

文章编号: 1671 - 6833 (2008) 04 - 0033 - 05

Fe掺杂对 ZnO 薄膜的微结构与光学性质的影响

徐林华, 李相银, 袁俊

(南京理工大学 应用物理系, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用溶胶—凝胶法在石英玻璃衬底上制备了 Fe掺杂的 ZnO 薄膜, 研究了不同的 Fe掺杂浓度对 ZnO 薄膜的微结构与光学性质的影响. 利用 X射线衍射分析了薄膜样品的晶向和晶相, 利用原子力显微镜观测了薄膜样品的表面形貌, 利用双光束紫外—可见分光光度计分析了 ZnO 薄膜样品的光学性质. 实验结果表明: 所有 ZnO 薄膜样品都是六角纤锌矿结构, ZnO 晶粒沿 C轴择优生长. 质量分数为 1% Fe掺入之后, ZnO 薄膜的 C轴择优取向进一步增强, 薄膜的晶化质量也得到进一步提高. 当 Fe的掺杂浓度高于 1%时, ZnO 薄膜 (002)衍射峰的强度又降低了, 这可能是由于 Fe^{x+} ($x=2$ 或 3) 和 Zn^{2+} 具有不同的离子半径, 大量的 Fe^{x+} 进入晶格取代 Zn^{2+} 导致晶格严重畸变, 从而影响了 ZnO 晶粒的正常生长. 所制备的 ZnO 薄膜在可见光区都具有高的透射率, 由吸收边估算出来的 ZnO 薄膜的光学带隙表明: 随着 Fe的掺杂浓度的提高, 光学带隙逐渐展宽.

关键词: ZnO 薄膜; 溶胶—凝胶法; 微结构; 光学性质

中图分类号: TN 204. 2⁺ 1 **文献标识码:** A

0 引言

ZnO 属于 II-VI 族化合物半导体, 是一种重要的直接带隙禁带材料. 它具有良好的化学稳定性和热学稳定性. 在室温下, ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV. 很多研究结果表明: ZnO 具有很强的激子发射性能, 因此它成为制备短波长光电器件^[1-2]的理想材料. 此外, ZnO 也具有良好的压电性能和高频特性, 是一种用于制备表面声波^[3]及体声波器件^[4]的优良材料. 到目前为止, 对于 ZnO 材料的研究仍以薄膜形态为主. 为了提高 ZnO 薄膜的晶化质量或得到良好的光、电、磁性能, 很多研究者对 ZnO 薄膜进行了掺杂. 对于 Fe掺杂的 ZnO, 一些理论研究表明^[5-6]: Fe掺杂的 ZnO 材料可能具有室温以上的铁磁性, 所以大部分研究者主要研究了它们的铁磁性^[7-9], 而对于薄膜的结构、光学与电学性质的报道很少.

现在, 人们已经开发了多种技术方法来制备 ZnO 薄膜, 如脉冲激光沉积、电子束蒸发、磁控溅射、化学气相沉积、溶胶—凝胶法等. 在这些方法中, 溶胶—凝胶法具有成本低、操作简单、不需要真空沉积环境、成膜面积大、组分容易控制等优点

而倍受青睐. 特别是对于制备掺杂的 ZnO 薄膜, 由于溶胶—凝胶法是一种液相法, 它能精确地控制掺杂剂量, 所制备出来的 ZnO 薄膜中掺杂原子的分布也非常均匀, 因此它成为制备掺杂的 ZnO 薄膜的一种非常重要的方法. 笔者利用溶胶—凝胶法在石英玻璃衬底上制备了 Fe掺杂 ZnO 薄膜, 研究了不同的 Fe掺杂浓度对 ZnO 薄膜的结构及光学性质的影响.

1 实验部分

以双水醋酸锌为溶质、无水乙醇为溶剂、乙醇胺为稳定剂、硝酸铁 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 为掺杂源, 制备出稳定均匀的 ZnO 溶胶. 溶胶中醋酸锌的摩尔浓度为 0.3 mol/L, Fe^{3+} 相对于 Zn^{2+} 的掺杂浓度原子数分数分别为 0%、1%、3% 和 5%. 将 4 份不同掺杂浓度的 ZnO 溶胶在室温下陈化 24 h, 然后采用旋涂法制备 ZnO 薄膜. 所用的衬底材料是石英玻璃, 在涂膜前, 对衬底进行清洗. 先用丙酮对石英玻璃超声清洗 10 min, 之后用无水乙醇对衬底超声清洗 10 min, 最后再用去离子水对衬底超声清洗 10 min, 然后将衬底置于清洁室中晾干. 每次甩胶的时间为 30 s, 在前 10 s 内, 衬底的旋转速度为 1 200 r/min, 在后 20 s 内, 衬底的

收稿日期: 2008 - 09 - 16; 修订日期: 2008 - 10 - 13

作者简介: 徐林华 (1976 -), 男, 河北沧州人, 南京理工大学博士研究生, 主要研究方向为光子材料.

旋转速度为 2 500 r/min 每涂一层溶胶膜之后,将样品放入 300 的恒温炉中进行干燥和预热处理 5 min 从旋涂甩胶到预热处理这个过程被重复 8 次,最后由椭圆仪测出 ZnO 薄膜的厚度约为 200 nm. 一共制备了 4 个 ZnO 薄膜样品,所有样品均在 500 下退火 1 h

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance) 分析所制备的 ZnO 薄膜的晶向和晶相;利用原子力显微镜 (AFM4000) 观测薄膜样品的表面形貌;利用紫外-可见分光光度计 (TU-1901) 分析薄膜样品的光学性质.

2 结果与讨论

2.1 Fe 掺杂对 ZnO 薄膜微结构的影响

图 1 为所制备的纯 ZnO 薄膜与不同 Fe 掺杂浓度的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱. 由图 1 可以看到,这四个样品都只有一个位于 34.5° 左右的衍射峰,这个衍射峰对应于六角纤锌矿结构的 ZnO 的 (002) 晶面的衍射. 除了这个衍射峰之外,没有其它相 (如 FeO、Fe₂O₃ 等) 的衍射峰. 这表明:所有样品都是六角纤锌矿结构,薄膜沿垂直于衬底表面的 C 轴方向择优生长;Fe 的掺杂没有改变 ZnO 的结构. 当 Fe 的掺杂浓度为 1% 时,ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰增强了,而且衍射峰的半高宽也变窄了,这表明 1% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜的晶化质量比纯 ZnO 薄膜的晶化质量提高了. 当 Fe 的掺杂浓度升高到 3% 和 5% 时,(002) 衍射峰的强度又逐渐降低了. 以上结果意味着 1% Fe 掺杂对于提高 ZnO 薄膜的 C 轴择优取向及晶化质量是有利的,而更高浓度的 Fe 掺杂则减弱了 C 轴择优取向和降低了薄膜的晶化质量. 在已报道的有关 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的研究中,对于 Fe 的掺杂浓度对 ZnO 薄膜晶化质量的影响,所给出的结果差别很大. 例如,Paraguay 等人^[10]利用喷涂热分解方法,以 FeCl₃ 为掺杂源,在玻璃和铝片上制备了 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,实验结果显示:Fe 掺杂在很大程度上提高了 ZnO 薄膜的 C 轴择优取向,在掺杂浓度为 3% 时所制备出的 ZnO 薄膜具有最强的 (002) 衍射峰和最窄的半峰宽. 又如 Alver 等人^[11]也利用喷涂热分解方法以 FeCl₃ 为掺杂源在玻璃衬底上制备了 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,实验结果表明:当 Fe 的掺杂浓度低于 10% 时,X 射线图谱中 (001) 峰占主导地位,而当掺杂浓度为 20% 时,(002) 峰变成了主导峰而且峰的强度大大地增强了. 再如 Wang 等人^[12]利用磁控溅射技

术在 Si 衬底上制备了 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,实验结果显示:原子数分数为 2% Fe 掺杂弱化了 ZnO 薄膜沿 C 轴择优生长的取向性,降低了 ZnO 薄膜的晶化质量. 以上几个实验结果表明:由于不同的薄膜制备方法所制备出的 ZnO 薄膜中 Fe 原子的分布情况不同以及制备条件的差别,导致最终得到 Fe 的掺杂浓度对 ZnO 薄膜结构影响的结论不同. 对于我们所制备的 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,原子数分数为 1% Fe 掺杂提高了 ZnO 薄膜的结晶质量,可能是因为掺杂的 Fe 原子作为新成核中心更有利于 ZnO 晶粒的生长^[10];但 Fe 的掺杂浓度进一步提高时,ZnO 薄膜的结晶质量又降低了,这可能与以下两个因素有关:新的成核中心达到了饱和^[10];由于 Fe³⁺ 和 Zn²⁺ 的离子半径不同,当大量 Fe³⁺ 进入晶格时导致晶格畸变程度增大,薄膜内应力增加,最终导致薄膜结晶质量下降.

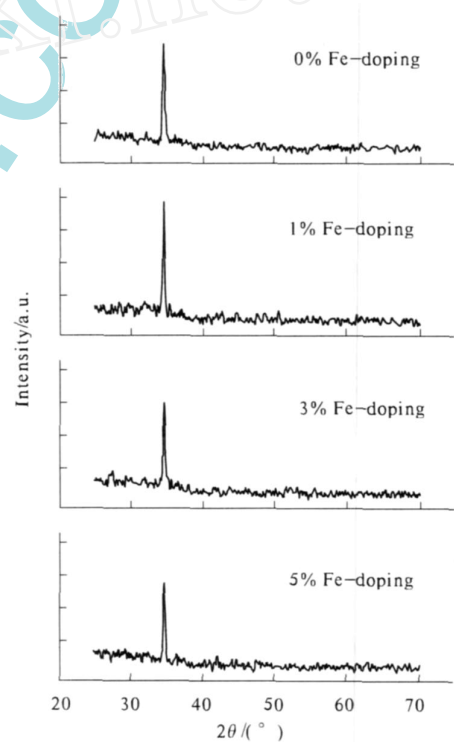


图 1 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig 1 XRD patterns of the Fe-doped ZnO thin films

对于原子数分数 0%、1%、3% 和 5% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,它们的 (002) 衍射峰的位置分别位于 34.50°、34.50°、34.57° 和 34.65° (002) 衍射峰的位置与 ZnO 薄膜的内应力有关,对于无内应力的 ZnO 粉末,它的 (002) 衍射峰位于 34.43°^[6]. 由上面的数据可知,随着 Fe 的掺杂浓度提高,ZnO 薄膜的内应力增加了. 在 Kamakar 等人^[14]研究掺 Fe (掺杂源为 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) ZnO 纳米晶的铁磁性时,利用穆斯堡尔谱分析了

ZnO 中 Fe 元素的价态,发现铁元素是以二价态和三价态共存的.在各个研究中,由于所使用制备薄膜的方法不同、Fe 的原材料不同(如硝酸铁、氯化铁、硫酸亚铁、铁片、氧化铁等)以及所制备出的 ZnO 薄膜中本征点缺陷密度的不同,ZnO 薄膜中的二价态和三价态铁离子的比例也会有所不同.对于我们所制备的 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,Fe 元素很可能也是以二价态和三价态共存的.已知 Fe^{3+} 的离子半径是 0.068 nm , Fe^{2+} 的离子半径是 0.078 nm ^[11],而 Zn^{2+} 的离子半径是 0.074 nm .当 Fe 的掺杂浓度较低时,由于在 ZnO 薄膜中 Fe 以两种价态共存,由不同的离子半径所引起的晶格畸变较小,所以由于晶格畸变所产生的内应力也可忽略不计,因此这可以解释为什么原子数分数 1% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰的位置相对于不掺杂的 ZnO 薄膜的 (002) 衍射峰的位置没有变化.但当 Fe 的掺杂浓度升高时,大量铁离子

进入晶格而且两种价态的铁离子分布也是不均衡的,必然导致晶格畸变程度增大,相应地薄膜内应力也增加了,表现在 XRD 图谱上就是 (002) 衍射峰发生移动.

图 2 为制备的 ZnO 薄膜的表面形貌图.由图 2 可以看到,所有 ZnO 薄膜都具有圆球形的、大小均匀的晶粒. ZnO 薄膜结构致密,没有洞,也没有裂纹.这表明这些薄膜在总体上来说都具有较好的结构.对于原子数分数为 1% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,它的晶粒明显地长得更大;而当掺杂浓度升高时,ZnO 的晶粒又逐渐减小.这主要是因为当 Fe 的掺杂浓度较低时,杂质原子形成了新的成核中心,促进了 ZnO 晶粒的生长^[10],而当掺杂浓度过高时,由杂质原子形成的成核中心达到了饱和,由于晶格畸变加重,所以 ZnO 晶粒的正常生长受到了影响.原子力显微镜对薄膜样

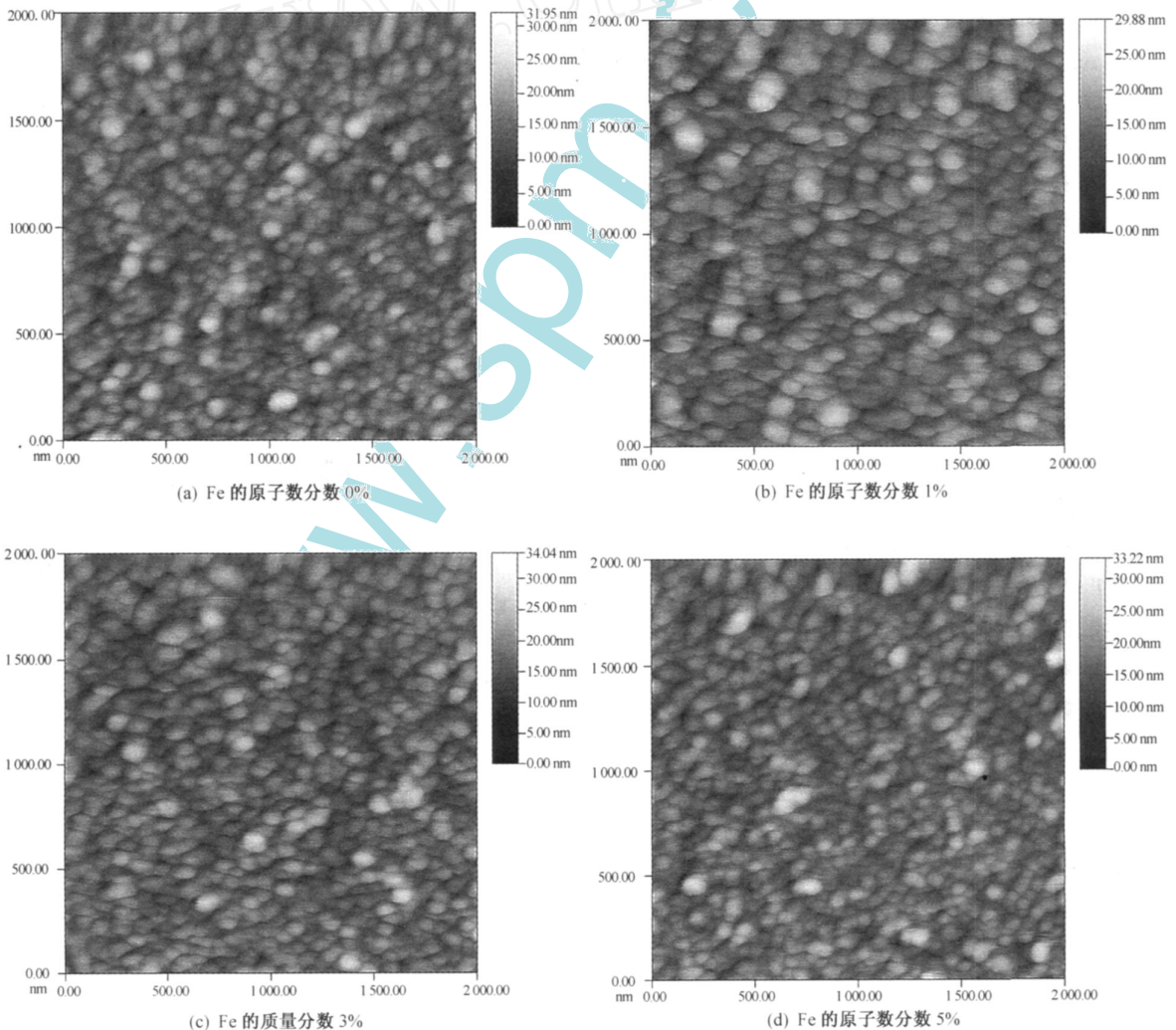


图 2 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜的表面形貌

Fig 2 Surface morphologies of Fe - doped ZnO thin films

品的分析结果与前面的 XRD 的分析结果是吻合的。

2.2 Fe掺杂对 ZnO 薄膜的光学性质的影响

图 3 为不同 Fe 掺杂浓度的 ZnO 薄膜的透射谱。由图 3 可以看到,对于原子数分数 0%、1% 和 3% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,它们在可见光区都有很高的透过率,特别是对于原子数分数 1% 掺杂的 ZnO 薄膜,其在可见光区的透射率高于 85%,而且它们的吸收边很陡直。对于原子数分数 5% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,其在可见光区的透过率下降了,但仍然在 75% 以上。ZnO 薄膜的透射率与其表面粗糙度和晶粒大小都有关系。对于这 4 个样品,其表面粗糙度均值都在 2.23 nm 左右,相差不大,因此 ZnO 薄膜的晶粒大小可能是影响其透射率的主要因素。由图 2 可见,原子数分数 1% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜的晶粒最大,相应地,其在可见光区的透射率是最高的。而对于原子数分数 5% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,ZnO 晶粒的平均粒径大大地减小了,晶界数量相应地增多了,这使得光被晶界散射的强度也大大地增加了,导致 ZnO 薄膜在可见光区的透射率下降。

由于 ZnO 是直接带隙半导体材料,其透射谱吸收边的变化直接反应了其光学带隙的变化。利用其吸收边可以估算 ZnO 薄膜的禁带宽度^[15]。图 4 为透射谱中吸收边的放大图,利用这个图可以估算所制备出 ZnO 薄膜的光学带隙。将吸收边的线性部分直接外延至横轴,将交点处的波长值转换为所对应的光子能量,这个能量值可以近似地作为 ZnO 薄膜的禁带宽度。利用图 4,我们得到原子数分数 0%、1%、3% 和 5% Fe 掺杂 ZnO 薄膜的光学带隙分别为 3.324 eV、3.342 eV、3.349 eV 和 3.351 eV。随着 Fe 掺杂浓度的增加,ZnO 薄膜的光学带隙逐渐增加。这个结果和 Alver 等人所报道的结果不同。在他们的研究结果中^[11],对于原子数分数 0%、5%、10%、20% 和 30% Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,其禁带宽度分别为 3.45 eV、3.38 eV、3.32 eV、3.13 eV 和 3.04 eV。从理论上讲,若 Fe 是以 Fe^{3+} 进入晶格替代 Zn^{2+} ,则与 Al^{3+} 进入晶格替代 Zn^{2+} 一样,将导致更强的 N 型导电性,由布斯坦—摩斯效应可知,ZnO 薄膜的禁带宽度会展宽^[16]。但既然在 ZnO 中的 Fe 是以二价态和三价态共存的^[14],那么是何种因素主要影响 ZnO 薄膜的禁带宽度还有待于更深入的研究。

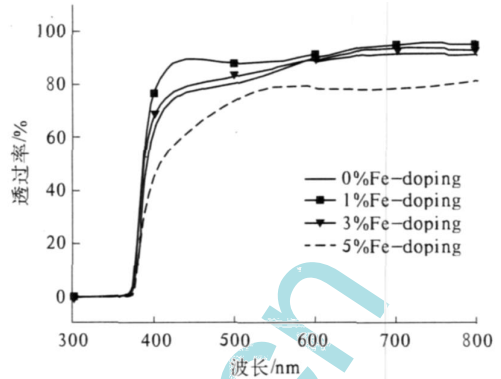


图 3 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱

Fig. 3 Transmittance spectra of the Fe-doped

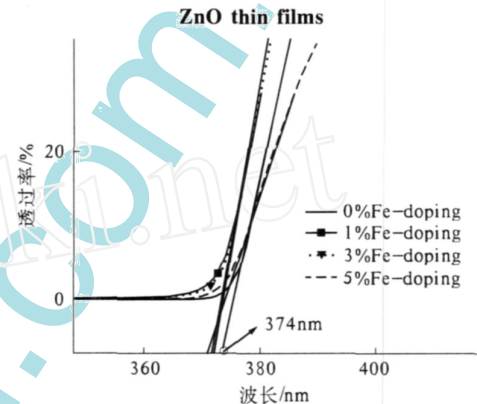


图 4 由吸收边估算 ZnO 薄膜的光学带隙

Fig. 4 Evaluation of band gaps of ZnO thin films from absorption edges

3 结论

采用溶胶—凝胶法在石英玻璃衬底上制备了 Fe 掺杂的 ZnO 薄膜,研究了 Fe 的不同掺杂浓度对 ZnO 薄膜的微结构及光学性质的影响。实验结果表明:在本次研究中所制备的 ZnO 薄膜都是六角纤锌矿结构,薄膜沿 C 轴方向择优生长。原子数分数为 1% Fe 掺杂提高了 ZnO 薄膜的结晶质量,增强了沿 C 轴的择优取向,使 ZnO 晶粒进一步长大。而当 Fe 的掺杂浓度增加时,(002)衍射峰的强度又下降了。这可能是因为大量的铁离子进入 ZnO 晶格使晶格畸变加重,在薄膜中产生较大的内应力从而影响了 ZnO 晶粒的正常生长。所有 ZnO 薄膜在可见光区都有高的透射率,由透射谱的吸收边估算出来的光学带隙表明,随着 Fe 掺杂浓度的提高,ZnO 薄膜的带隙逐渐增大。

鉴于 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的重要性及所报道研究结果的较大差异性,相关领域的研究者应该更加广泛而深入地研究这种材料。

参考文献:

[1] BASAK D, AM N G, MALLIK B, et al Photoconduc-

- tive UV detectors on sol - gel - synthesized ZnO films [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 256: 73 - 77.
- [2] RYU Y R, LUBGUBAN J A, LEE T S, et al Excitonic ultraviolet lasing in ZnO - based light emitting devices [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 131115.
- [3] FAN G, N NG J, YANG J. The design of ZnO /LN - bO₃ thin - plating surface acoustical waveguide in acousto - optic tunable filters [J]. Optics & Laser Technology, 2007, 39: 421 - 423.
- [4] YAN Z, ZHOU X Y, PANG G K H, et al ZnO - based film bulk acoustic resonator for high sensitivity biosensor applications [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 143503.
- [5] DEBERNARD IA, FAN CULL IM. Ab initio study of magnetic interaction of Fe doped ZnO with intrinsic vacancies [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 212510.
- [6] SATO K, KATAYAMA - YOSHIDA H. Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO [J]. Physica E, 2001, 10: 251 - 255.
- [7] LN Y, JANGDM, LN F, et al Fe - doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 436: 30 - 33.
- [8] WU P, SARAF G, LU Y, et al Ferromagnetism in Fe - implanted a - plane ZnO films [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 012508.
- [9] GU K M, TANG J N, LI J Q, et al ZnO - Fe₃O₄ composite prepared by sol - gel method with H₂ deoxidation [J]. Solid State Communications, 2006, 139: 259 - 262.
- [10] PARAGUAY D F, MORALES J, ESTRADA L W, et al Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis [J]. Thin Solid Films, 2000, 366: 16 - 27.
- [11] ALVER U, KL NC T, BACA KSZ E, et al Structure and optical properties of Zn_{1-x}Fe_xO thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 138: 74 - 77.
- [12] WANG X B, SONG C, LID M, et al The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film [J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 1639 - 1643.
- [13] SAGAR P, SHISHODIA P K, MEHRA R M, et al Photoluminescence and absorption in sol - gel - derived ZnO films [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126: 800 - 806.
- [14] KARMAKAR D, MANDAL S K, KADAM K M, et al Ferromagnetism in Fe - doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory [J]. Physical Review B, 2007, 75: 144404.
- [15] 宋国利, 孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜可见光发射机制研究 [J]. 光子学报, 2006, 35(3): 389 - 393.
- [16] YAVUZ O A, BANU B Z, HASAN A M. Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO: (Li or Al) thin films [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 4593 - 4598.

Effect of Fe - doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films

XU Lin - hua, LI Xiang - yin, YUAN Jun

(Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In this paper, Fe - doped ZnO thin films were prepared by a sol - gel method on quartz glass substrates and effect of Fe - doping concentration on the structural and optical properties of the films were investigated. X - ray diffraction (XRD) was used to study the crystalline orientation and crystal phase. Atomic force microscopy was employed to observe the surface morphologies. A UV - visible spectrophotometer was used to analyze the optical properties of the films. The results show that the prepared ZnO thin films in this study all have a hexagonal wurtzite structure and are preferentially oriented along the c - axis perpendicular to the substrate surface. After Fe is doped by 1%, the preferred orientation along the c - axis is further increased and the crystalline quality of the film is also further improved. When the Fe - doping concentration is above 1%, the intensity of (002) peaks drops again. The possible reason is that due to the difference in ionic radius of Fe^{x+} (x=2 or 3) and Zn²⁺, when a lot of Fe^{x+} went into lattice sites substituting for Zn²⁺, it led to large lattice distortion, which affected the normal growth of ZnO crystals. The optical band gaps evaluated from the absorption edges of the films show that with the increase of Fe content, the band gaps are gradually widened.

Key words: ZnO thin film; sol - gel method; microstructure; optical property