

# Zn<sub>1-x-y</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O 薄膜的脉冲激光沉积制备及表征\*

李世帅<sup>1)</sup> 冯秀鹏<sup>1)</sup> 黄金昭<sup>1)</sup> 刘春彦<sup>1)</sup> 张仲<sup>1)†</sup> 陶冶微<sup>2)</sup>

1)( 济南大学理学院, 济南 250022)

2)( 南京邮电大学理学院, 南京 210003)

(2010年6月27日收到; 2010年8月16日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积技术, 在 Si(111) 衬底上成功制备出不同含量 Na, Co 共掺的 ZnO 薄膜. 利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、荧光光谱仪以及四探针电阻率测试台对薄膜的结构、表面形貌和光电性质进行了表征. 重点讨论了不同掺杂浓度对薄膜光电性质的影响. 结果表明: Na, Co 共掺没有改变 ZnO 的六角纤锌矿结构且掺杂导致薄膜仅有的紫外发光峰出现红移. 当 Na, Co 掺杂浓度分别为 10% 时, 峰值最强且红移最明显, 发光峰波长为 397 nm, 薄膜的电阻率最低, 达到了  $8.34 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ . 深入讨论了上述结果的产生原因.

**关键词:** 脉冲激光沉积, Zn<sub>1-x-y</sub>Na<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O 薄膜, 光电性质, 红移

**PACS:** 71.55. Gs, 73.61. Ga, 78.66. Hf

## 1. 引言

氧化锌 (ZnO) 晶体为六方纤锌矿结构的自激活宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能达 60 meV, 它具有优良的半导体、介电、压电和光电等性能, 在光电导、光波导、压电、发光器件、透明导电膜、激光器、气敏传感器、表面及体声波器件以及声光器件等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 尤其是掺杂的 ZnO 薄膜, 其性能得到很大的改善, 大大拓宽了它的应用领域. 近几年来, Na, Co 单独掺杂 ZnO 的报道已屡见不鲜. 一般认为 Na 的掺入可使 ZnO 出现 n-p 转型并有较强紫外发射特性<sup>[4]</sup>; 而目前, 国内外对于 ZnO:Co 的研究主要集中在薄膜材料的磁学方面, 对于 Co 掺杂 ZnO 纳米材料光学性能研究则刚刚起步<sup>[5,6]</sup>. 从理论上讲, 在 ZnO 中, I 族元素相对于 V 族元素有着较浅的受主能级, 且 Na 不容易形成间隙态施主以及间隙施主态替代受主态复合体<sup>[7,8]</sup>; Co<sup>2+</sup> 离子半径与 Zn<sup>2+</sup> 离子半径接近, 将会以替位形式存在于 ZnO 四面体结

构中, 会影响 ZnO 晶体结构中的缺陷浓度. 因此 Na, Co 的掺入势必大大影响 ZnO 的光电特性. 而 Na, Co 不同含量的共掺更有可能使 ZnO 薄膜产生独特的性质. 目前, 已开发了多种 ZnO 薄膜的制备技术用来实现掺杂并调控和改善其性能, 主要有脉冲激光沉积法 (PLD)<sup>[9]</sup>、磁控溅射法 (MS)<sup>[10]</sup>、溶胶凝胶法 (sol-gel)<sup>[11]</sup>、分子束外延法 (MBE)<sup>[12]</sup>、金属有机化合物气相沉积法 (MOCVD)<sup>[13]</sup>、水热合成法 (HS)<sup>[14]</sup>、喷雾热分解法 (Spray)<sup>[15]</sup> 等. PLD 是高功率的脉冲激光束经过聚焦之后通过窗口进入真空室照射掺杂的 ZnO 靶材并使其气化, 产生等离子体. 其中包含的 Zn<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>, 掺杂离子以及它们形成的中性原子、原子团等以一定的动能到达衬底. 在适当的衬底温度下, 这些粒子运动到最稳定的晶面上, 从而实现薄膜的沉积<sup>[16,17]</sup>. 故 PLD 法具有成膜质量高, 组分可控, 利于大剂量掺杂等优点. 鉴于 Na, Co 的掺杂特性和 PLD 的制膜优点. 我们采用 PLD 法在 Si(111) 衬底上成功制备出较大剂量 Na, Co 共掺的 ZnO 薄膜并分析探讨了不同的掺杂浓度对 ZnO 光电性质的影响, 为实现 ZnO 作为新一代光

\* 山东省自然科学基金 (批准号: Y2007G14), 山东省科学技术发展计划项目 (批准号: 2009GG2003028), 济南大学博士基金 (批准号: XBS0845), 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室开放基金 (批准号: 2010L0101) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ss-zhangz@ujn.edu.cn

电材料奠定基础.

## 2. 实验

### 2.1. Na,Co 共掺 ZnO 靶材的制备

根据 Na,Co 含量的不同,制备出三个陶瓷靶 a:  $\text{Zn}_{0.80}\text{Na}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ , b:  $\text{Zn}_{0.85}\text{Na}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ , c:  $\text{Zn}_{0.85}\text{Na}_{0.10}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ . 将计算并称量好的醋酸锌、醋酸钴和氯化钠制成  $\text{Zn}^{2+}$  浓度为 0.5 mol/L 的混合溶液,搅拌均匀,此时溶液为无色透明液体. 向混合溶液中加入与  $\text{Zn}^{2+}$  等摩尔的二乙醇胺溶液(浓度为 5%)作为稳定剂并在 80℃ 的水浴氛围中搅拌 6 h 后,混合溶液变为淡紫色均匀透明的溶胶. 将溶胶放入真空干燥箱中,在 300℃ 下保温 3 h 得到均匀的凝胶. 将所得凝胶置于箱式电阻炉中,缓慢升温,在 700℃ 下保温 3 h 后,冷却至室温. 在取出的样品中加入适量的胶黏剂聚乙烯醇(PVA)并对其进行充分研磨. 在 40 MPa 的压强下,将研磨后的粉体轧制成直径为 50 mm 的圆形块体. 将块体样品放入真空管式炉中烧结. 管式炉的升温速度为 5℃/min,炉温从室温升至 500℃,保温 2 h;从 500℃ 升至 800℃,保温 3 h;最后从 800℃ 升至 1050℃,并保温 6 h. 此时样品烧结完毕. 待样品冷却至室温后取出并用细金刚砂布将表面磨平,便制成了陶瓷靶材.

### 2.2. Na-Co 共掺 ZnO 薄膜的制备

将尺寸为 10 mm × 10 mm 的 Si(111) 衬底放在基底上,保持衬底温度为 600℃,靶基距为 4.5 cm. 为使激光点在靶的不同位置烧蚀,并使薄膜在衬底上成膜均匀,靶和衬底同时以 6 r/min 反向旋转. 沉积薄膜在氧气氛围中进行,通过调整氧气流量,使沉积气压保持为  $1.0 \times 10^3$  Pa. 沉积过程中激光能量维持在 130 mJ/pulse,重复频率 2 Hz,沉积时间为 40 min.

### 2.3. 样品的表征

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD) 仪检测了样品的结构特性;采用 MFP-3D-SA 型原子力显微镜(AFM)对薄膜样品的表面形貌进行了表征;采用 FS920 型荧光光谱仪,设定激发波长为 325 nm,测量了样品的室温光致发光(PL)谱;采用 SB120 型四探针测试台测量了室温下薄膜的电阻率.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 靶材和薄膜的结构分析

由图 1 可以看出,三种靶材的图谱与 ZnO 标准图谱(JCPDS card 36-1451)符合较好,可见我们制备的靶材为六角纤锌矿结构. 此外样品在各个晶面上的衍射峰半高宽(FWHM)非常小,说明样品在各个晶面上结晶非常有序. 在图谱中没有出现 Na,Co 的化合物的衍射峰,说明 Na,Co 成功的掺入到了 ZnO 结构中,且 Na,Co 的掺入并没有破坏样品的六方晶格结构. 这就为我们下一步用 PLD 制膜打下了良好的实验基础.

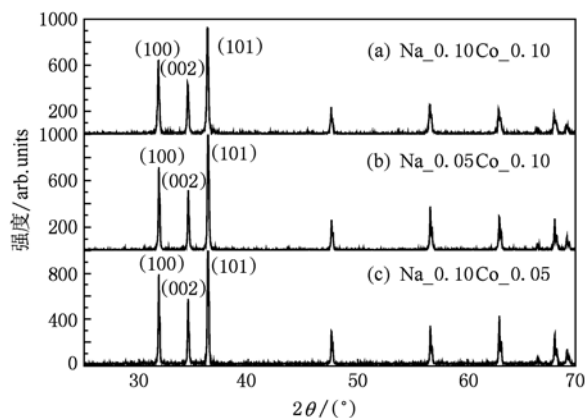


图 1 三种陶瓷靶材的 XRD 谱

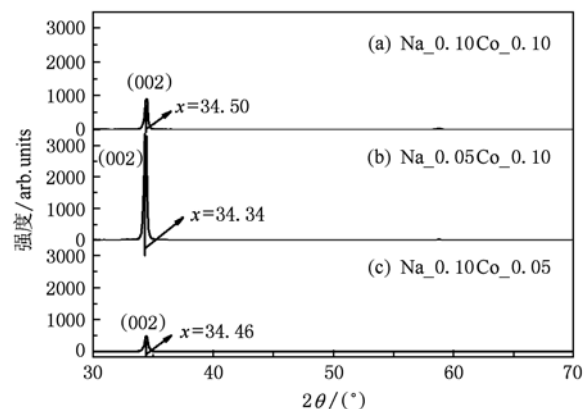


图 2 不同 Na-Co 含量 ZnO 薄膜的 XRD 谱

PLD 法制备的三种薄膜的 XRD 图谱如图 2 所示. 所有薄膜(002)面衍射峰峰位为 34.4°左右,半高宽非常窄均为 0.25°左右. 说明薄膜为六角纤锌

矿结构,薄膜结晶质量较高.在图2中除了(002)面以外几乎没有其他衍射峰的存在,说明样品在PLD制备过程中并没有产生化学反应生成其他相,薄膜沿着c轴方向择优生长.由布拉格方程

$$2d\sin\theta = \lambda,$$

d为晶面间距; $\theta$ 为衍射角; $\lambda$ 为X射线的波长约为0.154 nm.可计算出A,B,C三种薄膜的面间距 $d_A, d_B, d_C$ 分别为2.596 nm,2.608 nm,2.599 nm.薄膜的面间距变化是由 $\text{Na}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 不同的离子半径( $\text{Na}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ )<sup>[18]</sup>及掺杂浓度比例不同造成的,也进一步证实了我们认为的 $\text{Na}^+, \text{Co}^{2+}$ 完全替代了 $\text{Zn}^{2+}$ 的结论.图3中我们按不同离子的半径( $\text{Na}^+ = 0.095 \text{ nm}, \text{Co}^{2+} = 0.078 \text{ nm}, \text{Zn}^{2+} = 0.074 \text{ nm}, \text{O}^{2-} = 0.14 \text{ nm}$ )绘制了 $\text{Zn}_{0.80}\text{Na}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ 薄膜的晶胞图.

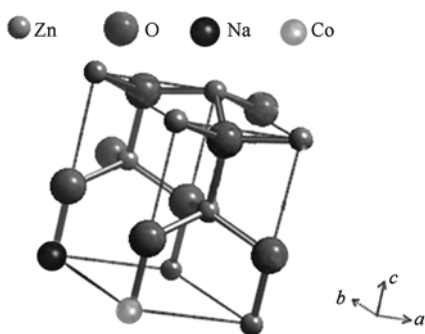


图3  $\text{Zn}_{0.80}\text{Na}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ 的 $2 \times 2 \times 2$ 晶胞图

### 3.2. 薄膜的形貌分析

图4给出了在不同掺杂浓度下样品的三维AFM扫描形貌图,扫描面积为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .方均根粗糙度(root mean square, RMS)均为7.8左右,可见薄膜的表面较平坦.此外,从图中还可以看出薄膜沿c轴生长较为明显.这都说明用PLD法制备的掺杂ZnO薄膜质量较好.

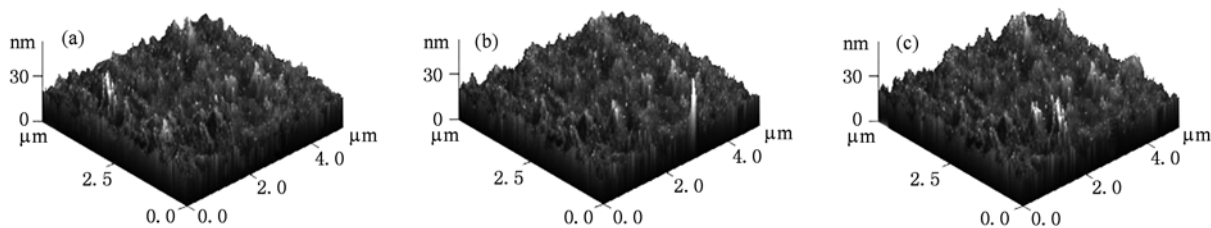


图4 不同Na,Co含量ZnO薄膜的AFM图像 (a)  $\text{Na}_{0.10}\text{Co}_{0.10}$ ; (b)  $\text{Na}_{0.05}\text{Co}_{0.10}$ ; (c)  $\text{Na}_{0.10}\text{Co}_{0.05}$

### 3.3. 样品的荧光光谱分析

纯净ZnO的典型光致发光谱一般为380 nm附近的近边发射峰和500 nm附近的蓝绿光波段的发射峰.ZnO薄膜紫外光发射机理是紫外光源于带边激子的复合<sup>[19,20]</sup>,已得到了人们的共识,500 nm附近的蓝绿光波段的发射机理虽人们看法不一,但一致认为与薄膜中的氧空位,锌空位,锌填隙等点缺陷有关<sup>[21-24]</sup>.如图5所示,不同浓度掺杂的薄膜中都观察到了较强的紫外发射,除此之外,没有观察到其他的发射,说明用PLD法引入掺杂离子而制成的薄膜,大大减少了氧空位,锌空位,锌填隙等点缺陷.此外,我们发现光谱的紫外发射峰逐渐红移,这是因为Na的化合价低于Zn的化合价且Na与O所形成的离子键键能较小,为保持电荷平衡薄膜中会因 $\text{Na}^+$ 掺入量的增加而产生较多的间隙氧原子形成氧填隙(Oi); $\text{Co}^{2+}$ 替代 $\text{Zn}^{2+}$ 产生的局域化的d电子与能带电子间会产生sp-d交换.由于氧填隙(Oi)在价带顶0.3 eV和0.4—0.9 eV处形成浅受主能级<sup>[25]</sup>,s-d和p-d交换作用使导带边和价带边产生移动,带隙变窄<sup>[26]</sup>.因此我们认为红移现象是由于薄膜的导带向Oi能级的跃迁以及sp-d导致带隙变

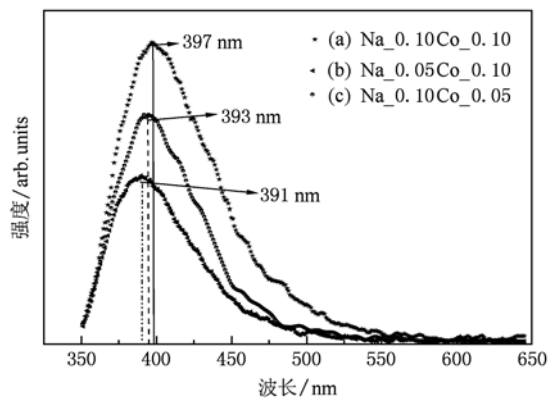


图5 不同掺杂浓度下样品的室温PL谱

窄两方面联合作用的效果. 从不同 Na, Co 含量的发光峰值, 我们得出导带向  $O_i$  的跃迁对紫外发光峰红移现象的贡献更大.

### 3.4. 样品的电阻率分析

如图 6, Na, Co 掺杂量分别为 10% 时, 薄膜的电阻率最低, 达到了  $8.43 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ; 这是由于  $\text{Na}^+$  掺入量的增加而产生较多的间隙氧原子形成氧填隙 ( $O_i$ ), 原来被氧原子占有的两个电子被弱束缚在空位周围, 这两个电子容易脱离束缚而在晶体中自由运动, 成为能在晶格中自由运动的载流子<sup>[27,28]</sup>. 此外, Na 与 O 所形成的离子键键能较小, 也使得  $\text{Na}^+$

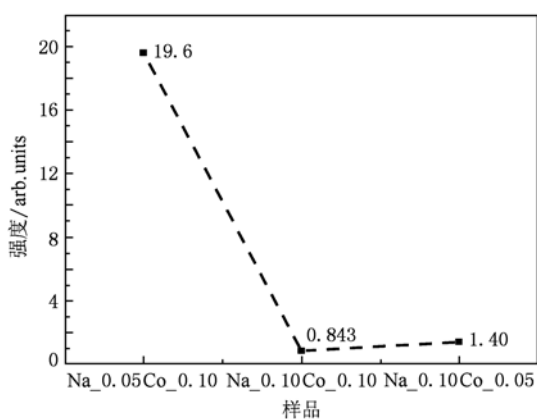


图 6 不同掺杂浓度下样品的电阻率变化图

很容易进入间隙中形成自由载流子. 由不同浓度 Na, Co 掺杂电阻率的变化, 我们推断 Co 掺杂与 Na 掺杂的导电机理相同, 只是由于 Co 与 O 形成的离子键的键能高于 Na 与 O 所形成的离子键的键能, 而导致等比例掺杂的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  与  $\text{Zn}_{1-x}\text{Na}_x\text{O}$  薄膜相比载流子浓度偏低.

## 4. 结 论

通过溶胶凝胶法制备了不同含量的 Na, Co 掺杂的 ZnO 陶瓷靶材, 并用脉冲激光沉积法成功的制备了掺杂的 ZnO 薄膜, 实现了大剂量掺杂. XRD 表明掺杂并没有改变 ZnO 的六角晶格结构,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  完全替代了  $\text{Zn}^{2+}$ ; 光致发光谱表明薄膜只在紫外区有较强发射且紫外发射峰随掺杂量的不同逐渐红移. 这是 PLD 制备法使得薄膜内部缺陷的减少, ZnO 本身带边激子的复合, 导带向  $O_i$  的跃迁以及 sp-d 导致带隙变窄多方面联合作用的效果. 电阻率测试表明了掺杂的薄膜出现了低电阻率的特性, 且在 Na-Co 掺杂量均为 10% 时电阻率最低, 达到了  $8.43 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ . 这些都表明了大剂量 Na, Co 共掺的 ZnO 薄膜具有良好的短波发射及导电性能. 薄膜的这种性能对短波激光器、紫外发射二极管、平面显示器件及太阳能电池等的研制具有重要意义<sup>[28-30]</sup>.

- [1] Fan X M, Lian J S, Guo Z X 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [2] Shan F K, Liu G X, Lee W J 2005 *J. Cryst. Grow.* **277** 284
- [3] Wang Z Y, Hu L Z, Zhao J 2005 *Vacuum.* **78** 53
- [4] Chawla S, Jayanthi K, Khan Z H, Shah J, Kotnala R K 2010 *Materials and Design.* **31** 1666
- [5] Liu X, Shi E, Chen Z, Zhang H, Song L, Wang H, Yao S 2006 *J. Cryst. Growth.* **296** 135
- [6] Tak Y, Yong K J 2008 *Phys. Chem. C* **112** 74
- [7] Park C H, Zhang S B, Wei S H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202
- [8] Wardle M G, Goss J P, Briddon P R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155205
- [9] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [10] Liu Z W, Gu J F, Fu W J, Sun C W, Li Y, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5479 (in Chinese) [刘志文、谷建峰、付伟佳、孙成伟、李勇、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 5479]
- [11] Gao L, Zhang J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4536
- [12] Huang B W, Zhan H H, Wu Y P, Chen X H, Kang J Y 2010 *Technological Sciences* **53** 309
- [13] Liu C H, Liu B C, Fu Z X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2292
- [14] Huang J Z, Li S S, Feng X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5839 (in Chinese) [黄金昭、李世帅、冯秀鹏 2010 物理学报 **59** 5839]
- [15] Turner S, Tavernier S M F, Huybrechts G, Biermans E, Bals S, Batenburg K J, Tendeloo G V 2010 *J. Nanopart. Res.* **12** 615
- [16] Kim H, Cepler A, Osofsky M S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 203508
- [17] Guo W, Allenic A, Chen Y B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242108
- [18] Wang J F 1998 *Solid state physics tutorial* (Shandong: Shandong University Press) p60 (in Chinese) [王矜奉 1998 固体物理教程(山东:山东大学出版社)第 60 页]
- [19] Lyudmila N D, Lyudmila L T U, Yurii M J 2008 *Mater. Sci.* **43** 2143

- [20] Lidia A, Gregorio B, Michele P 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4049
- [21] Zhao Y, Fu Y J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2679 (in Chinese) [赵艳、蒋毅坚 2010 物理学报 **59** 2679]
- [22] Peng X P, Zang H, Wang Z G 2008 *Luminescence* **128** 328
- [23] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛、成鹏飞、赵雷、李建英 2009 物理学报 **58** 523]
- [24] Yuan N Y, Fan L N, Li J H 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4990
- [25] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [26] Kim K J, Park Y R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1420
- [27] Ravindra S, Mahesh K, Sudhir C 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 4675
- [28] Kim S, Wan I L, Hwang S K, Chongmu L 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 4845
- [29] Elilarassi R, Chandrasekaran G 2010 *Optoelectron. Lett.* **6** 0006
- [30] Luan T B, Liu M, Bao SY, Zhang Q Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2042 (in Chinese) [栾田宝、刘明、鲍善永、张庆瑜 2010 物理学报 **59** 2042]

## Growth and chracterization of $Zn_{1-x-y}Na_xCo_yO$ thin films prepared by pulsed laser deposition\*

Li Shi-Shuai<sup>1)</sup> Feng Xiu-Peng<sup>1)</sup> Huang Jin-Zhao<sup>1)</sup> Liu Chun-Yan<sup>1)</sup> Zhang Zhong<sup>1)†</sup> Tao Ye-Wei<sup>2)</sup>

1) (School of Science, University of Jinan, Jinan 250022, China)

2) (School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China)

(Received 27 June 2010; revised manuscript received 16 August 2010)

### Abstract

$Zn_{1-x-y}Na_xCo_yO$  thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on Si(111) substrates. The X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), fluorescence spectrometer and the Four-probe tester were used respectively to investigate the structure, surface structure, optical and electrical properties of the thin films. The optical and electrical properties of  $Zn_{1-x-y}Na_xCo_yO$  doped with different Na-Co concentrations are investigated. The result indicates that the structure of films are zincite and the doping of Na-Co leads to the red-shift of the UV emission peak of ZnO. When the doping concentration of both Na and Co are 10%, the film has the highest fluorecence intensity located at 397 nm, and the lowest resistivity of  $8.34 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  is detected in this film. The reasons of above-mentioned phenomena are discussed in depth.

**Keywords:** pulsed laser deposition,  $Zn_{1-x-y}Na_xCo_yO$  thin films, optical and electrical properties, red-shift

**PACS:** 71.55.Gs, 73.61.Ga, 78.66.Hf

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y2007G14), the Science and Technology Development Projects of Shandong Province, China (Grant No. 2009GG2003028), the Doctoral Foundation of University of Jinan (Grant No. XBS0845), the Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Beijing Jiaotong University, Ministry of Education, China (Grant No. 2010L0101).

† Corresponding author. E-mail: ss-zhangz@ujn.edu.cn