

Fe 的不同掺杂量对 ZnO 薄膜光致发光的影响*

周婷婷, 马书懿, 毛雷鸣, 丁继军, 史新福

(西北师范大学 物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用射频磁控溅射在玻璃衬底上制备了不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜, 分析不同掺杂量对薄膜光学性能的影响。利用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)研究 Fe-ZnO 薄膜的微观结构和形貌结构。Fe-ZnO 薄膜光致发光(PL)性质的研究发现, 发光峰主要有蓝光发射和绿光发射, 蓝光发射主要是由于电子从导带向锌空位形成的浅受主能级上的跃迁; 绿光发射是由于电子从氧空位到锌空位的能级跃迁及导带底到氧错位缺陷能级的跃迁。由透射谱和吸收谱分析, Fe-ZnO 薄膜在可见光区的平均透过率为 66%, 掺杂量为 2% Fe 的薄膜的禁带宽度最接近于 ZnO 的禁带宽度。

关键词: 掺杂; 光致发光; 跃迁; 透射

中图分类号: O484.1; O484.41 **文献标识码:**A

文章编号: 1001-9731(2009)12-1961-03

1 引言

ZnO 是一种具有宽带隙 - 族半导体材料, 激子束缚能为 60meV, 禁带宽度为 3.37eV, 在光电子器件和半导体自旋电子学等领域有着极为重要的应用前景。近年来, 在半导体中掺杂磁性离子, 形成稀磁特性的新型半导体功能材料的方法引起了人们的广泛关注。当前寻找室温下呈现磁性的自旋电子学材料, 成为很多实验工作者研究自旋电子学材料的热点。Fe 本身呈现磁性, 若能代替 Zn²⁺ 的位置, 则 Fe-ZnO 薄膜有可能在室温下呈现铁磁性, 这已经被理论所证实^[1]。目前制备 ZnO 薄膜的方法有很多, 如射频磁控溅射法^[2], 直流反应溅射法^[3], 溶胶-凝胶法^[4], 脉冲激光沉积法^[5]等。本文用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备 Fe-ZnO 薄膜, 研究了不同的掺杂量对薄膜的光学性能的影响。

2 实验

ZnO 和 Fe-ZnO 薄膜是在 J GP560B 型超高真空磁控溅射设备上利用射频磁控溅射法, 在玻璃衬底上制备所得。采用纯度优于 99.99% 的 ZnO 靶, 直径 60mm, 厚度 4mm。Fe 与 ZnO 的面积比分别为 0、100、1/100、2/100、3/100, 制备前用丙酮、无水乙醇及去离子水中依次进行超声清洗 15min, 交替清洗 3 次, 用

干燥 N₂ 气吹干后迅速放入真空室, 以纯度优于 99.99% Ar 为工作气体, 50min 后能使真空室达到 10⁻⁴ Pa。控制溅射过程中工作气压为 2.0Pa, Ar 表观质量流量为 20ml/min, 基片温度为 250°。所有样品制备过程中, 溅射功率 100W, 样品沉积时间 1h。

薄膜光致荧光光谱采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 LS-55 的荧光/磷光分光光度计, 对样品进行 PL 谱的测量, 其光谱范围为 200~850nm, 激发光源为波长 220nm 的脉冲氙灯。薄膜的形貌结构采用日本岛津公司生产的 SPM-9500 原子力显微镜(AFM)观察。利用日本理学公司生产的 D/MAX-2400 粉末 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda = 0.15406\text{nm}$)对薄膜微结构进行了分析。样品的吸收谱及透射谱采用 SHIMADZU UV-2550PC 型紫外分光光度计测量, 测量范围为 200~800nm。

3 实验结果与讨论

图 1(a)、(b) 和 (c) 分别为不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜的表面形貌, (d) 为 ZnO 薄膜的表面形貌。样品的表面粗糙度分别为 (a) 17.385nm、(b) 19.434nm、(c) 9.855nm、(d) 3.722nm。所有样品的晶界都很明显, 表面比较平整且粗糙度较低, 晶粒沿着一个方向生长。随着 Fe 的掺杂量的增加, 晶粒尺寸变小, 这说明 Fe 已进入 ZnO 晶格并且通过掺杂的方式改变 ZnO 的结构。

图 2 为不同掺杂量 Fe 制备的 Fe-ZnO 薄膜的 XRD 谱。从图 2 中可以看到, 所用样品均出现了较强的 ZnO(002) 的衍射峰, 说明薄膜具有好的 c 轴垂直于衬底的择优取向, 没有出现 Fe 的其它杂相。同时发现随着掺杂量的增加, 样品的衍射峰强度发生变化。

为了进一步分析 ZnO 薄膜的结晶情况, 我们利用 Scherrer 公式:

$$D = \frac{K}{\cos \theta}$$

对样品的晶粒尺寸的大小进行了估算, 其中 D 为 X 射线波长(约为 0.15406nm), $K = 0.89$, θ 和 β 分别为半高宽(FWHM)和布拉格衍射角。表 1 为根据公式对所测 XRD 图谱的结构常数计算结果。随着掺杂量的增加, (002) 衍射峰的半高宽逐渐增大, 晶粒尺寸逐渐减小, c 轴方向的晶格常数逐渐增大。这种现象

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10874140); 甘肃省自然科学基金资助项目(0710RJZA105); 甘肃省高分子材料重点实验室开放基金资助项目(KF-05-03)

收到初稿日期: 2009-06-01

收到修改稿日期: 2009-09-03

通讯作者: 马书懿

作者简介: 周婷婷(1985-), 女, 辽宁海城人, 在读硕士, 师承马书懿教授, 主要研究方向为半导体发光材料。

我们认为是 Fe 的掺入使得晶格发生紊乱所导致,进而

步证明 Fe 进入了 ZnO 的晶体结构。

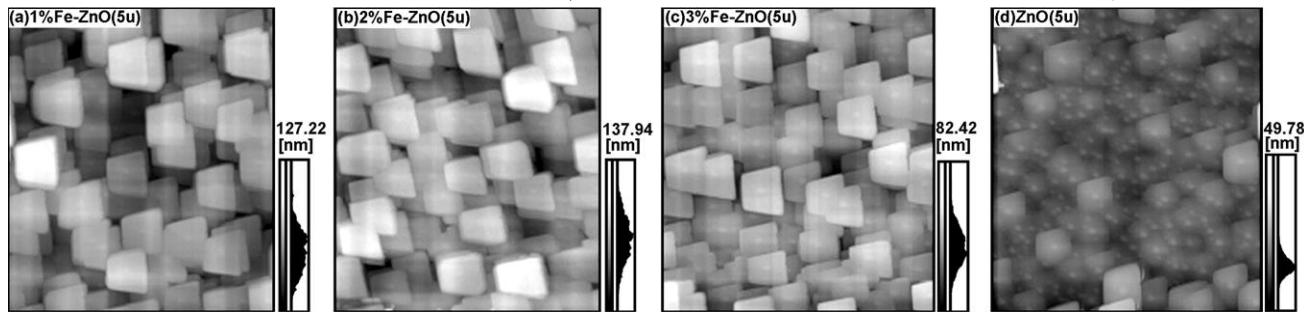


图 1 不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜和 ZnO 的表面形貌

Fig 1 AFM images of Fe-ZnO and ZnO thin films

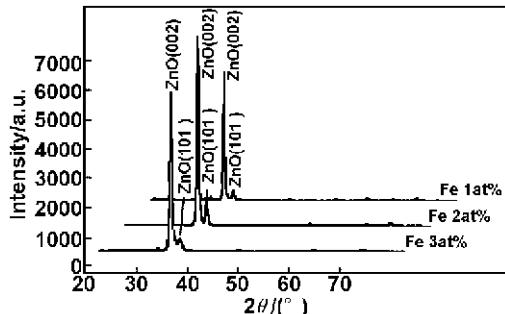


图 2 Fe-ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig 2 The XRD patterns of Fe-ZnO films

表 1 Fe-ZnO 薄膜的 XRD 图谱的结构常数计算结果

Table 1 The results of the structure constant of Fe-ZnO films' XRD patterns

	2 (002) (\AA)	FWHM (\AA)	D (nm)	c (nm)
1 % Fe-ZnO	34.192	0.348	25.0	0.52423
2 % Fe-ZnO	34.194	0.418	20.5	0.52452
3 % Fe-ZnO	34.122	0.487	17.4	0.52571

从图 3 不同掺杂量制备的 Fe-ZnO 薄膜的 PL 谱中可以看到,有两个主要的发光带,分别是以 484nm 为中心的蓝光发光带和以 526nm 为中心的绿光发光带。在 484nm 处,随着 Fe 掺杂量的增加,发光峰逐渐减弱。

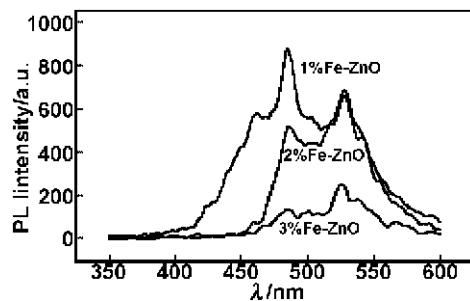


图 3 不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜的 PL 谱

Fig 3 PL spectra of different Fe doping on ZnO films

到目前为止,蓝光发光机理还没有达成共识。由于 Fe 离子有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种形式,而 Fe^{2+} 半径(0.074nm)比 Zn^{2+} 半径(0.072nm)大,在 ZnO 薄膜中主要以替位式杂质存在, Fe^{3+} 半径(0.064nm)比 Zn^{2+} 半径小,在 ZnO 薄膜中可能以替位式杂质和填隙式杂质同时存在。在 Fe 掺杂 ZnO 薄膜中可能存在 Fe²⁺

替位、 Fe^{3+} 替位和 Fe^{3+} 填隙 3 种杂质影响了 ZnO 薄膜中锌空位缺陷的浓度。掺杂过程中,Fe 以 Fe^{2+} 离子形式进入到 ZnO 晶格,并且以替代形式替代了 Zn^{2+} ,随着 Fe(掺杂量)的增加,锌空位(V_{Zn})缺陷减少,导致发光强度降低。根据实验现象分析认为蓝光发射是由于电子从导带向锌空位形成的浅受主能级上的跃迁。这与曾有报道^[6]较为一致。

对于 526nm 的绿光发光峰,薄膜的发光强度随掺杂量的增加而发生变化。关于绿光发光的起源目前尚不清楚,但是普遍认为起源于 ZnO 中的本征缺陷,如氧空位(V_{o}),氧错位(O_{Zn})和锌空位(V_{Zn})^[7,8]。实验过程中,由于并未通入氧气,有大量的氧空位产生,而 Tuomistor^[9]等人认为 V_{Zn} 在未经后处理的 ZnO 半导体中有较高的浓度,理论计算值达 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,这样电子在 V_{o} 到 V_{Zn} 的跃迁几率较大。在掺入 1% Fe 后,Fe 以 Fe^{2+} 离子形式替代了 Zn^{2+} ,略微降低了 V_{Zn} 的浓度,所以绿光强度减弱。掺入 2% Fe 后,由于未通入氧气,导致氧压不足,使 ZnO 表面的 O 原子逸出,与 Fe^{3+} 聚集形成 Fe_2O_3 团簇,导致 V_{Zn} 浓度的升高,从而绿光强度相对增强。而掺入 3% Fe 的发光峰,由于 Fe 离子过量,导致 V_{Zn} 浓度急剧下降,从而发光强度很弱。所以,绿光的产生是由于电子从氧空位到锌空位的能级跃迁的结果。

Sun^[10]等人利用全势的线性多重轨道方法(full potential linear muffin tin orbital),计算了 ZnO 中几种本征缺陷氧空位(V_{o}),锌空位(V_{Zn}),氧填隙(O_{i}),锌填隙(Zn_{i})和氧错位(O_{Zn})等的能级。图 4 是根据计算结果画出的能级图,计算结果表明从导带底到氧错位缺陷能级的能量差为 2.38eV,正好与实验中观测到的绿峰的能量相近(526nm 的能带值为 2.35eV),绿光发光主要来源于导带底到氧错位缺陷能级的跃迁。

综合以上分析,我们认为绿光发射是由于电子从氧空位到锌空位的能级跃迁及导带底到氧错位缺陷能级的跃迁。

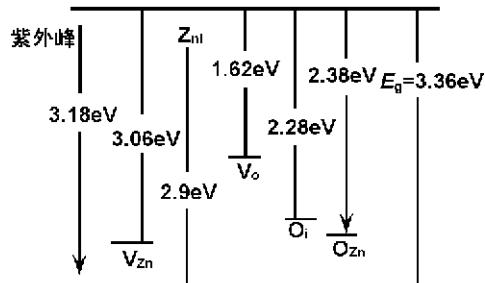


图 4 用 FP-LMT 计算 ZnO 本征缺陷的能级

Fig 4 The FP-LMT of calculated defects levels in ZnO film

图 5 为不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜和 ZnO 薄膜的透射光谱。Fe-ZnO 薄膜光谱在可见光区的平均透过率为 66 %, ZnO 薄膜光谱在可见光区的平均透过率为 90 %。随着 Fe 掺杂量的增加, 薄膜透射率越来越低。与 ZnO 相比, 掺 Fe 后薄膜载流子浓度升高, 同时伴有缺陷产生, 缺陷中心的增加造成一定的散射, 导致光学可见度降低^[11]。另一方面由于 Fe 的内部跃迁能级很丰富, Fe 代替 Zn 后仍然存在这些能级, 在可见区产生强的吸收, 导致薄膜的透射率低。

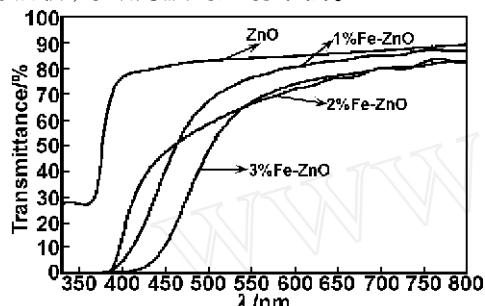


图 5 不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜和 ZnO 薄膜的透射光谱

Fig 5 Transmission spectra of different Fe doping on ZnO films and ZnO film

图 6 为不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜的吸收光谱。在紫外-可见光波段, 有强而宽的吸收区域。由公式:

$$E_g = \frac{h}{q} c$$

式中, E_g 为禁带宽度, h 为普朗克常量 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, c 为光速 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$, q 为电荷量 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, 根据 $\lambda_1 = 442 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 404 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 499 \text{ nm}$ 可计算出禁带宽度分别为 $E_{g1} = 2.81 \text{ eV}$, $E_{g2} = 3.07 \text{ eV}$, $E_{g3} = 2.48 \text{ eV}$, 可以看出, 掺杂量为 2 % Fe 的 ZnO 薄膜的禁带宽度最接近 ZnO 薄膜的禁带宽度。

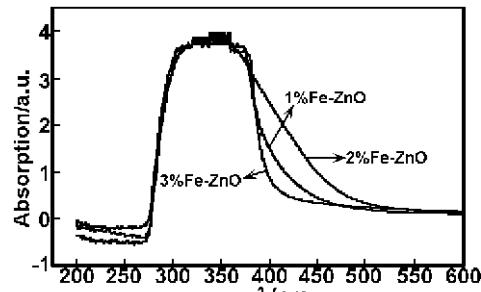


图 6 不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜的吸收光谱

Fig 6 Absorption spectra of different Fe doping on ZnO films

4 结论

通过对不同掺杂量的 Fe-ZnO 薄膜的光学性质的研究表明:

(1) 由 PL 谱分析, 蓝光发射主要是由于电子从导带向锌空位形成的浅受主能级上的跃迁, 而绿光发射由于电子从氧空位到锌空位的能级跃迁及导带底到氧错位缺陷能级的跃迁。

(2) 由透射谱和吸收谱分析, Fe 掺杂 ZnO 的平均透射率为 66 %, 禁带宽度只有在掺杂量为 2 % Fe 的时候最接近于 ZnO 的禁带宽度。

参考文献:

- [1] Xin Minjun, Chen Yiqing, et al. [J]. Materials Letters, 2008, 62:2717-2720.
- [2] Lu Y M, Hwang W S, Liu W Y, et al. [J]. Mater Chem Phys, 2001, 72:269-272.
- [3] Xu X L, Guo C X, Qi Z M, et al. [J]. Chem Phys Lett, 2002, 364:57-63.
- [4] 钱竟存, 田战魁, 刘燕行, 等. [J]. 物理学报, 2006, 55: 1358-1362.
- [5] 石明吉, 李清山, 张宁, 等. [J]. 发光学报, 2006, 27:755-760.
- [6] Fu Zhuxi, Guo Changxin, Lin Bixia, et al. [J]. Chin Phys Lett, 1998, 15(6):457-459.
- [7] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(3):403-405.
- [8] Liu M, Kitai A H, Mascher P. [J]. Luminescence, 1992, 54:35-42.
- [9] Tuomisto F, Ranki V, Saarinen K. [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(20):1-4.
- [10] 孙玉明. Cu 掺杂氧化锌薄膜的发光特性研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2000.
- [11] 杨霞, 徐晓峰, 梁二军, 等. [J]. 光散射学报, 2007, 19(1):60-64.

(下转第 1972 页)

Study on dust core of Fe/Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ nanocrystalline composite powder

YANG Cao-bing, ZHU Zheng-hou

(College of Material Sci. & Eng., Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The effects of annealing temperatures, the amount of iron powder, the grain size of the nanocrystalline powder, insulating compound on the magnetic property of dust cores which were successfully prepared by mixing iron powder to FeCuNbSiB nanocrystalline powder were discussed. The results show that the permeability of magnetic powder core first increases and then decreases with the increasing of annealing temperature, and to the best at 375 °C, for the temperature of 200–350 and 350–400 °C. It is interesting to note that the significant improvement of its soft magnetic property after compositing iron powder, especially, the amount of iron powder is 40wt %, the value of its permeability is to maximum. And in the range of 100–1000 kHz, it reveals optimal stability of frequency and the off setting of its center frequency from 500 kHz to low frequency with the increasing of the addition of iron powder. The bigger of grain size of nanocrystalline powder, the better of magnetic property of dust core; and the permeability can be up to the most in the particle size of 100–200 mesh. Under the annealing temperature of 375 °C, the magnetic powder core was prepared by compositing of the organic insulating compound, the amount of iron powder of 40wt %, the nanocrystalline powder of 100–200 mesh, and its effective permeability raises up to 52.72, the loss power of 0.01317 J/m³, the saturation induction density of 3.92 × 10⁻³ T, the residual magnetic flux density of 6.48 × 10⁻⁵ T, the coercive force of 1.28 A/m.

Key words: nanocrystalline; magnetic powder core; soft magnetic property

(上接第1963页)

The influence of different Fe doping on ZnO films' luminescence performance

ZHOU Ting-ting, MA Shu-yi, MAO Lei-ming, DING Ji-jun, SHI Xin-fu

(College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Fe-ZnO films doped with different Fe doping are prepared on glass substrate by r.f. magnetron sputtering system. It is analyzed that the influence of different doping on its luminescence performance. The microstructure and morphology of Fe-ZnO thin films are studied by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM). The photoluminescence characteristics of Fe-ZnO show the blue luminescence peak and green luminescence peak. The blue emission corresponds to the electron transition from the bottom of the conduction band to the acceptor level of zinc vacancy; The green emission corresponds to the electron transition from the oxygen vacancy to zinc vacancy and from the bottom of the conduction band to the local level composed of oxide misplaced defects. The transmission spectrum and absorption spectrum of Fe-ZnO show that Fe-ZnO films possess a average transmittance of about 66% in the visible region; the band gap of Fe-ZnO with 2% doping is close to the band gap of ZnO.

Key words: doping; photoluminescence; transition; transmission

(上接第1966页)

Preparation and characterization of ion exchange derived Co, Cr and Al doped LiMnO₂

CHEN Shang, WU Xian-ming, LIU Jian-ben, HE Ze-qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: Cathode materials of Co, Cr and Al doped LiMnO₂ for lithium ion battery were prepared by ion exchange. Phase identification, surface morphology and electrochemical properties were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and galvanostatic charge-discharge experiments. The results show that the crystal parameter of doped LiMnO₂ is generally smaller than the undoped LiMnO₂. The surface morphology of the doped LiMnO₂ is different from LiMnO₂, while both structures are the same. All the doped LiMnO₂ offers higher discharge capacity and better cycling performance than LiMnO₂. The discharge capacity of the doped LiMnO₂ decreases, yet the cycling performance improves with the increase of doping concentration. For these doped LiMnO₂, LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O₂ offers the highest discharge capacity of 198.1 mAh/g and LiMn_{0.85}Al_{0.15}O₂ offers the lowest. The cycling performance of LiMn_{0.90}Cr_{0.10}O₂ is the best, while cobalt doped LiMnO₂ is the worst.

Key words: lithium ion; doping; ion exchange; electrochemistry