

In 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其白光发射机理*

李世帅 张仲† 黄金昭 冯秀鹏 刘如喜

(济南大学理学院, 济南 250022)

(2010年11月30日收到;2011年1月6日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在 Si 衬底上制备了本征 ZnO 薄膜和 In:(Zn + In) 分别为 5%, 8%, 10% 的 ZnO 薄膜, 对薄膜的晶相结构和光电性质进行了表征并在 CIE-XYZ 表色系统中计算了不同样品的色品坐标. 结果表明: In 掺入后 ZnO 薄膜的择优生长方向由 (002) 面变为 (101) 面且面间距变小, 当 In 掺杂量为 5% 时, In 原子完全替代 Zn 原子; 薄膜的电阻率随 In 含量的增加出现先抑后扬的趋势; 随着 In 的掺入光谱的紫外发射峰红移, 并在 670 nm 左右出现一个新的峰值; In:(Zn + In) 为 5% 样品具有白光发射特性. 从第一性原理出发计算了本征及 In 含量为 5% 的薄膜的能带结构, 从附加能级的角度讨论了样品白光发射的产生机理.

关键词: In 掺杂 ZnO 薄膜, 溶胶-凝胶, 色品坐标, 白光发射

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

1. 引言

ZnO 作为一种发光材料, 具有开发蓝光、蓝绿光、紫外光等多种发光源的优势^[1-3]. 目前观测到的本征 ZnO 薄膜发光谱主要有处于禁带边的近紫外光区和黄绿光区. 实验证明, ZnO 的发光与掺杂元素、制备方法、制备条件、后处理以及激发条件等因素有关^[4-7], 不同的条件使其能级结构不同, 因此制备白光发射的 ZnO 是有可能的. 迄今为止 ZnO 白光发射的研究仍处于起步阶段. 2002 年, 吕树臣等人采用沉淀法制备纳米 ZnO 粉体, 发现在高能激发下发射白光^[8]. 2005 年, 美国 Portland 大学研制出发射白光的 ZnO 纳米线发光二极管, 但这种白光发射的 ZnO 纳米线极不稳定^[9]. 2009 年, Guo 等人制备了具有白光发射性质的氧化锌纳米管^[10]. 同年, 文献[11]报道了利用水热法成功地在蓝光有机发光薄膜上生长无机 ZnO 纳米柱阵列, 发现其有良好的白光发射特性^[11].

目前, 对掺杂 ZnO 薄膜白光发射的研究尚少见. 掺杂可以形成各种附加能级, 使 ZnO 的发光谱更呈现出多样性^[12-14], 因此选择适当元素掺杂是实

现 ZnO 白光发射的重要途径. In^{3+} 半径 (0.081 nm) 与 Zn^{2+} 的半径 (0.074 nm) 十分接近, 掺入 In 后可以避免引起 ZnO 晶格畸变; 其次, In 原子的能级结构较 Zn 原子丰富. 故对 In 掺杂 ZnO 薄膜的白光发射的研究具有可行性. 本文利用溶胶-凝胶法制备了本征及 In:(Zn + In) 分别为 5%, 8%, 10% 的 ZnO 薄膜, 对其晶体结构, 光电特性进行了研究, 对特定掺杂下的白光发射进行了重点讨论, 为研制新型的光电子器件提供了实验和理论基础.

2. 实验

2.1. 制备掺杂不同浓度 In 的 ZnO 薄膜

实验选择二水合乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化铟 ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 作为前驱体, 乙二醇甲醚 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 作为溶剂, 二乙醇胺 ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) 作为稳定剂, 甲酰胺作为催化剂. 所用药品均为分析纯.

将二水合乙酸锌和一定质量的氯化铟溶解在乙二醇甲醚中, 然后加入与 Zn^{2+} 等摩尔浓度的二乙

* 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, 2010G0020423), 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: 2010LOI01) 和济南大学科研基金 (批准号: XKY1029) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ss-zhangz@ujn.edu.cn

醇胺和少量甲酰胺, 75 °C 下搅拌 2 h, 配置成 Zn^{2+} 浓度为 1 mol/L 的透明溶胶, 静置 48 h. 将此溶胶以 1000 r/min 的转速旋涂在 Si 衬底上, 放入 360 °C 的马弗炉中处理 20 min 后立即取出, 在空气中骤冷. 再次旋涂, 放入 500 °C 的马弗炉中处理 30 min 后冷却, 便制成了 In: (In + Zn) 分别为 0%, 5%, 8%, 10% 含量的薄膜, 分别定义为 a, b, c, d.

2. 2. 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, 辐射源为 $CuK\alpha$ 射线, 波长 $\lambda = 0.154505$ nm, 扫描从 $2\theta = 10^\circ$ 到 $2\theta = 90^\circ$, 其速度为 $8^\circ/\text{min}$, 工作电压为 80 kV, 电流为 10 mA. 采用 SB120 型四探针测试台、SB118 精密直流电压电流源、PZ158A 直流数字电压表所组成的测试系统测量了室温下薄膜的电阻率. 采用 150 W 氙灯作激发光源的 FS920 型荧光光谱仪, 测量了样品的室温光致发光 (PL) 谱, 设定激发波长为 325 nm. 采用 WIEN2K 软件基于第一性原理的线性缀加平面波方法 (FP-LAPW), 应用广义梯度近似 (GGA) 对能带进行了计算.

3. 结果与分析

3. 1. X 射线衍射谱 (XRD) 及理论分析

由图 1 可看出, a 薄膜的图谱与 ZnO 标准图谱 (JCPDS card 36-1451) 十分符合, 样品为六角纤锌矿的 ZnO 薄膜, 且薄膜沿 (002) 面择优生长, 这与诸多文献报道一致. 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

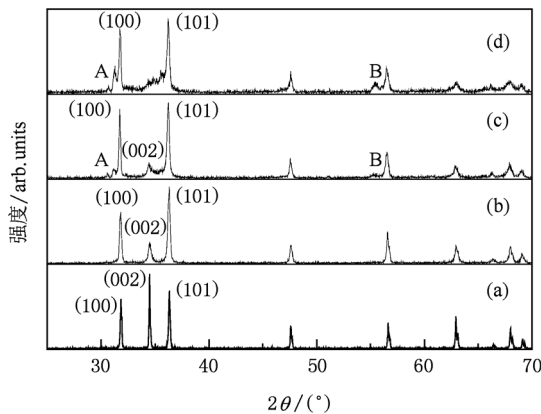


图 1 不同 In 含量的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱

非常有序. 由 b, c, d 可以看出, 随着 In 含量的增加 (002) 面峰值逐渐减小, 而 (101) 面峰值增强, 随着掺杂量的增加, 薄膜有沿 (101) 面择优生长趋势; b 没有杂峰出现, 说明了当 In 含量为 5% 时 In 原子完全替代了 Zn 原子, c, d 明显有杂峰 A, B 出现, 由 MDI Jade 5.0 软件分析可知 A, B 衍射峰是合成杂质 In_2O_3 所形成的峰 (JCPDS card 65-3170), 原因是 In 掺杂量到 8%, 10% 时有渐多的 In 析出与 O 原子结合形成 In_2O_3 ; b 较 a 各面峰位向大角度方向略有偏移, 对 (002) 面由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ (d 为晶面间距; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长为 0.154 nm) 可计算出 a, b 两种薄膜的面间距 d_a, d_b 分别为 0.2596 nm, 0.2590 nm, 薄膜的面间距变化是由 In^{3+} 的离子半径 (0.081 nm) 大于 Zn^{2+} (0.074 nm) 的离子半径造成的, 也进一步证实了我们认为的在 In 含量为 5% 时, In^{3+} 完全替代了 Zn^{2+} 的结论.

3. 2. 电阻率及理论分析

图 2 为样品的电阻率随 In 含量变化图, 横坐标是样品编号, 纵坐标是电阻率. 由图 2 可知, 本征 ZnO 薄膜电阻率为 $55.3 \Omega \cdot \text{cm}$, In 掺入后电阻率明显降低且随 In 掺杂含量的增加薄膜的电阻率出现先抑后扬的特征. 由于带隙较宽, 纯净的理想化学配比的 ZnO 是绝缘体, 但实验中制备的 ZnO 样品不可避免有一定程度的缺陷而产生自由载流子^[15], 从而使薄膜导电. 这就是我们制备的 ZnO 薄膜不呈现绝缘体的原因. In 掺入后, 由于 In^{3+} 的半径 (0.081 nm) 稍大于 Zn^{2+} (0.074 nm) 的半径, 故其与 O^{2-} 形成的晶格能小于 Zn^{2+} 与 O^{2-} 形成的晶格能, 因此填隙 In 原子的形成比填隙锌原子更加容易, 薄膜中也

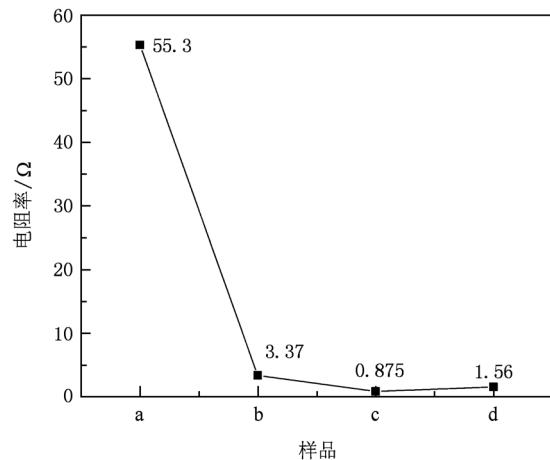


图 2 电阻率随 In 含量变化的示意图

就会因填隙 In 原子的电离而产生更多的电子. 再者, In 的化合价高于 Zn 的化合价, 为保持电荷平衡薄膜中会因 In 的掺入使得 O 原子稍微偏离原处而产生许多理论上 O 空位, 原来被 O 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^[16,17], 这样 In 掺杂薄膜的电阻率较本征薄膜大为降低. 但从图中可知当 In 含量为 10% 时的电阻率比 8% 略有升高, 这是由于间隙 In 原子电离后, 离子周围形成库仑势场, 载流子将受到库仑场的作用而发生散射, 随着 In 掺杂浓度的增加这种库仑势场增强, 对载流子的散射程度加强, 使特定方向漂移的载流子数目减少造成的.

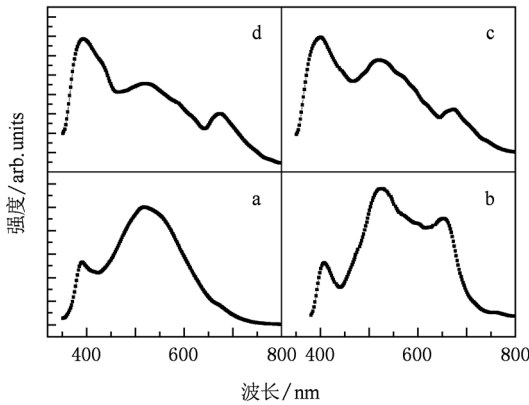


图 3 四种样品的室温光致发光光谱

3.3. 光致发光谱 (PL 谱) 及理论分析

图 3 为四种样品的光致发光谱, 根据图 3 的光谱数据, 由 (1), (2) 式我们利用自编程序计算了 a, b, c, d 的色品坐标.

$$\begin{aligned}
 X &= \int_{380}^{780} p(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \\
 Y &= \int_{380}^{780} p(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \\
 Z &= \int_{380}^{780} p(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda; \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{X}{X + Y + Z}, \\
 y &= \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

其中 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 分别为 CIE-1931 标准光谱三刺激值, $p(\lambda)$ 为已知光谱的光强分布, (x, y) 为光谱的色品坐标. 计算可得 a, b, c, d 色品坐标分别为 (0.301, 0.396), (0.329, 0.331), (0.296, 0.343), (0.311,

0.352), 其色品坐标图如图 4 所示. 可知 b 薄膜发光光谱的色品坐标接近白光等能点 (0.33, 0.33), 可见 In 掺杂量为 5% 时的光谱为白光发射.

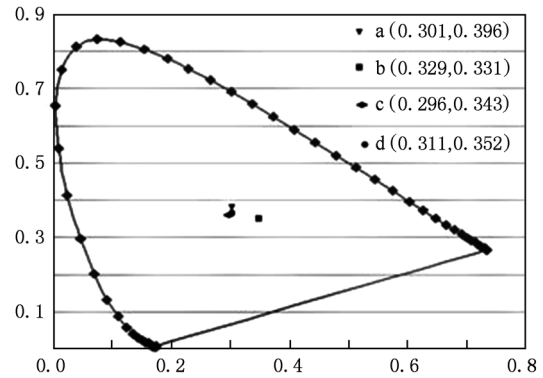


图 4 四种样品光谱的色品坐标图

a 薄膜发光谱为 380 nm 附近的紫外发射峰和 530 nm 附近的绿光波段的发射峰. 紫外光发射是源于带边激子的复合^[18,19], 530 nm 附近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 O 空位、Zn 空位、Zn 填隙等点缺陷有关^[20,21]. 根据以往工作所得点缺陷能级图推理^[22], 我们认为绿光发射是 O 空位到 Zn 空位之间跃迁造成的, 这与文献 [23] 的报道是一致的. 从 b, c, d 薄膜的光谱看, 紫外发射峰略有红移, 这是因为 In 的掺杂量超过了 Mott 临界密度所致. 因为依据半导体—金属过渡理论, 杂质含量低于 Mott 临界密度, 能隙 E_g 增大; 超过 Mott 临界密度, 杂质掺入半导体则会导致能隙 E_g 骤减, 即重掺杂使得能隙减小^[24,25], 这样就导致了带边激子复合的能量降低, 从而使光谱红移. 除了缺陷导致的 530 nm 左右峰位以外, 在 670 nm 左右还有新的峰值位出现, 这是由于 In 的替代使得 ZnO 中产生了较多附加能级, 这个新的峰位可能是由于这些附加能级与导带或价带之间跃迁引起的. 各个峰位相对位置的高低, 我们认为是掺杂所引起的 O 空位浓度的高低及所产生能级之间跃迁的粒子数目造成的. 为了证实 In 的掺入能使带隙变窄并产生更多的附加能级, 我们采用第一性原理计算了本征及 In 完全替代 Zn 的能带结构. 由于在 In 替代 Zn 模型的晶胞构建中, In 的掺杂量为一系列固定值. 为了符合 XRD 分析所得出的掺杂量为 5% 时 In 完全替代 Zn, 掺杂量为 8% 时 In 绝大部分替代 Zn 的实验掺杂机理结论, 在计算中我们构建 $2 \times 2 \times 2$ 的 ZnO 超晶胞 (共包括 16 个 Zn 原子和 16 个 O 原子) 并以一个 In 原子替代晶胞中的一个 Zn 原子, 对应

的掺杂量为 6.25%. 6.25% 位于 5% 和 8% 之间, 可见我们构建的模型与 In 掺杂量为 5% 时的替代机理是一致的. 计算中考虑的价电子有: O_2s, 2p 态, In_5s, 5p 态, Zn_4s, 4p 态, 取费米能级为零能量参考点, 只考虑较为接近费米能级的部分价带和部分导带. 计算所得能带结构如图 5 所示.

本征 ZnO 的带隙为 1.0 eV 低于实验值 3.37 eV, 这是由于引入 GGA 近似引起的, 此种情况在其他文献中同样有所报道^[26,27], GGA 或 LDA 近似都

会使能带计算值偏低, 由于只考虑带隙相对宽度、是否引入新能级及引入能级的相对位置, 因而对我们的分析不产生影响. 可以看出: 掺入 In 后, 带隙较本征薄膜变窄且能级明显增多, 费米能级进入导带中. 附加能级的出现证实了我们以上所提出的关于白光发射的解释; 费米能级进入导带, 半导体呈现金属特性, 从而从另一角度证实了掺杂后 ZnO 薄膜低电阻率的特性.

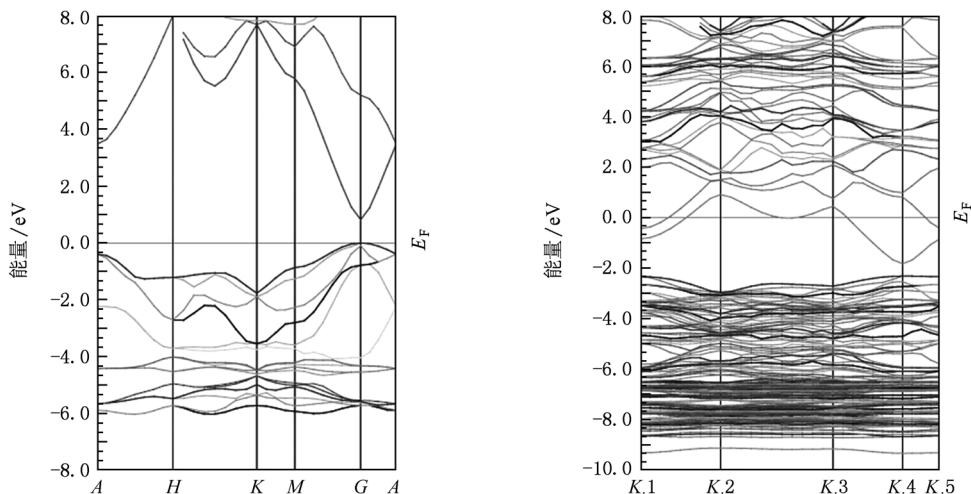


图5 本征 ZnO 及 In 掺杂量为 6.25% 的能带图

4. 结 论

通过溶胶-凝胶的制备方法选择 In 作为重掺杂元素, 可实现对 ZnO 薄膜电阻率和发射谱的控制, 尤其当 In 含量为 5% 时可实现其白光发射. 白光发射现象是由于重掺杂超过 Mott 临界密度, 导

致能隙 E_g 骤减使得能隙减小、O 空位到 Zn 空位之间的跃迁以及 In 掺杂造成的附加能级与导带或价带之间的跃迁造成的, 至于白光光谱各峰值的高低则是由激子数目和不同能级间跃迁的粒子数目决定的. 薄膜的这些特征对白光二极管的研制和新型显示技术的发展提供了重要的实验和理论基础.

- [1] Fan X M, Lian J S, Guo Z X 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [2] Zou J, Zhou S M, Xia C T 2005 *J. Cryst. Growth.* **280** 185
- [3] 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]
- [4] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [5] 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]
- [6] Liu R B, Pan A L, Wang F F, Zou B S 2007 *Chin. Phys.* **16** 1129
- [7] Gao L, Zhang J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4536
- [8] Lu S C, Song G L, Xiao Z Y, Zhang J H, Huang S H 2002 *Chinese Journal of Luminescence* **23** 306 (in Chinese) [吕树臣, 宋国立, 肖芝雁, 张家骅, 黄世华 2002 发光学报 **23** 306]
- [9] Hao Y 2005 *Optoelectronic Technology & Information* **18** 65 (in Chinese) [郝云 2005 光电子技术与信息 **18** 65]
- [10] Guo H H, Lin Z H, Feng Z F, Lin L L, Zhou J Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12546
- [11] Lin C F, Lee C Y <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/40848.html> 2009-10-30
- [12] Guo C F, Ding X, Xu Y 2010 *Journal of the American Ceramic Society* **93** 1708

- [13] Zhang J M, Zhao D L, Shen Z M 2010 *High Performance Ceramics* **6** 434
- [14] Cao Y, Miao L, Tanemura S 2006 *J. Appl. Phys.* **45** 623
- [15] Chris G, Vande W 2001 *Physica B* **308** 310
- [16] Ravindra S, Mahesh K, Sudhir C 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 4675
- [17] Kim S, Wan I L, Hwang S K, Chongmu L 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 4845
- [18] Lyudmila N D, Lyudmila L T U, Yurn M J 2008 *Mater. Sci.* **43** 2143
- [19] Lidia A, Gregorio B, Michele P J 2008 *Phys. Chem. C* **112** 4049
- [20] 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]
- [21] 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]
- [22] Li S S, Feng X P, Hang J J, Zhang Z, Tao Y Y 2010 *Journal of Functional Materials* **41** 113 [李世帅、冯秀鹏、黄金昭、张仲、陶冶微 2010 功能材料 **41** 113]
- [23] Fu Z X, Guo C X, Lin B X 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 457
- [24] Seung Y B, Hyun C C, Chan W N, Jeunghye P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 033102
- [25] Jie J S, Wang G Z, Han X H, Yu Q X, Liao Y, Li G P, Hou J G 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 466
- [26] Xu J, Huang S P, Wang Z S 2009 *Solid State Commun.* **149** 527

Preparation and mechanism of In-doped ZnO emitting white-light*

Li Shi-Shuai Zhang Zhong[†] Huang Jin-Zhao Feng Xiu-Peng Liu Ru-Xi

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

(Received 30 November 2010; revised manuscript received 6 January 2011)

Abstract

Pure ZnO films and In/ZnO films are prepared by sol-gel process on Si substrates. The ratio of In/(Zn + In) are 5%, 8% and 10% separately. Crystal phase structures and photoelectric properties of these films are characterized and these chromaticity coordinates of different samples are also calculated in a CIE-XYZ color system. The results show that preferred growth direction of ZnO film changes from (002) plane to (001) plane and interplanar distance becomes shorter. When doping amount of In is 5%, Zn atoms are replaced by In atoms. Resistivity of the film first decreases and then increases with the increase of the amount of In. Ultraviolet emission peak of spectrum has a redshift; a new peak emerges at 670nm with the increase of In. The sample of 5% emits white-light. The band structures of pure and 5% doping content of film are calculated based on first principles. The mechanism of emitting white-light is discussed from the view point of additional energy level.

Keywords: In-doped ZnO, sol-gel, chromaticity coordinate, white-light emitting

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 Nos. 2009GG2003028, 2010G0020423), 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) and the Scientific Research Foundation of University of Jinan (Grant No. XKY1029).

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