烤炉中进行烘烤持续 5 min,自然冷却,重复旋涂 7 次,将表面附有溶胶的基片放入马弗炉中,先将温度升高到 250 °C 处理 10 min,再将温度升高到 450 °C 进行持续 2 h 的退火处

理,最后制备出表面光滑均匀的薄膜样品.样品测试:在室温下利用金相显微镜进行 40 × 16 倍率的图样拍摄;对样品进行 XRD 测量;在荧光分光光度计上用波长为 260 和 325 nm 的激发光对样品进行 PL 谱测量,光谱的波长范围分别为 260—750 nm 和 325—650 nm.

3. 结果与讨论

3.1. 样品的形貌分析

制备的 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{O}$ 薄膜样品的显微形貌图如图 1 所示.图 1 中(a)–(d)分别是生长在玻璃基片上,经 450 °C 退火处理后的纯 ZnO 薄膜、Co 掺杂 ZnO 薄膜、Cu 掺杂 ZnO 薄膜及 Co、Cu 共掺杂 ZnO

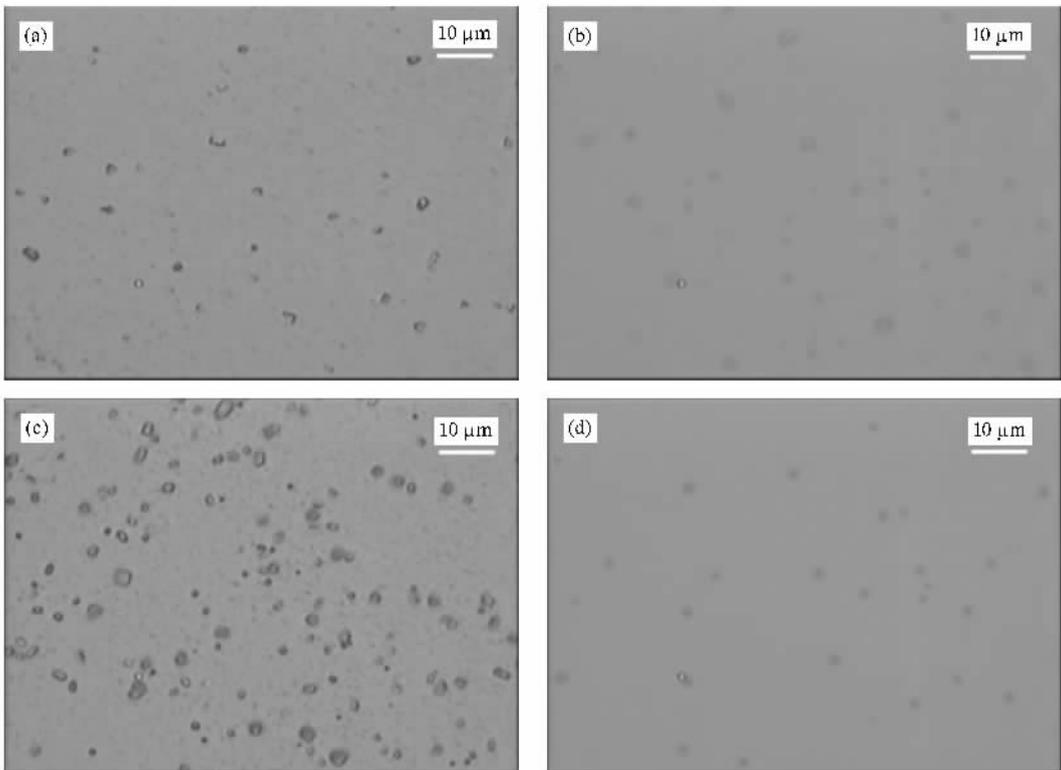


图 1 Co、Cu 掺杂 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{O}$ 薄膜的显微形貌 (a) ZnO 薄膜, (b) $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 薄膜 (c) $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ 薄膜 (d) $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}\text{O}$ 薄膜

薄膜.在图中我们可以看出小颗粒在薄膜表面分布均匀,纯 ZnO 薄膜和 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜能清晰地看到有规则形状的颗粒,而 Co 掺杂以及共掺杂的 ZnO 薄膜表面不能清晰地看出颗粒的形状,这可能是 Co 原子掺杂对 ZnO 颗粒生长产生了影响.

3.2. 样品的结构分析

图 2 是 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{O}$ 薄膜样品的 XRD 图.可以看出所有样品的(002)峰都最强,说明样品都存在 c 轴择优取向生长.(002)峰对应的 2θ 角分别

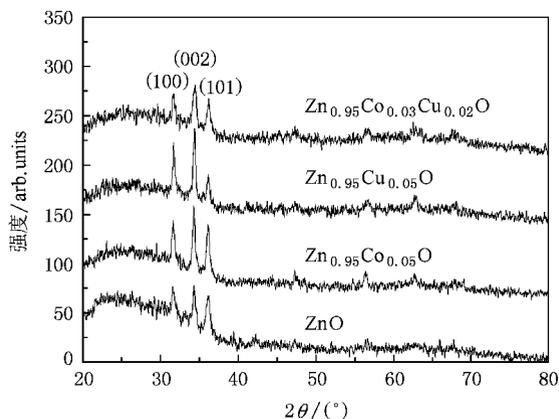


图2 Co,Cu 掺杂 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 薄膜的 XRD 图谱

为 34.32° 、 34.30° 、 34.44° 和 34.46° 。从图中还可以看出 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰半峰宽最小, 强度最强, 说明 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜 c 轴择优取向最好。从图中还可以看出, 掺杂样品仍然保持纤锌矿结构, 而且没有形成 Co^{2+} 、 Co^{3+} 和 Cu^+ 、 Cu^{2+} 的杂质相。但是, 掺杂 ZnO 的衍射峰峰位都出现了偏移, 表明掺杂后生长的薄膜沿 c 轴都存在内应力, 由薄膜的内应力公式^[7]

$$\delta = 4.536 \times 10^{11} (c_0 - c) / c_0$$

可计算薄膜样品的内应力, 其中 c_0 为粉末的晶格常数 (0.5026 nm)。计算结果为负值时, 则薄膜沿 c 轴方向受到拉伸为张应力, 反之为压应力。经计算

表1 XRD 图谱结构的计算结果

	$d(002)/\text{nm}$	$d(101)/\text{nm}$	a/nm	c/nm	D/nm
ZnO	0.2559	0.2436	0.3198	0.5118	14.9
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	0.2556	0.2436	0.3197	0.5112	16.8
$Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$	0.2551	0.2433	0.3196	0.5102	18.3
$Zn_{0.95}Co_{0.03}Cu_{0.02}O$	0.2549	0.2429	0.3191	0.5098	14.9

3.3. 样品的发光特性分析

图3和图4分别是用波长为260和325 nm的激发光测量的 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 薄膜的 PL 谱, 所有样品中都观察到了蓝光双峰带。激发波长为260 nm时, 纯 ZnO 和 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的蓝光双峰的峰位都出现在412和483 nm附近, 与朋兴平等^[3]在 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱中观察到410 nm的蓝光峰一致, 而 Co 掺杂 ZnO 和共掺的 ZnO 薄膜的蓝光双峰的峰位都出现在420和484 nm附近。李爱侠等^[4]在

所有样品的的轴应力都为张应力。

采用布拉格公式和 Scherrer 公式对多晶样品的微结构数据进行计算, 计算公式如下:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

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

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

(1)式中 D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线源波长 (0.15104 nm), B 为半高全宽, θ 为衍射角。(2)(3)式中 d 为晶面间距, h, k, l 为密勒指数, a 与 c 是晶格常数。样品微结构计算数据如表1所示。从表中可以看出, 在玻璃衬底上制备的纯 ZnO 薄膜的晶格常数比稳定的 ZnO 晶格常数都小。Cu, Co 掺杂 ZnO 薄膜的 a 轴和 c 轴的晶格常数都同时变小, 而且共掺杂之后晶格常数更小。这是因为半径较小的 Co^{2+} 、 Co^{3+} 离子取代 Zn^{2+} 离子进入 ZnO 晶格。Cu⁺ 离子半径为 0.060 nm , Cu^{2+} 离子半径为 0.057 nm , 因此 Cu 掺杂后晶格常数变小, 可能存在 Cu^{2+} 取代 Zn^{2+} 离子进入了 ZnO 晶格的情况。从表中还可以看出 Cu 单掺杂 ZnO 薄膜的晶粒尺寸较大。理论计算^[8]认为 Co 原子与周围原子之间的共价相互作用强于 Zn 原子与周围原子之间的相互作用, 而 Cu 与 Zn 的键合能力相近, 因此 Cu 掺杂后不会对 ZnO 的晶体质量有明显影响。这很好地说明了为什么 Cu 单掺杂的 ZnO 晶粒尺寸最大。

单晶 Si(111) 衬底上制备的 Co, Cu 共掺杂的 ZnO 薄膜中观察到了 390 nm 附近的紫外发光峰和纯 ZnO 样品薄膜中在 380 nm 附近的紫外发光峰, 而马勇等^[9]在玻璃衬底上制备的 ZnO 薄膜中也没有观察到紫外发光峰, 与本实验结果一致, 说明紫外发光峰受衬底的影响。在 PL 谱中我们还观察到了 483 和 484 nm 附近的蓝光峰, 李爱侠等^[4]的实验中观察到了 477 nm (2.6 eV) 的蓝光峰, 我们认为蓝光发射峰位发生一定的移动主要是由于衬底的不同导致带宽发生了变化。

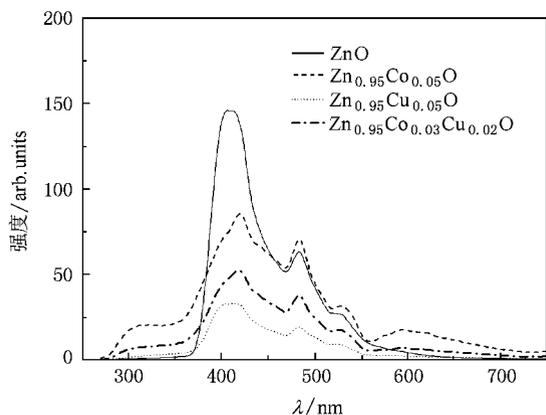


图3 激发光波长为 260 nm 时 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 薄膜的 PL 谱

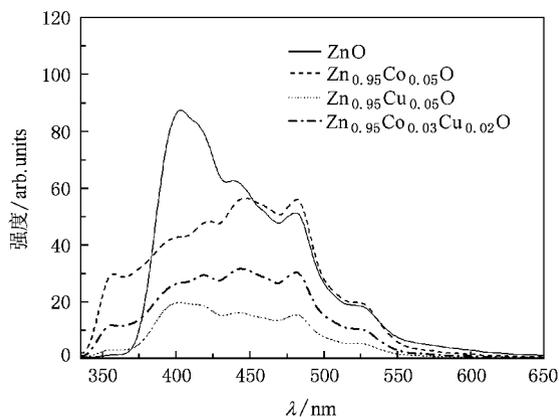


图4 激发光波长为 325 nm 时 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 薄膜的 PL 谱

当激发波长为 325 nm 时(如图 4 所示),纯 ZnO 薄膜和 Cu 掺杂 ZnO 薄膜都出现了 403, 440 和 480 nm 附近的蓝光发射,而 Co 掺杂之后 403 nm 处蓝光发射强度减弱,447 和 482 nm 附近的蓝光发射强度增强.王卿璞等^[10]也观察到了 446 nm 处的蓝光发射,并认为是由于氧空位浅施主能级上的电子到价带上的跃迁所导致的.这再次说明 Co^{2+} , Co^{3+} 离子进入 ZnO 晶格导致氧空位缺陷.在 PL 谱中我们还观察到 Cu 掺杂导致蓝光双峰的发光强度变弱,而李爱侠等^[4]在实验中观察到随着 Cu 掺杂浓度的增加蓝光双峰的发光强度越来越强.我们最近的计算表明,Co, Cu 共掺杂 ZnO 中 Cu 原子中的电子有向 Co 的趋势^[11],我们认为这可能是因为 Cu 的键合能力较弱,不容易形成缺陷.

文献中认为蓝光双峰的发射主要是由氧空位、锌空位、氧填隙、锌填隙和氧错位等缺陷能级产生.对 ZnO 进行掺杂导致氧空位、锌空位、氧填隙、锌填隙和氧错位等缺陷的改变,从而调节了掺杂 ZnO 薄膜的蓝光发射.我们认为掺杂 Co, Cu 样品的蓝光发射来源于掺杂所引起的缺陷能级的跃迁.在 Cu, Co

原子掺杂薄膜中,掺杂原子主要以 Cu^+ , Cu^{2+} 和 Co^{2+} , Co^{3+} 离子的形式存在. Cu^+ 离子半径(0.060 nm)与 Zn^{2+} 离子半径(0.060 nm)一样,容易形成填隙原子和锌填隙原子缺陷.而 Cu^{2+} (半径为 0.057 nm)和 Co^{2+} (半径为 0.058 nm)离子半径均小于 Zn 离子半径,在 ZnO 薄膜中主要形成替位式杂质和填隙式杂质.当 Cu 单掺 ZnO 薄膜时,薄膜中 Cu^+ 和 Cu^{2+} 离子主要形成锌填隙原子缺陷、替位式和填隙式杂质,对薄膜中锌空位和锌填隙缺陷浓度同时产生影响,并且在 PL 图中蓝光双峰相对强度同时减小.我们认为 Cu 单掺杂导致锌空位和锌填隙缺陷浓度都减少.但是在 Co 单掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱中,我们观察到 420 nm 处的蓝光峰强度减弱,484 nm 附近的蓝光峰强度明显增强,可推测相应的缺陷浓度增加.在掺杂的薄膜中 Co 原子以 Co^{2+} , Co^{3+} 的形式存在,容易形成替位式杂质和填隙式杂质,与 Cu 单掺 ZnO 薄膜相比锌填隙原子缺陷浓度减少,锌空位缺陷浓度增加.在 PL 谱中我们观察到 420 nm 处的蓝光峰强度减弱,484 nm 附近的蓝光峰强度增强,说明 420 nm 处的蓝光峰与锌填隙原子缺陷有关,484 nm 附近的发光峰与锌空位浓度有关.在 Co, Cu 共掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱中,蓝光双峰的变化趋势明显,但是弱于 Co 单掺杂 ZnO 薄膜的蓝光双峰变化,可能是因为共掺时薄膜中 Co 离子浓度减小,从而使锌空位和锌填隙缺陷浓度都减小.此外,影响锌空位和锌填隙缺陷浓度的因素可能还存在很多,如基片选择、制作方法、退火温度等.

理论上利用全势线性多重轨道方法^[12,13]可以计算出 ZnO 薄膜的氧空位、锌空位、氧填隙、锌填隙、和氧错位等几种缺陷的能级.由计算可知,锌填隙缺陷与价带顶间的能量差为 2.9 eV,锌空位缺陷能级到导带底间的能量差为 2.6 eV,与我们观察到的 420 nm(2.99 eV)和 484 nm(2.56 eV)蓝光发光双峰能量近似,说明蓝光发射与锌缺陷有关,即蓝光双峰主要是由于电子由锌填隙能级到价带顶的跃迁及导带底到锌空位能级的跃迁,前面的实验数据也印证了这一点.

在 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 薄膜样品的 PL 谱中还发现,当 Cu 单掺 ZnO 时,出现了 520 nm 附近强度较弱的绿光发射,Co 单掺 ZnO 时,出现了 527 nm 附近的强绿光发射,而 Co, Cu 共掺杂时,出现 524 nm 附近的较强绿光发射.该发光峰主要是掺杂造成氧错位缺陷能级的加强,能带中形成了杂质带,出现带边能

级与深能级的复合所导致的^[14]. 我们的结果与 Lin 等^[15]用固相反应法制备的 Cu 掺杂 ZnCoO 薄膜的发光有很大差别, 他们发现只有在纯 ZnO 能观察到自由激子发光的带边发射, ZnCoO 薄膜中只能看到弱的绿光发射(518 nm), 而 Cu 掺杂量的增加可导致绿光发射明显增强. 这表明不同实验条件制备得到的 $Zn_{1-x-y}Co_xCu_yO$ 薄膜样品中的缺陷差别很大, 通过这些缺陷的控制完全可以对 ZnO 薄膜的发光进行控制.

4. 结 论

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备 Co, Cu 单

掺和共掺 ZnO 薄膜. 通过金相显微镜观察了 Co, Cu 掺杂对 ZnO 薄膜形貌的影响, 发现纯 ZnO 薄膜、Co 单掺和 Co, Cu 共掺 ZnO 薄膜的表面更均匀. XRD 和荧光光谱仪测试发现, 掺杂物离子都进入了 ZnO 晶格, 所有样品都具有沿 *c* 轴择优取向, 而 Cu 单掺的 ZnO 薄膜中晶粒尺寸最大; 通过掺杂可以控制样品蓝光峰和绿光峰的发光, Co 单掺杂的 ZnO 薄膜蓝光峰和绿光峰发光强度最强. 对样品的发光现象进行了解释, 认为 Co, Cu 掺杂影响 ZnO 薄膜中的氧空位、锌空位和锌填隙等缺陷浓度, 从而调节了样品蓝-绿光发光带的强度. 蓝光双峰来源于电子由锌填隙能级到价带顶的跃迁及导带底到锌空位能级的跃迁, 绿光峰来源于掺杂造成的氧错位缺陷能级.

- [1] Look D C , Reynolds D C , Sizelove J R , Jones R L , Litton C W , Cantwell G , Harsch W C 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [2] Pearton S J , Noron D P , Ip K , Heo Y W , Steiner T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [3] Peng X P , Lan W , Tan Y S , Tong L G , Wang Y Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2705 (in Chinese) [朋兴平、兰伟、谭永胜、佟立国、王印月 2004 物理学报 **53** 2705]
- [4] Li A X , Bi H , Liu Y M , Wu M Z , 2008 *Chinese Journal of Luminescence* **29** 1000 (in Chinese) [李爱侠、毕红、刘艳美、吴明在 2008 发光学报 **29** 1000]
- [5] Shannon R D , Prewitt C T 1969 *Acta Crystallogr. B* : **25** 925
- [6] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* : **32** 751
- [7] Lim W T , Lee C H 1999 *Thin Solid films* **353** 12
- [8] Duan M Y , Xu M , Zhou H P , Shen Y B , Chen Q Y , Ding Y C , Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [9] Ma Y , Wang W L , Liao K J , Lü J W , Sun X N 2004 *Functional Materials* **35** 139 (in Chinese) [马勇、王万录、廖克俊、吕建伟、孙晓楠 2004 功能材料 **35** 139]
- [10] Wang Q P , Zhang D H , Ma H L , Zhang X H , Zhang X J 2003 *Appl. Surf. Sci.* **220** 12
- [11] Xu M , Zhao H , Ostrikov K , Duan M Y , Xu L X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **105** 043708
- [12] Posada E , Tobin G , McGlynn E 2003 *Appl. Surf. Sci.* **208** 589
- [13] Xu P S , Sun Y M , Shi C S 2001 *Sci. Chin. Ser. A* **31** 358 (in Chinese) [徐彭寿、孙玉明、施朝淑 2001 中国科学, A 辑 **31** 358]
- [14] Sunglae C , Ma J , Yunki K , Sun Y , Wong G K L , Ketterson J B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2761
- [15] Lin H T , Chin T S , Shih J C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 621

Synthesis and photoluminescence of (Co , Cu)-doped ZnO thin films *

Wu Ding-Cai¹⁾ Hu Zhi-Gang¹⁾ Duan Man-Yi¹⁾ Xu Lu-Xiang¹⁾

Liu Fang-Shu²⁾ Dong Cheng-Jun¹⁾ Wu Yan-Nan¹⁾ Ji Hong-Xuan¹⁾ Xu Ming^{1)†}

¹⁾ *Institute of Solid State Physics & School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China*

²⁾ *Department of Materials Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China*

(Received 7 January 2009 ; revised manuscript received 2 March 2009)

Abstract

Co, Cu single doped and co-doped ZnO thin films were fabricated on the glass substrate by means of sol-gel process. The influence of Co and Cu doping on the surface morphologies of ZnO films was investigated. X-ray diffraction shows that all the ZnO thin film samples are well oriented and the grain size of Cu-doped ZnO film is the largest. Strong blue double emission and weak green emission were observed in the photoluminescence spectra of all samples at room temperature and both long wavelength blue peak and green peak could be modulated by doping. The blue double peaks are caused by transition of electrons from the bottom of the conduction band to zinc vacancy or from the zinc interstitial to the top of the valence band. However, the green peak is highly relevant to the oxygen slip formed by doping.

Keywords : ZnO thin films, sol-gel, Co, Cu doping, photoluminescence

PACC : 7855, 6855

* Project supported by the Scientific Research Fund of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant No.2006C020).

† Corresponding author. E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn