

## Ni 掺杂 ZnO 薄膜的荧光特性

刘晓雪, 程文娟, 马学鸣, 石旺舟\*

华东师范大学物理系, 上海 200062

**摘要** 采用脉冲激光沉积技术(PLD)在单晶 Si 衬底上制备了 Ni 掺杂的 ZnO 薄膜, 通过 VARAIN Cary-Eclips 500 型荧光光谱仪研究了样品的荧光特性。观察到 360 和 380 nm 左右 2 个荧光峰。通过 Ni 掺杂, 研究了 360 nm 左右荧光峰的起源。结果表明, 随着靶材中 Ni 掺杂量的不同, 荧光峰峰位不变, 而相应的发光强度发生了明显的变化。当靶材中 Ni: ZnO 的摩尔比  $X_s$  为 5% 时, 样品中 360 nm 紫外荧光峰的发光强度最佳, 表明 360 nm 左右荧光峰并不是重掺杂后杂质能级深入到导带的结果, 有可能是起源于分裂的价带与导带间的复合跃迁。

**主题词** ZnO 薄膜; 掺杂效应; 荧光特性

**中图分类号:** O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2069-03

### 引言

ZnO 是一种性能优异的直接带隙氧化物半导体材料, 具有六角纤锌矿结构, 晶格常数  $a=0.324\ 96\ \text{nm}$ ,  $c=0.520\ 65\ \text{nm}$ , 在室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有高的激子结合能(60 meV), 使得 ZnO 成为一种具有很大应用潜力的短波光电子材料<sup>[1, 2]</sup>。近年来, 人们对 ZnO 薄膜的发光特性进行了较为深入的研究<sup>[3-5]</sup>, 已经观察到 380 nm 左右的紫外荧光峰, 520 和 420 nm 附近等与薄膜本征缺陷有关的荧光峰, 也在 ZnO 薄膜中观察到 356 nm 左右的紫外荧光峰, 并把该荧光峰归结于杂质能级深入到导带的结果<sup>[6-10]</sup>。在本文中, 我们在室温条件下采用脉冲激光沉积技术在 Si(100)衬底上制备出 Ni 掺杂 ZnO 薄膜, 并且研究了掺杂 Ni 以后薄膜荧光性能的变化。同时对不同 Ni 含量样品的荧光性能进行了研究, 结果表明: 荧光峰位置不变, 而相应的发光强度发生了变化。其中, 当靶材中 Ni: ZnO 的摩尔比为 5% 时, 样品中 360 nm 左右的荧光峰强度最强。这说明 360 nm 左右的荧光峰可能起源于分裂价带与导带间的复合跃迁, 而 Ni 的加入对其跃迁概率产生明显影响。

### 1 实验

Ni 掺杂 ZnO 薄膜采用脉冲激光沉积技术(PLD)制备。靶材是通过将 Ni 粉和 ZnO 粉(纯度均为 99.99%)按照 Ni:

ZnO= $X_s$ (摩尔比)的不同配比进行混合烧结而成。靶材的直径约为 3 cm, 厚度为 0.4 cm 左右。实验中使用 KrF 准分子激光器( $\lambda=248\ \text{nm}$ ,  $t_s=25\ \text{ns}$ ), 制备时选用的激光器频率为 10 Hz, 电压为 28 000 V。所选用的衬底是单晶 Si(100)。沉积过程中, 衬底与靶材之间的距离大约为 5.0 cm, 真空室的本底真空为  $5.0 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ , 氧气压强为 5.0 Pa。所有样品均是在室温下制备的, 沉积时间为 40 min, 样品的膜厚约 500 nm 左右。

薄膜的结构分析采用 Rigaku-Dmax-2550 型 X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$ )。表面形貌则用美国 Molecular Imaging 公司的型号为 Pico SPM II Flip Stand 的原子力显微镜进行分析。薄膜的磁性能是在南京大学仪器厂制造的 HH-15 型振动样品磁强计上测量的。在室温下, 采用 VARAIN Cary-Eclips 500 型荧光光谱仪测量样品的荧光光谱, 使用的激发波长为 266 nm。

### 2 结果与讨论

首先, 我们对掺杂 Ni 后的 ZnO 薄膜进行结构分析, 发现掺杂不同 Ni 含量的薄膜其 X 射线衍射图基本一致, 仍然是以 ZnO 的六角纤锌矿结构为主。以 Ni(靶材含量  $X_s=5\ \text{mol}\%$ )掺杂 ZnO 的 X 射线衍射图为例进行分析, 如图 1(a)所示。从 X 射线衍射图中可看出, 除了衬底 Si(100)衍射峰以外, ZnO(002)晶面的衍射峰非常明显, 对应的  $2\theta$  值为  $34.38^\circ$ , 这表明薄膜具有高度 c 轴择优取向。此外, 在 X 射

收稿日期: 2005-08-26, 修订日期: 2005-12-02

基金项目: 上海市科委纳米专项(0352nm009)资助

作者简介: 刘晓雪, 女, 1981 年生, 华东师范大学物理系硕士研究生

\* 通讯联系人

线衍射图中没有观察到与 Ni 相关的衍射峰, 表明 Ni 是以杂质的形式存在于 ZnO 晶格中, 掺杂的  $\text{Ni}^{2+}$  离子可能作为间隙离子存在, 或者取代了  $\text{Zn}^{2+}$  离子即替位掺杂<sup>[11, 12]</sup>。通过与非掺杂样品比较, 掺杂后薄膜的谱线有所展宽, 如图 1 (b)。从中可以发现, Ni 掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构还是以单相 ZnO 的六角纤锌矿结构为主, 只是因晶格畸变谱线有所展宽。

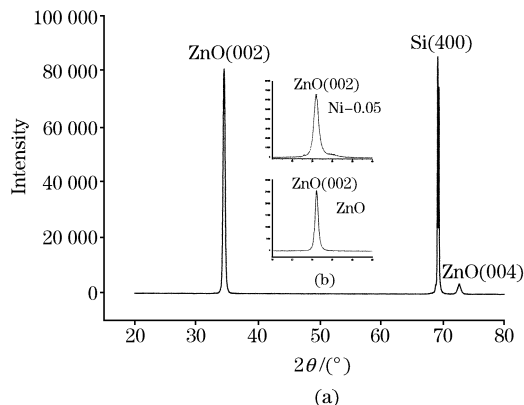


Fig. 1 (a) XRD pattern of Ni-doped ZnO film prepared by target with Ni content of 5 mol%; (b) comparison of XRD pattern between un-doped and 5 mol% Ni-doped ZnO(ZnO:Ni) films

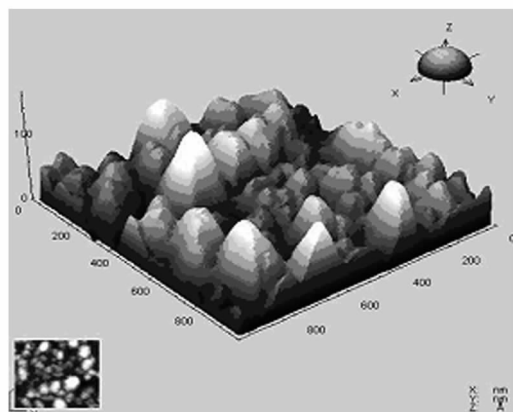


Fig. 2 AFM image of ZnO:Ni film prepared by target with Ni concentration of 5 mol%

室温下采用原子力显微镜观察样品的表面形貌, 发现 Ni 含量不同的样品其形貌相似。选取 Ni 含量  $x_s = 5 \text{ mol}\%$  的样品为例, 如图 2 所示。从图中可以看出样品的颗粒生长均匀, 取向性比较明显, 单个颗粒尺寸大约在 100 nm, 表面粗糙度大约为 2.46 nm。

同时我们还测量了样品的磁滞回线, 结果如图 3。图中可以看出掺杂 Ni 以后的 ZnO 薄膜表现出明显的铁磁性。在 Ni 掺杂薄膜的 XRD 图上, 也没有出现与 Ni 相关的衍射峰, 说明室温下我们获得的铁磁性并不是来源于 Ni 颗粒或者 Ni 的其他相, 磁性来源可能是 Ni 离子掺杂到晶格中引起载流子之间的相互交换作用所产生的。可以发现, 掺杂 Ni 后的

ZnO 薄膜在室温下具有稀磁特性, 这也进一步显示了此薄膜的优异性能。

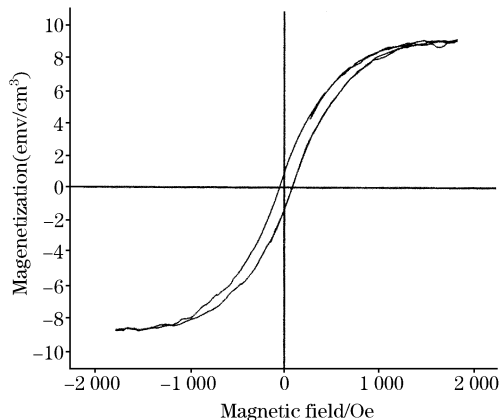


Fig. 3 Magnetization hysteresis loops for Ni-doped ZnO film with Ni content of 5 mol% at 300 K

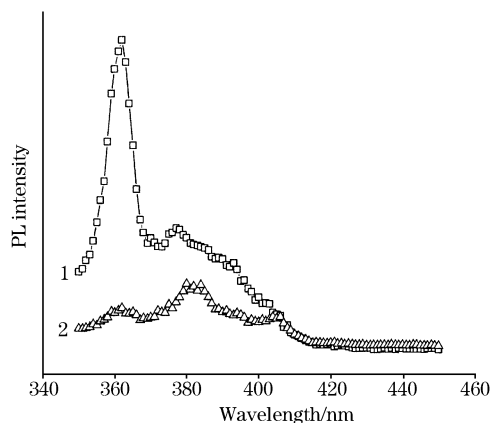


Fig. 4 Fluorescence emission spectra of un-doped and 5 mol% Ni-doped ZnO films  
1: 0.05 Ni-ZnO; 2: ZnO

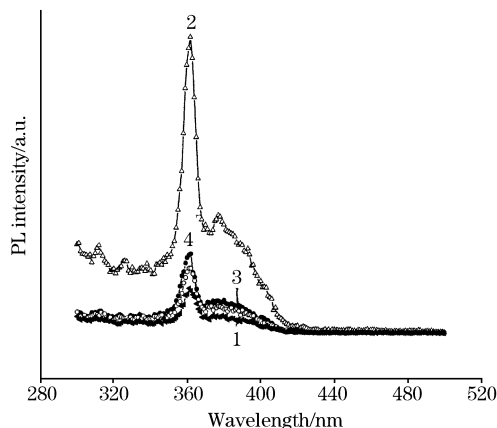


Fig. 5 Fluorescence emission spectra of Ni-doped ZnO films with different Ni contents (R. T=0.5 Pa)  
1: 0.07; 2: 0.05; 3: 0.03; 4: 0.01

图 4 是比较室温下激发波长为 266 nm 时未掺杂与掺杂

薄膜的荧光光谱。从图中可以发现,未掺杂 Ni 的氧化锌薄膜在 380 nm 附近有一个明显荧光峰,同时在 360 nm 附近也有弱的荧光峰。这说明两峰同时存在,可能来源于不同价带与导带间的复合。因自旋分裂带位置在布里渊区中心低于轻重空穴带,因此两峰对应能量不一样。而将 Ni 掺杂到 ZnO 薄膜以后,两峰仍然存在,结果如图 5。此时 380 nm 附近的荧光峰减弱,360 nm 左右的荧光峰增强。这说明掺杂 Ni 对两者的跃迁概率产生明显影响,抑制了 380 nm 左右的荧光发射,有效地增强了 360 nm 附近的荧光发射。

同时,我们还研究了不同 Ni 含量对薄膜荧光性能的影响。开始,随着 Ni 含量增加,360 nm 荧光峰强度不断变化,直到  $X_s$  为 5 mol% 后获得荧光峰强度最强,随后进一步升高 Ni 含量,荧光发光强度反而减弱,这说明 Ni 含量过高可能对样品的荧光性能有猝灭作用。证明 Ni 掺杂含量的不同对薄膜荧光性能的明显影响,从实验中可以得到当 Ni 含量为 5

mol% 时,薄膜的 360 nm 荧光峰强度最佳(见图 5)。

### 3 结 论

用脉冲激光沉积技术在室温下 Si(100) 衬底上制备出掺杂不同 Ni 含量的氧化锌薄膜,其结构具有高度  $c$  轴的择优取向,与未掺杂 ZnO 薄膜的晶体结构相似。样品的磁滞回线也表明掺杂后的 ZnO 薄膜具有优异的稀磁性能。荧光光谱显示,360 nm 左右和 380 nm 左右的两荧光峰共存,说明 360 nm 左右的荧光峰可能起源分裂价带与导带间的复合跃迁。掺杂 Ni 后,荧光峰峰位不变,而相应的发光强度发生了变化。360 nm 左右的荧光峰强度随着 Ni 含量的不同而发生变化,当 Ni : ZnO 的摩尔比  $X_s$  为 5 mol% 时强度最佳,表明 Ni 掺杂对 2 个荧光峰的跃迁概率产生明显影响。

### 参 考 文 献

- [1] Jou J H, Han M Y, Cheng D J. *Appl. Phys.*, 1992, 71:4333.
- [2] LI Jian-feng, YAO Lian-zeng, MU Ji-mei, et al(李剑锋,姚连增,牟季美,等). *Acta Phys. Sinica*(物理学报), 2001, 50: 1623.
- [3] Shan W, Walukiewicz W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 191911.
- [4] LIN Bi-xia, FU Zhu-xi, JIA Yun-bo, et al(林碧霞,傅竹西,贾云波,等). *Acta Phys. Sin.*(物理学报), 2001, 50: 2208.
- [5] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. *Appl. Phys.*, 1996, 79: 7983.
- [6] Liu M, Kitai A H, Mascher P J. *Lumin.*, 1992, 54: 35.
- [7] Jin B J, Im S, Lee S Y. *Thin Solid Films*, 2000, 366: 107.
- [8] Bae S H, Lee S Y, Kim H Y, et al. *Opti. Mater.*, 2001, 17: 327.
- [9] WANG Jing, ZHANG Xi-qing, TENG Xiao-ying, et al(王晶,张希清,滕小瑛,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 775.
- [10] ZHANG De-heng, WANG Qing-pu, XUE Zhong-ying(张德恒,王卿璞,薛忠营). *Acta Phys. Sin.*(物理学报), 2003, 52: 1484.
- [11] PENG Xing-ping, LAN Wei, TAN Yong-sheng, et al(朋兴平,兰伟,谭永胜,等). *Acta Phys. Sin.*(物理学报), 2004, 53: 2075.
- [12] Qiu D J, Wu H Z, Feng A M, et al. *Applied Surface Science*, 2004, 222: 263.

## Fluorescence Emission Properties of Ni-Doped ZnO Films

LIU Xiao-xue, CHENG Wen-juan, MA Xue-ming, SHI Wang-zhou\*

Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China

**Abstract** Ni-doped ZnO films were deposited on Si(100) by pulsed laser deposition(PLD) at room temperature. Fluorescence emission properties of the films were measured using VARAIN Cary-Eclips 500 fluorescence spectrum analyzer. Two peaks centered respectively at about 360 and 380 nm were observed. The origin of the ultraviolet peak at 360 nm was investigated through doping Ni into the ZnO films. It was found that the intensity of this ultraviolet peak changed with Ni content while its position remained stable. The fluorescence emission of the samples was optimal when Ni : ZnO was 5 mol%, indicating that the peak centered at 360 nm might originate from the composite transition between the splitting valence band and conduction band, not from the entrance of the impurity energy level into the conduction band after doping.

**Keywords** ZnO thin film; Doping effect; Fluorescence properties

(Received Aug. 26, 2005; accepted Dec. 2, 2005)