

# Ni 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学特性研究\*

兰 伟<sup>1)†</sup> 唐国梅<sup>2)</sup> 曹文磊<sup>1)</sup> 刘雪芹<sup>1)</sup> 王印月<sup>1)</sup>

1) 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000

2) 西北民族大学计算机科学与信息工程学院, 兰州 730030

(2008 年 11 月 23 日收到, 2009 年 4 月 8 日收到修改稿)

使用射频磁控溅射法成功制备了不同掺杂浓度(0—7at.%)的 ZnO :Ni 薄膜. X 射线衍射的  $\theta$ - $2\theta$  和摇摆曲线扫描结果表明, 5at.% Ni 掺杂 ZnO 薄膜具有沿  $c$  轴方向最佳的择优取向生长特性. (002) 衍射峰向大角度方向移动揭示了 Ni 杂质被掺入 ZnO 晶格中占据 Zn 位. ZnO :Ni 薄膜具有较好的可见光透明特性. 拟合发现薄膜的光学带隙随 Ni 掺杂量的增加由 3.272 eV 线性降低到 3.253 eV. 未掺杂薄膜在 550 nm 处呈现出一个绿色发光峰. 掺入 Ni 杂质后薄膜主要表现了以 430 nm 为中心的蓝色发光. 分析认为它们分别源于薄膜中 O 空位和 Zn 填隙缺陷发光.

关键词: ZnO :Ni 薄膜, 结构特性, 光学带隙, 光致发光

PACC: 6160, 8160C, 7820P, 7855

## 1. 引 言

掺杂 ZnO 表现出了优良的物理和化学性能, 在太阳电池、平面显示器、光发射和检测器件、自旋电子学器件等方面具有广阔的应用前景. 根据实际应用的需要, 通常利用半导体掺杂技术有针对性地在 ZnO 中掺入某种杂质, 以改善其性能. 例如, 在 ZnO 中掺入 III 主族元素(Al, Ga, In)能够有效提高载流子浓度, 从而达到改善电导输运特性的目的<sup>[1]</sup>; 在 ZnO 中掺入少量稀土金属元素能表现出优越的光致发光性能<sup>[2,3]</sup>; 掺入 Fe, Co, Mn, Ni 等磁性杂质可以获得稀磁半导体材料<sup>[4,5]</sup>. 对稀磁半导体薄膜的深入研究, 特别是有关可见光透明特性和发光特性等物理特性的研究, 有助于未来实现透明自旋场效应晶体管、透明自旋发光二极管等多功能自旋电子器件. Yu 等<sup>[6]</sup>使用脉冲激光沉积技术制备了不同 Ni 掺杂浓度的 ZnO 薄膜, 室温铁磁特性仅表现在低掺杂浓度的样品当中, 并且随着掺杂量的增加磁性在减弱. 分析认为该薄膜的铁磁性与其微观结构密切相关. Liu 等<sup>[7]</sup>在稀磁半导体 ZnO :Ni 薄膜中观察到了位于 375 nm 附近的近带边紫外发光, 未发现可见光范围内的发光峰. 由此可见, ZnO :Ni 薄膜的结构特性非常重要, 而目前有关 ZnO :Ni 薄膜的结构与光学特性的系统

研究报告还比较少.

本论文以粉末靶为溅射靶材, 通过射频磁控溅射方法制备了不同掺杂浓度的 ZnO :Ni 薄膜. 主要研究了这些薄膜的结构、光学带隙和发光特性, 并分析讨论随 Ni 杂质浓度变化的物理机理.

## 2. 实 验

使用射频磁控溅射法在石英衬底上制备 Ni 掺杂 ZnO 薄膜, 所用靶材是由 NiO 和 ZnO 粉末按照原子浓度(0—7at.%)混合制成. 将混合粉末机械球磨 4 h, 经 110 °C 烘干后在磨具里压靶成型. 薄膜沉积前预先溅射 1 h, 具体制备参数如下: 腔体本底真空为  $7 \times 10^{-3}$  Pa, 功率为 50 W, 衬底温度为 500 °C, 工作气压为 1 Pa, 高纯 Ar 气作为溅射气体, 靶基距为 4 cm.

所得 ZnO :Ni 薄膜的结构使用 BRUKER-AXS 生产的 D8 型 X 射线衍射(XRD)仪和 Horiba Jobin-Yvon Labram 生产的 HR800 型微区 Raman 散射光谱仪分析. 使用 UV-3101 型紫外可见分光光度计测量薄膜的透过谱和反射谱; 光致发光是在 RF-540 型荧光分光光度计(He-Cd 激光器, 激发光波长为 325 nm)上进行分析. 利用 Surfcom 生产的 480A 型表面粗糙度分析仪测得薄膜的厚度在 240 nm 左右.

\* 国家自然科学基金(批准号: 5082037, 50872047)和兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室开放课题(批准号: MMM200807)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lanw@lzu.edu.cn

### 3. 结果与讨论

图 1 为不同掺杂浓度 ZnO :Ni 薄膜的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  模式扫描谱. 由图 1 可见: 所有薄膜都表现出了沿 (002) 晶面方向择优取向生长. 除了纤锌矿 ZnO 之外, 没有出现其他相关杂相的衍射峰. ZnO 的 (002) 衍射峰强度随 Ni 掺杂量的增加逐渐变强, 5 at. % 时出现峰值, 之后又开始减弱. (002) 衍射峰的峰位随 Ni 掺杂量的增加向大角度方向移动, 说明了 Ni 杂质已经被成功掺入 ZnO 晶格中占据 Zn 位. 因为  $\text{Ni}^{2+}$  半径 (0.69 Å) 小于  $\text{Zn}^{2+}$  半径 (0.74 Å), 所以当越来越多的  $\text{Ni}^{2+}$  替换  $\text{Zn}^{2+}$  就会出现 ZnO 晶格逐渐收缩. 晶格收缩会导致薄膜中产生内应力, 依据 (002) 衍射峰的峰位, 由下面的公式可估算得到薄膜中应力的大小<sup>[8]</sup>:

$$\sigma = 453.6 \times 10^9 (c_0 - c) / c_0, \quad (1)$$

其中  $c$  为 ZnO 薄膜的晶格常数,  $c_0$  为无应力 ZnO 粉末的晶格常数 (5.2062 Å), 计算结果如图 1 内插图所示, 内应力出现负值表示薄膜处于沿  $c$  轴方向的压应力状态. 显然 ZnO 薄膜的内应力在 Ni 浓度大于 5 at. % 之后有个突然的增大, 这源于过多的 Ni 杂质替换 Zn 导致 ZnO 晶格结构的严重扭曲变形所致.

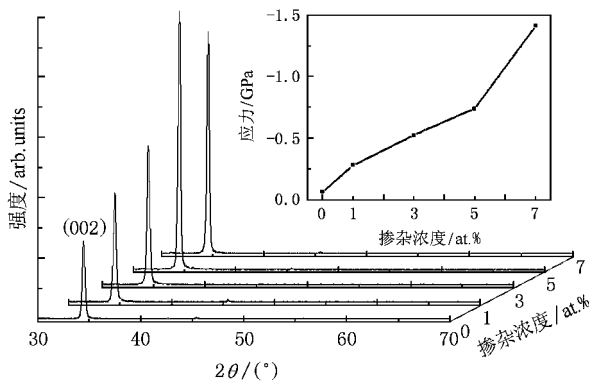


图 1 不同掺杂浓度 ZnO :Ni 薄膜的  $\theta$ - $2\theta$  模式 XRD 谱. 内插图  
为薄膜中内应力与掺杂浓度之间的关系

为了进一步研究 Ni 掺杂浓度对 ZnO 薄膜沿  $c$  轴方向择优取向生长的影响, 我们对所有薄膜进行了 XRD 摇摆曲线扫描, 结果如图 2 所示. 在 Ni 杂质含量逐渐增加的过程中, 摇摆曲线的变化规律与上述  $\theta$ - $2\theta$  模式结果完全一致. 值得注意的是, 曲线的半高宽随着 Ni 掺杂浓度的增加在减小, 在 5 at. % 时达到最小, 这个事实也进一步说明了该薄膜沿  $c$  轴

方向择优取向性是最好的.

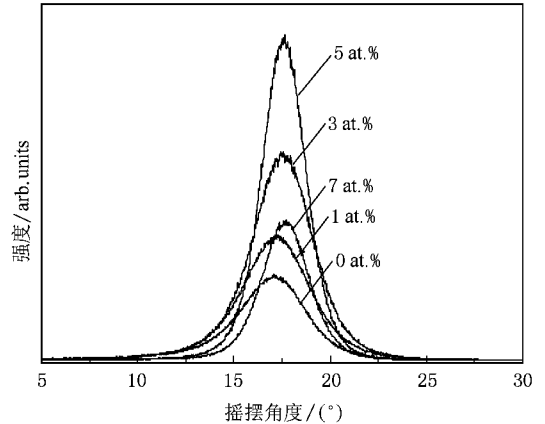


图 2 ZnO :Ni 薄膜的 XRD 摇摆曲线

纤锌矿结构 ZnO 具有  $P6_3mc(C_{6v}^4)$  空间对称群. 每个原胞中含有两个分子, 其光学声子模式可以分为  $A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ <sup>[9]</sup>, 其中  $A_1 + E_1$  模式属于 Raman 和红外活性,  $E_2$  模式仅是 Raman 活性, 而  $B_1$  属于非活性振动模式. 由于 ZnO 具有 Raman 振动活性, 所以我们可以使用微区 Raman 对薄膜进行局部结构分析, 结果如图 3 所示. 所有薄膜样品都显示了 ZnO 的  $A_1$  纵向光学 (LO) 声子模式振动峰及其高阶峰. 由于 LO 声子模式携带有电场成分<sup>[10]</sup>, 它与载流子之间以 Fröhlich 交互作用形成强烈的反应, 导致多重高阶峰的出现. 在  $440 \text{ cm}^{-1}$  附近出现了一个弱峰, 对应 ZnO 的  $E_2$  Raman 振动模式. 需要指出的是, 5 at. % 掺杂 ZnO :Ni 薄膜显示了最强的  $E_2$  和  $A_1$  Raman 振动峰, 这个结果与 XRD 完全一致, 进一步说明了该薄膜在宏观和微观范围内都具有良好的结构特性.

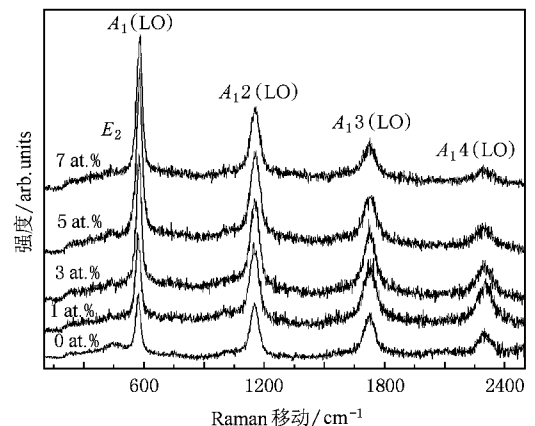


图 3 ZnO :Ni 薄膜的 Raman 光谱

图 4 所示为石英衬底上不同浓度 Ni 掺杂 ZnO 薄膜的紫外可见透过谱和反射谱,测量时以空气为参比. Ni 杂质的掺入使得 ZnO 薄膜在可见光范围内的透过率有所降低,但总体上薄膜透明性较好. 短波长可见光的透过率下降较大,导致肉眼观察发现样品随掺杂量的增加逐渐呈现淡黄色. 根据薄膜的透过率  $T$ 、反射率  $R$  和厚度  $d$  的关系,利用我们之前所报道的拟合方法<sup>[3]</sup>,由下面的公式便可得到 ZnO : Ni 薄膜的吸收系数:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right). \quad (2)$$

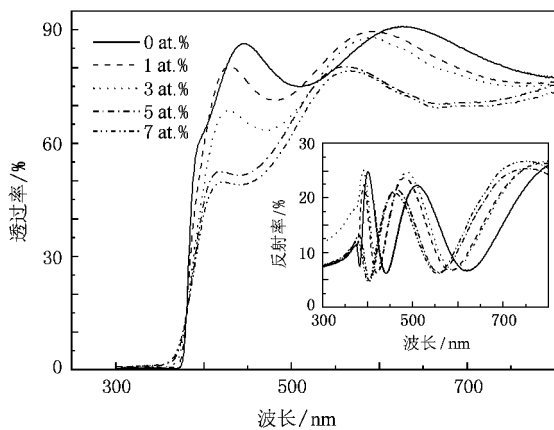


图 4 ZnO :Ni 薄膜紫外透过谱和反射谱

对于直接带隙半导体 ZnO,吸收系数  $\alpha$  与带隙能  $E_g$  之间具有如下关系:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g). \quad (3)$$

以  $(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu$  关系作图,使用线性拟合,在  $h\nu$  轴上获得的截距便是薄膜的带隙能,具体结果见图 5. 所得 ZnO :Ni 薄膜的带隙能与掺杂浓度的关系显示在图 5 内插图中. 薄膜的带隙能随掺杂量的增加呈线性减小,由 3.272 eV 降低到 3.253 eV,这主要是由于 ZnO 基质的 s、p 能带电子和  $\text{Ni}^{2+}$  替代  $\text{Zn}^{2+}$  的局域 d 电子之间的 sp-d 交换耦合引起的. s-d、p-d 电子之间的交换相互作用使得 ZnO 的导带变低而价带升高,最终导致 ZnO :Ni 材料的禁带宽度变窄,类似的现象也在 Co 掺杂 ZnO 薄膜中被发现<sup>[11]</sup>.

图 6 为不同掺杂浓度 ZnO :Ni 薄膜的室温光致发光谱. 由图 6 可见,未掺杂薄膜在 550 nm 处显示了一个较宽的绿色发光峰,当掺入 Ni 杂质以后,绿光峰基本趋于减弱,同时在 430 nm 处出现了一个蓝色发光峰. 随着掺杂浓度的增大,蓝光峰强度逐渐增强,并在 5at.% 浓度时达到最强,之后又开始减弱.

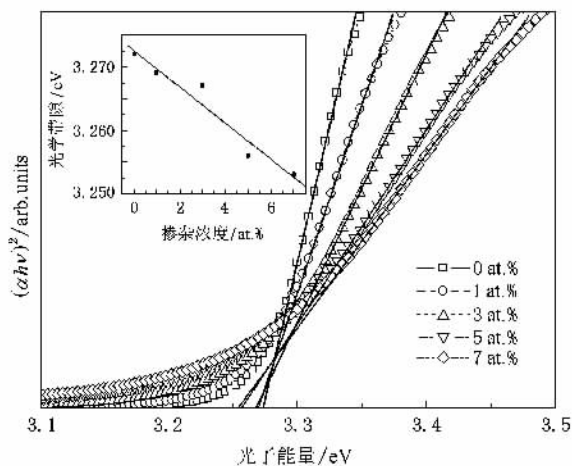


图 5 ZnO :Ni 薄膜光学带隙拟合曲线. 内插图为带隙随掺杂浓度的变化

大量有关 ZnO 光致发光的研究结果表明,本征缺陷 O 空位是绿色发光中心<sup>[12-15]</sup>. 在制备 ZnO :Ni 薄膜时,溅射气氛中未人为通入  $\text{O}_2$  气,因此所得薄膜含有大量 O 空位缺陷,我们认为这些 O 空位缺陷是薄膜显示绿色发光的根源. 绿色发光峰的降低对应着 O 空位缺陷浓度的减小. 由于 Ni—O 键的键能大于 Zn—O 键的键能<sup>[6]</sup>,可以推断晶格中替位 Ni 吸引 O 的能力比 Zn 强,这会抑制薄膜中 O 空位缺陷的形成,从而导致绿色发光强度减弱. 7at.% 掺杂 ZnO :Ni 薄膜出现 500—600 nm 范围发光谱抬高的现象,可能是由于大量 Ni 的掺杂在薄膜内诱导出了新缺陷所致. 对于 ZnO 蓝光发射的机理, Fang 等<sup>[16]</sup>通过实验和理论的对比研究发现,中心位于 430 nm 的蓝色发光来源于 ZnO 中的 Zn 填隙缺陷. 当薄膜中掺入 Ni 杂质以后, Ni 进入 ZnO 晶格中替换 Zn 位,使得 Zn 填隙缺陷的浓度增加,在 5at.% 时出现最大值. 所以,我们认为

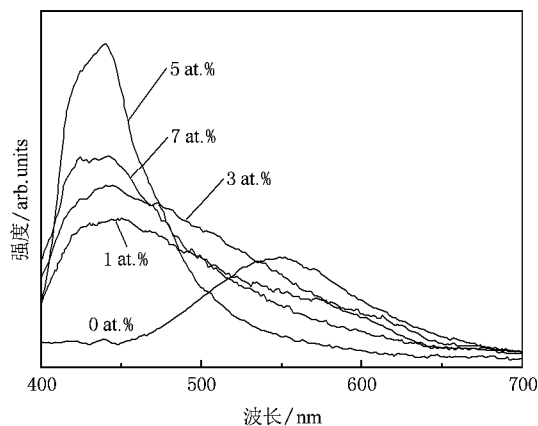


图 6 ZnO :Ni 薄膜的光致发光谱

ZnO :Ni 薄膜的蓝色发光与 Zn 填隙缺陷之间具有强烈关联.当 Ni 掺杂浓度大于 5at. % 后,ZnO 晶格出现严重扭曲变形,取向生长特性减弱,导致晶粒内部 Zn 填隙缺陷诱导的蓝光发射效率降低.

## 4. 结 论

不同掺杂浓度的 ZnO :Ni 薄膜被成功制备在石英衬底上.XRD 和 Raman 研究结果表明,Ni 杂质已

经掺入 ZnO 晶格中占据 Zn 位,并且 5at. % 的 ZnO :Ni 薄膜显示了最佳的结构和微结构特性.Ni 掺杂 ZnO 薄膜具有较好的可见光透明特性,薄膜的光学带隙随 Ni 掺杂量的增加由 3.272 eV 呈线性降低到 3.253 eV.Ni 掺杂浓度对 ZnO 薄膜的光致发光特性具有明显的影响,未掺杂样品发射 550 nm 处的绿色光,而掺杂样品主要发射以 430 nm 为中心的蓝色光,分析认为它们分别与 ZnO 薄膜中的 O 空位和填隙 Zn 缺陷有关.

- 
- [ 1 ] Schuler T , Aegerter M A 1999 *Thin Solid Films* **351** 125
- [ 2 ] Yang X J , Shi C S , Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 ( in Chinese )[ 杨秀健、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871 ]
- [ 3 ] Lan W , Liu Y P , Zhang M , Wang B , Yan H , Wang Y Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 2262
- [ 4 ] Cui J B , Gibson U J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 133108
- [ 5 ] Yu Z , Li X , Long X , Cheng X W , Wang J Y , Liu Y , Cao M S , Wang F C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4539 ( in Chinese )[ 于 宙、李 祥、龙 雪、程兴旺、王晶云、刘 颖、曹茂盛、王富耻 2008 物理学报 **57** 4539 ]
- [ 6 ] Yu W , Yang L H , Teng X Y , Zhang J C , Zhang Z C , Zhang L , Fu G S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093901
- [ 7 ] Liu E , Xiao P , Chen J S , Lim B C , Li L 2008 *Curr. Appl. Phys.* **8** 408
- [ 8 ] Lim W T , Lee C H 1999 *Thin Solid Films* **353** 12
- [ 9 ] Loudon R 1964 *Adv. Phys.* **13** 423
- [ 10 ] Phan T L , Vincent R , Cherns D , Dan N H , Yu S C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 082110
- [ 11 ] Bhat S V , Deepak F L 2005 *Solid State Commun.* **135** 345
- [ 12 ] Yamamoto T , Wada Y , Miyamoto H , Yanagida S 2004 *Chem. Lett.* **33** 246
- [ 13 ] Vanheusden K , Warren W L , Seager C H , Tallant D R , Voigt J A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [ 14 ] Studenikin S A , Golego N , Colivera M 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2287
- [ 15 ] Li H , Xie E Q , Zhang H L , Pan X J , Zhang Y Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3584 ( in Chinese )[ 李 晖、谢二庆、张洪亮、潘孝军、张永哲 2007 物理学报 **56** 3584 ]
- [ 16 ] Fang Z B , Wang Y Y , Xu D Y , Tan Y S , Liu X Q 2004 *Opt. Mater.* **26** 239

# Structure and optical properties of Ni-doped ZnO films<sup>\*</sup>

Lan Wei<sup>1)†</sup> Tang Guo-Mei<sup>2)</sup> Cao Wen-Lei<sup>1)</sup> Liu Xue-Qin<sup>1)</sup> Wang Yin-Yue<sup>1)</sup>

1) *Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

2) *School of Computer Science and Information Engineering, Northwest Minorities University, Lanzhou 730030, China*

( Received 23 November 2008 ; revised manuscript received 8 April 2009 )

## Abstract

ZnO :Ni films with different doping concentrations ( 0—7at. % ) have been deposited by radio frequency magnetron sputtering. The results of x-ray diffraction, including  $\theta$ - $2\theta$  mode and rocking curve mode, indicate that the film doped with 5at. % Ni shows an excellent preferred growth along *c*-axis orientation. The ( 002 ) diffraction peak shifts to a larger angle, which implies that Ni atoms are incorporated into the ZnO lattice. For ZnO :Ni films with good transparency in the visible range, the optical band gap evaluated by the fitting method decreases linearly from 3.272 to 3.253 eV with increasing Ni concentration. Undoped ZnO film exhibits a green emission peak and Ni-doped ZnO films mainly emit a blue photoluminescence centred at 430 nm, we believe that they might be ascribed to crystal defects of oxygen vacancies and interstitial zinc, respectively.

**Keywords** : ZnO :Ni films, structural properties, optical band gap, photoluminescence

**PACC** : 6160, 8160C, 7820P, 7855

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50802037, 50872047 ) and the Open Project of Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, China ( Grant No. MMM200807 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail :lanw@lzu.edu.cn