

Fe 掺杂对溶胶凝胶法制备的 ZnO: Ni 薄膜结构及发光特性的影响*

吴忠浩 徐明[†] 段文倩

(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)

(2011 年 11 月 11 日收到; 2011 年 12 月 5 日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法在玻璃基片上制备了 ZnO 及 Ni, Fe 共掺杂的 $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜. 通过扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 研究了薄膜样品的表面形貌和晶体结构. 结果表明所有样品都具有 (002) 择优取向, Fe 掺杂导致 ZnO: Ni 薄膜的晶体质量变差, 晶粒尺寸减小, 但适当的 Fe 掺杂有利于获得致密、均匀的薄膜. XPS 测试结果表明样品中 Ni 离子的价态为 +2 价, Fe 离子的价态为 +2 价和 +3 价. 室温光致发光 (PL) 测量表明, 所有样品均观察到较强的紫外发光峰, 蓝光双峰和绿光发光峰. ZnO: Ni 薄膜的发光强度可以通过 Fe 掺杂进行有效调节. 进而我们讨论了 Ni, Fe 共掺杂 ZnO 样品的发光机理.

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

近年来, 稀释磁性半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMSs) 成为了半导体材料研究的一个重要方向. Sato 等^[1], Dietl 等^[2] 预测宽禁带半导体掺杂磁性离子在室温下可以得到 DMSs. 此后过渡族金属掺杂 DMSs 材料的光学及磁学性质研究成为近几年的研究热点.

由于 ZnO 是一种 II—VI 族宽禁带半导体材料, 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), 并具有优良的压电、光电和光敏特性. 因而在半导体激光器、光电传感器及压电转换器等领域具有巨大的应用价值^[1-5]. 随着光电和材料技术的不断发展, 对清洁能源和新型发光材料的需求日益迫切. 因此, 对 ZnO 发光特性及发光机理进一步研究的重要性就更加凸显. ZnO 经微量过渡元素掺杂后, 其微结构和发光特性等方面会产生较大改变, 人们对 Fe, Co, Ni, Cu 等不同过渡金

属磁性杂质掺杂 ZnO 材料的制备及其结构和性能做了大量的研究, 相关的报道很多^[6-9]. 其中过渡金属共掺杂方法已成为改善 DMSs 材料发光性能的有效手段. 例如, 吴定才等^[10] 在玻璃衬底上制备了 Co, Cu 共掺杂 ZnO 薄膜, 发现 Co, Cu 掺杂可以改变 ZnO 薄膜中氧空位、锌空位和锌填隙等缺陷的浓度, 从而可以调节样品蓝-绿光发光带的强度, 吴艳南等^[11] 研究了 Sn, Co 共掺杂 ZnO 薄膜的光学性质, 发现掺入 Co, Sn 元素影响了薄膜的禁带宽度, 同时改变了薄膜中氧空位、锌空位和锌填隙等缺陷的浓度, 认为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. 目前对不同过渡金属磁性杂质共掺杂 ZnO 材料的研究受到了人们越来越多的关注.

坡莫合金 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) 具有很高的磁导率和磁灵敏度, 是目前使用领域最为广泛的软磁合金, 是制造精密互感器, 高频开关电源变压器等器件的重要材料. 所以对坡莫合金的组成元素 Fe, Ni 共掺杂 ZnO 材料的研究就非常具有实际意义, 尤其

* 中央高校基本科研业务费 (基金号: 11NZYTH04)、西南民族大学引进人才基金 (批准号: 26727501) 和西南民族大学研究生学位点建设项目 (项目编号: 2011XWD-S0805) 资助的课题.

[†] E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn

是 Fe, Ni 共掺杂 ZnO 能起到很好的光催化作用, 所以深入探究 Fe, Ni 共掺杂 ZnO 薄膜的发光机理有助于未来新型半导体材料的实现. 目前对 Ni, Fe 共掺杂 ZnO 材料的研究报道还较少. 胡志刚等^[12] 利用密度泛函理论第一性原理, 理论计算了 Ni, Fe 共掺杂 ZnO 的微结构及光学性质. 发现 Ni, Fe 掺杂原子均在导带底引入大量由 Ni 3d, Fe 3d 态贡献的自由载流子 - 电子, 明显提高了 ZnO 的导电性能; Ni, Fe 共掺杂的 ZnO 体系介电函数在低能区域与 Fe 单掺杂更为相似, 在低能区域则接近 Ni 单掺杂的情形; 共掺杂 ZnO 的吸收光谱在掺杂后发生红移. 随后他们^[13] 还采用溶胶凝胶法制备了 Ni, Fe 共掺杂 ZnO 薄膜, 发现样品在室温下具有铁磁性, 并且在紫外和蓝光范围具有良好的宽带发光特性. 傅天华等^[14] 采用溶液法制备了纤锌矿结构 Ni, Fe 共掺杂 ZnO 光催化剂, 在催化剂中 Fe 主要以 Fe₂O₃ 的形式存在, Ni 可能以无定形形式存在. 光催化降解反应表明, 在相同的条件下, Fe, Ni 共掺杂 ZnO 光催化剂降解甲基橙的活性较纯 ZnO 提高了 60% 以上. 证明了共掺杂是一种提高 ZnO 光催化效率的有效手段. 由此可见 Ni, Fe 共掺杂 ZnO 的结构特性非常重要. 目前已有报道掺杂量为 5% 的 Ni 掺杂 ZnO 薄膜具有最好的晶体结构和相关物理性能^[7]. 基于此, 本文采用溶胶凝胶旋涂法在玻璃基片上制备 Ni, Fe 共掺 Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO 薄膜, 探究微量 Fe 掺杂对 ZnO: Ni 薄膜微结构和光学性能的影响, 及其随 Fe 杂质浓度变化的物理机理. 考虑到 Fe 的掺杂量虽可达到 20%^[15], 但其掺杂量在 7% 左右时就有可能出现杂相^[6,16], 而微量掺杂 Fe 有助于改善 ZnO 的发光特性, 故 Fe 的总掺杂量不大于 5%. 同样 Ni 在 ZnO 中的最高溶解度虽然可达 25%^[17], 但其掺杂量在 5% 左右时表现出的微结构和物理特性最佳^[7,17]. 所以本实验掺杂离子的总浓度不大于 10%.

2 实验

2.1 样品制备

Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO 样品通过溶胶凝胶法制备, 制备过程如下: 将适量的二水合乙酸锌 (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)、六水合氯化镍 (NiCl₂·

6H₂O) 和四水合氯化亚铁 (FeCl₂·4H₂O) 按一定的化学计量比, 混合后溶于 40 ml 的无水乙醇中, 随后加入适量的乙醇胺 (C₂H₇NO) 作为稳定剂. 在 60 °C 水浴条件下磁力搅拌 2 h 制得稳定均匀的溶胶. 将制得的溶胶在室温下静置陈化 72 h; 将清洗干净且烘干的玻璃基片放在 KW-4A 型匀胶机上采用旋涂法制膜, 在低转速时将溶胶滴加到基片上, 后以 3000 r/min 的转速旋涂 45 s. 然后立即把基片放入保温箱中在 120 °C 下热处理 10 min, 自然冷却; 以上过程重复数次, 以使薄膜达到需要的厚度最后将基片放入马弗炉中, 先在 250 °C 下预热 10 min, 再将温度升高到 450 °C 持续保温 2 h, 最终制得表面质地匀滑的薄膜样品.

2.2 样品的分析与测试

用扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面显微结构, 采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试, 检测条件为: Cu 靶 Ka1 射线, 波长 $\lambda = 0.154056$ nm, 扫描范围为 30°—80°, 工作电流为 35 mA, 工作电压为 40 kV. 使用 X 射线光电谱仪 (XPS) 测量了样品中离子的价态. 用 LS-55 型荧光分光光度计, 以激发波长 325 nm 的激发光对样品进行 PL 谱测量.

3 结果与讨论

3.1 样品的形貌分析

实验制备的 Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO 薄膜样品在扫描电镜下的表面形貌如图 1 所示, 从图中可以看出单掺 Ni 的样品表面颗粒分布均匀, 且颗粒尺寸比纯 ZnO 样品大, 其颗粒尺寸介于 10—60 nm 之间. 相比较 Ni 单掺杂薄膜样品而言, 当掺入微量 Fe 时, 样品的颗粒尺寸开始减小, 从图片中可以看出 Zn_{0.945}Ni_{0.05}Fe_{0.005}O 和 Zn_{0.94}Ni_{0.05}Fe_{0.01}O 薄膜样品的颗粒尺寸比单掺 Ni 的样品小, 且分布更加均匀致密, 特别是当 $x = 0.01$ 时掺杂薄膜的致密性似乎最好, 其颗粒尺寸介于 20—40 nm 之间. 但当 $x \geq 0.03$ 时, Ni, Fe 共掺薄膜的尺寸又开始变大, 颗粒分布的致密性也有所降低. 因此 Ni, Fe 共掺杂可以改善 ZnO 薄膜的质地, 通过控制 Fe 的掺杂浓度可以有效地控制样品颗粒尺寸.

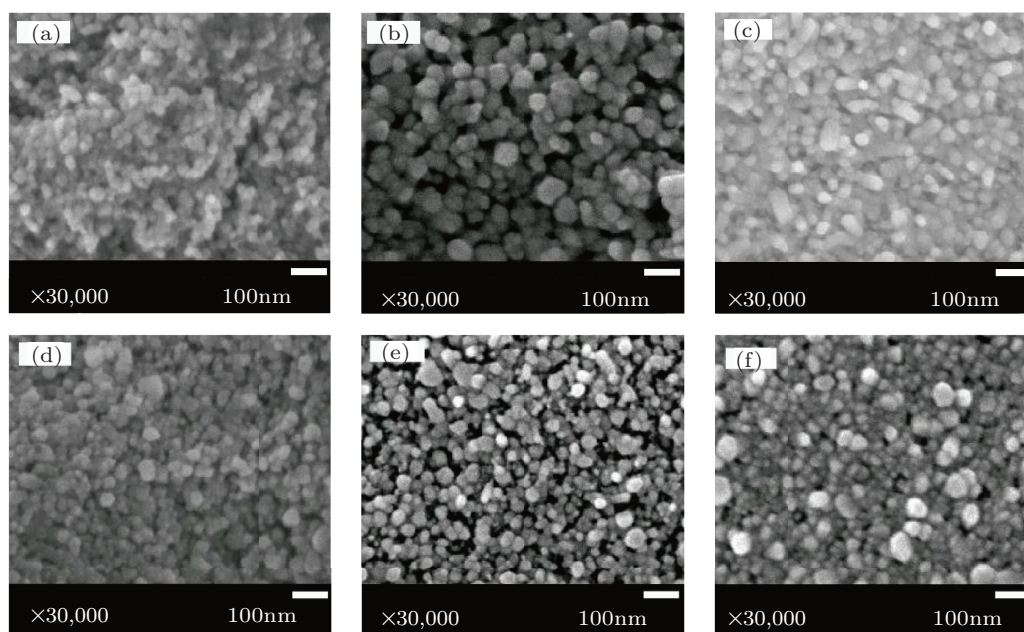


图 1 Ni, Fe 共掺 $Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO$ 薄膜的 SEM 照片 (a) 纯 ZnO 薄膜; (b) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ 薄膜; (c) $Zn_{0.945}Ni_{0.05}Fe_{0.005}O$ 薄膜; (d) $Zn_{0.94}Ni_{0.05}Fe_{0.01}O$ 薄膜; (e) $Zn_{0.92}Ni_{0.05}Fe_{0.03}O$ 薄膜; (f) $Zn_{0.90}Ni_{0.05}Fe_{0.05}O$ 薄膜

3.2 样品的微结构分析

图 2 为 $Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜及纯 ZnO 薄膜样品的 XRD 图谱. 由图 2 可见所有掺杂样品都发现了位于 2θ 角 34.36° 附近, 对应 ZnO(002) 晶面族的衍射峰, 且其峰值最强, 说明所有掺杂薄膜都具有 c 轴择优取向. 由图 2 可看到 $Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜的 XRD 图谱没有其他杂相峰存在, 所有样品的 X 射线衍射峰都与纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰一致, 这说明掺杂薄膜样品保持了纤锌矿结构, 晶体的结构没有被掺杂离子破坏.

采用布拉格公式和 Scherrer 公式对样品的微结构数据进行计算, 计算公式如下:

$$D = 0.89\lambda / B \cos \theta, \quad (1)$$

(1) 式中 D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线源波长 (0.154056 nm), B 为半高全宽, θ 为衍射角.

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (2)$$

(2) 式中 d 为晶面间距.

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3} + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}. \quad (3)$$

(3) 式中 a 与 c 是晶格常数, h, k, l 为密勒指数

样品微结构计算数据如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, 在玻璃基片上制备的 Ni 单掺杂和 Ni, Fe 共掺杂薄膜样品的晶格常数均比纯 ZnO 薄膜样品的晶格常数小. 这是由于 Ni^{2+} 取代 Zn^{2+} 进入了 ZnO 晶格所致. Ni^{2+} 的半径 (0.68 nm) 比 Zn^{2+} 的半径 (0.72 nm) 小, 所以 Ni 单掺杂薄膜样品比纯 ZnO 薄膜样品的晶格常数小. 而 Fe^{2+} 的半径 (0.074 nm) 比 Zn^{2+} 的半径 (0.072 nm) 大, Fe^{3+} 的半径 (0.064 nm) 比 Zn^{2+} 的半径 (0.072 nm) 小, 从表中可以看到 Ni, Fe 共掺杂薄膜样品的晶格常数都比 Ni 单掺杂薄膜样品的晶格常数小, 且随着 Fe 掺杂量的增加 c 轴方向的晶格常数逐渐增大. 这种现象可能是 Fe 的掺入使得晶格发生紊乱, 这也表明了 Fe 离子进入 ZnO 晶格取代了 Zn^{2+} . 可根据薄膜内应力公式 $\delta = 4.536 \times 10^{11}(c_0 - c)/c_0$ 来计算各薄膜样品沿 c 轴的内应力, 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, 则薄膜沿 c 轴方向存在张应力. 通过计算可知, 所有薄膜样品沿 c 轴方向都受张应力作用. 并且随 Fe 掺杂量的增加, 薄膜的张应力逐渐增大. 过多的 Fe 杂质替换 Zn 会使得 ZnO 晶格结构的变形加剧. 这也进一步证明 Fe 进入了 ZnO 的晶体结构.

表 1 根据 XRD 图谱计算得到的薄膜结构常数

样本	D/nm	$d(002)/\text{nm}$	$d(101)/\text{nm}$	a/nm	c/nm
ZnO	19.66	0.2605	0.2475	0.3250	0.5210
$\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$	30.54	0.2597	0.2473	0.3247	0.5194
$\text{Zn}_{0.945}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$	23.53	0.2598	0.2472	0.3244	0.5196
$\text{Zn}_{0.94}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$	18.64	0.2599	0.2473	0.3243	0.5198
$\text{Zn}_{0.92}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$	21.75	0.2601	0.2473	0.3244	0.5202
$\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$	24.33	0.2602	0.2473	0.3247	0.5204

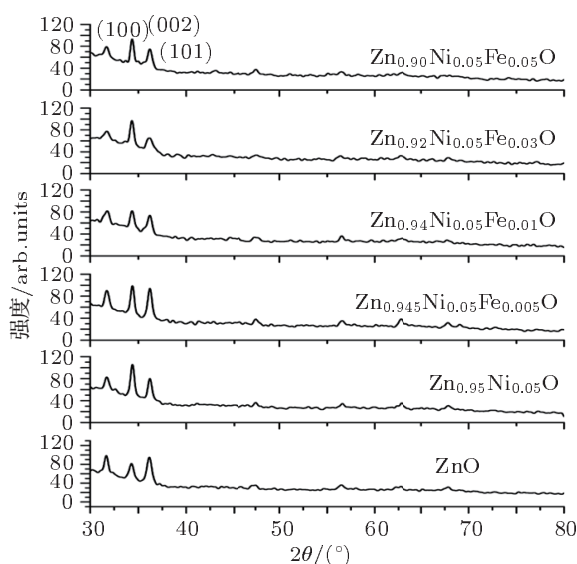


图 2 $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜的 XRD 图谱

结合图 2 和表 1 还可以发现 Ni 单掺杂时薄膜样品的 (002) 衍射峰最窄, 晶粒的尺寸也最大. 当掺入微量的 Fe 时, 薄膜的衍射峰逐渐变宽, 晶

粒尺寸逐渐减小, c 轴的择优取向也逐渐变差. 而当 $x > 0.01$ 时, 样品的衍射峰又开始变窄, 晶粒尺寸开始增大. 这也表明 Fe 确实进入了 ZnO 晶体, 而且适量的 Fe 掺杂可以改变 ZnO: Ni 薄膜的晶粒大小及晶体质量.

3.3 样品的 XPS 分析

图 3 和图 4 是 $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜的 X 射线光电子能谱, 显示了 Ni 元素和 Fe 元素的化学键合状态. 其中 $\text{Zn}_{0.945}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$ 薄膜中 Fe 元素的数据没有检测到, 可能是薄膜中 Fe 元素含量太少的缘故.

图 3(a) 中, Ni $2p_{3/2}$ 峰位于结合能 855.049 eV 处, 图 3(b) 中, Ni $2p_{3/2}$ 峰位于结合能 855.531 eV 处. 都与 Ni^{2+} (NiO) 的 Ni $2p_{3/2}$ 峰位相近 (853.50 eV), 不同于金属 Ni 的 Ni $2p_{3/2}$ 峰位 (852.70 eV) 和 Ni^{3+} (Ni_2O_3) 的 Ni $2p_{3/2}$ 峰位 (857.30 eV). 这说明薄膜中 Ni 离子的价态都为 +2 价.

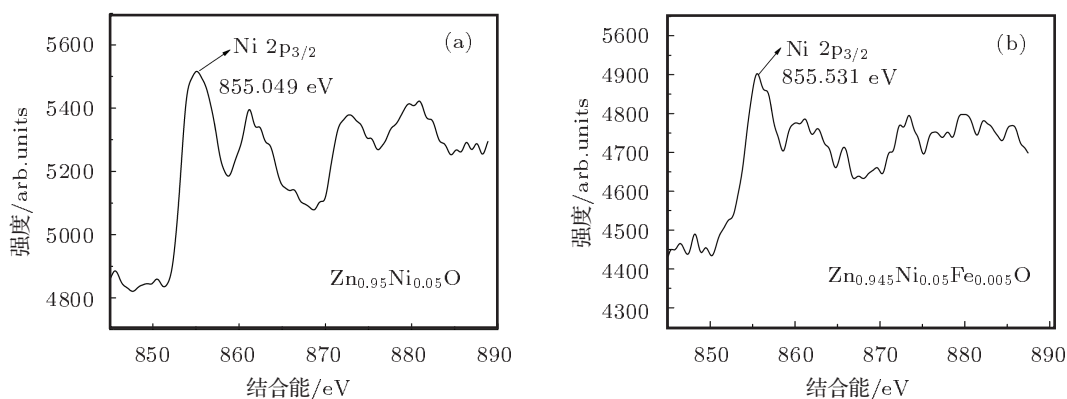


图 3 $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.005$) 薄膜的 X 射线光电子能谱 (a) $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ 薄膜 Ni 2p 的 X 射线光电子能谱; (b) $\text{Zn}_{0.945}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$ 薄膜 Ni 2p 的 X 射线光电子能谱

图 4 是 $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜的 X 射线光电电子能谱, 从图 4(a) 图中可见各薄膜样品的 Ni $2p_{3/2}$ 峰分别位于结合能 855.545 eV, 854.778 eV 和 854.771 eV 处. 与 Ni^{2+} (NiO) 的 Ni $2p_{3/2}$ 峰位 (853.50 eV) 相近, 不同于金属 Ni 的 Ni $2p_{3/2}$ 峰位 (852.70 eV) 和 Ni^{3+} (Ni_2O_3) 的 Ni $2p_{3/2}$ 峰位 (857.30 eV). 表明各薄膜中 Ni 离子以 +2 价存在.

从图 4(b) 可见各薄膜样品的 Fe $2p_{3/2}$ 峰分别位于结合能 710.276 eV, 711.110 eV 和 711.260 eV 处. 该结果既与 Fe^{2+} (FeO) 的数据相近 (Fe $2p_{3/2}$ 峰位于 709.30 eV) 也与 Fe^{3+} (Fe_2O_3) 的数据 (Fe $2p_{3/2}$ 峰位于 710.75 eV) 和 Fe^{4+} (Fe_3O_4) 的数据 (Fe $2p_{3/2}$ 峰位于 711.20 eV) 相近. 其中对于 Fe_3O_4 , 铁显两种价态, 一个亚铁离子 Fe^{2+} 显 +2 价, 两个铁离子 Fe^{3+} 显 +3 价, 所以说 Fe_3O_4 可看成是由 FeO 与 Fe_2O_3 组成的化合物, 可表示为 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. 相

比金属 Fe 的 Fe $2p_{3/2}$ 峰位 (706.75 eV) 可以确定该薄膜中同时存在 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子. 且在 $x > 0.03$ 时, 薄膜中很可能析出 Fe_3O_4 . 在本实验中, Fe^{3+} 离子可能是薄膜在空气中退火时由 Fe^{2+} 离子经氧化作用生成.

3.4 样品的发光特性分析

图 5 是激发波长为 325 nm 时, $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜的 PL 图谱, 所有样品均观测到发光中心为 400 nm (3.10 eV) 的紫外发光带, 以波长 420 nm (2.95 eV) 和 484 nm (2.56 eV) 为中心的蓝光双峰带以及以 530 nm (2.34 eV) 为中心的绿光发光带. 掺杂 Fe 后, 紫外发光峰, 蓝光双峰和绿光峰的位置均没有变化, 但是发光强度随着 Fe 掺杂量的增加, 先增大再减小. 可见, 适量的 Fe 掺杂可以调节 ZnO 薄膜的发光强度.

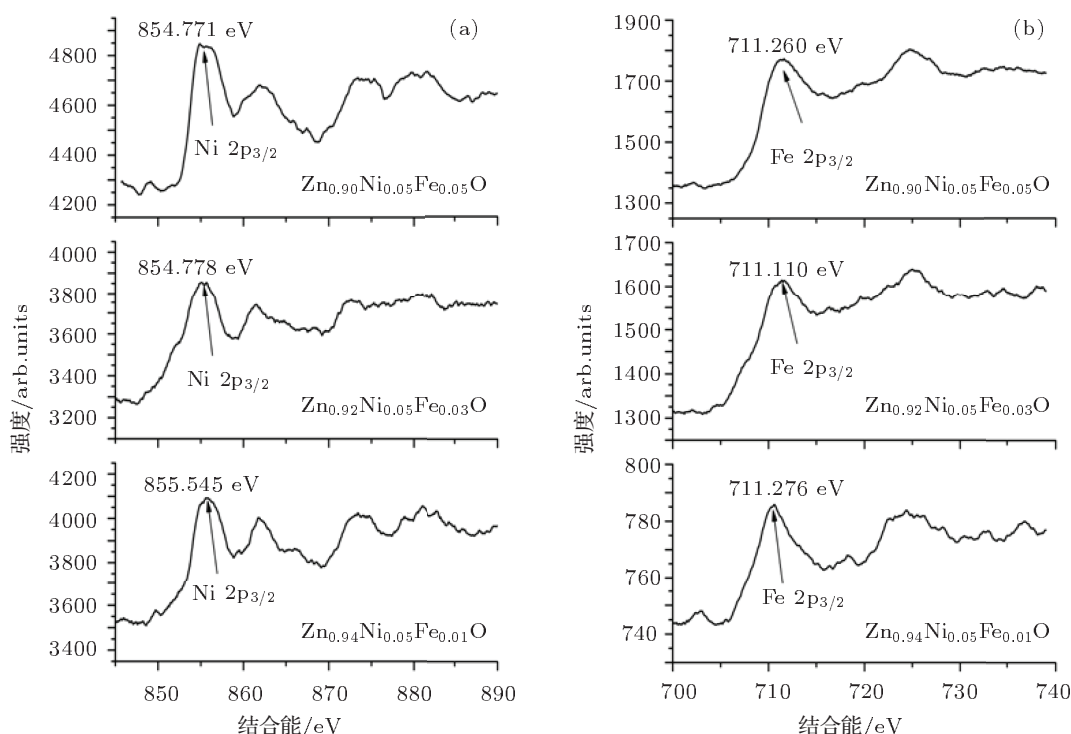


图 4 $\text{Zn}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜的 X 射线光电电子能谱 (a) Ni 2p 的 X 射线光电电子能谱; (b) Fe 2p 的 X 射线光电电子能谱

从图 5 中, 可以看到紫外发光峰位于 400 nm 附近. 高飞等^[18]认为该峰属于 ZnO 薄膜的本征发光峰. 胡志刚等^[13]同样观察到以 400 nm 为中心的紫外峰, 他们认为此峰来源于电子由导带底到锌空位 (V_{Zn}) 缺陷能级的跃迁. 对于紫外发光机理, 普

遍认为有三种情况: 一是紫外发光峰由带间跃迁引起, 二是发光由激子复合引起, 三是由缺陷或杂质引起的发光. 我们知道 ZnO 是直接带隙半导体材料, 其激子复合发光的光子能量稍小于带隙, 而带间跃迁发光的光子能量等于或稍大于禁带宽度.

图 3 中 400 nm 处的紫外发光峰的能量 3.10 eV, 比禁带宽度 (3.37 eV) 要小, 所以我们认为此紫外峰源于激子复合. 图 4 中 400 nm 的发光峰强度随 Fe 的掺杂量增加先增大再减小, 我们认为这是由于 Fe 的掺杂改变了薄膜的缺陷浓度和结晶质量, 从而改变了激子的浓度, 最终导致了发光强度的改变.

如图 5 所示, 蓝光双峰出现在 420 nm (2.95 eV) 和 484 nm (2.56 eV) 附近. 蓝光双峰的发光强度随着 Fe 掺杂量的增加先增大后逐渐减小. 当 $x = 0.05$ 时, 其发光强度最小. 徐彭寿等人^[19] 利用全势线性多重轨道方法, 计算出 ZnO 薄膜的锌空位 (V_{Zn})、氧空位 (V_O)、锌填隙 (Zn_i)、氧填隙 (O_i)、和氧错位 (O_{Zn}) 等几种缺陷能级. 我们实验中观察到的 420 nm 处蓝光发光峰的能量为 2.95 eV. 而根据全势线性多重轨道方法计算得到锌错位 (Zn_o) 浅施主能级到价带顶的能级差为 2.9 eV, 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, 都与我们观察到的 420 nm 处蓝光发光峰的能量相近. 所以, 420 nm 处蓝光发射应该与锌错位 (Zn_o)、锌填隙 (Zn_i) 和氧填隙 (O_i) 有关.

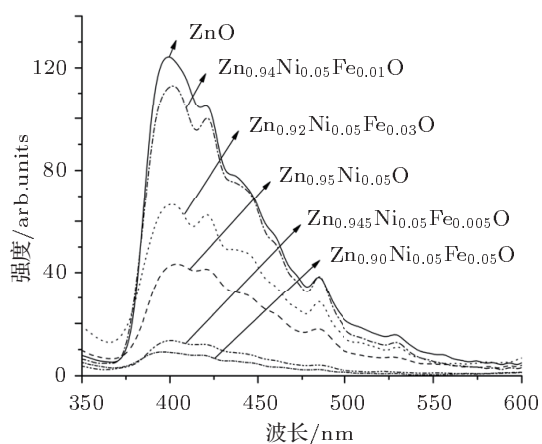


图 5 激发波长为 325 nm 的薄膜 PL 谱

484 nm 处蓝光发光峰的能量为 2.56 eV, 到目前为止, 其发光机理还没有达成共识. 根据全势线性多重轨道方法计算得到锌错位 (Zn_o) 浅施主能级到锌空位 (V_{Zn}) 浅受主能级的能级差为 2.6 eV, 锌错位 (Zn_o) 浅施主能级到氧填隙 (O_i) 浅受主能级的能级差为 2.5 eV, 都与我们实验中观察到的 484 nm 处蓝光发光峰的能量相近. 蓝光发光还可能与氧空位 (V_O) 有关, 氧空位 (V_O) 在带隙中产生两个施主能级, 其一是浅施主能级, 位于导带下 0.3—0.5 eV

处^[20]; 其二是深施主能级, 位于导带下 1.3—1.6 eV 处. 所以 484 nm (2.56 eV) 附近的蓝光带也可能来自氧空位 (V_O) 浅施主能级到锌空位 (V_{Zn}) 浅受主能级的跃迁 (2.57 eV), 或氧空位 (V_O) 浅施主能级到氧填隙 (O_i) 浅受主能级的复合 (2.47—2.67 eV). 所以 484 nm 的蓝光发射与锌错位 (Zn_o)、锌空位 (V_{Zn})、氧空位 (V_O) 和氧填隙 (O_i) 有关.

在本文 Ni, Fe 共掺杂的情况下, Ni, Fe 原子主要以 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等形式存在, Fe^{2+} 半径 (0.074 nm) 比 Zn^{2+} 的半径 (0.72 nm) 大, 在 ZnO 薄膜中主要以替位式杂质存在. Ni^{2+} 的半径 (0.68 nm) 和 Fe^{3+} 的半径 (0.064 nm) 都比 Zn^{2+} 的半径 (0.72 nm) 小, 在 ZnO 薄膜中可能以替位式杂质和填隙式杂质同时存在. 当 $x = 0.01$ 时, Fe 可能以 Fe^{2+} 离子的形式进入 ZnO 晶格, 形成替位式杂质大量取代 Zn^{2+} 导致了薄膜样品中锌填隙 (Zn_i) 缺陷的浓度增加, 从而导致蓝光双峰发光增强. 随着 Fe 掺杂量继续增加, ZnO 中的锌空位 (V_{Zn}) 缺陷浓度降低, 且可能有 Fe^{3+} 进入 ZnO 晶格形成填隙式杂质, 使锌填隙 (Zn_i) 减少, 这导致了蓝光峰发光强度的降低. 由于 ZnO 中锌离子半径远小于氧离子半径, 所以氧离子形成填隙的概率很小. 且氧填隙和错位点缺陷的形成能较高, 从热力学角度一般不予考虑^[21]. 根据实验现象分析, 蓝光双峰可能是由于电子从锌填隙 (Zn_i) 缺陷能级到价带顶的跃迁以及从氧空位 (V_O) 浅施主能级到锌空位 (V_{Zn}) 浅受主能级的跃迁所致.

绿光发光的起源目前尚不清楚, 王凯等人^[16] 认为 530 nm 绿光峰电子由氧空位 (V_O) 缺陷能级到锌空位 (V_{Zn}) 缺陷能级的跃迁引起. 一些文献^[22,23] 认为绿光发射源于导带底到氧错位 (O_{Zn}) 缺陷能级的跃迁. 利用全势线性多重轨道方法计算得到导带底到氧错位 (O_{Zn}) 缺陷能级的能级差为 2.38 eV. 这与样品 530 nm 处的绿光峰峰值能量 (2.34 eV) 及其相近. 但在本实验中, 杂质的总掺杂浓度并不高, 加之错位点缺陷的形成能较高, 所以我们认为由氧错位 (O_{Zn}) 缺陷能级导致绿光发光的可能性很小. 对于 530 nm (2.34 eV) 处的绿光峰, 其强度同样随着 Fe 掺杂量的增加先增大后减小. $x = 0.01$ 时绿光发光峰最强, $x > 0.01$ 时绿光发光逐渐减弱. 实验过程中, 随着 Fe 掺杂量的增加, 大量 Fe 原子以 Fe^{2+} 离子形式替代了 Zn^{2+} , 使锌空位 (V_{Zn}) 缺陷浓度降低, 而锌空位 (V_{Zn}) 的减少, 则会导致绿光发光强度下降.

这与我们在试验中观察到的 $x = 0.01$ 时绿光发光峰最强, $x > 0.01$ 时绿光发光减弱的现象相符. 所以我们认为绿光峰源于电子从氧空位 (V_O) 浅施主能级到锌空位 (V_{Zn}) 浅受主能级的跃迁. 我们的结果表明, ZnO: Ni 薄膜的发光特性可以通过调节 Fe 掺杂量来予以控制. 当然影响薄膜光学特性的因素还有很多, 这些都有待进一步的研究.

4 结论

采用溶胶凝胶法制备了纯 ZnO 及 Ni 含量为 5% 的 Ni, Fe 共掺 $Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 薄膜. 利用 SEM, XRD

和 XPS 分析了薄膜样品的表面形貌及微结构. 研究表明掺杂离子都进入了 ZnO 的晶格, 所有样品的表面颗粒分布均匀, 都具有 c 轴择优取向, 且 ZnO 的结构没有被掺杂离子破坏. 适当的 Fe 掺杂有利于获得致密、均匀的薄膜, 并可以改善 ZnO 的发光特性. 通过荧光光谱测试发现, 所有样品的 PL 图谱中都出现了紫外发光带, 蓝光发光带及绿光发光带. ZnO: Ni 薄膜的发光强度可以通过 Fe 掺杂进行有效调节. 对发光带进行了分析, 认为紫外峰源于激子复合, Fe 的掺杂影响了薄膜样品中锌填隙和锌空位缺陷的浓度, 从而调节了蓝光峰的发光强度. 绿光峰由氧空位及锌空位缺陷能级导致.

- [1] Sato K, Yoshida H K 2000 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **39** L555
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science*. **287** 1019
- [3] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, Jones R L, Litton C W, Gantwell G, Harsch W C 1998 *Solid State Commun.* **105** 399
- [4] Kim K J, Park Y R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 475
- [5] Pearton S J, Noron D P, Ip K, Heo Y W, Steiner T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [6] Jiang J S, Hou Y B, Tang A W, Teng F 2008 *Chin. J. Lumin.* **29** 149 (in Chinese) [蒋婧思, 侯延冰, 唐爱伟, 滕枫 2008 发光学报 **29** 149]
- [7] Lan W, Tang G M, Cao W L, Liu X Q, Wang Y Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8501 (in Chinese) [兰伟, 唐国梅, 曹文磊, 刘雪芹, 王印月 2009 物理学报 **58** 8501]
- [8] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超, 施尔畏, 宋力昕, 张华伟, 陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [9] Peng X P, Lan W, Tan Y S, Tong L G, Wang Y Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2705 (in Chinese) [朋兴平, 兰伟, 谭永胜, 佟立国, 王印月 2004 物理学报 **53** 2705]
- [10] 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]
- [11] Wu Y N, Xu M, Wu D C, Dong C J, Zhang P P, Ji H J, He L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077505 (in Chinese) [吴艳南, 徐明, 吴定才, 董成军, 张佩佩, 纪红萱, 何林 2011 物理学报 **60** 077505]
- [12] 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]
- [13] Hu Z G, Zhou X, Xu M, Liu F S, Duan Y M, Wu D C, Dong C J, Chen S R, Wu Y N, Ji H X, Linghu R F 2010 *Journal of Synthetic Crystals.* **39** 257 (in Chinese) [胡志刚, 周勋, 徐明, 刘方舒, 段满益, 吴定才, 董成军, 陈尚荣, 吴艳南, 纪红萱, 令狐荣峰 2010 人工晶体学报 **39** 257]
- [14] Fu T H, Gao J J, Liu F, Dai H J, Kou X M 2010 *Chin. J. Catal.* **31** 797 (in Chinese) [傅天华, 高倩倩, 刘斐, 代华均, 寇兴明 2010 催化学报 **31** 797]
- [15] Xin M J, Chen Y Q, Jia C, Zhang X H 2008 *Materials Letters* **62** 2717
- [16] Wang K, Zhou Z W, Liu G M, Li Y X 2006 *Journal of Functional Materials* **37** 867 (in Chinese) [王凯, 周祚万, 刘国梅, 李艳霞 2006 功能材料 **37** 867]
- [17] Wakano T, Fujimura N, Morinaga Y, Abe N, Ashida A, Ito T 2001 *Physica E* **10** 260
- [18] Gao F, Wu Z H, Liu X Y 2008 *Semiconductor Technology.* **33** 701 (in Chinese) [高飞, 吴再华, 刘晓艳 2008 半导体技术 **33** 701]
- [19] 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]
- [20] Fu Z X, Guo C X, Lin B X, Liao G H 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 457
- [21] He Y N, Wu M T, Zhu C C 2007 *Journal of Synthetic Crystals.* **36** 1416 (in Chinese) [贺永宁, 武明堂, 朱长纯 2007 人工晶体学报 **36** 1416]
- [22] Zhou T T, Ma S Y, Mao L M, Ding J J, Shi X F 2009 *Journal of Functional Materials* **40** 960 (in Chinese) [周婷婷, 马书懿, 毛雷鸣, 丁继军, 史新福 2009 功能材料 **40** 960]
- [23] 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]

Effects of Fe doping on the crystal structures and photoluminescences of ZnO: Ni thin films prepared by sol-gel method*

Wu Zhong-Hao Xu Ming[†] Duan Wen-Qian

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

(Received 11 November 2011; revised manuscript received 5 December 2011)

Abstract

Zn_{0.95-x}Ni_{0.05}Fe_xO ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) thin films are fabricated on the glass substrates by the sol-gel method. The surface morphologies and crystal structures of the films are investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results reveal that preferential orientations are all along the (002) direction in all films. the qualities of ZnO: Ni films for low or high Fe concentration become worse, the crystal grain sizes of ZnO: Ni film are reduced, but moderate Fe doping seems to improve the film quality. XPS results reveal that Ni elements exist as Ni²⁺, and Fe elements exist as Fe²⁺ and Fe³⁺. Strong ultraviolet emission peaks, blue double emission peaks and green emission peaks are observed in the photoluminescence spectra of all samples at room temperature. It is found that the PL intensities of (Ni, Fe) co-doped ZnO films could be well modulated by Fe doping. In combination with other reports, we think that the ultraviolet emission peaks are due to exciton recombination; while the blue double peaks are caused by transition of electrons from the zinc interstitial to the top of the valence band or from the oxygen vacancy to the zinc vacancy. However, the green peak is highly dependent on oxygen vacancy and zinc vacancy formed by doping.

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 Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 11NZYTH04), the Talent Funds of Southwest University for Nationalities of China (Grant No. 26727501) and the Subject Construction Funds of Southwest University for Nationalities of China (Grant No. 2011XWD-S0805).

[†] E-mail: hsuming_2001@yahoo.com.cn