

过渡金属与F共掺杂ZnO薄膜结构及磁、光特性

周攀钊 袁欢 徐小楠 鹿轶红 徐明

Effects of doping F and transition metal on crystal structure and properties of ZnO thin film

Zhou Pan-Fan Yuan Huan Xu Xiao-Nan Lu Yi-Hong Xu Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247503 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247503

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247503>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀磁半导体(Ga Mn)As薄膜激光诱导超快磁化动力学过程拟合方法探究

Analysis of fitting methods for laser-triggered ultrafast magnetization dynamics in diluted magnetic semiconductor (Ga Mn)As film

物理学报.2015, 64(17): 177503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177503>

高质量稀磁半导体(Ga Mn)Sb单晶薄膜分子束外延生长

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga Mn)Sb single-crystalline films

物理学报.2015, 64(7): 077501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077501>

Cu掺杂ZnO磁性能的实验与理论研究

Magnetic properties of the Cu-doped ZnO: experiments and theory

物理学报.2014, 63(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157502>

热退火对Mn离子注入非故意掺杂GaN微结构、光学及磁学特性的影响

Influences of post-heat treatment on microstructures optical and magnetic properties of unintentionally doped GaN epilayers implanted with Mn ions

物理学报.2014, 63(4): 047501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047501>

Fe Co共掺杂ZnO薄膜结构及发光特性研究

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

物理学报.2013, 62(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.027501>

过渡金属与F共掺杂ZnO薄膜结构及磁、光特性*

周攀钊 袁欢 徐小楠 鹿轶红 徐明†

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

(2015年5月13日收到; 2015年9月28日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了过渡金属元素与F共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$)薄膜, 进而利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见透过谱、光致发光及振动样品磁强计等研究了薄膜的表面形貌、微结构、禁带宽度及光致发光(PL)和室温磁学特性. 研究表明: 掺杂离子都以替位的方式进入了ZnO晶格, 掺杂不会破坏ZnO的纤锌矿结构. 其中 $Zn_{0.93}Co_{0.05}F_{0.02}O$ 薄膜样品的颗粒尺寸最大, 薄膜的结晶度最好且 c 轴择优取向明显; $Zn_{0.93}Mn_{0.05}F_{0.02}O$ 薄膜样品的颗粒尺寸最小, 薄膜结晶度最差且无明显的 c 轴择优取向; Cu, Ni, Fe与F共掺杂样品的颗粒尺寸大小几乎相同. TM 掺杂样品均表现出很高的透过率, 同时掺杂后的薄膜样品的禁带宽度都有不同程度的红移. PL谱观察到 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的发射峰主要由较强的紫外发射峰和较弱的蓝光发射峰组成. $Zn_{0.93}Mn_{0.05}F_{0.02}O$ 薄膜样品的紫外发光峰最弱, 蓝光发射最强, 饱和磁化强度最大; 与之相反的是 $Zn_{0.96}Cu_{0.02}F_{0.02}O$ 薄膜, 其紫外发光峰最强, 蓝光发射最弱, 饱和磁化强度最小. 结合微结构和光学性质对 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的磁学性质进行了讨论.

关键词: ZnO薄膜, 溶胶-凝胶法, 光学性质, 磁学性质

PACS: 75.50.Pp, 81.05.Dz, 75.70.Ak

DOI: 10.7498/aps.64.247503

1 引言

ZnO是一种六角结构的直接带隙宽禁带半导体材料, 在室温下具有较大的禁带宽度(3.37 eV)和较高的激子束缚能(60 meV), 并具有良好的压电、光电和光敏特性, 因此在半导体发光器件及光电传感器等领域具有潜在的应用价值^[1-4]. ZnO基稀磁半导体由于能够将半导体的电荷性和电子自旋集成于一体, 理论和实验都表明过渡金属的掺杂能引起特殊的磁、磁光、磁电等性质. 例如, Wu等^[1]利用第一性原理研究了ZnO纳米线的电学性质和缺陷离子的自旋相互作用导致的磁学性质. 对于掺杂的ZnO体系, Sato和Katayama^[2]以及Dietl等^[3]通过计算发现: 过渡金属掺杂宽禁带半导体在室温下可以得到稀磁半导体, 特别是ZnO

掺杂磁性离子(V, Cr, Fe, Co, Ni)表现为铁磁有序. 值得注意的是, 过渡金属微量共掺杂ZnO体系后, 其微结构、发光特性和室温铁磁性能产生了较大的变化. 随后, 人们对Cu, Fe, Co, Ni等过渡金属共掺杂氧化锌材料的制备、结构和性能进行了大量的研究^[5-13]. 另一方面, Yamamoto和Katayama^[14]提出过渡金属和非金属元素共掺可以使受主能级与施主能级的排斥作用降低, 使得过渡金属与非金属元素共掺杂也成为一种有效改善掺杂ZnO体系的光电、光磁性质的方法^[15,16]. 其中VIIA族元素F由于离子半径与氧离子半径相似, 可以置换出ZnO中的晶格氧甚至有可能形成间隙原子. Shinde等^[17]研究了化学喷雾热解法制备F:ZnO薄膜, 发现通过调节F的掺杂浓度可以极大地优化 c 轴择优取向和改善薄膜的结晶质量.

* 四川省学术和技术带头人培养基金(批准号: 25727502)和西南民族大学研究生学位点建设项目(批准号: 2015XWD-S0805)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hsuming_2001@aliyun.com

Maldonado 等^[18] 研究发现, 适量的 F 掺杂可以提高 ZnO 晶体的晶化率, 但是高浓度的 F 掺杂却不利于 ZnO 结晶. Altamirano-Juarez 等^[19] 通过 F 掺杂增加 ZnO:Al 薄膜中的载流子浓度, 从而提高电导率, 得到高透过、低电阻的半导体薄膜. 目前虽有研究者通过调节 F 掺杂浓度或者过渡金属浓度改善 F:ZnO 薄膜, 然而通过 F 与不同磁性离子共掺杂对 F:ZnO 薄膜微结构和光磁性能的影响鲜有报道. 因此, 为了提高掺杂 F 的 ZnO 纳米材料的光磁性能并探讨其潜在的应用, 有必要对该体系材料的微结构、光学和磁学性质进行深入研究.

本文采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了过渡金属元素与 F 共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) 薄膜, 其中过渡金属的掺杂浓度根据最合适固溶度与局域束缚电子耦合最小量确定^[20,21]. 利用溶胶-凝胶法制备薄膜, 溶液在形成凝胶时, 反应物之间可以在分子水平上被均匀地混合, 通过调节溶胶的 pH 值可以调控薄膜质量^[22-25]. 磁性离子的浓度可以通过控制铁磁源的掺杂量来调节, 缺陷浓度通过掺入 F 来调节. 对于制备的 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜, 我们分析了其形貌、微结构、禁带宽度、发光特性及磁学性质, 并结合相关模型讨论了可能的铁磁性机理.

2 实验

以二水合醋酸锌 ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) 作为前驱体, 乙醇为溶剂, 单乙醇胺 (C_2H_7NO) 为稳定剂, 氟化铵 (NH_4F) 为氟源, 四水合氯化亚铁 ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)、乙酸铜 ($C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$)、乙酸钴四水 ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)、乙酸锰 ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$) 和氯化镍 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 分别为对应的铁源、铜源、钴源、锰源和镍源. 将适量的二水合醋酸锌溶于乙醇中, 再加入一定量的单乙醇胺, 单乙醇胺与二水合醋酸锌的摩尔比为 1, 将混合后的溶液在 60 °C 水浴条件下磁力搅拌 1 h 得到澄清均匀的溶液. 随后加入一定量的氟化铵继续搅拌 1 h, 使 $[F]/[Zn]$ 比值分别为 2 at.%; 接着加入一定量的过渡金属源继续搅拌 1 h, 使 $[Fe]/[Zn]$, $[Cu]/[Zn]$, $[Co]/[Zn]$, $[Mn]/[Zn]$, $[Ni]/[Zn]$ 比值分别为 2 at.%, 2 at.%, 5 at.%, 5 at.%, 1 at.%. 最后制得稳定均匀的溶液冷却至室温, 静置 35 h.

向清洗干净且烘干的玻璃衬底上滴加静置后的溶液, 然后在 3000 r/min 的转速下旋涂 30 s. 旋涂结束后将湿膜放入 120 °C 保温箱中干燥 10 min, 如此反复涂膜 10 层. 最后将薄膜置于马弗炉中在空气中退火处理 2 h, 退火温度为 500 °C.

3 结果与讨论

3.1 薄膜样品的形貌分析

图 1 为 F 单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜样品及不同过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 与 F 共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 表面形貌图, 扫描范围 $0.9 \mu m \times 0.9 \mu m$, 过渡金属 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 的掺杂浓度依次为 2 at.%, 1 at.%, 5 at.%, 5 at.%, 2 at.%; F 的掺杂浓度为 2 at.%. 从图 1 中可以看出, 过渡金属 TM 与 F 共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的表面形貌有较为明显的差别. F 单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜样品的粗糙度为 24.4 nm, TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 与 F 共掺杂薄膜样品的表面粗糙度分别为 7.3, 8.2, 2.0, 12.7 和 10.8 nm, 由此可知掺入过渡金属后薄膜样品的表面变得平整光滑. 从图中还可看出所有薄膜样品的晶体都是垂直于衬底表面沿 c 轴呈柱形生长, Cu, Ni, Fe 与 F 掺杂样品的表面颗粒尺寸大小相似, Co 与 F 共掺杂样品的表面颗粒尺寸最大, Mn 与 F 共掺杂样品的表面颗粒尺寸最小.

3.2 物相分析

图 2 为 F 单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜样品及不同过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 与 F 共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 X-射线衍射 (XRD) 图谱. 由图 2 可见, 全部掺杂样品都显示出与 ZnO 各晶面族对应的相关衍射峰, 这说明 F 和 TM 的掺入没有破坏 ZnO 的晶体结构, 薄膜样品呈六角纤锌矿多晶结构. 图中没有其他杂相峰或金属团簇相的存在, 这表明在 XRD 的探测精度范围内可以认为所得薄膜均为单一相. 从图中还可以看到, $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 (002) 衍射峰位置相对 F 单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜的 (002) 衍射峰位置有微小的位移, Sudakar 等^[26] 认为是过渡金属离子以替位式掺杂的方式进入 ZnO 晶格并且导致了晶格畸变, 而 Hong 等^[27] 认为薄膜中的残余应力也能造成 ZnO 晶格畸变从而引起 (002) 衍射峰的位移.

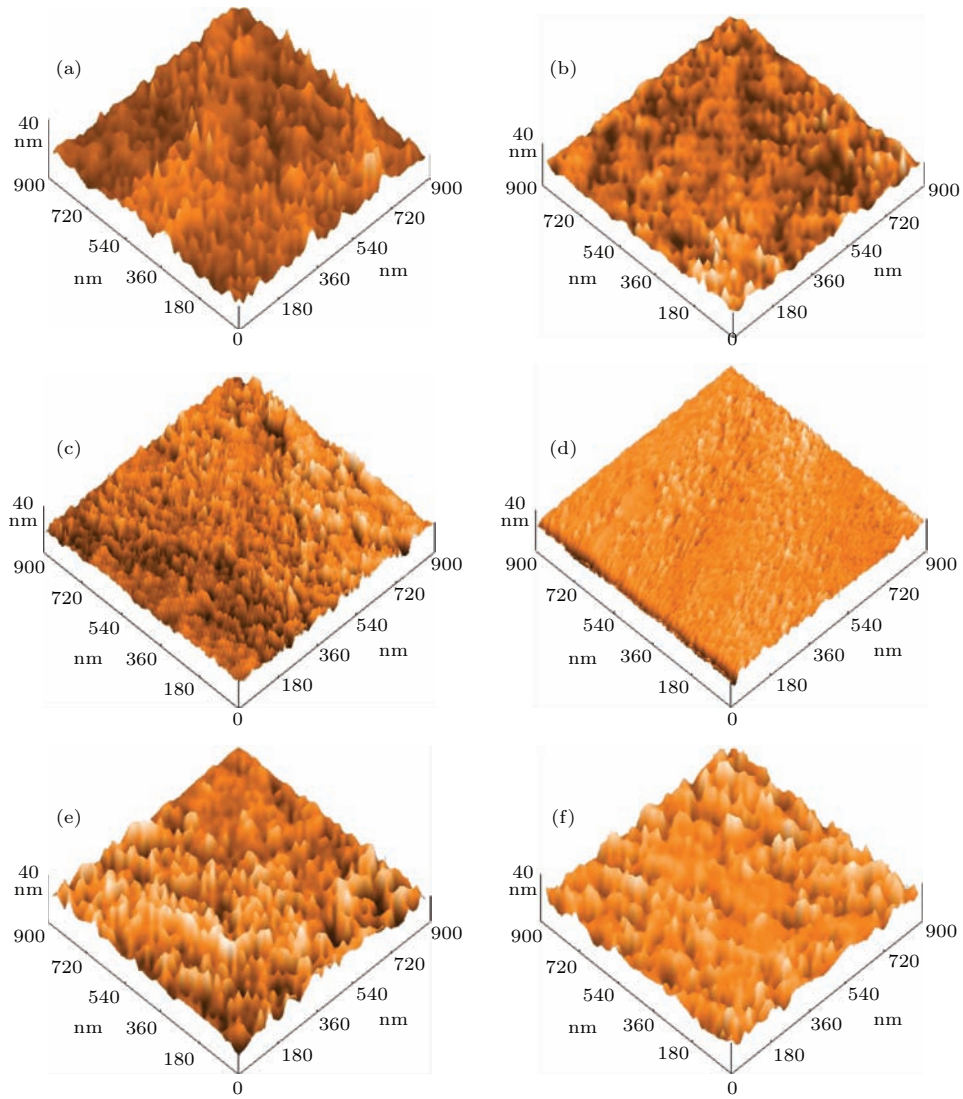


图1 (网刊彩色) F单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜 (a) 及其与不同掺杂 TM 元素的 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 AFM 图像; (b) Cu, $x = 0.02$; (c) Ni, $x = 0.01$; (d) Mn, $x = 0.05$; (e) Co, $x = 0.05$; (f) Fe, $x = 0.02$
 Fig. 1. (color online) AFM images of $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ thin films: (a) $x = 0$; (b) Cu, $x = 0.02$; (c) Ni, $x = 0.01$; (d) Mn, $x = 0.05$; (e) Co, $x = 0.05$; (f) Fe, $x = 0.02$.

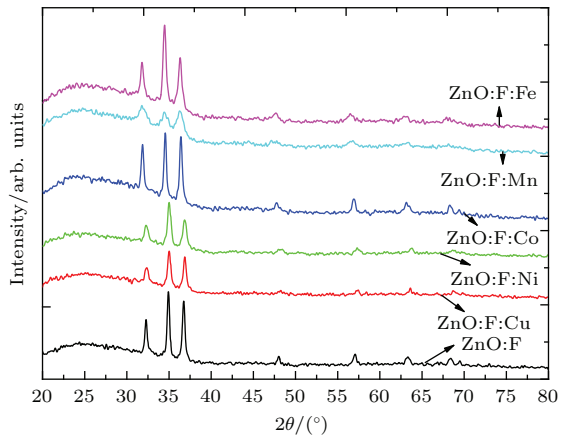


图2 (网刊彩色) F单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜及其与不同 TM 掺杂元素 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 XRD 图谱
 Fig. 2. (color online) XRD patterns of $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) thin films.

由于本文中所有薄膜的生长条件相同, 我们认为残余应力不会相差太大, 因此过渡金属离子以替位掺杂的方式进入 ZnO 晶格可能是 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 (002) 衍射峰位偏移的主要原因, 即过渡金属离子 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 成功地取代了 ZnO 晶格中 Zn 位点. 从图 2 中还可以看出, Cu, Ni 与 F 共掺杂掺杂样品的衍射峰位和衍射强度几乎一致; Co, F 共掺杂样品的 (002) 衍射峰的半高全宽比 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜 (002) 衍射峰的半高全宽小, 说明适量的 Co 掺杂可以促进 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜沿 (002) 方向生长, 这有可能是 Co 的掺入降低了 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ (002) 晶面的表面能密度 [28], 因此 $Zn_{0.93}Co_{0.05}F_{0.02}O$ 薄膜的结晶性最好. Mn 掺杂样品的 (002) 衍射峰强度最小, 半高

全宽最大, 说明 $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.05}\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜的结晶性最差.

为了说明过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 掺杂对 ZnO : F 薄膜晶体结构的影响, 我们计算出所有掺杂样品的晶格参数. 从表 1 可以看到, F 单掺时 ZnO : F 薄膜的晶格常数 a , c 分别为 0.3201, 0.5146 nm. Cu, Ni 与 F 共掺杂样品的晶格常数 a , c 要比 F 单掺时小, 这是因为 Ni^+ , Cu^+ 的离子半径分别为 0.069, 0.073 nm, 要略小于 Zn^{2+} 半径 0.074 nm, 替换 Zn^{2+} 后会使晶格常数减小. 相反, 离子半径略大的 Mn^{2+} (0.080 nm), Fe^{2+} (0.078

nm), Co^{2+} (0.075 nm) 进入 ZnO 晶格代替小半径的 Zn^{2+} (0.074 nm) 时, 会使晶格常数增大. 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 为半高宽, θ 为衍射角, λ 为 X 射线源波长 (0.154056 nm). 与 F 单掺杂 $\text{Zn}_{0.98}\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜相比, 其中 Mn, F 共掺杂样品的颗粒尺寸最小 (12.1 nm); Co, F 共掺杂样品的颗粒尺寸最大 (26.7 nm); Cu, Ni, Fe 与 F 共掺杂样品的颗粒尺寸大小几乎相同, 与上述 AFM 的结果相一致.

表 1 根据 XRD 图谱计算得到的薄膜结构常数
Table 1. The structure constants of ZnO thin films according to the XRD patterns.

| Sample | (002)/(°) | $d(002)/\text{nm}$ | $d(100)/\text{nm}$ | a/nm | c/nm | D/nm |
|---|-----------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.02}\text{F}_{0.02}\text{O}$ | 34.96 | 0.2564 | 0.2763 | 0.3191 | 0.5128 | 21.0 |
| $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.01}\text{F}_{0.02}\text{O}$ | 34.94 | 0.2566 | 0.2764 | 0.3192 | 0.5132 | 20.2 |
| $\text{Zn}_{0.98}\text{F}_{0.02}\text{O}$ | 34.84 | 0.2573 | 0.2771 | 0.3201 | 0.5146 | 25.2 |
| $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.05}\text{F}_{0.02}\text{O}$ | 34.54 | 0.2595 | 0.2808 | 0.3243 | 0.5190 | 12.1 |
| $\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.05}\text{F}_{0.02}\text{O}$ | 34.50 | 0.2598 | 0.2810 | 0.3246 | 0.5196 | 26.7 |
| $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.02}\text{F}_{0.02}\text{O}$ | 34.46 | 0.2600 | 0.2815 | 0.3251 | 0.5200 | 20.8 |

3.3 样品的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

图 3 为 $\text{Zn}_{0.98-x}\text{TM}_x\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜样品中不同过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 的 XPS 图谱. 从图 3(a) 中可以看出, Co $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的峰位分别在 780.35 和 796.02 eV, 相差 15.67 eV. 从 XPS 手册中可以查到, 当 Co 分别以 +3 和 +2 价态存在于 ZnO 薄膜中时, Co $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的差值分别为 15.05, 15.5, 16.33 eV, 故薄膜中 Co 的化学价态是 +2 与 +3 价共存. 图 3(b) 揭示出 Cu $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的峰位分别在 932.73 和 952.31 eV, 这与 +1 价 Cu $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的峰值 932.7, 952.3 eV 基本一致^[29], 所以膜中 Cu 以 +1 价存在. 从图 3(c) 可以看出, Mn $2p_{3/2}$ 峰值为 640.9 eV, 该值与 Mn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 结合能符合得很好^[30], 表明 Mn 元素在薄膜中是 +2 价形式存在的. 从图 3(d) 可以看出, Ni $2p_{3/2}$ 峰值为 855 eV, 该值与 +1 价 Ni $2p_{3/2}$ 的结合能 855 eV 符合得很好, 说明 Ni 元素在薄膜中是 +1 价存在的. 从图 3(e) 中可以看到, $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.02}\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜样品中 Fe $2p_{3/2}$ 峰位于 709.8 eV, 从 XPS 手册中可以查到该值不同于

金属 Fe 的 $2p_{3/2}$ 结合能峰位 706.75 eV, 也不同于 Fe^{3+} (Fe_2O_3) 的 $2p_{3/2}$ 结合能峰位 710.9 eV, 而接近 Fe^{2+} (FeO) 结合能峰位 710.0 eV, 表明 Fe 元素在薄膜中以 +2 价存在.

从 O 的 XPS 图谱来看 (如图 4 所示), O 1s 的芯能级谱不对称, 在较高的结合能附近具有一肩峰, 表明在样品的表面具有丰富的氧形态^[31]. 分别对 F 单掺杂 $\text{Zn}_{0.98}\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜与不同掺杂 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe) 元素的 $\text{Zn}_{0.98-x}\text{TM}_x\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜样品的 O 1s 信号进行拟合, 发现 O 1s 存在两个或三个信号峰, 其中位于 (530.1±0.1) eV 的主峰是由 ZnO 晶格中的氧引起的^[32,33], 称为晶格氧 (O_L). 中间位于 (531.2±0.2) eV 的峰通常认为是由 ZnO 晶格中的氧缺陷 (主要是氧空位 V_O) 引起的^[33], 称为缺陷氧 (O_D). 处于较高结合能 (532.0±0.1) eV 处的峰主要与羟基 (—OH) 有关^[32], 表示为 O_H . 从表 2 中可以看出 F 单掺杂 $\text{Zn}_{0.98}\text{F}_{0.02}\text{O}$ 薄膜的晶格氧和缺陷氧的浓度几乎相同 ($\text{O}_D/\text{O}_L = 0.99$), 掺入 Cu, Ni, Co, Fe 后薄膜中的 O_D (主要是 V_O) 出现大幅度的降低, 但掺入 Mn 后薄膜中的 O_D (主要是

V_O) 却增加了 ($O_D/O_L = 1.13$), 这与 XRD 的分析结果是一致的. Mn, F 共掺杂薄膜的 ZnO 晶格中由于存在大量的氧缺陷导致了其晶体质量较差.

Cu, Ni, Co, Fe 掺入 ZnO:F 薄膜中会导致缺陷氧浓度降低可能是因为氧空位是活性组分, 易于结合样品表面吸附的 $-OH$ [34].

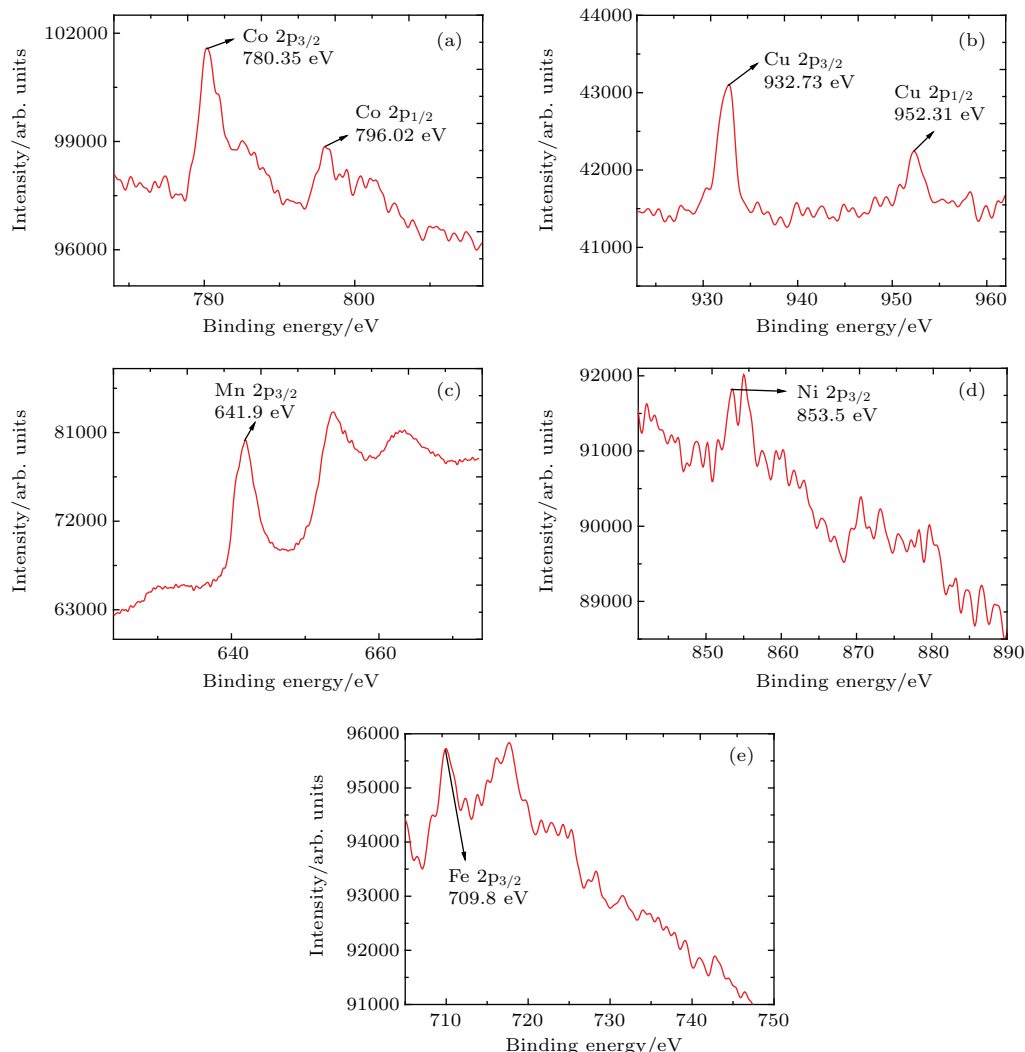


图3 (网刊彩色) 不同 TM 掺杂元素 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 XPS (a) Co, $x = 0.05$; (b) Cu, $x = 0.02$; (c) Mn, $x = 0.05$; (d) Ni, $x = 0.01$; (e) Fe, $x = 0.02$

Fig. 3. (color online) XPS spectra of $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ thin films: (a) Co, $x = 0.05$; (b) Cu, $x = 0.02$; (c) Mn, $x = 0.05$; (d) Ni, $x = 0.01$; (e) Fe, $x = 0.02$.

表2 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜与不同掺杂 TM 元素的 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的 O 和 Zn 元素的 XPS 数据
Table 2. XPS data of Oxygen and Zinc element on the surface of different $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ thin films.

| Sample | O_L (结合能/eV) | O_D (结合能/eV) | O_H (结合能/eV) | Zn/ O_L (原子比) | O_D/O_L (原子比) |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $Zn_{0.96}Cu_{0.02}F_{0.02}O$ | 530.0 | 531.4 | 532.0 | 1.13 | 0.11 |
| $Zn_{0.97}Ni_{0.01}F_{0.02}O$ | 529.9 | 531.5 | 0 | 1.16 | 0.35 |
| $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ | 530.2 | 531.3 | 0 | 1.35 | 0.99 |
| $Zn_{0.93}Mn_{0.05}F_{0.02}O$ | 529.9 | 531.2 | 0 | 1.65 | 1.13 |
| $Zn_{0.93}Co_{0.05}F_{0.02}O$ | 530.0 | 531.1 | 531.9 | 1.15 | 0.25 |
| $Zn_{0.96}Fe_{0.02}F_{0.02}O$ | 530.1 | 531.5 | 532.1 | 1.09 | 0.24 |

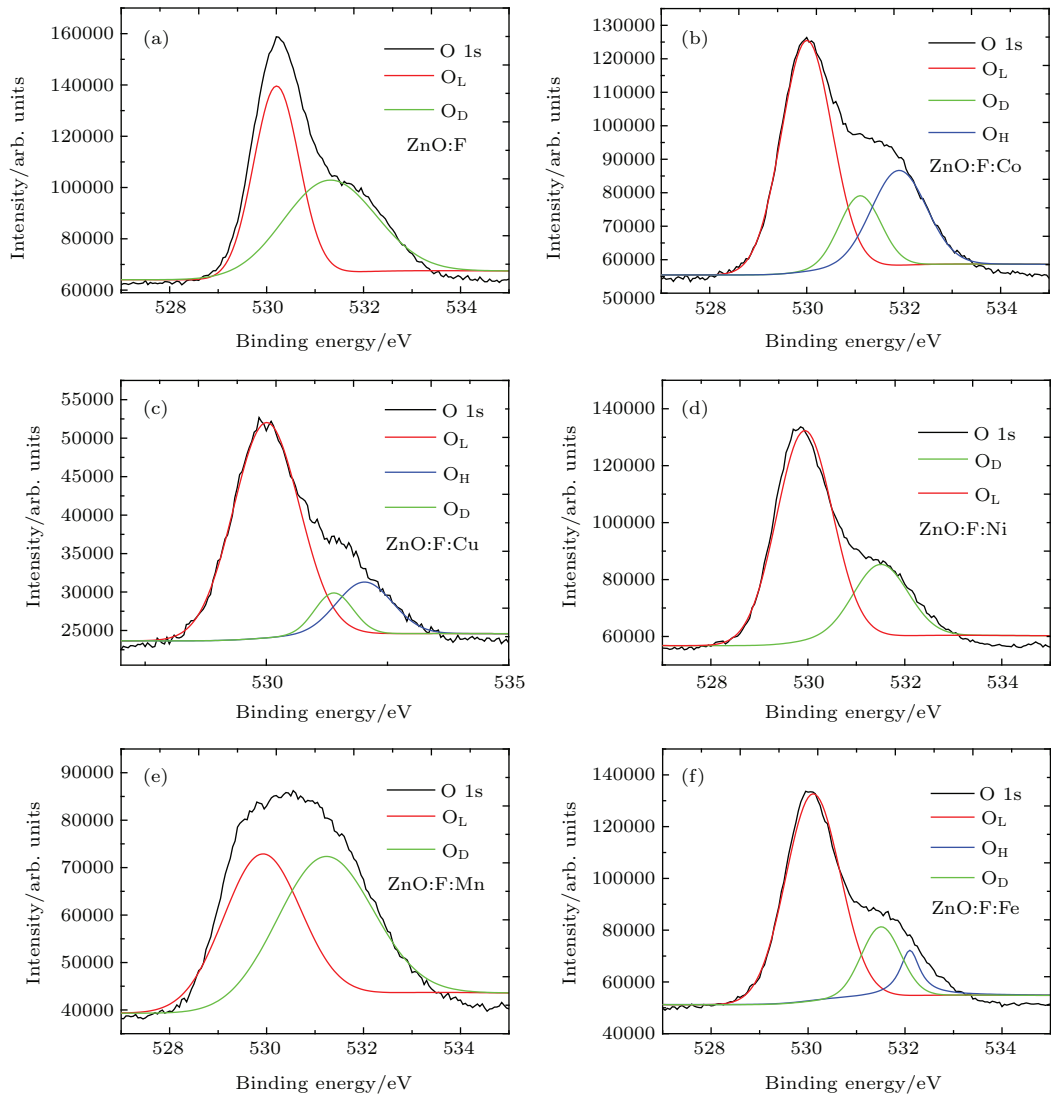


图4 (网刊彩色) F单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜及其与不同掺杂 TM 元素的 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的XPS O 1s图谱 (a) $x = 0$; (b) Co, $x = 0.05$; (c) Cu, $x = 0.02$; (d) Ni, $x = 0.01$; (e) Mn, $x = 0.05$; (f) Fe, $x = 0.02$
 Fig. 4. (color online) The XPS spectra of O 1s of $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ thin films: (a) $x = 0$; (b) Co, $x = 0.05$; (c) Cu, $x = 0.02$; (d) Ni, $x = 0.01$; (e) Mn, $x = 0.05$; (f) Fe, $x = 0.02$.

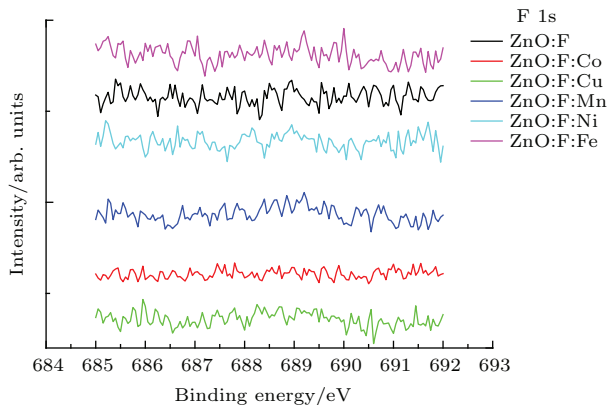


图5 (网刊彩色) F单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜及其与不同掺杂 TM 元素的 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的XPS F 1s图谱
 Fig. 5. (color online) The XPS spectra of F 1s of $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) thin films.

图5为不同过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)与F共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜样品F 1s态电子能级的XPS图谱. 位于688.9 eV的光电子峰对应于 F^- 的1s态电子束缚能^[35]. 从图中可以看出, 所有样品的F 1s态光电子峰基本都已消失, 这是因为薄膜样品经过500 °C的退火处理, F已从薄膜中逸出.

3.4 样品的发光特性分析

图6为F单掺杂 $Zn_{0.98}F_{0.02}O$ 薄膜样品及不同过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)与F共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜样品在300—800 nm范围内的透射谱. 可以看到, 所有样品在可见光

区均有很高的透过率,除了Co掺杂样品的透过率在81%左右,其他平均达到90%,表明过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)与F共掺杂可以获得优良的透过率.

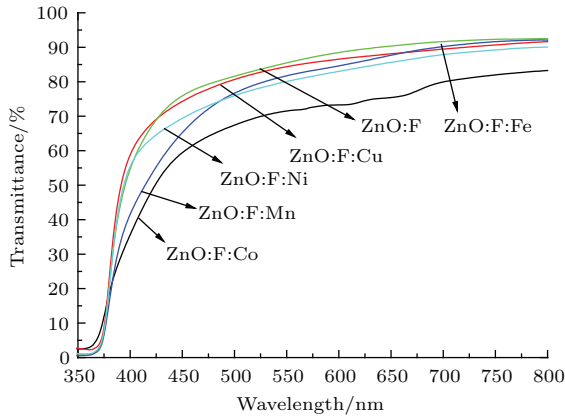


图6 (网刊彩色) $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) 薄膜的透射谱
Fig. 6. (color online) Transmittance spectra for $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) films deposited at 500 °C.

图7中根据 $(\alpha hv)^2-hv$ 曲线可以确定不同过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)与F共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ 薄膜以及F单掺杂 $Zn_{0.98}Fe_{0.02}O$ 薄膜的禁带宽度 E_g . TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)与F共掺杂样品对应的禁带宽度分别为3.16, 3.14, 3.09, 3.01, 3.15 eV, F单掺杂 $Zn_{0.98}Fe_{0.02}O$ 薄膜的 E_g 为3.21 eV,很明显可以看出 TM 掺入后带隙变小了,进一步证实了 TM 离子

替代了 Zn^{2+} 进入晶体晶格内. 掺入 TM 后 $ZnO:F$ 的带隙变小一般认为是带间电子与 TM 离子的d壳层局域电子的sp-d交换作用引起的[4,36].

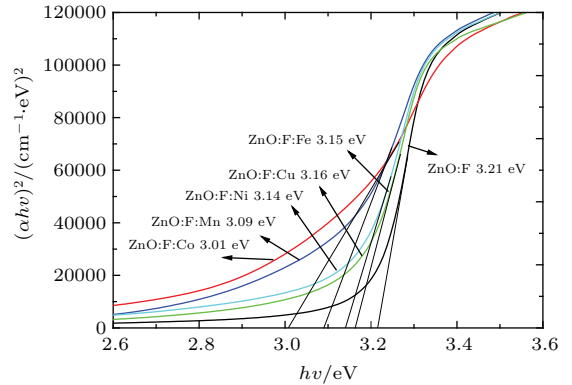


图7 (网刊彩色) $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) 薄膜吸收系数与光子能量的变化关系
Fig. 7. (color online) Optical energy gap determination from the plot of versus photo energy for $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) films.

图8为 $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ 薄膜在室温下的PL, 氙灯的激发波长为265 nm. 如图所示, 所有样品中都可观察到较为明显的强紫外发射带(365—380 nm)和弱的蓝光发光带(453—470 nm). 从图中可以看出380 nm (2.6 eV)附近的紫外峰相对强度最高. 通常认为, 室温下ZnO薄膜的紫外发射来源于自由激子复合发光[37,38]. 图8插图给出了

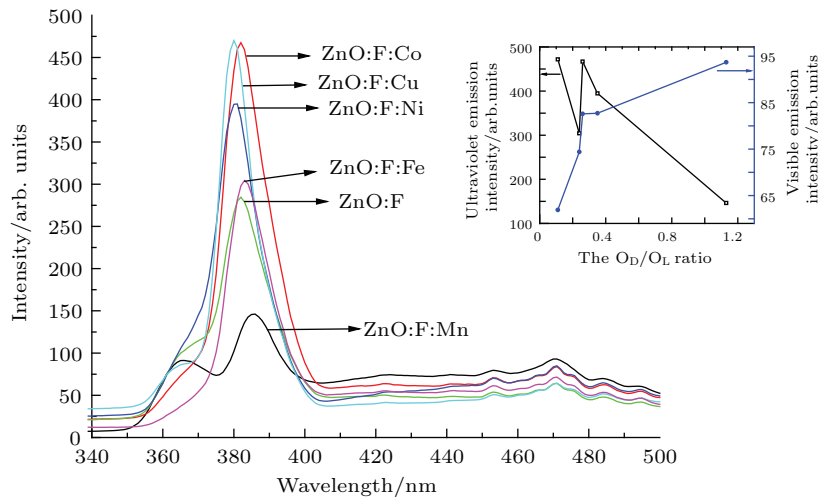


图8 (网刊彩色) 不同 TM 掺杂元素 $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) 薄膜的室温PL谱 插图为室温PL谱中紫外和可见光强度随氧空位浓度的变化
Fig. 8. (color online) Room-temperature photoluminescence spectra of $Zn_{0.98-x}TM_xFe_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) thin films. Inset figure shows the variation of relative intensity of ultraviolet and visible emission peaks with the V_O concentration.

紫外发光峰和可见发光峰发光强度随O空位浓度的变化. 可以看到, Cu, Ni, Co, Fe与F共掺杂的样品在380 nm附近的紫外峰相对强度明显高于Mn, F共掺杂样品的紫外峰, 这可能是因为前者薄膜样品的晶体质量优于后者, 同时薄膜中自由激子的浓度也大于后者.

根据全势线性多重轨道方法计算得到浅施主能级氧空位(V_O)到锌空位(V_{Zn})的能级差为2.61 eV, 所以PL谱中470 nm处的微弱蓝光发射可能是 V_O 到 V_{Zn} 的跃迁引起的. 也有报道认为470 nm处的蓝光是 V_O 浅施主能级到氧填隙(O_i)的复合(2.47—2.67 eV)引起的. 考虑到 O_i 的形成能较高, 我们认为470 nm附近的蓝光发射很可能与 V_O 有关. 从插图中可以看到, Mn, F共掺杂样品的蓝光发射最强, 表明此样品的 V_O 缺陷浓度可能相对较大; Cu, F共掺杂样品的蓝光发射最弱, 与Mn, F共掺杂样品刚好相反, 表明此样品的 V_O 缺陷浓度相对较小.

3.5 样品的磁性分析

图9中显示出旋涂于石英衬底上的不同的过渡金属元素 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)与F共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜在300 K下测得的磁滞回线. 从图9中可得到: Mn, Ni, Co, Fe, Cu与F共掺杂ZnO薄膜的饱和磁化强度分别为 7.28×10^{-5} , 5.96×10^{-5} , 4.42×10^{-5} , 2.81×10^{-5} , 1.26×10^{-5} emu/g; $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜具有较为明显的铁磁性. XRD和XPS的测试结果中所有 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜样品均未发现磁性离子团簇的第二相痕迹, 因此薄膜中所表现出的室温铁磁性并非来自第二相杂质沉淀. 我们知道, 过渡金属 TM 掺杂ZnO系统的铁磁性来源机理通常有三种: 超交换模型、载流子媒介交换模型及束缚磁极化子模型. 为探究 TM (Cu, Ni, Mn, Co, Fe)掺杂ZnO薄膜中可能出现的磁性耦合作用, 我们首先利用四探针法测量了 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜的电阻率. 测试发现所有样品的电阻率均在 $10^5 \Omega \cdot cm$ 量级, 如此高的电阻率基本可以排除载流子中介交换模型在薄膜样品中作用的可能[3]. Song等[39]认为, 低浓度掺杂的薄膜由于具有自旋的掺杂离子(TM 离子)之间相距较远, 在传统的超交换模型中很难导致长程铁磁有序. 研究[20]发现, 在ZnO基半导体中, 由浅施主杂质束缚的电子范围被限制在

类氢轨道上, 其轨道半径为 $r_H = \epsilon_r(m/m^*)a_0$, 其中 ϵ_r 是薄膜的介电常数, m 为电子质量, m^* 为施主杂质束缚的电子的有效质量, a_0 为玻尔半径. 随后他们通过实验估算出掺杂ZnO薄膜中被施主杂质束缚的电子的半径范围. 结合我们的结果, 由于F掺杂ZnO后导致氧空位大量增加[40], 这些浅施主杂质(V_O)在某一半径范围内扮演电子俘获阱的角色, 束缚半径范围内的电子, 这些被束缚的局域电子容易和掺杂过渡金属的d电子杂化而形成束缚磁极化子[41,42], 然后束缚磁极化子之间再次发生铁磁耦合从而在薄膜中形成铁磁有序, 这就是所谓的束缚磁极化子模型理论(BMP). 近来其他的报道也证实ZnO基薄膜的室温铁磁性与薄膜内部缺陷如氧空位有关[43-45].

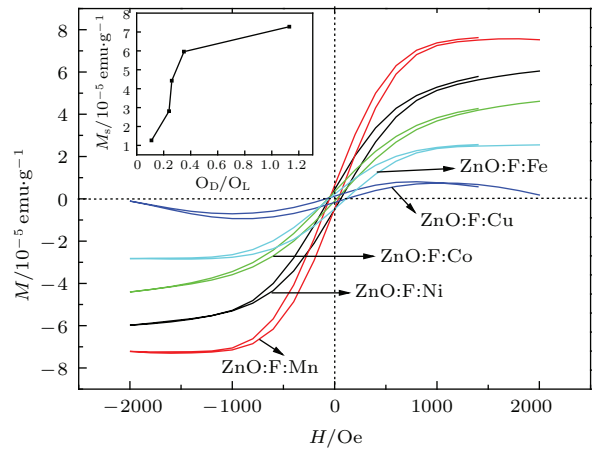


图9 (网刊彩色) $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) 薄膜的磁滞回线, 插图为样品的饱和磁矩随氧空位浓度的变化曲线
Fig. 9. (color online) Hysteresis loop of $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$) thin films. Inset figure shows the variation of saturation magnetizations (M_s) with the V_O concentration.

另外, 掺入不同过渡金属后ZnO:F薄膜带隙都有不同程度的红移, 这是由于过渡金属离子d壳层局域电子和带电子之间的自旋耦合作用引起的[4]. 其中Fe, Co, Ni与F共掺ZnO的带隙红移最为明显, 表明其sp-d耦合最强, 因此对应的铁磁性最明显.

实际上, 从本文的PL测试结果看, $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ 薄膜中可能存在相当数量的浅施主缺陷 V_O , 而BMP理论认为存在两个影响ZnO铁磁性的重要因素[46]: 缺陷浓度和磁性离子浓度. 只有两者的浓度在适度的范围内才有条件生

成所谓的束缚磁极子. 由于我们选择的 TM 掺杂浓度的依据是每个束缚电子耦合范围内平均至少有一个 TM 离子可以与其耦合形成束缚磁极化子^[20], 所以缺陷浓度的大小影响着 TM 与F共掺杂薄膜的磁性强度. 从图9中的插图看, 掺杂薄膜样品 V_O 缺陷浓度可能相对较大, 导致饱和磁化强度最大, Cu离子与F共掺杂薄膜样品的 V_O 缺陷浓度可能相对较小, 导致饱和磁化强度最小. 因此, 通过不同过渡金属的掺杂来调节F:ZnO薄膜的氧空位缺陷, 可以对ZnO的室温铁磁性进行调控.

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了过渡金属元素 TM 与F共掺杂 $Zn_{0.98-x}TM_xF_{0.02}O$ ($TM_x = Cu_{0.02}, Ni_{0.01}, Mn_{0.05}, Fe_{0.02}, Co_{0.05}$)薄膜, 分析了薄膜样品的表面形貌、微结构、禁带宽度、发光特性及磁学性质. 研究表明, 所有掺杂离子都成功地以替位的方式进入了ZnO的晶格, 并且不会破坏ZnO的纤锌矿结构. 其中Co, F共掺杂样品的颗粒尺寸最大, 薄膜的结晶度最好且 c 轴择优取向最为明显; Mn, F共掺杂样品的颗粒尺寸最小, 薄膜的结晶度最差且无明显 c 轴择优取向; Cu, Ni, Fe与F共掺杂样品的颗粒尺寸大小几乎相同. O 1s态的XPS谱中可以得到F单掺杂与不同过渡金属 TM (Mn, Ni, Co, Fe, Cu)共掺杂时缺陷氧与晶格氧的比值(O_D/O_L)分别为: 99%, 113%, 35%, 25%, 24%, 11%. $Zn_{0.93}Mn_{0.05}F_{0.02}O$ 样品的缺陷氧浓度最大, $Zn_{0.96}Cu_{0.02}F_{0.02}O$ 样品的缺陷氧浓度最小. 样品的PL谱揭示出 $Zn_{0.93}Mn_{0.05}F_{0.02}O$ 样品晶体质量最差, V_O 缺陷浓度相对较大, 振动样品磁强针测得样品的饱和磁化强度最大; 而 $Zn_{0.96}Cu_{0.02}F_{0.02}O$ 样品晶体质量最好, 氧空位缺陷浓度相对较小, 其饱和磁化强度最小.

参考文献

[1] Wu F, Meng P W, Luo K, Liu Y F, Kan E J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 037504
 [2] Sato K, Katayama H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
 [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
 [4] Xu M, Yuan H, You B, Zhou P F, Dong C J, Duan M Y 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 093503

[5] Rennero-Lecuna C, Martín-Rodríguez R, González J, Rodríguez F, Almonacid G, Segura A 2014 *Chem. Mater.* **26** 1100
 [6] Yuan H, Xu M, Du X S 2015 *Mater. Lett.* **154** 94
 [7] Zou C W, Wang H J, Liang F, Shao L X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 142402
 [8] Ferhat M, Zaoui A, Ahuja R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 142502
 [9] Beltrán J J, Osorio J A, Barrero C A, Hanna C B, Punnoose A 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17C308
 [10] 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]
 [11] Xu M, Zhao H, Ostrikov K, Duan M Y, Xu L X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043708
 [12] Yan W S, Sun Z H, Liu Q H, Yao T, Jiang Q H, Hu F C, Li Y Y, He J F, Peng Y H, Wei S Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042504
 [13] Gong J J, Chen J P, Zhang F, Wu H, Qin M H, Zeng M, Gao X S, Liu J M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 037505
 [14] Yamamoto T, Katayama Y H 1999 *J. Appl. Phys.* **38** 166
 [15] 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]
 [16] Lin X L, Yan S S, Zhao M W, Hu S J, Yao X X, Han C 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 033903
 [17] Shinde S S, Shine P S, Pawar S M, Moholkar A V, Bhosale C H, Rajpure K Y 2008 *Solid Stat. Sci.* **10** 1209
 [18] Maldonado A, Guillen-Santiago A, de la Olvera L, Castanedo-Pérez R, Torres-Delgado G 2005 *Mater. Lett.* **59** 1146
 [19] Altamirano-Juarez D C, Torres-Delgado G, Jimenez-Sandoval S, Jimenez-Sandoval O, Castanedo-Perez R 2004 *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **82** 35
 [20] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
 [21] Gilliland S J, Sans J A, Sánchez-Royo J F, Almonacid G, García-Domene B, Segura A, Tobias G, Canadell E 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155203
 [22] Yuan H, Xu M, Huang Q Z 2014 *J. Alloys Compd.* **616** 401
 [23] Nesakumar N, Rayappan J B B, Jeyaprakash B G, Krishnan U M 2012 *J. Appl. Sci.* **12** 1758
 [24] Alias S S, Ismail A B, Mohamad A A 2010 *J. Alloys Compd.* **499** 231
 [25] Yuan H, Zhang L, Xu M, Du X S 2015 *J. Alloys Compd.* **651** 571
 [26] Sudakar C, Thakur J S, Lawes G, Naik R, Naik V M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054423
 [27] Hong R J, Huang J B, He H B, Fan Z X, Shao J D 2005 *Appl. Surf. Sci.* **242** 346
 [28] Wu Z F 2010 *Ph. D. Dissertation* (Suzhou: Suzhou University) (in Chinese) [吴兆丰 2010 博士学位论文 (苏州: 苏州大学)]

- [29] Moulder J F, Sticlae W F, Sobol P E, *et al.* 1992 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie Minnesota: Perkin-Elmer Corporation) pp87–93
- [30] Javakumar O D, Sudakar C, Vinu A, Asthana A, Tyagi A K 2009 *J. Phys. Chem.* **113** 4814
- [31] Pei Z X, Ding L Y, Hu J, Weng S X, Zheng Z Y, Huang M L, Liu P 2013 *Appl. Catal. B: Environ.* **142** 736
- [32] Chen M, Wang X, Yu Y H, Pei Z L, Bai X D, Sun C, Huang R F, Wen L S 2000 *Appl. Surf. Sci.* **158** 134
- [33] Hsieh P T, Chen Y C, Kao K S, Wang C M 2008 *Appl. Phys. A* **90** 317
- [34] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, Shang J, Cai W M 2001 *Appl. Surf. Sci.* **108** 308
- [35] Jing L Q, Yuan F L, Hou H G, Xin B F, Cai W M, Fu H G 2004 *Chin. Sci. B: Chem.* **34** 310 (in Chinese) [井立强, 袁福龙, 侯海鸽, 辛柏福, 蔡伟民, 付宏刚 2004 中国科学B辑 化学 **34** 310]
- [36] Venkataprasad S B, Deepak F L 2005 *Solid State Commun.* **135** 345
- [37] Kurbanov S S, Panin G N, Kim T W, Kang T W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045311
- [38] Li H D, Yu S F, Abiyasa A P, Yuen C, Lau S P, Yang H Y, Leong E S P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 261111
- [39] Song C, Geng K W, Zeng F, Wang X B, Shen Y X, Pan F, Xie Y N, Liu T, Zhou H T, Fan Z 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024405
- [40] Zhou P F, Yuan H, Zhang Q, Zhang Q P, Xu X N, Lu Y H, Zhang C L, Xu M 2014 *J. Synth. Cryst.* **43** 3427 (in Chinese) [周攀飏, 袁欢, 张琴, 张秋平, 徐小楠, 鹿轶红, 章春来, 徐明 2014 人工晶体学报 **43** 3427]
- [41] Janisch R, Gopal P, Spaldin N A 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R657
- [42] Kittilstved K R, Liu W K, Gamelin D R 2006 *Nat. Mater.* **5** 291
- [43] Quan Z, Li D, Sebo B, Liu W, Guo S S, Xu S, Huang H M, Fang G J, Li M Y, Zhao X Z 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 3669
- [44] Hu F C, Liu Q H, Sun Z H, Yao T, Pan Z Y, Li Y Y, He J F, He B, Xie Z, Yan W S, Wei S Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 103705
- [45] Naeem M, Hasanain S K, Afgan S S, Rumaiz A 2008 *J. Phys.: Condens. Mater.* **20** 255223
- [46] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, Venkatesan M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1332

Effects of doping F and transition metal on crystal structure and properties of ZnO thin film*

Zhou Pan-Fan Yuan Huan Xu Xiao-Nan Lu Yi-Hong Xu Ming[†]

(Key Laboratory of Information Materials of Sichuan Province, College of Electrical and Information Engineering Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

(Received 13 May 2015; revised manuscript received 28 September 2015)

Abstract

Transition metal ($TM = \text{Cu, Ni, Mn, Fe and Co}$)-doped ZnO:F thin films are deposited on glass substrates by a sol-gel method through using ethanol as solvent. All the samples are checked by using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoluminescence, UV spectrophotometer, and vibrating sample magnetometer. The XRD reveals that Cu, Ni, Mn, Fe and Co occupy the Zn sites successfully without changing the wurtzite structure of ZnO at moderate doping concentration, and no evidence of any secondary phases is found. The AFM measurements show that the average values of crystallite surface roughness of the samples are in a range from about 2 to 12.7 nm. The surface of ZnO:F thin film becomes less compact and uniform when ZnO:F thin film is doped with TM ions. The TM ions are indeed substituted at the Zn^{2+} site into the ZnO lattice as shown in the results obtained by XPS and XRD. Further studies show that most of the ZnO films exhibit preferred (002) orientations, while the best c -axis orientation occurs in $\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.05}\text{F}_{0.02}\text{O}$ film. However, the crystalline quality and preferential orientation of ZnO film become poor in $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.05}\text{F}_{0.02}\text{O}$. The optical bandgaps of all the ZnO:F films decrease after doping TM . All the samples show high transmittance values in the visible region. Strong ultraviolet emission and weak blue emission are observed in the photoluminescence spectra measured at room temperature for all the samples. The $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.05}\text{F}_{0.02}\text{O}$ film shows the weakest ultraviolet emission peak and strongest blue emission peak, corresponding to the strongest ferromagnetism; while for the $\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.02}\text{F}_{0.02}\text{O}$ film, the strongest ultraviolet emission peak and weakest blue emission peak are observed, accompanied by the weakest ferromagnetism. To determine the optical bandgap (E_g) of TM -doped ZnO:F thin film, we plot the curve of $(\alpha hv)^2$ versus photon energy (hv). It is found that the E_g decreases from 3.16 eV to 3.01 eV with the TM ions doping. We show the variations of saturation magnetization with the V_O concentration for TM -doped ZnO:F thin films with the different transition metal ions. In the case of Cu-doped ZnO:F thin films, the ZnO sample shows that a weaker magnetism. ZnMnFO film exhibits well-defined hysteresis with a coercive field of 7.28×10^{-5} emu/g. Further studies reveal that these interesting magnetic properties are correlated with the defect-related model for ferromagnetism. Our results will expand the applications of ZnO:F thin films in visible light emitting diode, photovoltaic devices, photoelectrochromic devices, etc. Meanwhile, extreme cares should be taken to control the codoping of ZnO:F thin films for tuning the magnetization.

Keywords: ZnO films, sol-gel method, optical properties, magnetic properties

PACS: 75.50.Pp, 81.05.Dz, 75.70.Ak

DOI: 10.7498/aps.64.247503

* Project supported by the Sichuan Provincial Foundation for Leaders of Disciplines in Science and Technique, China (Grant No. 25727502) and the Foundation for Graduate Degree of Southwest University for Nationalities, China (Grant No. 2015XWD-S0805).

† Corresponding author. E-mail: hsuming_2001@aliyun.com