

Co, Sn 共掺 ZnO 薄膜结构与光致发光的研究*

吴艳南¹⁾ 徐明^{1)2)†} 吴定才¹⁾ 董成军¹⁾ 张佩佩¹⁾ 纪红萱¹⁾ 何林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) (西南民族大学信息材料重点实验室, 成都 610041)

(2010年7月12日收到; 2010年10月15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, Sn 掺杂 ZnO 系列薄膜. 通过金相显微镜和 X 射线衍射 (XRD) 研究了 Co 与 Sn 掺杂对薄膜的表面形貌和微结构的影响. XRD 结果表明, 所有 ZnO 薄膜样品都存在 (002) 择优取向, 特别 Sn 单掺 ZnO 薄膜的 c 轴择优取向最为显著, 而且晶粒尺寸最大. XPS 测试表明样品中 Co 和 Sn 的价态分别为 $2+$ 和 $4+$, 证实 Co^{2+} , Sn^{4+} 进入了 ZnO 的晶格. 室温光致发光谱 (PL) 显示在所有的样品中都有较强的蓝光双峰发射和较弱的绿光发射, 而在纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中还观察到了较强的紫外发光峰. 此外, 通过 Co, Sn 掺杂的控制能够调整薄膜的禁带宽度, 进而使得蓝光发光峰发生了位移; 同时, 掺杂还将影响薄膜中氧位错、锌空位和锌填隙缺陷, 因此控制掺杂浓度可以调控薄膜的发光特性. 最后, 还探讨了不同波段光发射的可能机理.

关键词: ZnO 薄膜, 溶胶-凝胶, 掺杂, 光致发光

PACS: 75.50.Pp, 81.05.Dz, 78.40.-q, 78.55.-m

1. 引言

ZnO 是一种直接宽带隙半导体材料, 具有六角纤锌矿型晶体结构, 在室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能约 60 meV. ZnO 具有很好的导热、导电、化学稳定性及良好的紫外吸收性能, 广泛应用于表面声波器、探测器、传感器和太阳能电池等领域^[1, 2]. 另外它还具有优越的光电性能, 是制造蓝光及紫外光电器件最有应用前景的材料之一^[3-6]. 随着光电子技术的迅速发展, 对紫光和蓝光等短波长发光材料的需求越来越迫切. 由于室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 再加之其较高的激子束缚能, 故 ZnO 理论上不仅具备实现蓝光和紫外光发射的本领, 甚至在高于室温的环境中仍具有显著的低阈值激发机理^[7], 因此对 ZnO 发光特性及其发光机理的进一步研究就显得尤为重要.

为了提高半导体材料的光电性能, 人们在制备 ZnO 材料的过程中, 一般需要对 ZnO 进行掺杂, 掺杂后的 ZnO 不仅表面形貌会发生一定的变化, 而且其微结构和光学性质等方面也会产生较大变化^[8-10]. 例如, 刘宝等人^[11]采用水热法合成了 Sn 掺

杂 ZnO 纳米颗粒, 结果表明纳米晶的平均粒度随掺杂浓度的增大而增加, 且晶体形貌由短棒状向单锥和双锥状转变; Shan 等人^[12]通过掺 Mg 对 ZnO 薄膜的光学性质进行了研究, 发现掺杂之后薄膜的带边发射发生了明显的蓝移; 文军等人^[13]在 Si(111) 衬底上制备了 Nd 掺杂 ZnO 薄膜, 并研究了 Nd 掺杂量和氧分压对 PL 谱发射峰强度的影响. 不同过渡金属元素的掺杂, 可以实现对 ZnO 薄膜光学特性的影响^[14-16], 为制造相应的光学材料奠定了基础. 考虑到 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径非常接近, 故其将以替位式掺杂取代 Zn^{2+} 离子进入到 ZnO 晶格, 进而通过影响缺陷浓度来调节 ZnO 发光. 由于 Sn 作为双离化施主提供施主离子能够获得较高的电子载流子浓度, 因此, Sn 作为一种重要的掺杂改性元素同样引起了人们的广泛关注^[17-19]. 目前, 对 Co 与 Sn 共掺 ZnO 薄膜的研究报道还很少, 其生长、结构和光学性质至今鲜有报道. 因此, 通过比较研究 Co, Sn 单掺及 Co, Sn 共掺 ZnO 薄膜的结构和发光对其微结构和发光机理的理解是一种有效的手段. 本文采用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备了具有高度 c 轴择优取向的 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sn}_y\text{O}$ ($x=0, y=0; x=0.05, y=0; x=0, y=0.05; x=0.03, y=0.02$) 系列薄

* 四川省教育厅基金 (基金号: 2006C020) 和西南民族大学引进人才基金 (批准号: 26727501) 资助的课题.

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

膜,研究探讨了薄膜的表面形貌、晶体结构、晶粒尺寸和掺杂元素之间的关系,借助 PL 谱分析了薄膜结构对紫外、蓝光和绿光波长区域的发射峰的影响,进而探讨了不同波段光的发光机理与掺杂状态的关系.

2. 实 验

$Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的制备过程如下:将分析纯前驱物乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、四氯化锡($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)和乙酸钴四水($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)按一定比例溶于 40 mL 无水酒精中,然后加入一定比例的乙醇胺(C_2H_7NO)之后边搅拌边加热,数小时后即得到性能稳定、透明均匀的溶胶,将生成的溶胶静置陈化 72 h 后用于要膜(搅拌时间为 2 h,水浴温度为 $60^\circ C$).采用旋涂技术进行涂膜,将溶胶滴加到清洗干净且烘干的玻璃衬底上,利用匀胶机(转速设为 3000r/min)将溶胶均匀涂覆,然后立即放入 $120^\circ C$ 的恒温箱中持续烘烤 5 min,自然冷却;以上涂膜过程重复数次,以达到所需要的膜厚.样品的退火方案为将基片放入 $250^\circ C$ 的马费炉中预热 10 min,再将温度升高到 $450^\circ C$ 保温 2 h 即得到

最终的薄膜样品.

样品测试:室温下采用金相显微镜(40×16 倍)、X 射线衍射(XRD)对 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的表面形貌和微观结构进行了观察分析,同时利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)验证了离子在薄膜中的存在价态.进一步利用荧光分光光度计(LS-55)研究了薄膜的光致发光特性,激发波长分别为 260 和 325 nm,光谱的波长范围均为 350—650 nm.

3. 结果与讨论

3.1. $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜形貌

溶胶-凝胶法制备的 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜样品的显微形貌如图 1 所示.图中(a)—(d)分别是生长在玻璃基片上,经 $450^\circ C$ 退火处理后的纯 ZnO,Co 单掺 ZnO,Sn 单掺 ZnO 及 Co,Sn 共掺 ZnO 薄膜.由图可见,所有样品薄膜的表面上均分布着大量尺寸均匀的小晶粒,与纯 ZnO 薄膜和 Co 掺杂 ZnO 薄膜相比较,Sn 单掺以及 Co,Sn 共掺 ZnO 薄膜表面上分布的小晶粒较为致密,同时分布也较为均匀.这说明 Co 掺杂只是轻微地影响了 ZnO 的生长,而 Sn 掺杂

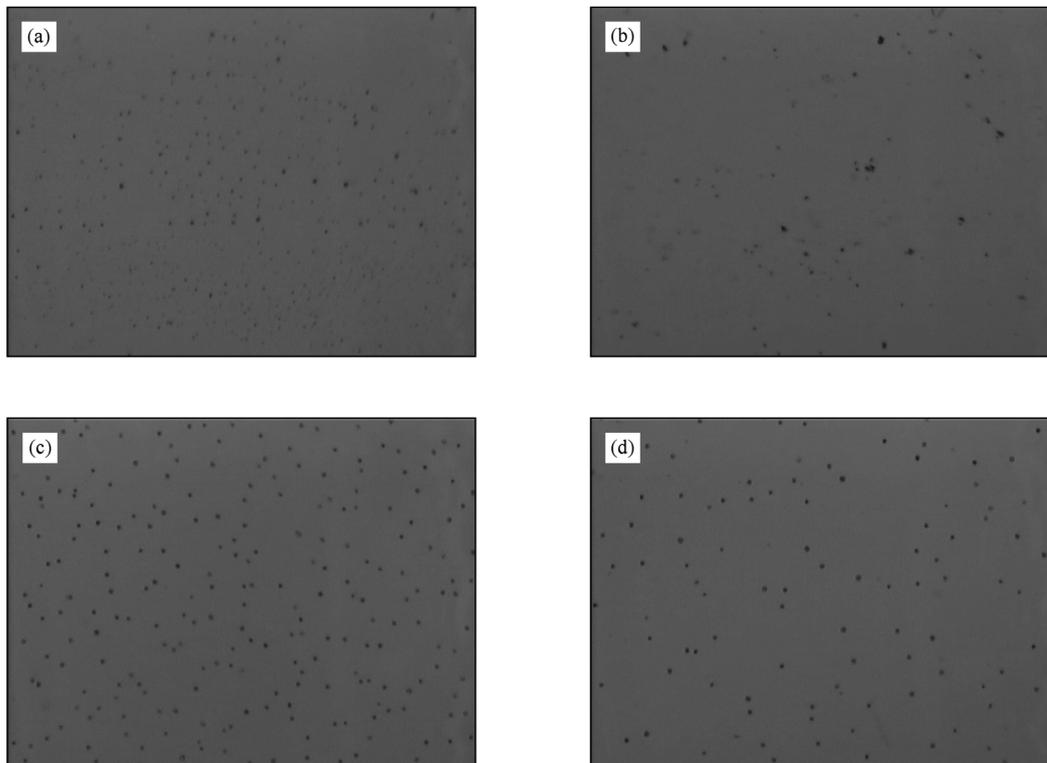


图 1 Co,Sn 掺杂 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的显微形貌 (a) 纯 ZnO 薄膜; (b) $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜; (c) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ 薄膜; (d) $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 薄膜

却能有效地改善 ZnO 薄膜的表面形貌.

3.2. Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO 薄膜结构

图 2 是 Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO 薄膜样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出,所有样品的衍射谱中均出现了最强(002)衍射峰,说明薄膜的生长具有高度 *c* 轴择优取向. 与纯 ZnO 相比,Co 和 Sn 掺杂 ZnO 薄膜样品的(002)峰半峰宽变小,强度增加,这说明 Co 和 Sn 的掺入改善了薄膜的 *c* 轴择优取向. 此外,掺杂样品仍然显示纤锌矿结构,在图中我们并没有观察到其他物相的衍射峰,这表明掺入的 Co 和 Sn 离子并没有形成杂质相. 从图中还可以看出 Sn 掺杂的 ZnO 薄膜的(002)衍射峰半峰宽最小,强度最强,表明 Sn 掺杂的 ZnO 薄膜 *c* 轴择优取向最好. (002)峰对于的 2θ 角分别为 34.24° , 34.54° , 34.58° 和 34.52° ; (101) 峰对于的 2θ 角分别为 36.08° , 36.32° , 36.42° 和 36.34° . 从以上数据可以看出掺杂 ZnO 样品的衍射峰均发生了偏移,这表明掺杂后生长的薄膜沿 *c* 轴都存在着内应力. 计算薄膜样品的内应力公式为

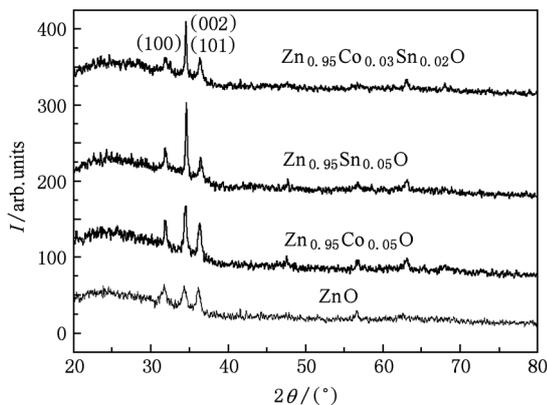


图 2 Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO 薄膜的 XRD 图谱

表 1 XRD 图谱结构常数的计算结果

样品	<i>d</i> (002)/nm	<i>d</i> (101)/nm	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>D</i> /nm
ZnO	0.2561	0.2440	0.3414	0.5122	23.84
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	0.2545	0.2424	0.3393	0.5090	30.67
Zn _{0.95} Sn _{0.05} O	0.2542	0.2417	0.3389	0.5084	64.37
Zn _{0.95} Co _{0.03} Sn _{0.02} O	0.2547	0.2422	0.3396	0.5094	64.36

3.3. Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O 薄膜的 XPS 分析

进而采用 XPS 分析了 Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O 样品中元素的价态,结果如图 3 所示. Zn2p_{1/2} 和 Zn2p_{3/2}

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

式中 c_0 为粉末的晶格常数 (0.5026 nm), c 为 Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO 薄膜样品的晶格常数. 若计算结果为正值,则薄膜沿 *c* 轴方向受到的轴应力为压应力,反之则为张应力. 经计算所有样品的轴应力都为张应力.

根据 XRD 衍射峰的峰形,采用布拉格公式和谢乐公式可以计算出薄膜的微结构数据,如表 1 所示. 从表中可以看出,与稳定的 ZnO 晶格常数相比,在玻璃衬底上制备的纯 ZnO 薄膜的晶格常数要小. 同时,与纯 ZnO 样品相比,Co,Sn 掺杂 ZnO 薄膜的 *a* 轴和 *c* 轴的晶格常数均同时变小. 这是因为半径较小的 Co²⁺, Co³⁺ 离子以替位掺杂形式取代 Zn²⁺ 离子进入 ZnO 晶格,导致样品的晶胞收缩,从而使得薄膜晶格尺寸减小. Sn⁴⁺ 离子半径为 0.069 nm, Zn²⁺ 离子半径为 0.074 nm,故 Sn 掺杂后晶格常数变小也可能是 Sn⁴⁺ 取代 Zn²⁺ 离子进入 ZnO 晶格的缘故. 比较 XRD 图谱的曲线可知,ZnO 中掺入 Co,Sn 后,其衍射峰往大角度方向偏移,例如(002)衍射峰由 34.24° 分别增加到 34.54° 和 34.58° . 这是由于 Co,Sn 离子半径比 Zn 的小,当 Co,Sn 取代 Zn 的位置后,晶面间距 *d* 减小,根据 $2d\sin\theta = \lambda$ 可知 *d* 减小 θ 增大. 这再次证明 Co²⁺, Sn⁴⁺ 离子的掺入导致薄膜的晶格结构发生了规律性的变化. 综合以上分析,我们认为 Co²⁺, Sn⁴⁺ 离子确实掺入了 ZnO 晶格中. Co 单掺 ZnO 薄膜的晶粒尺寸仅为 30.67 nm,而 Sn 单掺以及共掺 ZnO 薄膜中的平均晶粒尺寸约为 64.37 nm 和 64.36 nm,这很好地说明了 Sn 掺杂薄膜的晶化程度较高,晶粒较大,前面的表面形貌分析也证实了这一点.

的峰位分别位于 1021.12 和 1044.16 eV,来源于 Zn²⁺; Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2} 分别位于 486.4 和 494.8 eV,来源于 Sn⁴⁺,与郭佳林等人^[20, 21]的报道结果相一致. Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2} 的中心峰值分别为 799.71

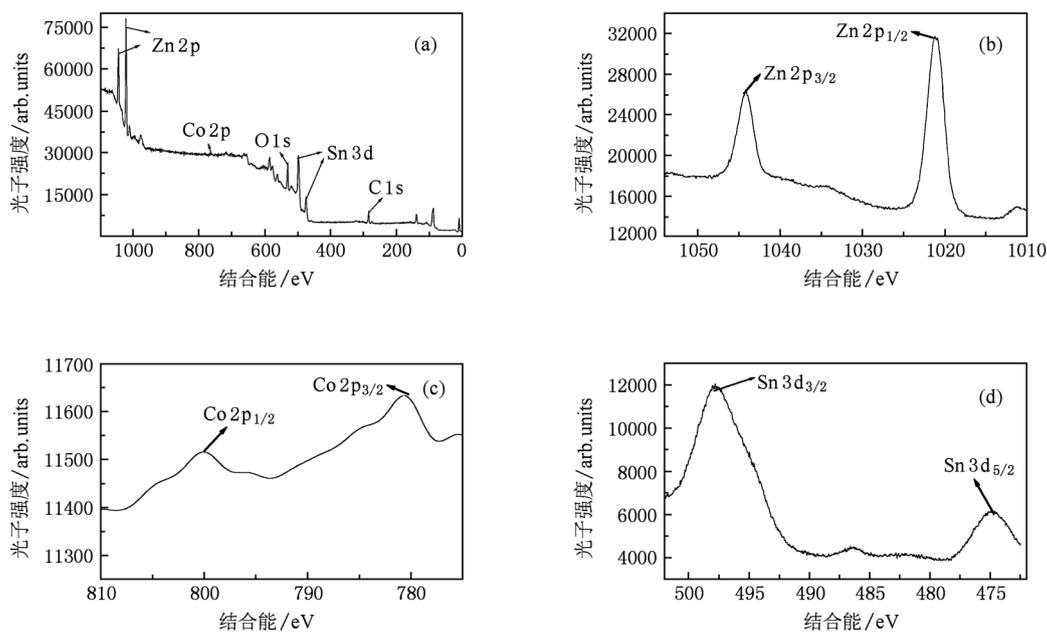


图3 $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 薄膜的 X 射线光电子谱 (a) 样品的 X 射线光电子全谱; (b) Zn2p 的 X 射线光电子谱; (c) Co2p 的 X 射线光电子谱; (d) Sn3d 的 X 射线光电子谱

和 780.79 eV, 来源于 Co^{2+} , 表明 Co 离子和氧结合在一起且以 Co^{2+} 离子的形式存在, 与李惠等人^[22] 的报道结果相一致.

3.4. $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的发光特性

图 4 和图 5 分别是用波长为 260 nm 和 325 nm 的激发光在室温下测量的 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的 PL 谱, 所有样品均观察到了较强的蓝光双峰带和较弱的绿光发光带. 当激发波长为 260 nm 时, 纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品的蓝光双峰的峰位分别出现在 420 和 484 nm 附近, 与吴定才等^[23] 在 Co 掺杂 ZnO 和 Co, Cu 共掺的 ZnO 薄膜的 PL 谱中观察到的蓝光双峰一致. 而 Sn 掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱中还观察到了 483 和 485 nm 附近的蓝光峰, 我们认为蓝光发射峰发生一定的移动是由于 Sn 掺杂能够有效地调整其能带宽度, 从而通过改变禁带宽度使其发光行为发生了变化. 从图中还可以看出, Co, Sn 的掺入导致 ZnO 薄膜的发光强度发生明显减弱, 这可能是由于 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子替代 Zn^{2+} 离子进入 ZnO 晶格破坏了薄膜的晶体结构, 进而影响了薄膜的发光特性.

当激发波长为 325 nm 时 (如图 5 所示), 在所有样品中也均观察到了位于 420 和 484 nm 附近的

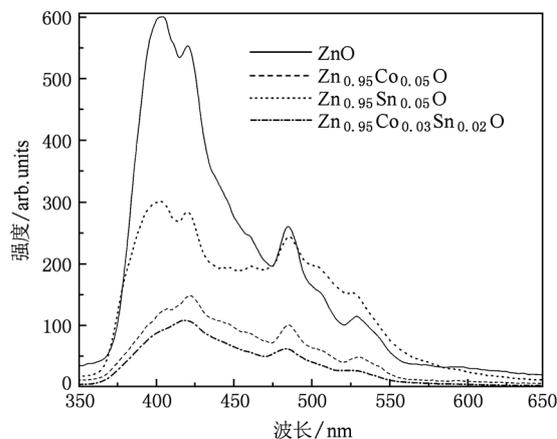


图4 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜样品的 PL 谱 (激发波长为 260 nm)

蓝光发射, 此外, 我们还观察到了第三个蓝光发光带. 对于纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品, 此发光带分别位于 440 和 446 nm 附近, 吴定才、王卿璞等^[23, 24] 也分别观察到了 440 和 446 nm 附近的蓝光发射, 并认为其来源于电子由氧空位浅施主能级到价带的跃迁. 从图中可以看出, 随着 Sn 的掺入, 此发光带移至 442 nm 处, 这是由于 Sn 掺杂影响了薄膜中氧空位缺陷浓度, 进而改变了薄膜的禁带宽度. 以上分析表明 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子进入 ZnO 晶格而导致

氧空位缺陷.

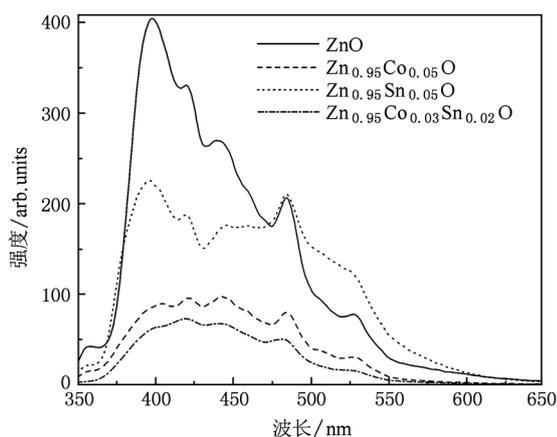


图5 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜样品的 PL 谱(激发波长为 325 nm)

XPS 研究表明在 Co, Sn 原子掺杂 ZnO 薄膜中, 掺杂原子以 Co^{2+} 和 Sn^{4+} 离子的形式存在, 同时由于 Co^{2+} 离子半径(0.072 nm)和 Sn^{4+} 离子半径(0.069 nm)均小于 Zn^{2+} 离子半径(0.074 nm), 容易形成替位式杂质或填隙式杂质, 故它们将以替位式掺杂或填隙式掺杂进入到 ZnO 晶格, 从而改变了薄膜中锌空位和锌填隙缺陷浓度, 这样便调节了 ZnO 薄膜中的蓝光发射. 因此, 我们认为 Co, Sn 掺杂 ZnO 薄膜样品中的蓝光发射来源于掺杂所引起的缺陷能级的跃迁, 相关文献也认为蓝光双峰的发射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. 在 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的 PL 谱中, 我们还观察到了位于 528 nm 左右较弱的绿光发光带, 其来源于电子由导带底到氧空位缺陷能级的跃迁^[24]或导带底到氧反替位 Zn 缺陷能级的跃迁^[25], 这再次证明了 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子进入 ZnO 晶格导致氧空位缺陷或氧反替位 Zn 缺陷发生了变化.

文献表明可见光区的发光主要是由 ZnO 薄膜中的缺陷浓度决定的, ZnO 内禀缺陷主要有锌填隙 (Zn_i) 缺陷、锌空位 (V_{Zn}) 缺陷、锌反位 (Zn_o) 缺陷、氧空位 (V_o) 和氧错位 (O_{Zn}) 缺陷. 因此, 对 ZnO 进行掺杂能够有效地控制锌填隙、锌空位、锌反位、氧空位和氧错位等缺陷能级的浓度, 进而调控掺杂 ZnO 薄膜中的可见光发射. 理论上利用全势能线性多重轨道 (FP-LMTO) 方法^[26, 27]可计算出 ZnO 薄膜中的缺陷能级, 由计算结果可知, 锌填隙 (Zn_i) 原子到价带顶的能量差为 2.9 eV, 锌空位 (V_{Zn}) 到价带底的能量差为 2.57 eV, 与我们观察到的蓝光双峰所对应的能量(分别为 2.96 和 2.56 eV)非常接近, 这再

次证明了蓝光发射确实与锌缺陷有关. 同时, 利用同样的方法也可以计算出导带底到氧位错 (O_{Zn}) 缺陷能级差为 2.38 eV, 与实验所得样品中 526 nm (2.36 eV) 绿光发光峰能量近似. 而计算得到的导带底到氧填隙能级差为 2.28 eV, 与前面观察到的实验数据相距很大, 这是由于氧离子半径(0.140 nm)远大于锌离子半径(0.074 nm), 很难形成填隙缺陷. 因此, 我们认为这里绿光发光主要来源于导带底到氧位错缺陷能级间的跃迁.

值得注意的是, 在纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中, 我们还观察到了 403 nm (激发波长为 260 nm) 和 396 nm (激发波长为 325 nm) 处的紫外发光峰. 目前, 对于紫外发光机理的理论解释已达成一致^[28, 29], 普遍认为是来源于带边自由激子的辐射复合. 此外, 在样品的 PL 谱中, 可以观察到紫外/蓝光和绿光发光都具有宽带发光特性, 这是由于掺杂浓度较高造成氧位错缺陷能级的加强, 从而在能带中形成了杂质带, 并与主带重叠所导致的结果.

4. 结 论

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上成功制备了 Co, Sn 单掺及共掺 ZnO 薄膜, 并对样品的表面形貌、晶体结构、原子价态及光学特性进行了系统研究, 主要得到以下结论: 1) 通过对 Co, Sn 掺杂 ZnO 薄膜形貌的观察, 发现掺杂之后薄膜的表面更均匀, 通过对比还可以清晰地看出 Co 掺杂只是轻微地影响了 ZnO 的生长, 而 Sn 掺杂却能有效地改善 ZnO 薄膜的表面形貌. 2) X 射线光电子能谱 (XPS) 的分析结果表明钴和锡分别是以 Co^{2+} 和 Sn^{4+} 的形式存在于薄膜之中, 说明 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子掺入了 ZnO 晶格结构. 3) X 射线衍射 (XRD) 测试发现 Co, Sn 元素的掺入并未引起 ZnO 结构相变, 也没有引入杂质相, 所有样品都具有 c 轴择优取向. 与纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品相比, Sn 掺杂薄膜的晶化程度更高. 同时, Co, Sn 掺入后, 因其离子半径较小, 薄膜的 X 射线衍射峰均有向高角度略有移动. 4) 荧光光谱研究发现, 在不同波长激发光的激发下, 样品都具有蓝光和绿光范围的宽带发光特性, 在纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中紫外发光峰最强. 分析认为, Co, Sn 元素的掺入改变了薄膜的禁带宽度, 同时影响着薄膜中氧空位、锌空位和锌填隙缺陷的浓度, 因此可以通过改变掺杂元素的种类及掺杂量来调

节 ZnO 薄膜的发光性质.

- [1] Rodriguez J A, Jirsak T, Dvorak J, Sambasivan S, Fischer D 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 319
- [2] 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
- [3] Zhang X J, Ma H L, Li Y X, Wang Q P, Ma J, Zong F J, Xiao H D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2385
- [4] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z, Chang S H, Ho S X, Seelig E W, Liu X, Chang R P H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5584
- [5] Li Y, Meng G W, Zhang L D, Phillip F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2011
- [6] Jiao S J, Lü Y M, Shen D Z, Zhang Z Z, Li B H, Zhang J Y, Zhao D X 2006 *Chin. J. Lumin* **27** 499 (in Chinese) [矫淑杰、吕有明、申德振、张振中、李炳辉、张吉英、赵东旭 2006 发光学报 **27** 499]
- [7] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, Wang C P, Zhou J, Li Y, Liu Y M, Lü Q R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1116 (in Chinese) [杨景景、方庆清、王保明、王翠平、周军、李雁、刘艳美、吕庆荣 2007 物理学报 **56** 1116]
- [8] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌、周勋、徐明、丁迎春、段满益、令狐荣锋、祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [9] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701
- [10] 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]
- [11] Liu B, Wu Y S, Wu L L, Tian F, Dou Z W, Mao H Z 2008 *Chin. J. Lumin* **29** 532 (in Chinese) [刘宝、吴佑实、吴莉莉、田芳、窦珍伟、毛宏志 2008 发光学报 **29** 532]
- [12] Shan F K, Kim B I, Liu G X, Liu Z R, Sohn J Y, Lee W J, Shin B C, Yu Y S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4772
- [13] Wen J, Chen C L 2008 *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science)* **31** 732 (in Chinese) [文军、陈长乐 2008 四川师范大学学报(自然科学版) **31** 732]
- [14] Wang D Y, Gao S X, Li G, Zhao M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3473 (in Chinese) [王德义、高书霞、李刚、赵鸣 2010 物理学报 **59** 3473]
- [15] Xu M, Zhao H, Ostrikov K, Duan M Y, Xu L X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043708
- [16] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong C J, Linghu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚、段满益、徐明、周勋、陈青云、董成军、令狐荣峰 2009 物理学报 **58** 1166]
- [17] Vaezi M R, Sadmezhaad S K 2007 *Materials and Design* **28** 1065
- [18] Bougrine A, El Hichou A, Addou M, Ebothe J, Kachouane A, Troyon M 2003 *Materials Chemistry and Physics* **80** 438
- [19] Holmelund E, Schou J, Tougaard S, Larsen N B 2002 *Appl. Surf. Sci.* **197** 467
- [20] Guo J L, Chang Y Q, Wang M W, Lu Y D, Long Y 2009 *Functional Materials* **40** 332 (in Chinese) [郭佳林、常勇勤、王明文、陆映东、龙毅 2009 功能材料 **40** 332]
- [21] Meng H, Wang C 2007 *Chinese Journal of Semiconductors* **28** 267 (in Chinese) [孟慧、王聪 2007 半导体学报 **28** 267]
- [22] Li H, Wang W, Jiang G S 2008 *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory* **25** 742 (in Chinese) [李惠、汪雯、江国顺 2008 光谱实验室 **25** 742]
- [23] Wu D C, Hu Z G, Duan M Y, Xu L X, Liu F S, Dong C J, Wu Y N, Ji H X, Xu M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7261 (in Chinese) [吴定才、胡志刚、段满益、徐禄祥、刘方舒、董成军、吴艳南、纪红萱、徐明 2009 物理学报 **58** 7261]
- [24] Wang Q P, Zhang D H, Ma H L, Zhang X H, Zhang X J 2003 *Appl. Surf. Sci.* **220** 12
- [25] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [26] Posada E, Tobin G, McGlynn E, Lunney J G 2003 *Appl. Surf. Sci.* **208** 589
- [27] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, Xu F Q, Pan H B 2001 *Sci. Chin. Ser. A* **31** 358 (in Chinese) [徐彭寿、孙玉明、施朝淑、徐法强、潘海斌 2001 中国科学, A 辑 **31** 358]
- [28] Liu J D, Wang Y H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3558 (in Chinese) [刘吉地、王育华 2010 物理学报 **59** 3558]
- [29] Zhao Y Z, Chen C L, Gao G M, Yang X G, Yuan X, Song Z M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3132 (in Chinese) [赵跃智、陈长乐、高国棉、杨晓光、袁孝、宋宙模 2006 物理学报 **55** 3132]

Effects of Co and/or Sn doping on crystal structures and optical properties of ZnO thin films*

Wu Yan-Nan¹⁾ Xu Ming^{1)2)†} Wu Ding-Cai¹⁾ Dong Cheng-Jun¹⁾ Zhang Pei-Pei¹⁾ Ji Hong-Xuan¹⁾ He Lin¹⁾

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

2) (*Key Lab of Information Materials of Sichuan Province, South-west University for Nationalities, Chengdu 610041, China*)

(Received 12 July 2010; revised manuscript received 15 October 2010)

Abstract

The Co and/or Sn doped ZnO thin films are deposited on the glass substrates by the sol-gel method. The effects of Co and/or Sn doping on surface morphologies and microstructures of ZnO films are investigated by metallurgical microscope and X-ray diffraction (XRD). The XRD results indicate that all the ZnO samples show preferential orientation along the (002) direction, and that the Sn-doped ZnO thin film exhibits the best c-axis orientation and largest grain size. XPS results reveal that Co and Sn elements exist as Co^{2+} and Sn^{4+} , indicating that Co and Sn ions have entered into the ZnO crystal lattices successfully. Strong blue double emission and weak green emission are observed in the PL spectra of all the samples. In addition, the ultraviolet peaks appear in the undoped and the Co-doped ZnO thin films. Our results reveal that the Co and/or Sn doping can tune the band gap, meanwhile, such a doping can also affect oxygen dislocation, zinc oxygen and zinc interstitial defect concentrations. Finally, the possible luminescence mechanisms of Co and/or Sn doped ZnO films are discussed.

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

PACS: 75.50.Pp, 81.05.Dz, 78.40.-q, 78.55.-m

* Project supported by the Scientific Research Fund of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 2006C020) and the Talent Fund of South-west University for Nationalities, China (Grant No. 26727501).

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