

Fe, Co 共掺杂 ZnO 薄膜结构及发光特性研究*

张丽 徐明[†] 余飞 袁欢 马涛

(西南民族大学电气信息工程学院和信息材料四川省重点实验室, 成都 610041)

(2012年7月18日收到; 2012年8月17日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法在玻璃衬底上制备了 Fe, Co 共掺 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) 系列薄膜. 通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子谱 (XPS) 和光致发光 (PL) 谱对薄膜样品的表面形貌、晶体结构、成分和光学性能进行了研究. XRD 结果表明所有 ZnO 薄膜样品都呈六方纤锌矿结构, 在样品中没有观察到与 Fe 和 Co 相关的团簇, 氧化物及其他杂相的衍射峰, 表明共掺杂改善了 Fe 或 Co 在 ZnO 的分散性. XPS 测试结果揭示样品中 Co 离子的价态为 +2 价; Fe 离子的价态为 +2 价和 +3 价共存, 但 Fe 相对浓度的增大导致 Fe^{3+} 含量增加. 所有样品的室温光致发光谱 (PL) 均观察到紫外发光峰和蓝光双峰, 其中 Fe, Co 共掺 ZnO 薄膜的紫外发光峰较本征 ZnO 出现蓝移, 蓝光双峰峰位没有变化, 但发光强度有所减弱; 而掺杂 ZnO 薄膜的绿光发光峰几乎消失. 最后, 结合微结构和成分分析对薄膜样品的发光机理进行了讨论.

关键词: ZnO 薄膜, 溶胶-凝胶法, 掺杂, 光致发光

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

DOI: 10.7498/aps.62.027501

1 引言

ZnO 是一种性能优异的 II-VI 族宽禁带化合物半导体材料, 其晶体结构为六方纤锌矿型, 具有光学透明特性. ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 可用于紫外发光设备, 这也使它成为磁光器件理想的候选材料^[1,2]. 此外, 由于它具有优异的光学电学性能, 以及高的热稳定性和化学稳定性, 使得 ZnO 薄膜在固态气体传感器^[3,4], 光学装置^[5], 场效应晶体管^[6], 染料敏化太阳能电池^[7] 等领域得到了广泛应用. 因此研究 ZnO 薄膜的发光特性及发光机理具有十分重要的意义. 近几年来, 人们开始尝试在 ZnO 中掺入金属来改善其光, 电, 磁性能. 例如, Kumar 等^[8] 利用分子束外延法在 ZnO 中掺入 Fe 元素, 制得的 ZnO:Fe 薄膜具有较高的电导特性, 其常温下的电阻率达到了 $2.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$. Shan 等^[9] 对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质进行研究, 发现掺 Mg 后薄膜的带边发射较本征 ZnO 薄膜发生了蓝移. Cui

等^[10] 采用水热法合成了 Co 掺杂 ZnO 纳米线, 在室温下观察到 379 nm 和 550 nm 处的 PL 峰, 随掺杂浓度的增大 379 nm 处的峰位发生红移且 FWHM 增大, 而 550 nm 处的峰位强度增强. 目前, 对氧化锌各种金属共掺杂的研究越来越引起人们的重视, 已经有一些作者研究了在多种基片上共掺生长的 ZnO 薄膜的光磁特性^[11-17]. 其中, 李爱侠等^[13] 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. Han 等^[14] 研究发现 ZnO 中单独掺 Fe 时其 T_c 值很低, 但掺入少量 Cu 后其铁磁性转变温度达到了 550 K. Lathiotakis 等^[17] 制备的钴, 铜共掺杂氧化锌系统具有铁磁性. 以上研究表明同时掺入两种不同的金属杂质已成为一种改变 ZnO 光学和磁学性质的可行方法. Fe, Co 都是典型的过渡族金属元素, 它们的二价离子半径接近 Zn 离子半径, 比较容易实现掺杂, 且能以替位形式存在于 ZnO 四面体结构中, 因而可通过改变 ZnO 的缺陷浓度实现对 ZnO 薄膜光学特性的调节. 自 Ueda 等^[18] 首先在 Co 掺

* 四川省学术和技术带头人培养基金 (批准号: 25727501)、西南民族大学研究生学位点建设项目 (批准号: 2012XWD-S0805) 和西南民族大学研究生创新型科研项目 (批准号: CX2013SZ03) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn

杂 ZnO 薄膜中观察到铁磁性之后, 对 Co 掺杂 ZnO 的结构, 光学和磁学等性质的研究引起了人们极大的兴趣. 同时, Fe 具有多种价态, 复杂的能级结构, 以及 Fe 可以降低禁带宽度^[19], 细化 ZnO 的晶粒尺寸^[20]等优点, 亦会影响 ZnO 薄膜电学特性. 目前, 国内外对于 Fe, Co 共掺 ZnO 的研究主要集中在纳米材料的磁学性能方面, 研究结果表明 Fe, Co 共掺 ZnO 薄膜^[21]、纳米线^[22]、和纳米棒^[23]在室温下都具有铁磁性. 而关于 Fe, Co 共掺杂 ZnO 薄膜发光性质的研究还较少. 因此, 为了提高 ZnO 纳米材料的光电性能并探讨其潜在的应用, 有必要对掺杂材料的光学性质进行更深入的研究. 而且, 在 ZnO 掺过渡金属系统中高浓度的 Fe 掺杂会导致相分离, 那么 Fe, Co 共掺之后能否改善 Fe 的分散性进而提高其掺杂浓度, 这同样也是一个值得关注的问题. 本文采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ 系列薄膜, 并探讨了不同的 Fe、Co 掺杂浓度对薄膜表面形貌、结晶性能以及光致发光谱的影响.

2 实验

2.1 样品制备

将一定比例的二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 四水合氯化亚铁 $[\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和四水合乙酸钴四水 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 40 ml 的无水乙醇中, 然后加入一定量的乙醇氨 (MEA) 作为稳定剂. 将配制好的溶液置于 60 °C 的水浴中, 持续恒温搅拌 2 h, 使其无颗粒和沉淀物, 形成透明匀质溶胶, 并将搅拌后的透明溶胶放置 3 d. 然后, 将之前清洗过且烘干的载玻片放在匀胶机上, 在较低转速下 (500 r/min) 用滴管在衬底上滴上适量溶胶, 然后在 3000 r/min 的转速下旋转 30 s, 使溶胶均匀覆盖于衬底表面. 涂膜结束后立即将基片放入鼓风干燥箱中在 120 °C 自然状态下热处理 10 min, 待自然冷却至室温后即可进行第二次涂膜. 重复以上涂膜, 热处理过程 10 次, 薄膜即可达到所需厚度. 最后对样品进行退火处理, 即将表面附有溶胶的玻璃片放入马弗炉, 从室温升到 250 °C 时热处理 10 min, 接着在 450 °C 的高温下持续保温 2 h. 这样即可制得品质优良的薄膜样品.

2.2 样品测试

利用扫描电子显微镜 (SEM) 分析薄膜的表面微观结构. 利用 DX-2000 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha_1$ 射线, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) 分析薄膜的表面微观结构和晶格结构, 扫描角度 (2θ) 为 20°—80°. 利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析 Co, Fe 在薄膜中的价态. 最后还使用 LS-55 型荧光分光光度计测量了样品的光致发光性能, 激发光源波长 325 nm, 测量范围为 325—650 nm. 所有测试都在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 薄膜样品的形貌分析

首先, 对样品进行 SEM 测量以了解薄膜的表面形貌与结构. 从图 1 可看出, 纯 ZnO 表面起伏较小且十分平整、光滑, 颗粒大小均匀, 尺寸在 15—20 nm 之间. 当铁的浓度 $x = 0.03$ 的时候, 一些球状颗粒较为均匀的分布在薄膜表面, 致密性降低, 颗粒大小比纯 ZnO 略小一些. 当铁、钴的浓度分别都为 0.05 的时候, 薄膜晶粒大小不均匀, 出现一些较大尺寸的颗粒附着在薄膜表面, 尺寸约为 25 nm. 进一步增大铁掺杂浓度至 $x = 0.07$ 时 (图 1(d)), 薄膜表面出现较大尺寸的针形颗粒, 大小介于 25—30 nm 之间, 颗粒分布均匀性变得更差.

3.2 薄膜样品的结晶行为

ZnO 薄膜样品的 X 射线衍射图谱 (XRD) 如图 2 所示. 从图中可看出所有薄膜样品的 XRD 衍射图谱与纯 ZnO 主衍射峰基本相同, 没有发现与 Fe 和 Co 相关的团簇或其氧化物或其他杂相的衍射峰, 表明过渡金属元素 Fe, Co 掺入 ZnO 中并没有破坏其晶体结构, 所有样品都保持了六角纤锌矿结构. 而 Wei 等^[24] 在铁掺杂浓度为 7% 的 ZnO 薄膜中发现了 Fe_3O_4 杂相. 我们认为这是由于钴的掺入, 改善了 Fe 的分散性进而提高其掺杂浓度.

从图 2 中还可以看出掺杂样品的 (002) 衍射峰分别位于 $2\theta = 34.36^\circ, 34.36^\circ, 34.31^\circ, 34.44^\circ$ 处, 其峰位发生了一定的偏移, 这表明掺杂后晶格常数以及晶粒尺寸发生了改变. 与纯 ZnO 相比, 掺杂后的 ZnO 薄膜样品的 (002) 峰半峰宽变大, 强度降低. 说明共掺杂 ZnO 薄膜的颗粒尺寸减小, 晶体质量变差. Wang 等^[25] 利用磁控溅射技术制备了 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜, 实验结果表明 2% 的 Fe 掺杂弱化了

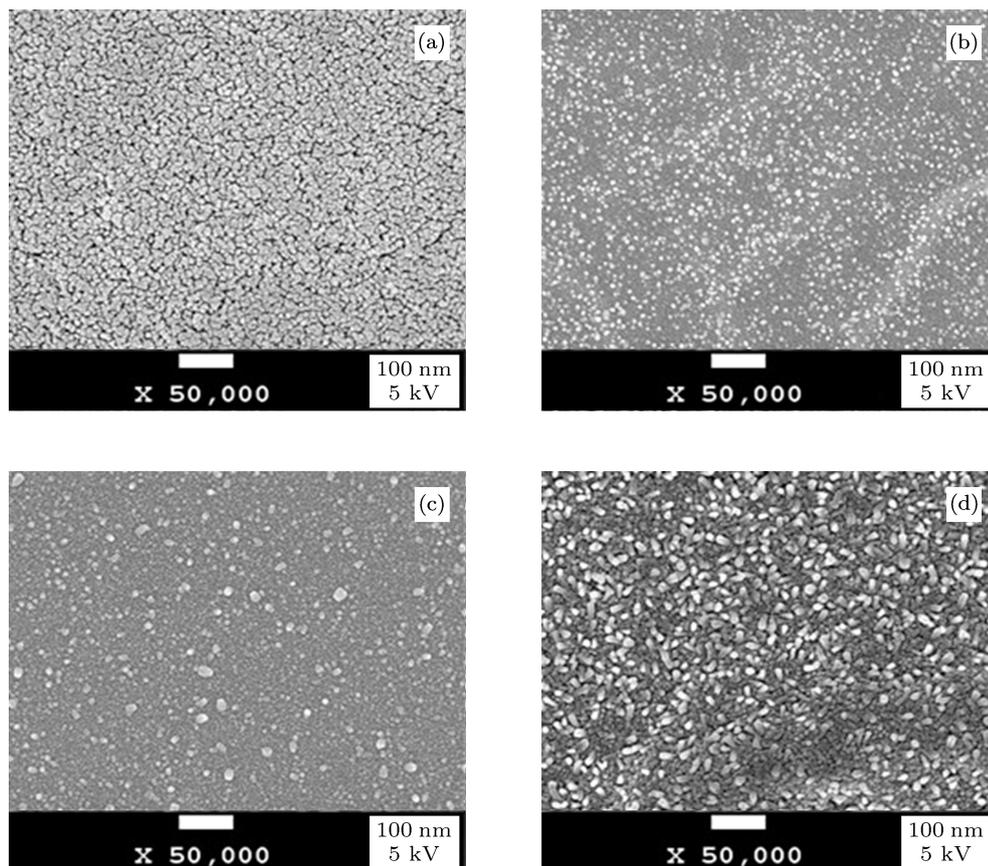


图1 Fe, Co 共掺 $Zn_{0.9}Fe_xCo_{0.1-x}O$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜的 SEM 图片 (a) 纯 ZnO 薄膜; (b) $Zn_{0.9}Fe_{0.03}Co_{0.07}O$ 薄膜; (c) $Zn_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}O$ 薄膜; (d) $Zn_{0.9}Fe_{0.07}Co_{0.03}O$ 薄膜

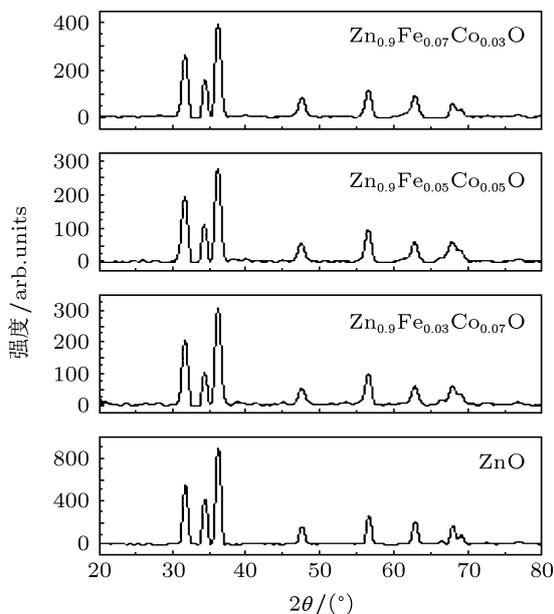


图2 Fe, Co 共掺 $Zn_{0.9}Fe_xCo_{0.1-x}O$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜的 XRD 图谱

ZnO 薄膜沿 c 轴择优生长的取向性, 会降低 ZnO 薄膜的晶化质量. (002) 衍射峰的位置与 ZnO 薄膜

的内应力有关, 而内应力 δ 是反映薄膜结晶质量的一个很重要的参数, 可根据公式 $\delta = 4.536 \times 10^{11}(c_0 - c)/c_0$ 来计算, 式中 c_0 为 ZnO 的晶格常数 (0.5026 nm). 如计算结果为正值, 则说明薄膜沿 c 轴方向受到压应力的作用, 反之为张应力. 我们的计算结果表明, 所有样品所受的轴应力均为张应力.

利用谢乐公式计算薄膜的晶粒尺寸: $D = 0.89\lambda/B\cos\theta$, 式中 D 为晶粒尺寸, B 是半高宽, θ 是衍射角, λ 为 X 射线源波长 (0.154056 nm). 表 1 中列出了根据 XRD 图谱计算得到的 $Zn_{0.9}Fe_xCo_{0.1-x}O$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜在室温下的结构常数. 从表 1 中可以看出, 随着铁掺杂浓度的增加样品 (002) 衍射峰的半高宽先增大后减小, 对应的晶粒尺寸也随之先减小后增大, 而晶格常数 a , c 的变化则是先增大后减小. 由于 Co^{2+} 离子半径 (0.072 nm) 与 Zn^{2+} 离子半径 (0.074 nm) 相差不大, 离子替代后不会引起晶格常数太大的变化, 所以样品晶格常数的变化主要是由 Fe 离子所引起的. 在以往的研究中, Karmakar 等^[26] 曾发现 Fe^{2+} , Fe^{3+}

元素共存于 ZnO 纳米晶样品中. 由于本次实验是在空气中退火, Fe^{2+} 极易被氧化成 Fe^{3+} . 所以, Fe^{2+} , Fe^{3+} 元素很可能共存于我们所制备的薄膜样品中. 已知 Fe^{2+} 的离子半径是 0.078 nm, Fe^{3+} 的离子半径是 0.064 nm. 一般情况下, Fe 掺杂浓度越大, 它保持二价以替位掺杂形式取代锌离子就越困难. 所以在掺铁浓度较大的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ 薄膜中, 半径较小的 Fe^{3+} 占主导, 这就会导致薄膜晶胞收缩, 从而使晶格常数变小.

3.3 样品的 XPS 分析

进一步采用 X 射线光电子谱分析了薄膜样品中 Fe, Co 元素的化合价态, 结果如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$) 样品中 Co $2p_{3/2}$ 峰分别位于 780.26, 779.64, 779.38 eV, 而 Co(金属)、 Co^{2+} (CoO) 和

Co^{3+} (Co_2O_3) 的 Co $2p_{3/2}$ 的结合能峰位分别为 777.8, 780, 780.9 eV, 由此可判断 Co 元素是以 +2 价态离子掺入到 ZnO 薄膜中的. 从图 3(b) 中可以发现, $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$) 样品中 Fe $2p_{3/2}$ 峰分别位于 710.30, 710.44, 710.66 eV, 不同于金属 Fe 的 Fe $2p_{3/2}$ 结合能峰位 (706.75 eV), 而介于 Fe^{2+} (FeO) 结合能峰位 710.0 eV, 与 Fe^{3+} (Fe_2O_3) 结合能峰位 710.9 eV 之间, 表明 Fe^{2+} , Fe^{3+} 共存在于 ZnO 薄膜中, 与 Karmakar 等 [26] 报道结果一致. 当 Fe 的掺杂浓度较低, Fe 的结合能值最小, 其值更接近 Fe^{2+} 的结合能. 随着 Fe 掺杂浓度的增大, Fe 的结合能增大, 其值更接近 Fe^{3+} 的结合能. 所以, Fe, Co 掺杂浓度固定在百分之十时, Fe 相对浓度较低的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ 薄膜中, Fe^{2+} 占主导, 而 Fe 相对浓度较高的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ 薄膜中, Fe^{3+} 占主导. 这也证实了 XRD 测试分析中的推断, Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 离子以替位式掺杂进入 ZnO 晶格.

表 1 根据 XRD 图谱计算得到 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜的结构常数

样品	D/nm	$d(002)/\text{nm}$	$d(101)/\text{nm}$	a/nm	c/nm	$B(002)/(^{\circ})$
ZnO	17.97	0.2608	0.2473	0.3249	0.5216	0.436
$\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.07}\text{O}$	14.39	0.2608	0.2483	0.3252	0.5216	0.519
$\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	13.45	0.2611	0.2482	0.3256	0.5222	0.562
$\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.03}\text{O}$	14.77	0.2602	0.2481	0.3247	0.5204	0.521

3.4 样品的发光特性分析

图 4 是 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ 薄膜在室温下的 PL 谱, 激发波长为 325 nm. 从图 4 中可以看出在未掺杂的 ZnO 样品可以观察到波长位于 395 nm (3.14 eV) 的紫外发光峰, 波长位于 421 nm (2.95 eV), 484 nm (2.56 eV) 的蓝光发光双峰以及波长位于 530 nm (2.35 eV) 左右的较弱绿光峰. 不同浓度的 Fe, Co 掺入之后, 紫外发光峰出现在 392 nm (3.17 eV) 处, 其光子能量小于 ZnO 的禁带宽度 (3.37 eV), 由此可以认为此峰是由激子直接复合引起的. 此外, 从图中还可以看出, Fe, Co 掺杂使 ZnO 薄膜的近带边发光峰略微蓝移且其强度有所减弱, 这说明 Fe, Co 离子进入到薄膜晶格中, 改变了薄膜的缺陷浓度及结晶质量, 从而对薄膜的光致发光产生了影响.

为了能够看清楚发光峰的位置, 我们对 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ 薄膜样品的 PL 谱进行了分峰

处理, 如图 5 所示. 所有样品蓝光双峰的峰位分别出现在 421 nm (2.95 eV), 484 nm (2.56 eV) 处, 掺杂之后没有改变蓝光发光峰的位置. 因此, 我们认为蓝光双峰来源于 ZnO 薄膜的本征缺陷. 此外, 从图中我们还注意到样品蓝光双峰的强度随着 Fe 掺杂量的增大, Co 掺杂量的减少一直降低. X 射线光电子谱测试结果表明在 Co, Fe 共掺 ZnO 薄膜中, 掺杂原子会以 Co^{2+} 和 Fe^{2+} , Fe^{3+} 离子的形式同时存在, 通过改变薄膜中锌填隙及锌空位浓度调控发光强度. 由于 Co^{2+} 离子半径 (0.072 nm) 和 Fe^{3+} 离子半径 (0.064 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, 故它们将部分以替位式或填隙式掺杂进入到 ZnO 晶格. 而 Fe^{2+} 离子半径 (0.078 nm) 大于 Zn^{2+} 离子半径 (0.074 nm), 在 ZnO 薄膜中主要以替位式杂质存在. 所以在 Fe, Co 共掺 ZnO 薄膜中可能存在着 Co^{2+}

替位, Co^{2+} 填隙, Fe^{2+} 替位, Fe^{3+} 替位, Fe^{3+} 填隙五种杂质, 它们的存在影响着薄膜中锌空位和锌填隙缺陷浓度. 文献 [27] 给出了利用全势线性多重轨道 (FP-LMTO) 方法计算得到的 Zn_i 缺陷能级和 V_{Zn} 缺陷能级间的能量差为 2.6 eV, 该值与图中 484 nm (2.56 eV) 处蓝光峰的能量相近; 文献 [27] 中同时给出的导带底到氧填隙 (O_i) 浅受主能级的能级差为 2.97 eV, 锌填隙 (Zn_i) 缺陷能级到价带顶的能量差为 2.87 eV, 与图中 421 nm (2.95 eV) 处蓝光峰的能量相近. 我们知道, 半径大的 Fe^{2+} 形成填隙的概率小, 而且在制备 ZnO 薄膜时在空气中退火, 由

于缺氧还会使过量的锌成为填隙原子. 一般而言, Zn_i 缺陷相对于 V_{Zn} 缺陷易于形成. 故蓝光双峰可能与锌填隙 (Zn_i) 缺陷的浓度相关. 在空气中退火且随 Fe 浓度的增大, Fe^{3+} 占主导, 而 Fe^{3+} 半径比 Zn^{2+} 半径小, 在薄膜中更容易形成填隙式杂质. 这样随 Fe 浓度的增大, 锌填隙 (Zn_i) 缺陷就会减少, 从而其蓝光发光强度会有所减弱. 换言之, 蓝光发光强度的减弱, 说明 Fe 含量过高可能对样品的荧光性能有猝灭作用. 综上所述, Fe, Co, 掺杂含量的不同对薄膜荧光性能有明显的影响.

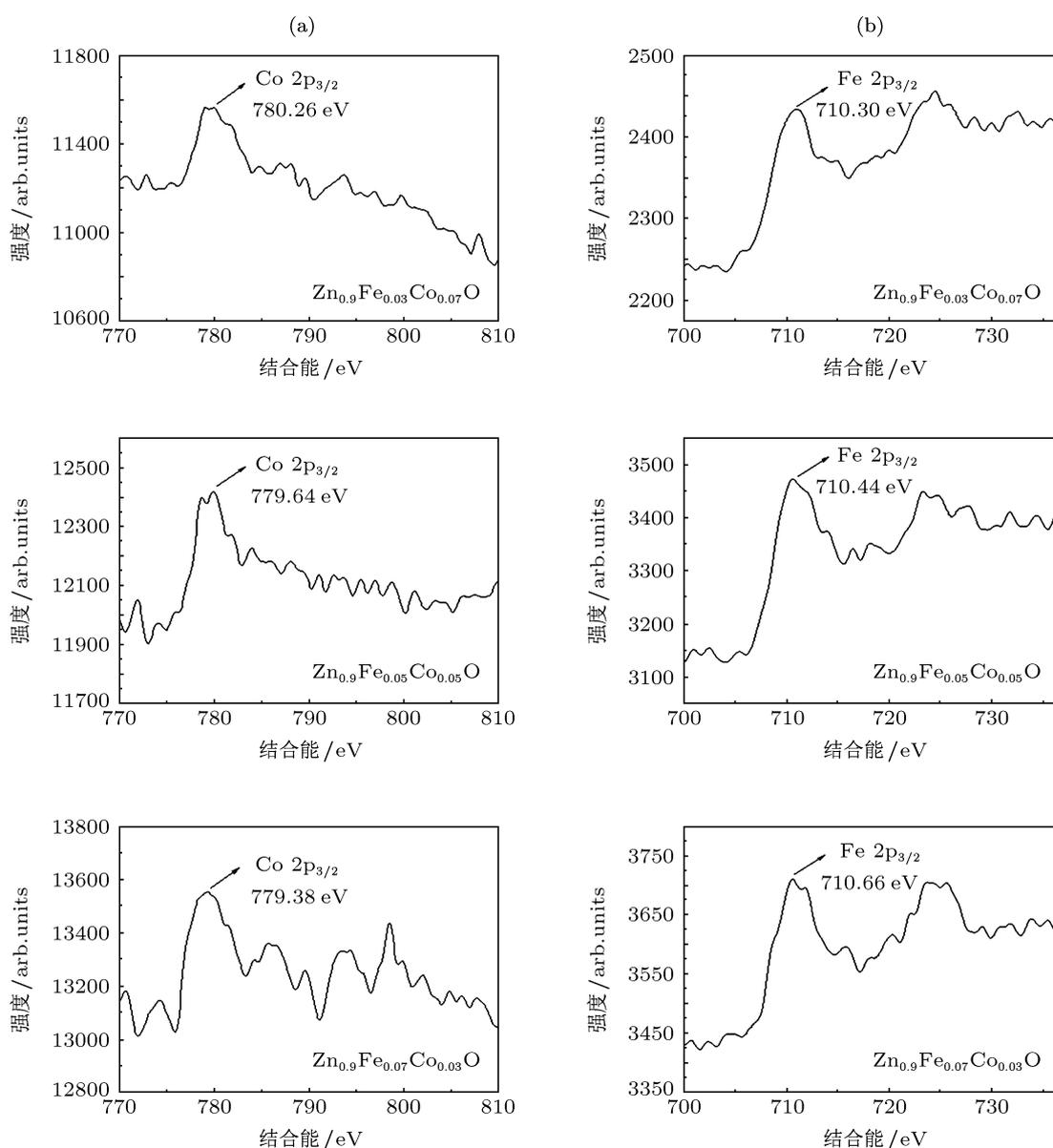


图3 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜的 X 射线光电子谱 (a) $\text{Co } 2p_{3/2}$ X 射线光电子谱; (b) $\text{Fe } 2p_{3/2}$ X 射线光电子谱

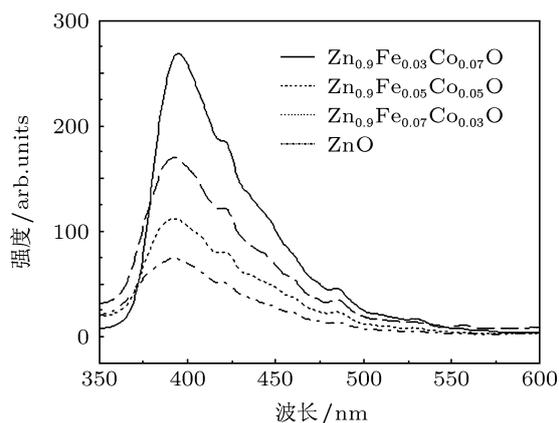


图4 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜样品的 PL 谱 (激发波长为 325 nm)

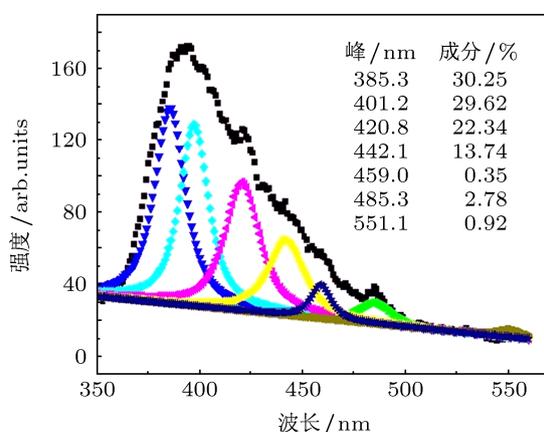


图5 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ 薄膜样品 PL 谱的分峰光谱 (激发波长为 325 nm)

最后,从图4中还可以看出,相比于纯 ZnO,在铁掺杂浓度较低时,样品中的绿光发光中心红移到 550 nm 处,且强度较弱,相应的光子能量为 2.24 eV.迄今为止,对绿光的发光机理还没有统一的认识.王凯等^[28]认为绿光的产生是由于氧空位 V_{O} 缺陷能级到锌空位 V_{Zn} 缺陷能级的跃迁引起.林碧霞等

^[29]则认为 ZnO 中的绿光发光中心主要来源于导带底到氧错位缺陷能级的跃迁.根据全势线性多重轨道方法的计算结果可知导带底到氧填隙能级差为 2.28 eV,尽管该值与我们观察到的绿光峰的能量很接近,但是由于氧离子半径 (0.140 nm) 远大于锌离子半径 (0.074 nm),所以事实上氧填隙缺陷是不易形成的.而另一方面,导带底到氧错位缺陷能级差为 2.38 eV,这与实验结果间的差距又太大.基于以上讨论,我们认为样品绿光发光可能主要来源于氧空位到锌空位能级间的跃迁.

4 结论

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ 系列薄膜.通过扫描电镜分析了 Fe, Co 不同掺杂量对 ZnO 薄膜形貌的影响.与纯 ZnO 相比,掺杂之后薄膜表面的均匀性以及致密性降低.过量的 Fe 掺入会使薄膜表面进一步发生凝聚,从而形成大的颗粒附着在表面.XRD 测试表明所有 ZnO 薄膜样品都具有六角纤锌矿结构,没有发现与 Fe 和 Co 相关的团簇,氧化物或其他杂相的衍射峰.对 PL 谱的测试表明所有样品的 PL 谱中都出现了紫外发光峰和蓝光双峰发光峰.分析认为,紫外发光峰主要来源于激子的直接复合,而蓝光双峰与锌填隙 (Zn_i) 缺陷的浓度相关.在空气中退火, Fe^{2+} 易被氧化为 Fe^{3+} , X 射线光电子谱测试也已表明 Fe^{2+} , Fe^{3+} 确实共存于 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ 薄膜中,而 Fe^{3+} 半径比 Zn^{2+} 半径小,在薄膜中容易形成填隙式杂质.这将使得样品的锌填隙 (Zn_i) 缺陷减少,从而使其蓝光发光强度减弱.所有样品中只在 $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ 薄膜中观察到了 555 nm 处的绿光发光峰,分析认为可能来源于氧空位到锌空位能级间的跃迁.

[1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R, Daughton J M, Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
 [2] Awschalom D D, Flatte M E 2007 *Nature Phys.* **3** 153
 [3] Navale S C, Gosavi S W, Mulla I S 2008 *Talanta*. **75** 1315
 [4] Zhang J, Wang S, Wang Y, Xu M, Xia H J, Zhang S, Huang W, Guo X Z, Wu S 2009 *Sens. Actuators B* **139** 411
 [5] Yang P D, Yan H Q, Mao S, Russo R, Johnson J, Saykally R, Morris N, Pham J, He R, Choi H J 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 323
 [6] Wang X D, Zhou J, Song J H, Liu J, Xu N S, Wang Z L 2006 *Nano Lett.* **6** 2768

[7] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R, Yang P 2005 *Nat. Mater.* **4** 455
 [8] Kumar R, Singh A P, Thakur P, Chae K H, Choi W K, Angadi B, Kaushik S D, Patnaik S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 155002
 [9] Shan F K, Kim B I, Liu G X, Liu Z F, Sohn J Y, Lee W J, Shin B C, Yu Y S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4772
 [10] Cui J B, Gibson U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045416
 [11] Wu Y N, Xu M, Wu D C, Dong C J, Zhang P P, Ji H X, He L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077505 (in Chinese) [吴艳南,徐明,吴定才,董成军,张佩佩,纪红莹,何林 2011 物理学报 **60** 077505]

- [12] Wu Z H, Xu M, Duan W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117502 (in Chinese) [吴忠浩, 徐明, 段文倩 2012 物理学报 **61** 117502]
- [13] Li A X, Bi H, Liu Y M, Wu M Z 2008 *Chin. J. Luminescence* **29** 289 (in Chinese) [李爱侠, 毕红, 刘艳美, 吴明在 2008 发光学报 **29** 289]
- [14] Han S J, Song J W, Yang C H, Park S H, Park J H, Jeong Y H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4212
- [15] Hu Z G, Duan Y M, 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]
- [16] 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, 令狐荣峰, 祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [17] Lathiotakis N N, Andriotis A N, Menon M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 193311
- [18] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [19] Wang C Z, Chen Z, He Y, Li L, Zhang D 2009 *Appl. Sur. Sci.* **255** 6881
- [20] Chen Z C, Zhuge L J, Wu X M, Meng Y D 2007 *Thin Solid Films.* **515** 5462
- [21] Cho Y M, Choo W K, Kim H, Kim D, Ihm Y E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3358
- [22] Liu L Q, Xiang B, Zhang X Z, Zhang Y, Yu D P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 063104
- [23] Chen J J, Liu J J, West A, Yan Y F, Yu M H, Zhou W L 2008 *Transactions on Magnetics* **44** 2681
- [24] Wei X X, Song C, Geng K W, Zeng F, He B, Pan F 2006 *J. Phys: Condens. Matter.* **18** 7471
- [25] Wang X B, Song C, Li D M, Geng K W, Zeng F, Pan F 2006 *Appl. Sur. Sci.* **253** 1639
- [26] Karmakar D, Mandal S K, Kadam R M, Paulose P L, Pajarajan A K, Nath T K, Das A K, Dasgupta I, Das G P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144404
- [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] Wang K, Zhou Z W, Liu G M, Li Y X 2006 *Journal of Functional Materials* **6** 867 (in Chinese) [王凯, 周祚万, 刘国梅, 李艳霞 2006 功能材料 **6** 867]
- [29] 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]

Crystal structures and optical properties of(Fe, Co)-codoped ZnO thin films*

Zhang Li Xu Ming[†] Yu Fei Yuan Huan Ma Tao

(Key Lab. of Information Materials of Sichuan Province, School of Electrical and Information Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

(Received 18 July 2012; revised manuscript received 17 August 2012)

Abstract

The Fe, Co-codoped $\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{O}$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) thin films are fabricated on the glass substrates by sol-gel method. The surface morphologies, crystal structures, elements and optical properties of the films are investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL) spectrum. The XRD results reveal that all the ZnO films are of wurtzite structure. The diffraction peaks of the clusters, oxide or other impurity phase related to Fe and Co are not observed in the samples. This indicates that codoped is beneficial to the improvement on the dispersion of Fe or Co in ZnO. XPS results reveal that Co elements exist as Co^{2+} , Fe elements exist as Fe^{2+} and Fe^{3+} , but the increase of relative concentration of Fe leads to the increase of Fe^{3+} content. The ultraviolet emission peak and blue double emission are observed in the PL spectra of all the samples. Compared with the undoped ZnO film, the Co-codoped ZnO film has a blue shift of ultraviolet emission peak of Fe, the unchanged position of the blue double emission peak, and the weakened luminous intensity. Moreover, the green luminescence peak of the doped ZnO film almost disappears. Finally, the luminescence mechanisms of Fe, Co-codoped ZnO films are discussed by combining the microstructures and compositions of the samples.

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

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

DOI: 10.7498/aps.62.027501

* Project supported by the Academic and Technical Leader Training Fund of Sichuan Province (Grant No. 25727501), the Subject Construction Funds of Southwest University for Nationalities of China (Grant No. 2012XWD-S0805), and the Postgraduate Innovative Scientific Research Project of Southwest University for Nationalities, China (Grant No. CX2013SZ03).

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