

Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜结构及其性能研究

凝聚态物理 专业

研究生 吴艳南

指导教师 徐明

摘要: ZnO 是一种直接宽带隙半导体材料, 具有六角纤锌矿型晶体结构, 在室温下的禁带宽度为 3.37eV, 激子束缚能约 60meV。ZnO 具有很好的导热、导电、化学稳定性及良好的紫外吸收性能, 广泛应用于表面声波器、UV 探测器、传感器、红外反射器和太阳能电池等领域。另外它还具有优越的光电性能, 是制造蓝光及紫外光电器件最有应用前景的材料之一。随着光电子技术的迅速发展, 对紫光和蓝光等短波长发光材料的需求越来越迫切。由于室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.37eV, 再加之其较高的激子束缚能, 故 ZnO 理论上不仅具备实现蓝光和紫外光发射的本领, 甚至在高于室温的环境中仍具有显著的低阈值激发机制, 因此对 ZnO 发光特性及其发光机制的进一步研究就显得尤为重要。

本文采用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备了 Co, Sn 掺杂 ZnO 系列薄膜。通过金相显微镜和 X 射线衍射 (XRD) 研究了 Co 与 Sn 掺杂对薄膜的表面形貌和微结构的影响。XRD 结果表明, 所有 ZnO 薄膜样品都存在 (002) 择优取向, 特别 Sn 单掺 ZnO 薄膜的 c 轴择优取向最为显著, 而且晶粒尺寸最大。XPS 测试表明样品中 Co 和 Sn 的价态分别为 2+ 和 4+, 证实 Co^{2+} , Sn^{4+} 进入了 ZnO 的晶格。振动样品磁强计 (VSM) 测量表明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜具有室温铁磁性。室温光致发光谱 (PL) 显示在所有的样品中都有较强的蓝光双峰发射和较弱的绿光发射, 而在纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中还观察到了较强的紫外发光峰。此外, 通过 Co,

Sn 掺杂的控制能够调整薄膜的禁带宽度, 进而使得蓝光发光峰发生了位移; 同时, 掺杂还将影响薄膜中氧位错、锌空位和锌填隙缺陷, 因此控制掺杂浓度可以调控薄膜的发光特性。最后, 我们还探讨了不同波段光发射的可能机理。

关键词: ZnO 薄膜 溶胶-凝胶 掺杂 光致发光

Effect of doping with Co and/or Sn on crystal structures and properties of ZnO thin films

Major: Condensed Matter Physics

Postgraduate: Wu Yan-nan Supervisor: Xu Ming

Abstract: ZnO is a type of II-VI compound semiconductor material with a direct wide band gap ($E_g \sim 3.37$ eV at room temperature) and a high excitation binding energy of 60 meV. Its stable crystal structure is hexagonal wurtzite structure. ZnO possesses excellent heat conduction, electric conduction, chemical stability and ultraviolet absorption properties and can be used in many applications, such as surface acoustic wave devices, UV detectors, gas sensors, infra-red reflectors and solar cells and so on. Moreover, it has excellent optoelectronic properties, so ZnO is one of the most promising materials for optoelectronic devices in blue and ultraviolet region. With the rapid development of optoelectronic technology, the demand of the purple and blue short-wavelength light-emitting materials has become more and more imperative. Due to its energy gap of about 3.37 eV at RT and high excitation binding energy, ZnO can not only achieve blue and UV light emitting in theory, but also has remarkable low threshold value even above room temperature. So the investigations on the optical properties and luminescence mechanism of ZnO become particularly important.

In this thesis, the Co and/or Sn doped ZnO thin films were deposited on the glass substrate by means of sol-gel method. The influence of Co and/or Sn doping on surface morphologies and microstructures of ZnO films has been investigated by

metallurgical microscope and X-ray diffraction (XRD). The XRD results indicate that all the ZnO samples show preferential orientation along (002) direction, and the Sn-doped ZnO thin film shows the best c-axis orientation and largest grain size. XPS results reveal that Co and Sn elements exist as Co^{2+} and Sn^{4+} , testifying that Co and Sn ions have entered the ZnO crystal lattices successfully. The vibrating sample magnetometer (VSM) measures the ferromagnetic properties of $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ thin films at room temperature. Strong blue double emission and weak green emission were observed in PL spectrum of all the samples. In addition, the ultraviolet peak appeared in the undoped and Co-doped ZnO thin films. Our results reveal that the Co and/or Sn doping can tune the band gap, meanwhile, such doping can also affect oxygen dislocation, zinc vacancy and zinc interstitial defect concentration. Finally, the possible luminescence mechanism of Co and/or Sn doped ZnO films were discussed.

Key words: ZnO thin films, Sol-gel, doping, photoluminescence

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 ZnO 的结构及基本性质	1
1.1.1 晶体结构和晶格常数	1
1.1.2 电子能带结构	3
1.1.3 力学性质和热性质	3
1.1.4 光学性质和电性质	4
1.2 ZnO 薄膜的掺杂及生长	5
1.2.1 n 型掺杂.....	5
1.2.2 p 型掺杂.....	6
1.2.3 ZnO 薄膜的生长技术.....	6
1.3 稀磁半导体理论.....	8
1.3.1 稀磁半导体的研究进展	8
1.3.2 稀磁半导体材料的磁输运特性	9
1.3.3 实验中尚待解决的困难	9
1.3.4 ZnO 基稀磁半导体材料.....	9
1.4 本课题的研究内容、意义和创新点.....	10
1.4.1 研究内容	10
1.4.2 研究意义	10
1.4.3 主要创新点	11
第二章 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的机理及表征手段.....	12
2.1 溶胶-凝胶原理与技术	12
2.1.1 溶胶-凝胶法的发展历程	12
2.1.2 溶胶-凝胶法的基本原理及化学过程	13
2.1.3 溶胶-凝胶法的优缺点	14
2.1.4 溶胶-凝胶法的重要应用	16
2.1.5 溶胶-凝胶法制膜工艺	17
2.2 样品的表征手段	17
2.2.1 电子显微分析.....	18
2.2.2 x 射线电子衍射.....	18
2.2.3 x 射线光电子能谱.....	18
2.2.4 光致发光谱	18
2.2.5 磁性测量系统	19
第三章 Co 掺杂 ZnO 薄膜的结构及光磁性能研究	20
3.1 引言.....	20

3.2 实验	21
3.2.1 实验试剂及设备	21
3.2.2 实验方案	22
3.2.3 样品的制备	22
3.2.4 样品的测试	22
3.3 结果及讨论	22
3.3.1 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的形貌分析	22
3.3.2 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的结构分析	23
3.3.3 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 XPS 分析	26
3.3.4 样品 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 的磁性分析	27
3.3.5 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的发光特性分析	28
3.4 本章小结	29
第四章 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜结构与光致发光的研究	31
4.1 引言	31
4.2 实验	31
4.2.1 实验试剂及设备	31
4.2.2 实验方案	32
4.2.3 样品的制备	32
4.2.4 样品的测试	33
4.3 结果与讨论	33
4.3.1 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的形貌分析	33
4.3.2 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的结构分析	34
4.3.3 $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 薄膜的 XPS 分析	36
4.3.4 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的发光特性分析	37
4.4 本章小结	40
第五章 结束语	42
参考文献	44
致 谢	50
在校期间的科研成果	51

第一章 绪论

1.1 ZnO 的结构及基本性质

1.1.1 晶体结构和晶格常数

ZnO是一种直接宽带隙II-VI族半导体材料,其晶体结构有纤锌矿(B4)、闪锌矿(B3)和岩盐(B1)三种类型,如图1所示。ZnO晶体随着环境条件的改变形成不同的结构,这主要是由于ZnO晶体中的化学键既有离子键又有共价键的成分,且其成分含量几乎相当,从而使得ZnO晶体中的化学键没有离子键那么强,故在一定的外界条件下更容易发生晶体结构上的改变。在常温常压下,ZnO的稳定相是六角纤锌矿结构;闪锌矿是在生长时形成的亚稳态结构,可由逐渐在表面上生成ZnO的方式获得;而岩盐(NaCl)结构可以在相当高的压强(大约是9.6GPa)下获得^[1]。从图中可以看出,立方闪锌矿结构或六角纤锌矿结构中的锌原子与氧原子构成四面体结构,四面体角上的每个阴离子被四个阳离子包围,反之亦然,这种四面体配位是典型的 sp^3 共价结合形式^[2]。此外,这两种结构还具有中心对称性,但都没有轴对称性,因而闪锌矿结构的ZnO具有压电效应,而纤锌矿结构的ZnO具有压电效应和焦热点效应。纤锌矿结构的ZnO属六方晶系,空间群为 $P6_3MC$,对称性 C_6^v-4 , $a_0=0.3249\text{ nm}$, $c_0=0.5205\text{ nm}$, $Z=2$,具体的结构参数和性能^[3]如表1-1所示:

晶系	六方晶系
空间群	$P63_{mc}$
对称性	C_6^v-4
禁带宽度	3.37 eV (直接带隙)
晶格常数	$a_0=0.3249$ nm, $c_0=0.5205$ nm
激子束缚能	60 meV
反射系数	2.008, 2.029
迁移率	205 cm ² /V·S
霍尔有效质量(低阻 n 型)	0.59
本征载流子浓度	$<10^6$ cm ⁻³
静态介电常数	8.656
电阻率	10^{12} $\Omega \cdot$ cm
莫氏硬度	4.5
热导率	1.16 ± 0.08 W/cm·K (Zn 面) 1.10 ± 0.09 W/cm·K (O 面)
热膨胀系数	2.90×10^{-6} /K

表1-1. ZnO结构参数和性能

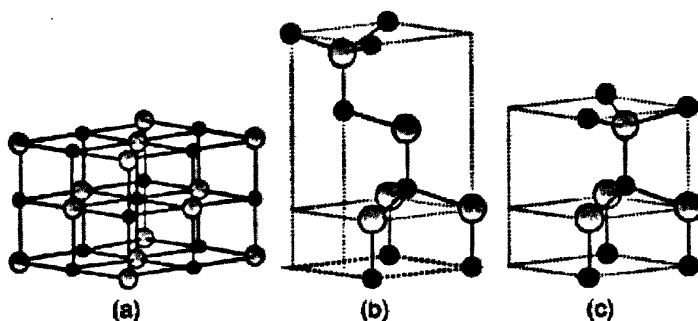


图 1-1. ZnO 晶体结构的原子点阵示意图：(a) 岩盐结构(B1)；(b) 立方闪锌矿结构(B3)；(c) 六角纤锌矿结构(B4)。其中灰色大球、黑色小球分别代表 Zn 原子和 O 原子。

半导体的晶格常数通常依赖于以下因素：1)自由电子浓度，2)缺陷浓度和

置换离子的尺寸, 3)表面应力, 4)温度。此外, 通过高分辨率 X 射线衍射能够精确地测量出任何结晶材料的晶格常数。对于纤锌矿结构的 ZnO, 晶格常数的理论计算值与实验值符合得很好, a 参数和 c 参数的变化范围分别为: 3.2475 到 3.2501 Å 及 5.2042 到 5.2075 Å。对于闪锌矿结构的 ZnO, 采用从头计算方法计算出的晶格常数是 4.60 和 4.619 Å; 而当纤锌矿结构向岩盐结构转变时, 晶格常数的范围则减少到 4.271–4.294 Å。

1.1.2 电子能带结构

固体的电子能带结构描述了允许或禁止电子所带有的能量, 主要是由于周期性晶格中的量子动力学电子被衍射所引发的。材料的多种特性都是由其能带结构决定的, 特别是它的导电性和光学性质。对半导体而言, 价带是满带, 但禁带宽度不为零, 即在价带与空带间存在着禁带。ZnO 是一种具有六方结构的宽禁带 II-IV 族半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 故其理论上具备实现蓝光和紫外光发射的本领; 此外, ZnO 还具有较高的激子束缚能 (约 60 meV), 使其在高于室温的环境中仍具有显著的低阈值激发机制, 故研究 ZnO 的能带结构对紫光和蓝光等短波长发光材料的开发具有极其重要的意义。同时, 由于其较宽的带隙及较大的激子束缚能, 使得 ZnO 在光转换器和高密度信息存储等方面也具有广阔的应用前景^[4, 5]。目前, 相关研究小组已经采用理论方法来计算纤锌矿、闪锌矿和岩盐等类型 ZnO 的能带结构, 而纤锌矿型 ZnO 电子态能带结构的大量相关实验数据也有报道。

1.1.3 力学性质和热性质

与材料力学性质相关的概念有很多, 如硬度、劲度、压电常数、杨氏模量和体模量等。在六角结构的晶体中, 存在五个独立的弹性常数: C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , 和 C_{44} 。弹性常数 C_{11} 和 C_{33} 分别与沿着[1000]和[0001]方向的纵模有关, 弹性常数 C_{44} 和 $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ (对称性) 分别与沿着[0001]和[1000]方向的横模有关, 故其可通过沿着这两个方向传播的声速来确定, 而 C_{13} 与其它四个模量沿着非对称方向传播的模速有关, 如[0011]方向。体模量与弹性常数之间的关系如下所示^[6]:

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (1.1)$$

尽管纤维矿结构的 ZnO 是各向异性的，其沿着[001]和[100]方向传播的切变声速 v_{TA1} 和 v_{TA2} 之间的差值很小 ($v_{TA2}/v_{TA1} \cong 0.98$)。但在各向同性近似的条件下，杨氏模量 E 和剪切模量 G 也能通过关系式 $E=3B(1-2\nu)$ 和 $G=E/2(1+\nu)$ 来求出。这里 ν 是泊松比，其值可通过关系式 $\nu=C_{13}/(C_{11}+C_{12})$ 给出。

我们主要从热膨胀系数、热传导率和比热这三方面来探讨 ZnO 的热性质。

1) 热膨胀系数：半导体的晶格常数与温度有关，其数值是通过热膨胀系数来确定的，在平面内和平面外这两种情况中，其分别被定义为 $\Delta a/a$ (或 Δa) 和 $\Delta c/c$ (或 Δc)。它们主要与化学计量比，缺陷和自由载流子的浓度有关，六角纤维矿型 ZnO 的热膨胀系数可以通过电容法来测定。2) 热传导率：热传导率(κ)是由振动、转动和电子自由度维数的作用所确定的运动性质，当考虑高功率和高温下的光电子器件时，它是一个极其重要的材料性质。对于纯净晶体，声子一声子散射在高于德拜温度时与 T^{-1} 成正比，故其对于热传导率是一个抑制过程；而对于其它半导体，由于它们的不完整性，点缺陷在 ZnO 的热传导率中具有重要的作用。3) 比热：半导体的比热与晶格振动、自由载流子（低温下非常有效）、点缺陷等因素有关。对于质量较高的半导体，主要是通过晶格振动来确定比热。研究表明 ZnO 可利用的比热值极其有限，Lawless 和 Gupta 研究了纯 ZnO 和压敏电阻器式 ZnO 样品的比热，其数值范围仅为 1.7-25 K。

1.1.4 光学性质和电性质

半导体的光学性质与结构缺陷和本征缺陷紧密联系在一起。本征光学跃迁发生在导带的电子和价带的空穴之间，还包含由库仑作用而引发的激子效应，这里的激子分为自由激子和束缚激子两种类型。我们已采用大量的实验技术来系统地研究 ZnO 的光学跃迁，如光吸收、光反射、阴极发光、光致发光和紫外-可见透射等技术。目前，对于可见光的发光机制还没有得到统一的观点，有待进一步的研究和探讨。薄膜中的可见光发光按光致发光特点可分为近带边紫外发光、带间跃迁发光和深能级发光三种类型。现在普遍认为紫外发光来自于自由激子的辐射复合，而对于带间跃迁发光和深能级发光则认为其与薄膜中的缺

陷种类和浓度有关,理论上利用全势能线性多重轨道方法可计算出 ZnO 薄膜中的缺陷能级,进而来探讨其发光机制。

随着光电子技术的迅速发展,作为直接宽禁带半导体材料的 ZnO 引起了广泛的关注。与其它宽禁带半导体材料相比, ZnO 具有更高的击穿电压、支持高电场的能力,以及便于高温和高压下操作等光电特性,故其在磁电子学和光电子学等与自旋相关的领域具有更为广泛的应用前景,引起了人们极大的兴趣。研究 ZnO 的电学性质主要是探讨其电子输运特性,这里要考虑低电场和高电场两种情况。(1) 低场运输:在足够低的电场中,电子从外场中获得的能量相对于电子的热能较小,可忽略不计,故电子的能量分布不受低电场的影响,电子迁移率与所加的外场无关,其将服从欧姆定律;(2) 高场运输:当电场增加到一定值时,电子从外场中获得的能量相对于电子的热能不可忽略,电子分布函数在平衡位置发生了显著地变化;此时,这些电子变成了热电子,将通过电子温度来标示其特性。

1.2 ZnO 薄膜的掺杂及生长

ZnO 具有优异的光电、压电和介电特性,而 ZnO 在掺入一定的元素以后,其磁学和光学等方面性能将发生显著的变化,故对 ZnO 基 DMSs 材料的研究具有重要的应用价值。此外, ZnO 的制备不仅对环境无污染,且易于实施掺杂,因此 ZnO 的掺杂在最近十几年一直是人们的研究热点。目前,对于 n 型 ZnO 薄膜的掺杂已经比较成功,而要使 ZnO 薄膜制成可以实用的光电器件,还必须制备出 pn 结,但到目前为止,人们对 ZnO 薄膜中的各种缺陷对材料性能的影响及其所处的化学环境都还不太清楚,故 p 型 ZnO 薄膜的制备还存在着很大的困难,因此 ZnO 的 p 型掺杂是实现其光电器件应用的关键技术,也是今后研究的重点。许多制膜技术均可用于制备 ZnO 薄膜,本节在探讨 ZnO 的 n 型和 p 型掺杂之后,还将具体介绍几种在制取 ZnO 薄膜方面较为成熟的生长技术。

1.2.1 n 型掺杂

自然条件下具有纤锌矿结构的 ZnO 是 n 型半导体,具有固有的 n 型传导率和极高的电子密度(约 10^{21}cm^{-3})。ZnO 的 n 型掺杂相对于 p 型掺杂要容易些, III 族元

素Al, Ga,和In作为Zn的替代元素,以及VII族元素Cl和I作为O的替代元素均可被用作n-型掺杂元素^[7]。许多研究小组采用Al, Ga,和In进行掺杂,结果得到了具有高传导率的n-型ZnO薄膜:如Myong等人^[8]利用MOCVD法生长的Al掺杂ZnO薄膜具有高传导性;而Ataev等人^[9]采用化学气相沉积法生长的Ga掺杂ZnO薄膜的传导率达 $1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$; Ko等人^[10]采用MBE法在GaN衬底上成功地制取了Ga掺杂ZnO薄膜。

1.2.2 p型掺杂

作为宽禁带半导体材料的ZnO天然呈n型,其实现p型掺杂是很难的,其中原因很多,主要是由于ZnO薄膜中存在诸多的本征施主缺陷^[11],如氧空位和锌间隙原子,且其较深的受主能级致使空穴不容易激发进入价带^[12,13],此外,ZnO受主掺杂的固溶度也很低,故其很难实现p型转变。同时,相关研究表明随着温度的升高,电致泵浦ZnO体材料的紫外受激发射强度迅速淬灭^[14],这使得ZnO在LEDs、LDs等光电领域的研究也一直没有进展,这也影响了ZnO薄膜p型掺杂的实现。据报道N元素对是n型ZnO的转型是很好的p型掺杂元素,但是在掺N的ZnO薄膜中却没有得到预期的结果。例如, Minegishi等人^[15]采用CVD技术用 NH_3 作为掺杂源制备了p型ZnO薄膜,但所制备薄膜的载流子浓度很低($1 \times 10^{-16} \text{cm}^{-3}$),而电阻率却很高($1000 \cdot \text{cm}$),再加上实验的重复率很低,所以制取的薄膜难以达到器件的要求。然而,近几年通过科学家们的共同努力,采用较成熟的ZnO薄膜p型生长技术已成功地制备出了光学和磁学等性能比较优异的p型ZnO薄膜。如Mathew等人采用 N_2O 作氮源和掺 Ga_2O_3 的ZnO作靶材,通过脉冲激光沉积法成功地制备了Ga和N共掺杂p型ZnO薄膜,薄膜的载流子浓度为 $4 \times 10^{-19} \text{cm}^{-3}$,电阻率为 $20 \cdot \text{cm}$ 。但实验的重复率依然很低,同时也难以精确地控制薄膜的电学性能,所以ZnO薄膜p型掺杂的研究还处于基础探索阶段,仍是今后ZnO薄膜研究的热点和重点。

1.2.3 ZnO薄膜的生长技术

(1) MBE技术

分子束外延法(MBE)根据采用反应激发能量方式的不同将其分为两种模

式：一种是采用激光作为反应激发能量，故称为激光分子束外延(L-MBE)；另一种采用微波作为反应激发能量，称为等离子增强分子束外延(P-MBE)。MBE技术的优点主要是能够精确地控制沉积参数，易于控制组分和掺杂浓度，而且可以在原子级水平上控制薄膜的生长，并能够有效地抑制固相外扩散和自掺杂，同时还可以引入高浓度的磁性离子。其缺点是：薄膜生长的温度较低，使其不能使用高熔点源；此外，所需设备比较昂贵，故不能投入大规模生产，仅限于科学研究领域。利用 MBE 制备 p 型 ZnO 薄膜，可以通过在靶材中加入某种元素的化合物来实现掺杂，还可以通过共掺杂的方法来实现 p 型的转变。

(2) CVD 技术

化学气相沉积法(CVD)可以较为方便的实施掺杂，将反应物通过气相运送到衬底表面发生反应，从而生长出高质量的 ZnO 薄膜。CVD 技术是制备 ZnO 单晶薄膜的一种有效方法，但是 CVD 技术在制备薄膜过程中遇到的主要困难是制备出来的薄膜难以达到较高的质量。其优点是成本低、能够高速度和大面积的生长薄膜，其制备的薄膜不仅均匀，而且可以实现多片一次性生长，符合现代产业化发展的要求，广泛应用于商业和科研领域。

(3) PLD 技术

脉冲激光沉积 (PLD) 采用真空物理沉积工艺^[16,17]，其制备过程主要是采用 KrF 或 ArF 高功率的脉冲激光作为入射源，通过非接触加热使靶材瞬时融化，将其沉积到衬底从而形成薄膜。其缺点主要是对沉积条件要求较高，不能很好地控制掺杂，且在平滑生长多层膜方面也存在较大的困难，故难以生长出较高质量的薄膜。与其它工艺相比较，其优点是生长参数独立可调，在沉积过程中可保持原子浓度基本不变，能够通入较高的氧分压(0.13~6.65Pa)^[18]，还可以方便地完成气态元素及其它金属元素的掺杂，也易于在不同的气氛下沉积薄膜，可较容易的实现超薄薄膜的制备和多层膜结构的生长。

(4) 磁控溅射技术

磁控溅射法是目前较为成熟的一种制备 ZnO 薄膜的溅射，主要分为 dc 溅射、rf 磁控溅射和反应溅射三种方法。值得注意的是若采用 rf 磁控溅射系统，则要求 ZnO 薄膜要在特定的衬底温度下才能得以生长。磁控溅射技术的优点是消费较低，操作简单，对靶材的材料、形状及溅射的物质均没有限制，是一种

较受欢迎的制备 ZnO 薄膜的实验方法。虽然采用该方法制备薄膜的周期较长,实验条件要求较高(较高的真空度、高纯的氩气作为保护气体等),但其与溶胶凝胶法和化学气相沉积法相比,仍是目前研究最多的一种制膜方法。

(5) 扩散技术

扩散法生长 ZnO 薄膜可以通过很多方法来完成,其中热扩散方法是制备高浓度和深扩散层的一种最简单的掺杂方法。热扩散技术分为恒定表面源扩散和有限表面源扩散两种,采用不同的扩散方式和条件可获得不同的扩散结果和杂质分布。此技术的优点主要是制备的薄膜不仅掺杂浓度较高,同时能制出性能较好的 p 型 ZnO 薄膜。

1.3 稀磁半导体理论

1.3.1 稀磁半导体的研究进展

稀磁半导体(Diluted magnetic semiconductors, DMS)指非磁性半导体中的部分原子被过渡金属元素取代后形成的磁性半导体。在没有外场作用下,稀磁半导体与非磁性半导体具有相近的性质,且随着掺入的磁性离子的种类和浓度的不同,其禁带宽度和晶格常数都将发生不同的变化。稀磁半导体因兼具半导体和磁性的性质,即能够在一种材料中同时应用电子电荷和自旋两种自由度,使其在信息处理和存储等方面具有极大的应用价值,因而引起科研工作者的广泛关注。

目前对稀磁半导体是否具有铁磁性有了一定的共识, DMS 根据载流子浓度可分为三个区:(1)金属区:载流子浓度较大,具有室温铁磁性,且磁性与载流子浓度有关,符合载流子诱导模型;(2)绝缘区:载流子浓度较小,且磁性与氧空位浓度有关,属于束缚磁极化子(BMP)模型;(3)中间区:无磁性。因此,当把载流子浓度调制在金属区和中间区时将出现磁性的有和无,即磁性的开关现象。然而,能否或如何将其他磁性离子引入半导体中的问题还没有解决,而将稀磁半导体材料转化为实际的应用还有待进一步的研究,其研究还处于探究阶段。

1.3.2 稀磁半导体材料的磁输运特性

稀磁半导体材料存在有磁极子的局域磁矩与载流子的相互作用，从而产生出许多新的性质和效应，主要表现在磁输运特性方面，例如：（1）由于载流子与磁性 Mn 原子之间的各向异性散射，使得 Hall 系数与磁场的关系类似于一般的磁化曲线，存在有奇异的 Hall 效应；（2）当 Mn 含量较低时呈现非金属行为，当 Mn 含量较高时呈现金属行为，而 Mn 含量更高时又呈现非金属行为，存在非金属-金属-非金属的转变；（3）具有很大的负磁阻效应；（4）在磁/半导体层异质结中能引起大的隧穿磁电阻，具有自旋共振隧穿效应；（5）在磁半导体层/非磁半导体层/磁半导体层结构中观察到了磁半导体层之间的铁磁耦合和自旋散射与自旋隧穿所引起的磁阻效应，具有层间磁耦合作用。

1.3.3 实验中尚待解决的困难

稀磁半导体材料的研究还处于探究阶段，实验中要制备出高质量均匀掺杂的铁磁性半导体材料仍存在一定的困难。其中主要困难是磁性离子在 III-V 族半导体中的固溶度太低。

根据制备稀磁半导体存在的困难，可从以下几个方面对稀磁半导体材料进行更深入的研究：（1）提高材料的居里温度；（2）采用稀磁半导体作为磁性金属和半导体相连接的界面层，进而研究非磁性半导体中载流子的自旋；（3）将稀磁半导体与半导体异质结组合起来，实现新型器件的制造；（4）如何制备出更多种类的材料。

1.3.4 ZnO 基稀磁半导体材料

ZnO 基半导体材料是一种新型的稀磁半导体材料，具有优异的磁学性能及光学性能。目前，ZnO 基稀磁半导体的研究主要是通过物理或化学的方法在 ZnO 晶格中掺入微量的 Sn、Fe、Co、Ni、Cu 等过渡族金属而进行的。相关研究表明过渡元素掺杂 ZnO 不仅可以获得室温铁磁性，还可以改变其电阻率和光学性能，从而为 ZnO 薄膜的应用提供了更为广泛的前景。理论上预言大多数过渡族金属掺杂的 n 型 ZnO 薄膜具有室温铁磁性，但 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜并不具有

铁磁性，与实验得到的结果相一致。此外，Dietl 等人^[19] 利用平均场 Zener 模型，计算了空穴浓度为 3.5×10^{20} 的各种掺杂半导体材料的居里温度，并通过理论计算预测宽带隙半导体掺杂有望成为实现高居里温度稀磁半导体的候选材料。

1.4 本课题的研究内容、意义和创新点

1.4.1 研究内容

本课题针对 Co、Sn 单掺及 Co、Sn 共掺 ZnO 基 DMS 体系，利用溶胶-凝胶法开展 ZnO 基稀磁半导体薄膜材料的研究。通过优化生长条件，如掺杂浓度，溶剂和稳定剂的选取，退火温度和时间，基片清洗，涂膜转速和层数等，探索出具有高温铁磁性和良好光学性能的 ZnO 基稀磁半导体纳米材料。通过研究其掺杂元素种类及掺杂浓度对 ZnO 薄膜形貌、微结构和光磁性能的影响，进而分析讨论薄膜的磁性产生机理及发光机制。

1.4.2 研究意义

ZnO 基稀磁半导体材料的研究主要是通过掺杂过渡金属离子并让其取代锌离子(Zn^{2+})的位置来调节其禁带宽度，从而制备出具有优异光磁性能的薄膜材料。研究表明 Co^{2+} 、 Co^{3+} 离子半径与 Zn^{2+} 离子半径接近，将会以替位式掺杂进入到 ZnO 晶格中，并通过影响缺陷浓度来调节其发光特性； Sn^{4+} 离子半径为 0.069nm，其作为双离化施主能够提供施主离子，故 Sn 的掺入有望获得较高的电子载流子浓度，进而获得良好的场发射性能及提高薄膜的电导率。然而，由于 Co 掺杂 ZnO 的铁磁性不稳定，Co,Sn 共掺杂 ZnO 则有利于室温铁磁性的实现，因此比较研究 Co,Sn 单掺与 Co,Sn 共掺 ZnO 薄膜的室温铁磁性能够帮助我们更好地理解磁性起源问题。此外，深入探究 Co, Sn 掺杂 ZnO 薄膜的发光机制同样很有意义。我们将通过溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备 Co, Sn 单掺及共掺 ZnO 薄膜，进而探讨薄膜的磁性产生机理以及发光机制与掺杂量和掺杂状态之间的关系。因此，该工作对 ZnO 基稀磁半导体材料的研究和应用具有重要的适用价值和研究意义。

1.4.3 主要创新点

采用溶胶-凝胶法制备具有室温铁磁性、结构可控、颗粒较均匀的 Co、Sn 单掺及共掺的 ZnO 基稀磁半导体薄膜，并通过详细的物性测量及微结构、成分和化合价态的详细表征来探讨 ZnO 基稀磁半导体的磁性起源和光学性质是本课题显著的特色。此外，尽管已有不少研究报道了溶胶-凝胶法单掺 Co 或 Sn 对 ZnO 薄膜的铁磁性和电学性质的影响，但是 Co 和 Sn 共同掺进后对 ZnO 薄膜的结构、磁电性能，特别是光学性质影响如何，至今仍鲜有报道，有待于进一步的实验研究，故 Co, Sn 共掺杂 ZnO 基 DMS 体系的选择也是本课题又一创新之处。

本论文共分为五章，第一章概述了论文的研究内容及意义，同时简单介绍了 ZnO 的晶体结构、基本性质、制备工艺和 ZnO 基稀磁半导体材料的研究现状；第二章主要介绍了溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的原理与技术及样品的表征手段；第三章针对 Co 掺杂 ZnO 薄膜体系的结构及光磁性能进行了探究；第四章主要是 Co、Sn 单掺及 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜的溶胶-凝胶法制备及其微结构和光致发光的研究。最后，第五章对研究工作进行了总结和展望。

第二章 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的机理及表征手段

2.1 溶胶-凝胶原理与技术

2.1.1 溶胶-凝胶法的发展历程

溶胶-凝胶技术始于 19 世纪中叶，是一种崭新的制备材料的湿化学方法，又称玻璃的低温合成法，因其制备玻璃所需要的温度比传统高温熔化法低得多。同时，溶胶-凝胶又是一种新型的边缘技术，能够制备出磁性稳定、表面均匀光滑的半导体薄膜。在我国古代，做豆腐可能就是卓有成效地应用溶胶-凝胶技术的最早技术之一。1864 年，科学家就已经开始硅凝胶的研究，但在此之后的近 100 年，溶胶-凝胶技术基本上没有什么进展，1970-1980 年间发表的相关文章也仅有 40 篇。20 世纪 80 年代以后，随着科学技术的发展，溶胶-凝胶技术有了很大的突破，并在各个科学领域得到了广泛应用。1984 年发表相关文章 300 篇左右，而到 1994 年有近 6000 篇文章发表。此外，凝胶法制备玻璃陶瓷的第一次国际会议（1981 年）上仅有 18 篇会议文章发表，而第七次国际会议（1993 年）上发表的会议文章则高达 220 篇，这些数据很好的说明了溶胶-凝胶技术的发展迎来了其“爆炸性”的时代。现将溶胶-凝胶技术的发展历程列表如下：

历史年代	代表人物	主要历史事件
19 世纪 40 年代	J. J. Ebelmen	证实四氯化锡和乙醇经混合在潮湿氛围下将水解而凝结为胶体
1864 年	Thomas Graham	开始研究硅凝胶的存在性
20 世纪 30 年代	W. Geffcken	发现采用醇氧化物的水解和凝胶能够形成薄膜
20 世纪 70 年代	H. Dislic	采用醇氧化物的水解，可制备 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 块状凝胶玻璃
1975 年	B. E. Yoldas, M. Yamane	成功制备出整块陶瓷材料及

		多孔透明氧化铝薄膜
20 世纪 80 年代以来	涌现出很多科学研究者	在玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷粉料等复合氧化物材料方面得到成功应用

表 2-1 溶胶-凝胶法的发展历史

2.1.2 溶胶-凝胶法的基本原理及化学过程

溶胶-凝胶法是指采用含高化学活性组分的化合物（金属有机化合物、金属无机化合物及两者的混合组分）在液相下形成前驱体混合物，此混合物可形成醇基溶胶或水基溶胶，故溶胶-凝胶法主要是研究以上两种胶体。然后利用旋涂工艺将溶胶附着在玻璃或硅基衬底上，吸附在衬底上的溶胶经过蒸发干燥转变为凝胶，凝胶再经干燥、烧结固化最终制备出分子或纳米亚结构的材料。工艺流程可用如下的方框图示意表示：

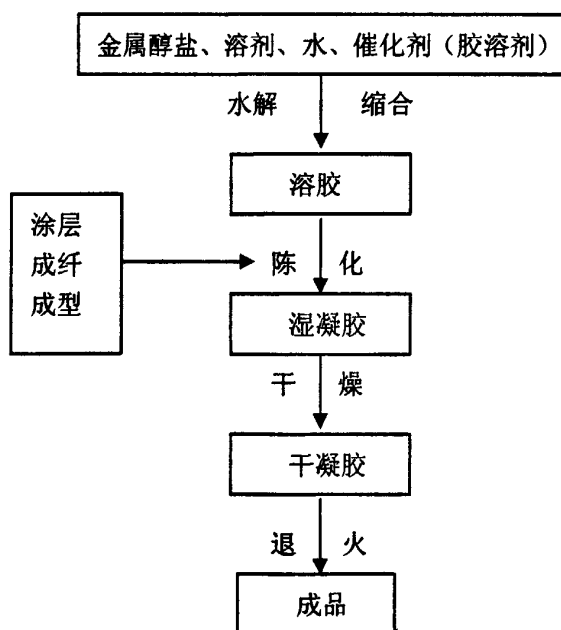


图 2-1 溶胶-凝胶法工艺流程

溶胶-凝胶法的化学过程中最基本的反应有:

(1) 溶剂化

前驱体分散在溶剂中, 金属阳离子 M^{Z+} (Z 为阳离子 M 的价数) 将吸引水分子从而形成溶剂单元 $M(H_2O)_n^{Z+}$, 同时溶剂单元为保持其配位数将释放 H^+ , 反应式如下所示:



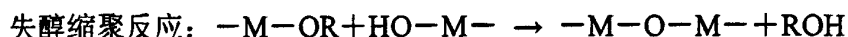
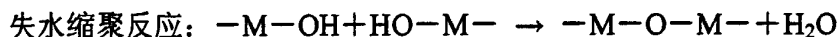
(2) 水解反应

非电离式分子前驱体与水的反应, 以金属醇盐 $M(OR)_n$ 为例, 其反应式如下:



(3) 聚合反应

聚合反应可分为失水缩聚和失醇缩聚两种类型, 将生产各种结构和尺寸的溶胶体粒子。



2.1.3 溶胶-凝胶法的优缺点

溶胶-凝胶法是一种制备材料的优异方法, 与其它方法(如熔融法、传统烧结法、化学气相沉淀法等)相比, 具有其独特的优点:

(1) 溶胶-凝胶法能够形成不同形状和材料的薄膜, 前驱体和溶剂还能够达到分子水平的混合。制品的纯度和均匀度都较高, 其溶剂在处理过程中易被除去, 同时均匀度可达分子乃至原子尺度。此外, 该方法便于定量掺杂, 所以能够获得多组分均匀体系。

(2) 溶胶-凝胶法设备低廉简单, 合成温度较低, 工艺上能够较好地融合微电子技术, 合成材料的强度韧性也较高。固相反应体系中化学组分的扩散在微米级的范围内, 而溶胶-凝胶体系中的化学组分扩散是在纳米级的范围内, 因此后者的制备过程简单、易于控制, 能够制备出传统的熔融法或化学气相沉淀法难以得到或根本无法制备的各种新型材料。

(3) 溶胶-凝胶法所制备材料的物理性能及化学性能受到很多因素的影响, 如前驱体和溶剂的选取、水量的控制、催化剂的种类、实验反应条件、后期退

火处理等。

(4) 溶胶-凝胶法的反应容易进行, 反应温度不要求太高, 也不需要任何的真空条件, 对制玻璃而言可避免结晶, 能大幅度的减少分相和支反应, 还可在任意形状的基片上大面积地制取纳米到微米级的半导体薄膜。

(5) 掺杂量和掺杂种类的范围较宽, 化学计量准确并易于改性。从同一种原料出发, 采用不同工艺过程所制备成品的形状、形式多样化, 如可获得粉料、纤维或薄膜等不同的制品。

溶胶-凝胶法也存在着某些问题, 具体表现如下:

(1) 溶胶-凝胶技术目前所使用的原料大多数是有机化合物, 价格比较昂贵, 有些原料为有机物, 对健康有害, 要加以防护方可消除。

(2) 有机物处理过程的时间较长, 故整个溶胶-凝胶过程所需时间较长, 常达 1~2 个月。

(3) 制品易产生开裂, 这是由于工艺参数很难控制, 所得薄膜有微孔存在, 同时薄膜的致密性较差, 难以避免龟裂现象。

(4) 反应过程将涉及大量的反应变量, 多变量易影响材料的物理性能及化学性能。

(5) 所需生成物若烧结不够完善, 其中会残留大量 C、HO⁻根或细孔, 前者将使所得制品带有黑色, 进而影响材料的功能性。

(6) 要获得没有絮胶的的均匀溶胶体系, 对于含有金属离子的体系来讲是极为困难的。

溶胶-凝胶技术有很多不完善的地方有待进一步的提高和改进, 但通过科学家们的不断研究和总结, 上述缺点正在或已经得到了解决。如金属醇盐已成行业, 其价格一直在降低; 可用无机原料代替有机物来减少污染; 采用热压成型的方法可解决凝胶收缩问题; 多余的细孔或 HO⁻根对形成陶瓷并无危害; 此外, HO⁻根不仅可作为玻璃陶瓷的触媒剂, 还有利于电子器件膜的制作。到目前为止, 溶胶-凝胶工艺过程太长的缺点还没有得到有效的解决, 仍需我们进一步的探索和研究。

2.1.4 溶胶-凝胶法的重要应用

溶胶-凝胶法在软化学材料合成中占有重要地位,因其能在低温或温和条件下合成无机化合物或无机材料,此外,该方法还提供了一条采用低温化学手段裁剪和调控材料微结构的新途径,在制备纤维、玻璃、陶瓷、纳米粒子及复合材料等方面具有重要的潜在应用前景。然而迄今这一方法在许多应用领域中还处于研究开发阶段,对这一工艺的各个方面及各道工序之间相互关系的深入研究对其商业价值的应用,仍是十分必要的。通过下图可以清晰明了地看出溶胶-凝胶法的部分应用情况。

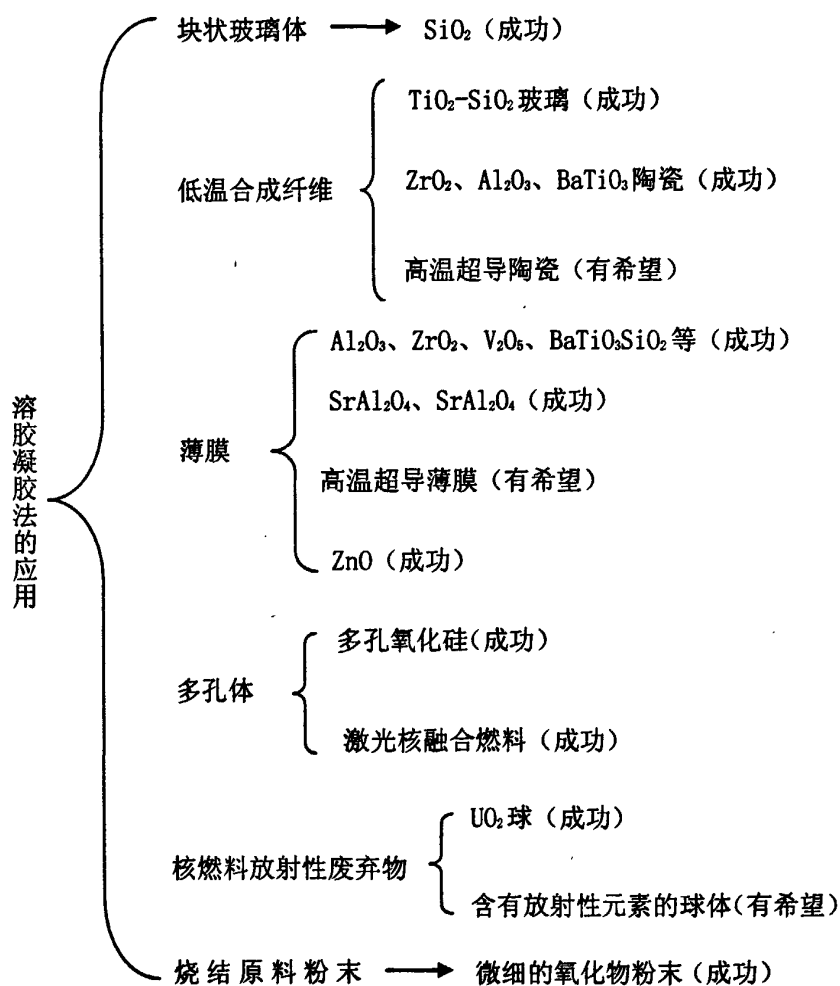


图 2-2 溶胶-凝胶法的应用

2.1.5 溶胶-凝胶法制膜工艺

薄膜是指与基体材料具有一定结合强度的薄层材料，它附着在基体材料上而起着某种特殊作用，如改善基体的表面特性，克服基体材料的缺陷等。溶胶凝胶法制备薄膜通常利用醇盐作为原材料，其具体工艺方法可用下面的流程图来表示：

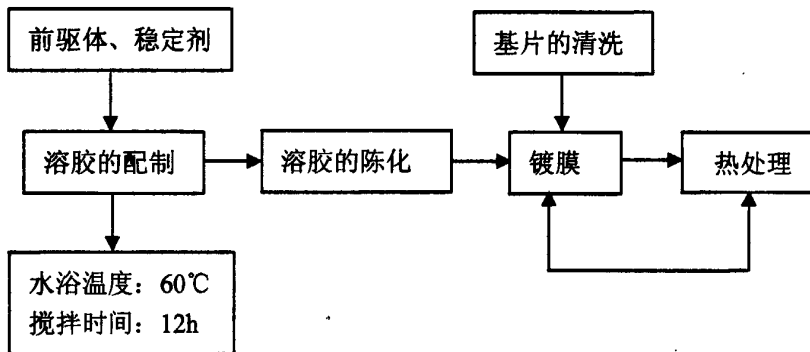


图 2-3 溶胶-凝胶法制备薄膜的工艺流程

薄膜制备技术范围广、方法多，前面第一章中已经介绍了几种制膜工艺，与这些工艺相比，采用溶胶—凝胶法制备薄膜具有其显著的优点，主要表现在：1)设备简单，无需真空昂贵设备及真空条件；2)可以在各种不同材料和不同形状的基底上大面积地生长薄膜，甚至能够在粉末材料的颗粒表面生长一层包覆膜；3)制备工艺过程温度低，这有利于制备高温下易发生分离的多元系或含有易挥发组分的多元系；4)易于定量掺杂，能有效地控制薄膜成分，且能够获得均匀多组分的氧化物膜。

尽管溶胶-凝胶制备薄膜工艺在很多领域得到了广泛的应用，但仍存在着一些问题，例如每次制备中得到的薄膜在干燥中较易开裂；薄膜在基体上的附着力较差；要采用多次反复镀膜才能得到较厚的薄膜；得到的导电膜的导电率较低等。

2.2 样品的表征手段

在溶胶-凝胶过程中，需要随时对材料特性进行检测与分析，以确定工艺步骤及制备出的材料是否具有优良特性，从而对薄膜的结构和性能做出正确的

评价, 以便为改善薄膜质量提供有效的帮助。然而, 制备过程和产品的测试方法很多, 下面就本实验中所使用到的几种分析测试方法进行简单介绍。

2.2.1 电子显微分析

我们利用金相显微镜来观察薄膜的表面形貌, 如表面是否光滑平整, 晶粒是否均匀分布及晶粒大小等。金相显微镜的放大倍数有限, 我们通常是在室温下进行 40×16 倍率的图样拍摄, 仅能直观地看到样品表面的平整度, 为了能够进一步清晰地观察到薄膜的显微形貌, 我们可以利用原子力显微镜来拍摄样品的三维图像, 进而以纳米级分辨率来观察薄膜的表面结构信息。

2.2.2 x 射线电子衍射

X 射线衍射技术主要用来研究晶体材料的物相组成、结构类型以及微结构数据。其中微结构数据是根据 X 射线衍射图谱的峰形, 采用布拉格公式和谢乐公式 ($D = 0.89\lambda / B \cos\theta$; $2d \sin\theta = \lambda$; $a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2 (a/c)^2}$) 计算出来的。我们利用大功率转靶 X 射线衍射仪来分析样品的晶体结构。

2.2.3 x 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱是指采用 X 射线、电子束、离子束或紫外光激发样品表面原子而产生的具有特征动能的俄歇电子或光电子等的能量分布曲线。采用 X 射线光电子能谱能准确地获得晶体材料的表面组成及结构信息, 进而确定薄膜的电子结构及各元素在薄膜中的存在价态。

2.2.4 光致发光谱

光致发光 (PL) 是指用紫外、可见或红外辐射激发发光材料而产生的发光。通过对 PL 谱的测量, 能够分析出材料的发光特性, 其广泛应用于 LED 发光材料和半导体材料的研究。我们利用美国 Petkin Elmer 公司生产的 LS-55 型荧光分光光度计来分析样品的光致发光谱。这里采用激发波长为 260nm 或 325nm 的激发光, 测试范围 350~650nm。

2.2.5 磁性测量系统

磁性测量系统 (MPMS) 是超导量子磁强计的一种, 俗称 SQUID 磁强计, 用于测量材料的磁矩、磁化强度、矫顽力、剩磁、磁滞回线、及其随温度的变化, 还用来测量材料的奈尔温度、居里温度、磁电阻、时效效应及迈斯纳效应等。主要性能指标如表 2-2 所示:

测量范围	最大 1.25emu
灵敏度	$<1 \times 10^{-8}$ emu,
磁场范围	± 5 T
磁场稳定性	1ppm/hour
磁场空间均匀性	0.01% over 4cm
温度范围	1.9 — 400K
温度稳定性	0.2% ($T < 10$ K); 0.02% ($T > 10$ K)
温度空间均匀性	± 0.1 K over 8cm
最大变温速率	10K/min (300—10K); 2K/min (10—2K)
样品空间	$<6 \times 6$ mm
样品尺寸	4x4x1mm
样品旋转	0—360°, 步长 0.1°

表 2-2 磁性测量系统主要性能指标

超导量子磁强计的磁矩探测线圈采用 Second-order Gradiometer 几何构形, 其特点是当一个均匀长样品在探测线圈中移动时, 只要样品的长度远远大于探测线圈的长度, 则该样品在探测线圈中不会产生信号。采用石英管或吸管作为样品架, 具有质量轻、密度低、厚度均匀、磁化率小及热稳定性高等特点。此外, 振动样品磁强计 (VSM) 可用来测量样品的磁特性曲线, 其采用一级梯度探测作为探测线圈, 温度范围为 1.9—320K, 在高温炉中可达 300—1000K, 振动频率 40Hz, 灵敏度为 10^{-6} emu 或 5%。

第三章 Co 掺杂 ZnO 薄膜的结构及光磁性能研究

3.1 引言

与GaN和ZnSe等宽禁带半导体材料相比, ZnO熔点较高, 光致发光和受激辐射的阈值较低, 室温下紫外受激辐射的光学增益(32cm^{-1})^[20]和能量转换效率也比较高。此外, ZnO还具有良好的光响应特性^[21]、光电耦合特性、热稳定性和化学稳定性, 因此制备出具有良好光学特性ZnO基DMSs材料的进一步研究就显得更有意义。ZnO薄膜不仅具有优异的光学性质^[22-24], 而且过渡金属(TM)掺杂会导致ZnO薄膜出现磁性, 目前人们已采用不同制备工艺合成具有磁性的TM掺杂ZnO体系。Ueda等^[25]通过PLD法制备的ZnCoO薄膜的居里温度高于室温, 但重复率仅为10%; Yu等^[26]通过共沉淀法制备的Mn掺杂ZnO薄膜也观察到室温铁磁性; Lawes等^[27]采用溶胶-凝胶法生长的TM掺杂ZnO薄膜则呈顺磁性。虽然很多研究发现了掺杂ZnO薄膜具有室温铁磁性, 但还没有形成一致的观点, 对室温铁磁性的起因也没有明确的解释, 因此制备出具有良好的结构和稳定磁性的ZnO基DMSs材料非常必要。

ZnO基DMSs材料的合成主要是采用物理或化学的方式掺杂过渡金属离子, 目前研究较多的是制备具有优异光磁性能的半导体薄膜。随着理论研究工作不断深入^[28-30], 提高薄膜质量将是目前研究工作的重点。溶胶-凝胶法是一种操作简单、成本低廉且便于控制掺杂量的制膜方法, 这种方法不仅可以大面积生长薄膜, 并且制备的薄膜均匀性好、纯度高。目前, 很多文献报道了溶胶-凝胶法Co掺杂对ZnO薄膜磁性的影响, 例如Maensiri等人^[31]用Zn和Co的醋酸盐原位生长的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ 前驱物表现为顺磁性, 但在空气中经873K的温度煅烧1h后得到的纳米粉末则显示室温铁磁性。他们认为 $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ 纳米粉的铁磁性起源于晶粒团聚以及晶粒界面的缺陷。而Park等人^[32]用溶胶-凝胶法在蓝宝石衬底上沉积了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜, 薄膜的结构分析表明在 $x=0.12$ 时, Co离子替代了ZnO中Zn离子而没有形成Co团簇或Co的氧化物; 在 $x>0.12$ 时, 薄膜中的Co则是以Co团簇的形式存在。磁性测量表明, $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$ 薄膜表现为顺磁性; 而 $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}$ 薄膜在室温下表现为铁磁性, 分析认为Co掺杂ZnO薄膜的铁磁性来自于Co团簇。尽管已有不少研究报道了溶胶-凝胶法Co掺杂对ZnO薄膜的铁磁性和电学性质的影响, 但是Co掺进后对ZnO薄膜的结构和

光学性质影响如何,至今鲜有报道^[33-37],而且没有定论。本文将采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12$)薄膜,得到的样品表面光滑平整,掺杂均匀。分析发现我们制备的薄膜样品具有室温铁磁性,且微量的Co掺杂对薄膜结构及发光特性都产生了明显的影响。

3.2 实验

3.2.1 实验试剂及设备

溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜时前驱体、溶剂、稳定剂和催化剂的选取会直接影响到薄膜质量,而实验设备条件的设置和优化又对薄膜性能的改进起着决定性的作用,本实验的试剂及设备具体如下表所示:

名称	来源或产地
醋酸锌 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)	成都科龙化工试剂厂
乙酸钴四水 ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)	天津大茂换试剂厂
无水酒精 (C_2H_5OH)	成都科龙化工试剂厂
乙醇胺 (C_2H_7NO)	成都科龙化工试剂厂
丙酮 (CH_3COCH_3)	北京化工试剂厂
载玻片 (25.4mm x 76.2mm)	扬州市三月玻璃制品有限公司
真空分析天平 (TG328A 型)	上海精密科学仪器有限公司
纯水机 (Spring-S15i 型)	厦门锐思捷科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱 (101 型)	北京中兴仪器有限公司
超声波清洗器 (KQ-5200B 型)	昆山市超声仪器有限公司
台式匀胶机 (KW-4A 型)	北京鑫有研科技有限公司
磁力搅拌器 (78-I 型)	江苏金坛医疗厂
电阻炉 (SX-4-10 型)	北京中兴仪器仪器有限公司控温

表 3-1 实验试剂及设备

3.2.2 实验方案

下面所用试剂均为分析纯, 溶剂(无水乙醇)的量均为 40mL, 稳定剂(乙醇胺)的量均为 1.8mL, 其掺杂配比如下所示:

ZnO	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O: 4.390g	
Zn _{0.99} Co _{0.01} O	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O: 4.3461g	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O: 0.0583g
Zn _{0.97} Co _{0.03} O	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O: 4.2583g	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O: 0.1749g
Zn _{0.95} Co _{0.05} O	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O: 4.1705g	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O: 0.2913g
Zn _{0.92} Co _{0.08} O	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O: 4.0388g	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O: 0.4664g
Zn _{0.88} Co _{0.12} O	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O: 3.8632g	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O: 0.6996g

3.2.3 样品的制备

采用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备 Co 掺杂 ZnO 薄膜的过程如下: 选择 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 和 C₄H₆CoO₄·4H₂O 作为前驱体, 将它们溶解在无水酒精中, 加入乙醇胺(C₂H₇NO)作为稳定剂。将配置的溶液在 60°C 水浴中不断搅拌 2h, 直到溶液形成透明均匀的溶胶, 并在室温下静放 72h。采用旋涂法进行涂膜, 将溶胶滴加到清洗过的玻璃衬底上, 利用甩胶机(转速设为 3000rad/min)将溶胶均匀涂覆, 并在 150°C 的恒温箱中持续烘烤 5min, 自然冷却; 以上涂膜过程重复数次, 以达到所需要的膜厚。样品的退火方案为将基片放入 250°C 的马费炉中预热 10min, 再将温度升高到 450°C 保温 2h 即得到最终的薄膜样品。

3.2.4 样品的测试

室温下采用金相显微镜、X 射线衍射仪(XRD)对 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜的表面形貌和微观结构进行了观察分析, 同时利用日本理研科技 ModelBHV-525 型振动样品磁强计(VSM)分析了样品的磁性。进一步利用荧光分光光度计(LS-55)研究了薄膜的光致发光特性, 激发波长为 260nm, 光谱的波长范围为 260~680nm。

3.3 结果及讨论

3.3.1 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜的形貌分析

图3-1为纯ZnO和Co掺杂ZnO薄膜样品在16×10倍显微镜下的表面形貌。可

以看到在玻璃基片上分布着形状规则的小晶粒，晶粒尺寸随着掺杂浓度的增加而减小。掺杂之后薄膜表面上分布的小晶粒更加致密，同时分布也更为均匀，这可能是由于Co原子掺杂对ZnO晶粒生长产生了影响，进而影响了薄膜的表面形貌。

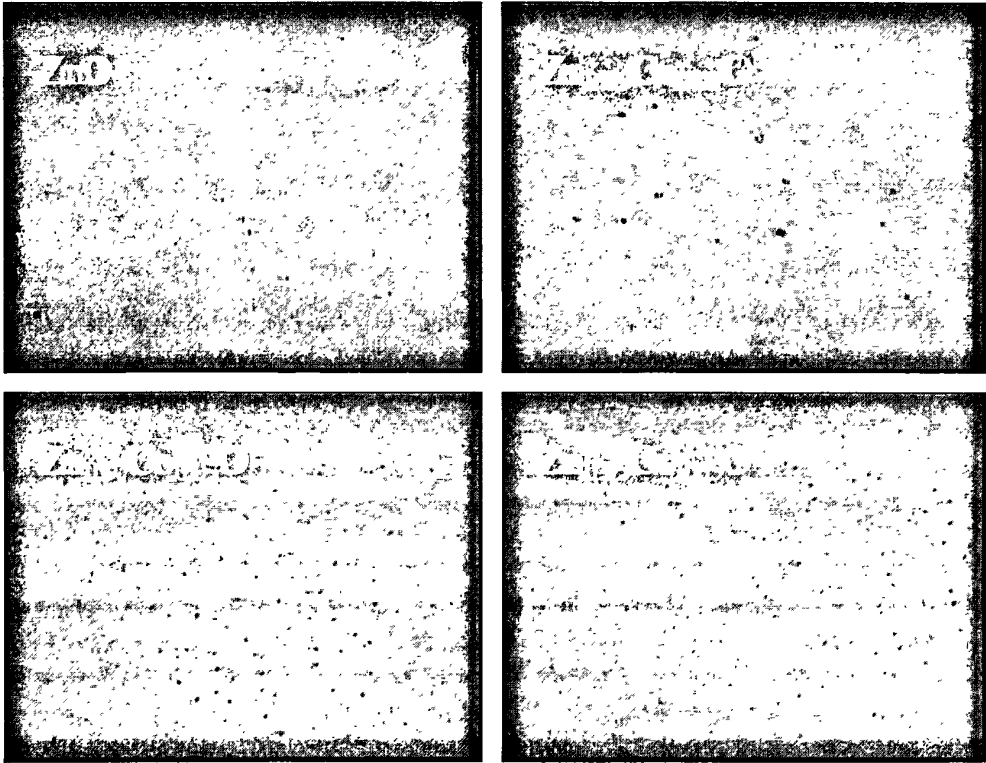


图3-1 Co掺杂ZnO薄膜的显微结构

Fig. 3-1 The surface morphology of $Zn_{1-x}Co_xO$ films

3.3.2 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的结构分析

图3-2为纯ZnO和Co掺杂ZnO薄膜样品的X射线衍射图谱。与(100)和(101)衍射峰相比，(002)衍射峰要更强一些，表明样品具有很好的(002)择优取向。从图中还可以看出，随着掺杂浓度的增加，样品的(002)衍射峰强度逐渐增强，意味着Co掺杂量对ZnO结晶具有一定程度的影响。特别是，当 $x=0.12$ 时，(002)峰最强，与计算出的微结构数据符合得很好，既此时样品的晶粒尺寸相对较大，

故此时 ZnO 结晶最好, 晶体的 c 轴择优取向最为显著, 薄膜沿 (002) 晶相方向生长的较好。温晓莉^[38]等人报道, 随着掺杂浓度的继续升高 ($x=0.2$; $x=0.3$), 在 X 射线衍射谱中我们还将观察到其它杂质衍射峰的出现, 分析认为是由于随着掺杂浓度的增加, 掺杂样品的缺陷浓度同时也将增加, 从而在一定程度上改变了薄膜晶体的质量结构。

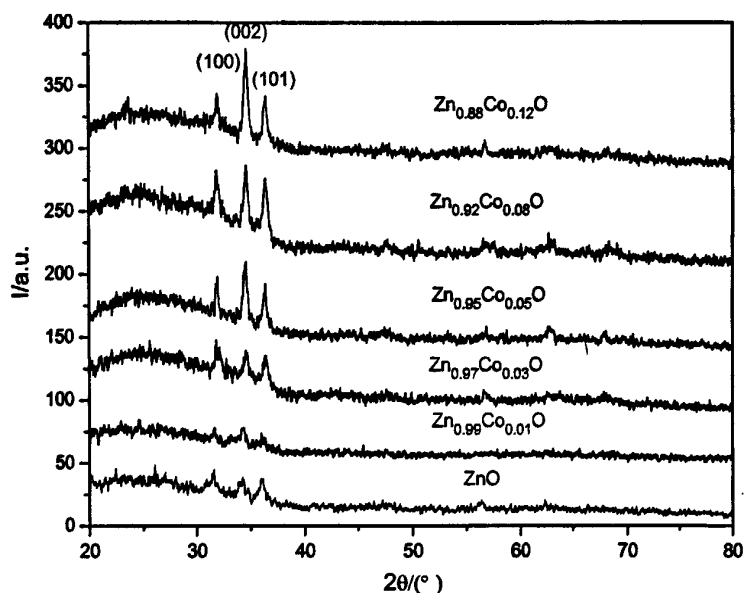


图3-2 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12$) 薄膜的XRD图谱

Fig. 3-2 XRD spectra of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12$) films

根据布拉格公式和谢乐公式可计算出薄膜的微结构数据, 其计算公式如下:

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

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

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

X取值	d(101)/Å	d(002)/Å	a (Å)	c (Å)	D (Å)
0	0.0245	0.0258	0.0320	0.0512	1.49
0.01	0.0243	0.0257	0.0320	0.0511	1.67
0.03	0.0243	0.0257	0.0320	0.0511	1.67
0.05	0.0241	0.0254	0.0320	0.0511	1.49
0.08	0.0241	0.0254	0.0320	0.0511	1.83
0.12	0.0241	0.0254	0.0320	0.0511	1.68

表3-2 XRD图谱结构的计算结果

Table 3-2 Structural parameters of $Zn_{1-x}Co_xO$ films calculated from XRD spectra

由表中数据可知,与纯ZnO样品相比,Co的掺入将导致样品的晶胞收缩,从而使得薄膜晶格尺寸减小。由于四配位的 Zn^{2+} 离子半径(0.60 Å)和 Co^{2+} 离子半径(0.58 Å)非常接近^[39, 40],所以Co掺杂ZnO的晶格常数并不会发生较大变化,与计算结果符合很好。

此外,我们又计算了不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜(100)峰位与(101)峰位的 2θ 值。从图3-3可以看到,随着掺杂浓度的增加,三个峰位均向高角度方向发生了明显的位移。这是由于半径略小于 Zn^{2+} 离子半径的 Co^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子进入ZnO后,薄膜晶面间距减少,从而使得衍射角向高角度方向发生了移动。这些结果表明, Co^{2+} 离子确实进入了ZnO的晶体结构中。但是Co究竟以什么状态存在,我们将进一步用XPS分析Co在ZnO中的化学价态。

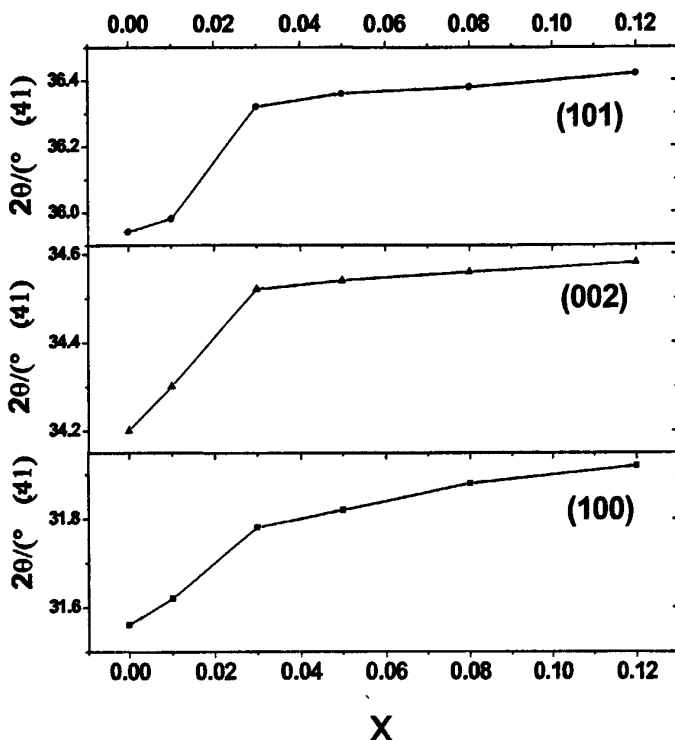


图 3-3 样品峰位移动 2θ 角随 X 值的变化趋势

Fig. 3-3 The dependence of X value on 2θ angle of samples

3.3.3 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 XPS 分析

图 3-4 为 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.08$) 薄膜样品的 XPS 图谱。从图中可以看到, $Co2p_{1/2}$ 和 $Co2p_{3/2}$ 的中心峰值分别为 781.05eV 和 796.23eV, 两者之间的能量差为 15.18eV, 表明钴以 Co^{2+} 离子的形式存在于薄膜中。所有样品的 XPS 图谱都没有出现束缚能为 777.7eV 的峰, 从而排除了 Co 团簇存在的可能性。结合 XRD 和 XPS 分析结果认为, 我们采用 Sol-Gel 法生长的薄膜中并没有形成 Co 团簇及 Co 的氧化物, Co^{2+} 离子是以替位式掺杂进入到 ZnO 晶格中的。

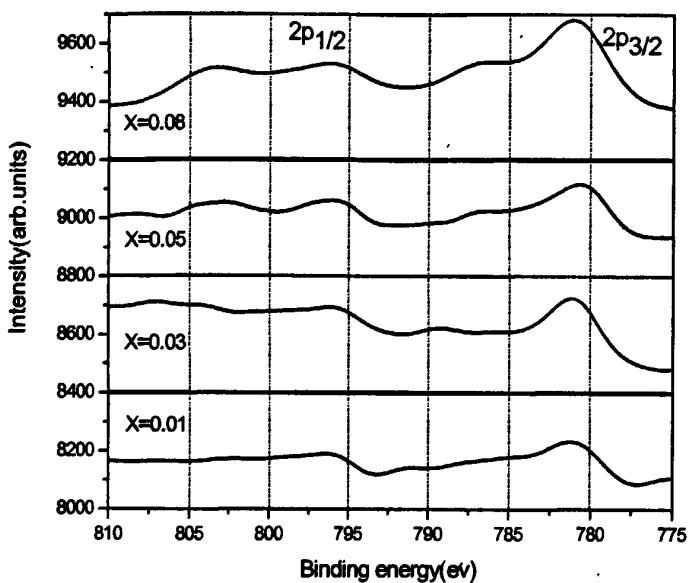


图 3-4 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$) 薄膜的 Co2pXPS 图谱

Fig. 3-4 XPS spectra of Co 2p electrons for $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$) films

3.3.4 样品 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 的磁性分析

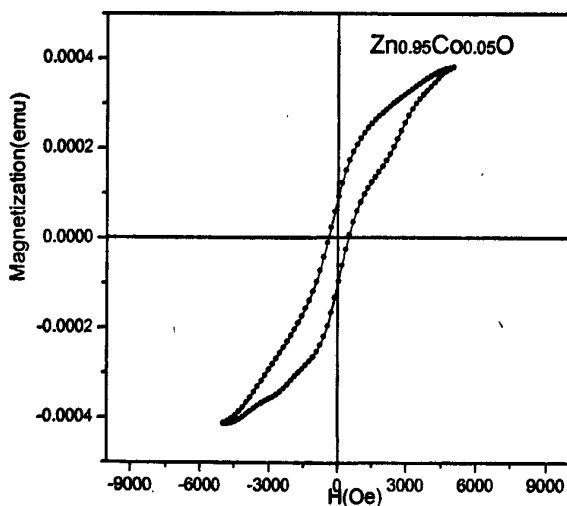


图3-5 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的M-H曲线

Fig. 3-5 M-H curve of $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ films

图3-5是 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品在室温下的磁性图谱。从磁化强度随磁场的变化(M-H)曲线可以看出,样品的饱和磁化强度为 $3.81 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$,矫顽力为290Oe,这说明采用Sol-Gel法制备出的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜具有一定的铁磁性。XRD研究揭示出 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 进入ZnO晶格后,ZnO薄膜样品仍维持纤锌矿结构而没有形成Co的氧化物相位及其它杂质相位,同时XPS研究结果表明薄膜在生长过程中没有形成Co团簇,这说明Co掺杂ZnO薄膜中观察到的室温铁磁性并非源于样品中的杂质相位或磁性团簇而是源于 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 后的磁化行为。

3.3.5 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的发光特性分析

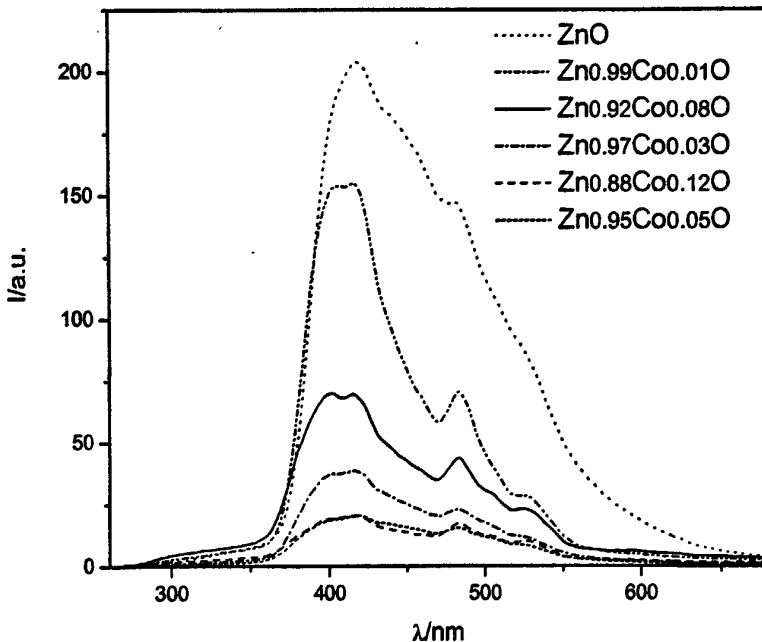


图 3-6 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12$) 薄膜的 PL 谱

Fig. 3-6 PL spectra of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12$) films

所有薄膜样品中都能够观察到两个明显的发光区域带:较强的蓝光双峰带和较弱的绿光发光带,如图3-6所示。通过对比可看出,纯ZnO样品的蓝光双峰峰位分别出现在418nm和483nm附近,而Co掺杂样品的第一个蓝光发光峰移至

410nm附近,表明Co掺杂能有效地调整禁带宽度,从而导致发光行为发生变化,其中禁带宽度的变化是由于能带电子和局域d电子之间的sp-d交换耦合^[41]所引起的。从图中还可以看到,不同Co掺杂比例的PL谱发光峰强度有所差别。

我们知道,ZnO可见光区的发光由薄膜中的缺陷浓度决定,对ZnO进行掺杂所致锌填隙(Zn_i)、氧空位(Vo)、锌空位(V_{Zn})、锌反位(Zn_O)和氧错位(O_{Zn})等缺陷浓度的改变可以调节掺杂ZnO薄膜的蓝绿光发射^[42, 43, 65]。XRD和XPS分析结果表明 Co^{2+} 离子以替位式掺杂进入了ZnO晶体结构,进而改变薄膜中的锌空位和锌填隙缺陷浓度,因此薄膜中的蓝光发射可通过控制掺杂量来调控。此外,蓝光发射还可能来自于电子由氧空位浅施主能级到价带顶的跃迁^[33]。这是因为样品制备和退火都是在空气中进行的,而ZnO具有失去氧变成非化学计量配比的趋势,因而造成氧的不足而导致氧空位的存在^[44]。在PL谱中还出现了526nm附近强度较弱的绿光发射,主要来源于电子由导带底到氧空位缺陷能级的跃迁^[45]或导带底到氧反替位Zn缺陷能级的跃迁^[46],当然这也表明 Co^{2+} 离子进入ZnO晶格而改变了氧空位缺陷或氧反替位Zn缺陷的浓度。

PL谱中蓝光双峰所对应的能量分别为2.97eV和2.57eV,而我们在理论上通过FP-LMTO法^[47, 48]能够算出 Zn_i 原子与价带顶之间能级的能量差值为2.9eV,同时也可计算出 V_{Zn} 与价带底之间能级的能量差值为2.57eV,这两个计算结果与实验所观察到的数据非常接近,从而再次证明了蓝光发射确实与锌缺陷有关。同时,利用上面的方法计算出导带底到氧填隙能级差为2.28eV,导带底到氧位错(O_{Zn})缺陷能级差为2.38eV,后者与样品中526nm(2.36eV)绿光发光峰的能量值近似,因此可以认为绿光峰来源于导带底到氧位错缺陷能级的跃迁。值得注意的是,在PL谱中可以观察到蓝光发光峰随着掺杂量的变化呈现规律性移动,说明掺杂量影响了薄膜的能带结构,再次证实 Co^{2+} 离子进入了ZnO晶格。

3.4 本章小结

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上制备了 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12$)薄膜,并对样品结构、磁性和PL谱进行了测试。实验表明,掺杂样品在不改变纤锌矿结构下具有明显的c轴择优取向。样品在室温下具有铁磁性,并观察到蓝光和绿光范围的宽带发光特性。对样品的磁性和发光特性研究发现,

Co²⁺离子掺入 ZnO 晶格后, 不仅对磁化行为产生一定程度的影响, 薄膜的禁带宽度以及薄膜中锌填隙缺陷浓度和氧位错缺陷浓度也发生了变化, 从而通过控制掺杂量可以有效地调制薄膜中蓝光峰和绿光峰的发光。X 射线衍射(XRD)测试发现 Co 元素的掺入并未引起 ZnO 结构相变, 也没有引入杂质相, 所有样品都具有 c 轴择优取向。与纯 ZnO 薄膜样品相比, Co 掺杂 ZnO 薄膜的晶化程度更高。同时, Co 掺入后, 因其离子半径较小, 薄膜的 X 射线衍射峰均有向高角度略有移动。荧光光谱研究发现, 在不同波长激发光的激发下, 样品都具有蓝光和绿光范围的宽带发光特性, 在 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中可见光区的发光峰强度相对较弱。

第四章 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜结构与光致发光的研究

4.1 引言

为了提高半导体材料的光电性能,人们在制备ZnO材料的过程中,一般需要对ZnO进行掺杂,掺杂后的ZnO不仅表面形貌会发生一定的变化,而且其微结构和光学性质等方面也会产生较大变化^[49-51]。例如:刘宝等人^[52]采用水热法合成了Sn掺杂ZnO纳米颗粒,结果表明纳米晶的平均粒度随掺杂浓度的增大而增加,且晶体形貌由短棒状向单锥和双锥状转变;文军等人^[22]在Si(111)衬底上制备了Nd掺杂ZnO薄膜,并研究了Nd掺杂量和氧分压对PL谱发射峰强度的影响。ZnO基DMSs材料的合成主要是采用物理或化学的方式掺杂过渡金属离子,采用不同TM元素掺杂氧化锌,不仅使ZnO薄膜晶体的发光特性产生了显著的变化,还可以实现对ZnO薄膜电子结构的影响,从而为制造光学材料和电子器件开辟了广阔的应用前景^[53-56]。由于 Co^{2+} 离子和 Zn^{2+} 离子的半径非常接近,故其将以替位式掺杂取代 Zn^{2+} 离子进入到ZnO晶格,进而通过影响缺陷浓度来调节ZnO发光。由于Sn作为双离化施主提供施主离子能够获得较高的电子载流子浓度,因此,Sn作为一种重要的掺杂改性元素同样引起了人们的广泛关注^[57-59]。目前,对Co与Sn共掺ZnO薄膜的研究报道还很少,其生长、结构和光学性质至今鲜有报道。因此,本文采用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃衬底上制备了具有高度c轴择优取向的 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Sn}_y\text{O}$ ($x=0, y=0; x=0.05, y=0; x=0, y=0.05; x=0.03, y=0.02$)系列薄膜,研究探讨了薄膜的表面形貌、晶体结构、晶粒尺寸和掺杂元素及掺杂量之间的关系,分析发现我们制备薄膜的生长具有高度c轴择优取向,且微量的Co、Sn掺杂对薄膜结构及发光特性都产生了明显的影响。

4.2 实验

4.2.1 实验试剂及设备

实验试剂及设备具体如下表所示:

名称	来源或产地
醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	成都科龙化工试剂厂
乙酸钴四水 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	天津大茂换试剂厂
四氯化锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	成都科龙化工试剂厂
无水酒精 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	成都科龙化工试剂厂
乙醇胺 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)	成都科龙化工试剂厂
丙酮 (CH_3COCH_3)	北京化工试剂厂
载玻片 (25.4mm x 76.2mm)	扬州市三月玻璃制品有限公司
真空分析天平 (TG328A 型)	上海精密科学仪器有限公司
纯水机 (Spring-S15i 型)	厦门锐思捷科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱 (101 型)	北京中兴仪器有限公司
超声波清洗器 (KQ-5200B 型)	昆山市超声仪器有限公司
台式匀胶机 (KW-4A 型)	北京鑫有研科技有限公司
磁力搅拌器 (78-I 型)	江苏金坛医疗厂
电阻炉 (SX-4-10 型)	北京中兴仪器仪器有限公司控温

表 4-1 实验试剂及设备

4.2.2 实验方案

下面所用试剂均为分析纯, 溶剂(无水乙醇)的量均为 40mL, 稳定剂(乙醇胺)的量均为 1.8mL, 其掺杂配比如下所示:

ZnO	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4.390g	
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4.1705g	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 0.2913g
$\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4.1705g	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.3506g
$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Sn}_{0.02}\text{O}$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4.1705g	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 0.1748g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.1402g

4.2.3 样品的制备

将分析纯前驱物乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)和

乙酸钴四水($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)按一定比例溶于 40mL 无水酒精中, 然后加入一定比例的乙醇胺(C_2H_7NO)之后边搅拌边加热, 数小时后即得到性能稳定、透明均匀的溶胶, 将生成的溶胶静置陈化 72h 后用于镀膜(搅拌时间为 2h, 水浴温度为 $60^\circ C$)。采用旋涂技术进行涂膜, 将溶胶滴加到清洗干净且烘干的玻璃衬底上, 利用匀胶机(转速设为 $3000\text{rad}/\text{min}$)将溶胶均匀涂覆, 然后立即放入 $120^\circ C$ 的恒温箱中持续烘烤 5min, 自然冷却; 以上涂膜过程重复数次, 以达到所需要的膜厚。样品的退火方案为将基片放入 $250^\circ C$ 的马费炉中预热 10min, 再将温度升高到 $450^\circ C$ 保温 2h 即得到最终的薄膜样品。

4.2.4 样品的测试

室温下采用金相显微镜(40×16 倍)、X 射线衍射(XRD)对 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的表面形貌和微观结构进行了观察分析, 同时利用 X 射线光电子能谱仪测试分析了薄膜样品中 Zn 离子的价态以及 Co、Sn 离子取代 Zn 离子进入 ZnO 晶格后的化合价。进一步采用美国 Petkin Elmer 公司生产的 LS-55 型荧光分光光度计讨论研究了 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜样品的光致发光特性, 这里所采用激发光的波长分别为 260 和 325nm, 光谱的波长范围均为 350~650nm。

4.3 结果与讨论

4.3.1 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的形貌分析

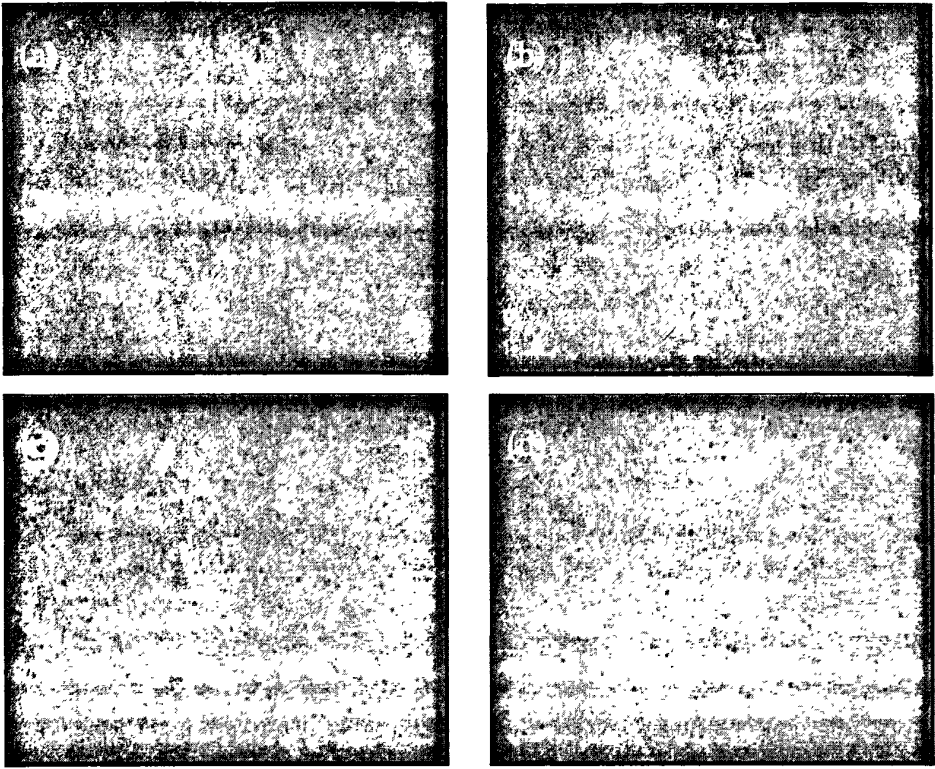
图 4-1 Co, Sn 掺杂 $Zn_{1-x}Co_xSn_yO$ 薄膜的显微形貌Fig. 4-1 The surface morphology of $Zn_{1-x}Co_xSn_y$ films

图 4-1 为纯 ZnO 和 Co、Sn 掺杂 ZnO 薄膜样品在 16×10 倍显微镜下的表面形貌。由图可见, 所有样品薄膜的表面上均分布着大量尺寸均匀的小晶粒, 与纯 ZnO 薄膜和 Co 掺杂 ZnO 薄膜相比较, Sn 单掺以及 Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜表面上分布的小晶粒较为致密, 同时分布也较为均匀。这说明 Co 掺杂只是轻微地影响了 ZnO 的生长, 而 Sn 掺杂却能有效地改善 ZnO 薄膜的表面形貌。

4.3.2 $Zn_{1-x}Co_xSn_yO$ 薄膜的结构分析

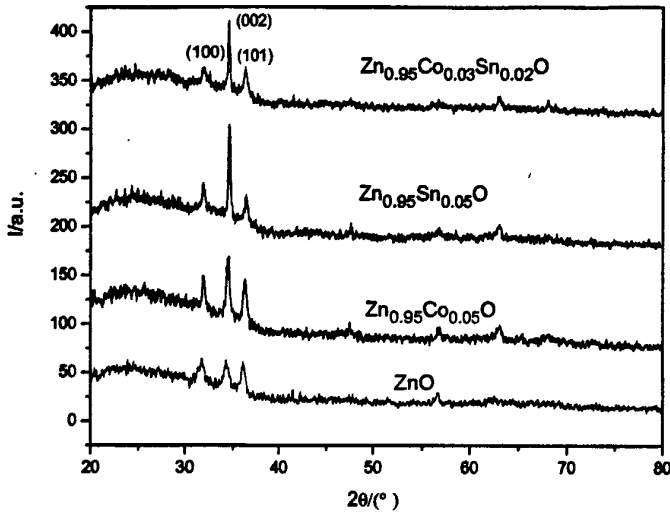
图 4-2 $Zn_{1-x}Co_xSn_yO$ 薄膜的 XRD 图谱

图 4-2 分别是纯 ZnO、 $ZnCo_{0.05}O$ 、 $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ 和 $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 的 XRD 图谱。通过观察衍射图谱，我们发现与(100)和(101)衍射峰相比，(002)衍射峰在纯 ZnO 和 Co、Sn 掺杂 ZnO 的 X 射线谱中都要更强一些，说明薄膜的生长具有高度 c 轴择优取向。与纯 ZnO 相比，Co 和 Sn 掺杂 ZnO 薄膜样品的(002)峰半峰宽变小，强度增加，这说明 Co 和 Sn 的掺入改善了薄膜的 c 轴择优取向。此外，掺杂样品仍然显示纤锌矿结构，在图中我们并没有观察到其它物相的衍射峰，这表明掺入的 Co 和 Sn 离子并没有形成杂质相。(002)峰对于的 2θ 角分别为 34.24° 、 34.54° 、 34.58° 和 34.52° ；(101)峰对于的 2θ 角分别为 36.08° 、 36.32° 、 36.42° 和 36.34° 。从以上数据可以看出掺杂 ZnO 样品的衍射峰均发生了偏移，这表明掺杂后生长的薄膜沿 c 轴都存在着内应力。

X, Y取值	d(101)/Å	d(002)/Å	a (Å)	c (Å)	D (Å)
X=0, Y=0	0.02440	0.02561	0.0341	0.0512	2.384
X=0.95, Y=0	0.02424	0.02545	0.0339	0.0509	3.067
X=0, Y=0.95	0.02417	0.02542	0.0339	0.0508	6.437
X=0.03, Y=0.02	0.02422	0.02547	0.0339	0.0509	6.436

表4-2 XRD图谱结构常数的计算结果

Table 4-2 Structural parameters of $Zn_{1-x-y}Co_xSn_y$ films calculated from XRD spectra

根据XRD衍射峰的峰形,采用布拉格公式和谢乐公式可以计算出薄膜的微观结构数据,如表4-2所示。从表中可以看出,与稳定的ZnO晶格常数相比,在玻璃衬底上制备的纯ZnO薄膜的晶格常数要小。同时,与纯ZnO样品相比,Co、Sn的掺入减小了薄膜样品的晶格常数,由于半径略小的钴离子($R_{Co^{2+}}=0.058\text{Å}$)和锡离子($R_{Sn^{4+}}=0.069\text{Å}$)替代锌离子($R_{Zn^{2+}}=0.074\text{Å}$)掺入ZnO后将导致样品的晶胞收缩,从而使得薄膜晶格尺寸减小。比较XRD图谱的曲线可知,ZnO中掺入Co、Sn后,其衍射峰往大角度方向偏移,例如(002)衍射峰由 34.24° 分别增加到 34.54° 和 34.58° 。这是由于Co、Sn离子半径比Zn的小,当Co、Sn取代Zn的位置后,晶面间距 d 减小,根据 $2d \sin \theta = \lambda$ 可知 d 减小 θ 增大。这再次证明 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子的掺入导致薄膜的晶格结构发生了规律性的变化。综合以上分析,我们认为 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子确实掺入了ZnO晶格中。Co单掺ZnO薄膜的晶粒尺寸仅为 30.67 nm ,而Sn单掺以及共掺ZnO薄膜中的平均晶粒尺寸约为 64.37 nm 和 64.36 nm ,这很好地说明了Sn掺杂薄膜的晶化程度较高,晶粒较大,前面的表面形貌分析也证实了这一点。

4.3.3 $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 薄膜的 XPS 分析

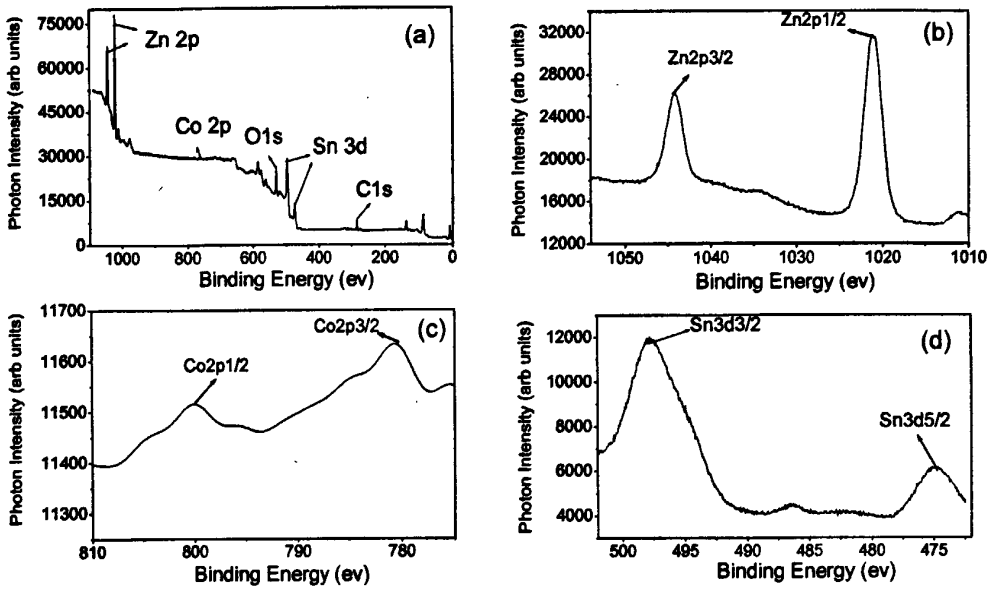


图 4-3 $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 薄膜的 X 射线光电子谱 (a) 样品的 X 射线光电子全谱, (b) Zn2p 的 X 射线光电子谱, (c) Co2p 的 X 射线光电子谱, (d) Sn3d 的 X 射线光电子谱

进而采用 XPS 分析了 $Zn_{0.95}Co_{0.03}Sn_{0.02}O$ 样品中元素的价态, 结果如图 4-3 所示。Zn2P_{1/2} 和 Zn2P_{3/2} 的峰位分别位于 1021.12 和 1044.16eV, 来源于 Zn²⁺; Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2} 分别位于 486.4 和 494.8eV, 来源于 Sn⁴⁺, 与郭佳林等人^[60,61] 的报道结果相一致。Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2} 的中心峰值分别为 799.71 和 780.79eV, 来源于 Co²⁺, 表明 Co 离子和氧结合在一起且以 Co²⁺ 离子的形式存在, 与李惠^[62] 等人的报道结果相一致。

4.3.4 $Zn_{1-x}Co_xSn_yO$ 薄膜的发光特性分析

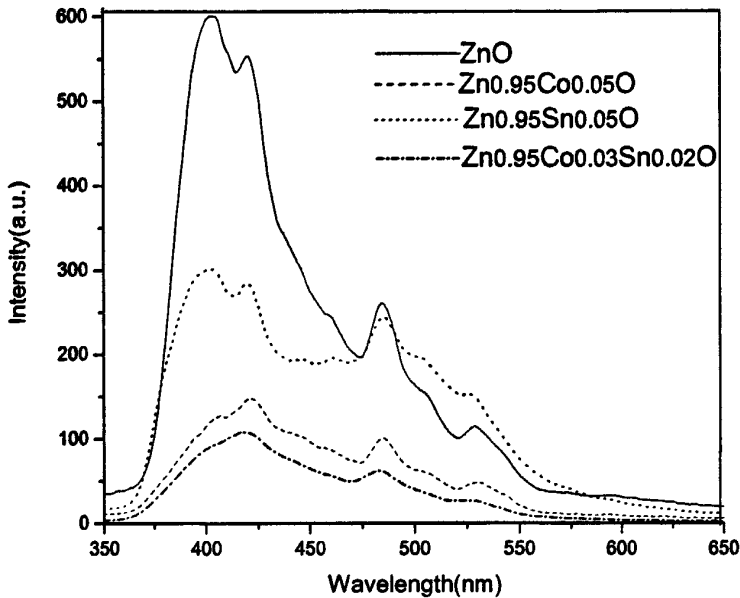


图 4-4 $Zn_{1-x}Co_xSn_yO$ 薄膜样品的 PL 谱 (激发波长为 260nm)

我们在所有薄膜样品中都能够观察到三个明显的发光区域：较强的紫外发光带和蓝光双峰带、较弱的绿光发光带，如图 4-4 和图 4-5 所示。采用波长为 260nm 的激发光测量薄膜样品时，在光致发光谱中所观察到的蓝光发光带的两个峰位分别位于 420 和 484nm 附近，与吴定才等^[43]在 Co 掺杂 ZnO 和 Co、Cu 共掺的 ZnO 薄膜的 PL 谱中观察到的蓝光双峰一致。而 Sn 掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱中还观察到了 483 和 485nm 附近的蓝光峰，我们认为蓝光发射峰发生一定的移动是由于 Sn 掺杂能够有效地调整其能带宽度，从而通过改变禁带宽度使其发光行为发生了变化。从图中还可以看出，Co、Sn 的掺入导致 ZnO 薄膜的发光强度发生明显减弱，这可能是由于 Co^{2+} 、 Sn^{4+} 离子替代 Zn^{2+} 离子进入 ZnO 晶格后增加了薄膜样品中的缺陷浓度，这样便在一定程度上改变了薄膜的晶体质量和结构，从而导致掺杂样品的发光峰强度发生了变化。

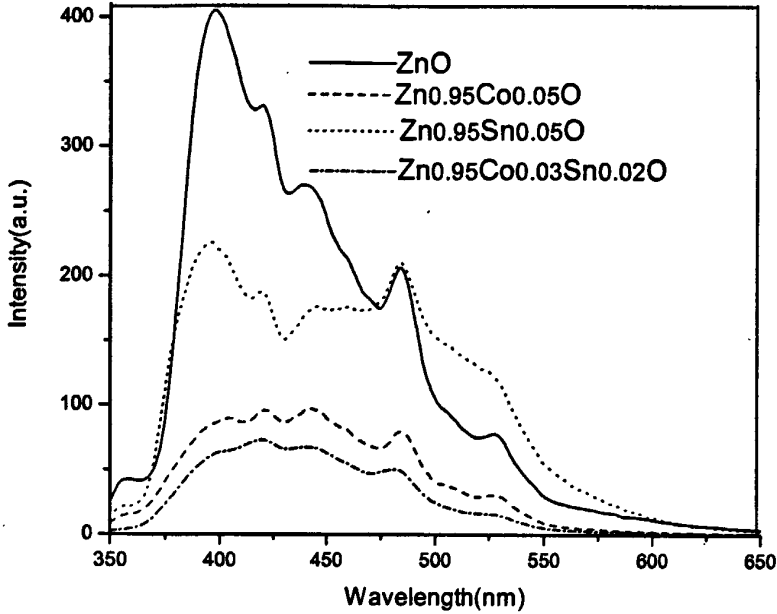


图 4-5 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜样品的 PL 谱(激发波长为 325nm)

当激发波长为 325nm 时(如图 4-5 所示), 在所有样品中也均观察到了位于 420 和 484nm 附近的蓝光发射, 此外, 我们还观察到了第三个蓝光发光带。对于纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品, 此发光带分别位于 440 和 446nm 附近, 与吴定才、蒋敏和王卿璞等人^[43, 63-66]的结果相一致。从图中可以看出, 随着 Sn 的掺入, 此发光带移至 442nm 处, 这是由于 Sn 掺杂影响了薄膜中氧空位缺陷浓度, 进而改变了薄膜的禁带宽度。以上分析表明 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子进入 ZnO 晶格而导致氧空位缺陷。

XPS、XRD 研究结果表明钴和锡原子在掺杂样品中的化合价态分别为 +2 和 +4, 以上这两种半径略小的离子在 ZnO 薄膜中容易形成替位式杂质或填隙式杂质, 故它们将以替位式掺杂或填隙式掺杂进入到 ZnO 晶格, 从而改变了薄膜中锌空位和锌填隙缺陷浓度, 这样便导致了 ZnO 薄膜中的蓝光双峰现象^[43]。在 $Zn_{1-x-y}Co_xSn_yO$ 薄膜的 PL 谱中, 我们还观察到了位于 528nm 左右较弱的绿光发光带, 其来源于电子由导带底到氧空位缺陷能级的跃迁^[63]或导带底到氧反替位 Zn 缺陷能级的跃迁^[46], 这再次证明了 Co^{2+} 、 Sn^{4+} 离子进入 ZnO 晶格导致氧空位缺陷或氧反替位 Zn 缺陷发生了变化。

文献表明可见光区的发光主要是由ZnO薄膜中的缺陷浓度决定的，ZnO内禀缺陷主要有锌填隙(Zn_i)缺陷、锌空位(V_{Zn})缺陷、锌反位(Zn_o)缺陷、氧空位(Vo)和氧错位(O_{Zn})缺陷。因此，对ZnO进行掺杂能够有效地控制锌填隙、锌空位、锌反位、氧空位和氧错位等缺陷能级的浓度，进而调控掺杂ZnO薄膜中的可见光发射。在理论上我们通过采用FP-LMTO法^[47, 48]能够算出 Zn_i 原子与价带顶之间能级的能量差值为2.9eV，同时也可计算出 V_{Zn} 与价带底之间能级的能量差值为2.57eV，这两个计算结果与实验所观察到的蓝光双峰所对应的能量值(分别为2.96和2.56eV)非常接近，这再次证明了蓝光发射确实与锌缺陷有关。同时，利用同样的方法也可以计算出导带底到氧位错(O_{Zn})缺陷能级差为2.38eV，与实验所得样品中526nm(2.36eV)绿光发光峰能量近似。而计算得到的导带底到氧填隙能级差为2.28eV，与前面观察到的实验数据相距很大，这是由于氧离子半径(0.140nm)远大于锌离子半径(0.074nm)，很难形成填隙缺陷。因此，我们认为这里绿光发光主要来源于导带底到氧位错缺陷能级间的跃迁。

值得注意的是，在纯ZnO及Co掺杂ZnO薄膜样品中，我们还观察到了403 nm(激发波长为260nm)和396nm(激发波长为325nm)处的紫外发光峰。目前，对于紫外发光机制的理论解释已达成一致^[67, 68]，普遍认为是来源于带边自由激子的辐射复合。

4.4 本章小结

采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上成功制备了Co、Sn单掺及共掺ZnO薄膜，并对样品的表面形貌、晶体结构、原子价态及光学特性进行了系统研究，主要得到以下结论：(1)通过对Co、Sn掺杂ZnO薄膜形貌的观察，发现掺杂之后薄膜的表面更均匀，通过对比还可以清晰地看出Co掺杂只是轻微地影响了ZnO的生长，而Sn掺杂却能有效地改善ZnO薄膜的表面形貌。(2)X射线光电子能谱(XPS)的分析结果表明钴和锡分别是以 Co^{2+} 和 Sn^{4+} 的形式存在于薄膜之中，说明 Co^{2+} ， Sn^{4+} 离子掺入了ZnO晶格结构。(3)X射线衍射(XRD)测试发现Co、Sn元素的掺入并未引起ZnO结构相变，也没有引入杂质相，所有样品都具有c轴择优取向。与纯ZnO及Co掺杂ZnO薄膜样品相比，Sn掺

杂薄膜的晶化程度更高。同时, Co、Sn 掺入后, 因其离子半径较小, 薄膜的 X 射线衍射峰均有向高角度略有移动。(4) 荧光光谱研究发现, 在不同波长激发的激发下, 样品都具有蓝光和绿光范围的宽带发光特性, 在纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中紫外发光峰最强。

第五章 结束语

ZnO 基稀磁半导体材料的研究主要是通过掺杂过渡金属离子并让其取代锌离子(Zn^{2+})的位置来调节其禁带宽度,从而制备出具有优异光磁性能的薄膜材料。研究表明 Co^{2+} 、 Co^{3+} 离子半径与 Zn^{2+} 离子半径接近,将会以替位式掺杂进入到 ZnO 晶格中,并通过影响缺陷浓度来调节其发光特性; Sn^{4+} 离子半径为 0.069nm,其作为双离化施主能够提供施主离子,故 Sn 的掺入有望获得较高的电子载流子浓度,进而获得良好的场发射性能及提高薄膜的电导率。本论文针对 ZnO 基稀磁半导体材料的设计和制备,根据理论研究者的计算结果和现有的实验条件,采用溶胶-凝胶法制备出 Co、Sn 掺杂 ZnO 薄膜材料,并通过 XRD、XPS、VSM 等试验手段进行材料的检测,用以表征材料的基本结构和材料磁性的来源,主要结果如下:

(1) 采用金相显微镜观察薄膜的表面形貌,发现掺杂之后表面颗粒分布更加均匀平整,通过对比还可看出 Co 掺杂只是轻微地影响了 ZnO 薄膜的生长,然而 Sn 掺杂却能够有效地改善薄膜的表面形貌;

(2) XRD 研究揭示 Co、Sn 元素的掺入并未引起 ZnO 结构相变,所有薄膜样品都具有 c 轴择优取向,但 Sn 掺杂薄膜的晶粒尺寸最大,其晶化程度更高;

(3) XPS 分析结果表明钴和锡分别以 $2+$ 和 $4+$ 的形式存在于 ZnO 薄膜之中,这很好地说明了 Co^{2+} , Sn^{4+} 离子确实掺入了 ZnO 晶格结构;

(4) 室温光致发光测量发现,在不同波长激发的激发下,所有样品的 PL 谱中都出现了较强的蓝光发射和较弱的绿光发射,而在纯 ZnO 及 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品中还出现了较强的紫外发光峰。分析认为这主要是由于 Co、Sn 元素的掺入改变了薄膜的禁带宽度,同时还将影响氧空位、锌空位和锌填隙缺陷的浓度,因此 ZnO 薄膜的宽带发光特性可通过掺杂进行控制。基于上面的测量结果,我们还探讨了不同波段光发射的机理与掺杂状态之间的关系;

(5) VSM 测试结果表明 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品在室温下具有铁磁性,分析认为其磁性来源于 Co^{2+} 离子掺入 ZnO 晶格后的磁化行为。

采用溶胶-凝胶法制备具有室温铁磁性、结构可控、颗粒较均匀的 Co、Sn 单掺及共掺的 ZnO 基稀磁半导体薄膜,并通过详细的物性测量及微结构、成分和化合价态的详细表征来探讨 ZnO 基稀磁半导体的磁性起源和光学性质是本课题显著的特色。此外,尽管已有不少研究报道了溶胶-凝胶法单掺 Co 或 Sn 对 ZnO

薄膜的铁磁性和电学性质的影响，但是Co和Sn共同掺进后对ZnO薄膜的结构、磁电性能，特别是光学性质影响如何，至今仍鲜有报道，有待于进一步的实验研究。在理论和实验方面，尽管ZnO基稀磁半导体材料的研究都取得了较大的进展，但其磁性来源仍存在着较大冲突，加之许多工作又缺乏较为系统的研究，可从以下几个方面来深入开展ZnO基稀磁半导体材料的研究工作：

(1) ZnO 基稀磁半导体材料的磁性计算结果在一些文献上存在着冲突，对于深层的作用机制也未阐明，尚需进一步的验证；

(2) 考虑过渡金属掺杂中不同晶相稳定态的性质，以及锌填隙和氧空位等缺陷对体系性质的影响等因素；

(3) 结合磁性能的测试和光致发光的分析，继续优化生长条件，进而提高薄膜的质量和性能；

(4) 由于实验检测条件的限制，VSM 和其它测试手段仍有许多问题有待进一步解决。

参考文献

- [1] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(4): 041301-1-041301-103.
- [2] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, Schiessl W, et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B.* 1996, 53: 11425
- [3] 巩锋, 臧竞存, 杨敏飞. 半导体ZnO晶体生长及其性能研究进展. *材料导报*, 2003, 17(2): 35-37.
- [4] 王百齐, 夏春辉, 富强, 王朋伟, 单旭东, 俞大鹏. Co掺杂ZnO纳米棒的水热法制备及其光致发光性能. *物理化学学报*, 2008, 24(7): 1165-1168.
- [5] 张桥保, 冯增芳, 韩楠楠, 林玲玲, 周剑章, 林仲华. CdS 量子点敏化ZnO纳米棒阵列电极的制备和光电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 2927-2934.
- [6] Polian A, Grimsditch M, Grzegory I. Elastic constants of gallium nitride. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(6): 3343-3344.
- [7] Kato H, Sano M, Miyamoto K, Yao T. Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on α -plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy[J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, 237-239(Part 1): 538-543.
- [8] Myong S Y, Baik S J, Lee C H, Cho W Y, Lim K S. Extremely transparent and conductive ZnO: Al thin films prepared by photo-assisted met-organic chemical vapor deposition (photo-MOCVD) using $\text{AlCl}_3(6\text{H}_2\text{O})$ as new doping material[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 36(Part 2): 1078- 1081.
- [9] Ataev B M, Bagamadova A M, Djabrailov A M, Mamedo V V, Rabadanov R A. Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD. *Thin Solid Films*, 1995, 260(1): 19-20.
- [10] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, Wenisch H, Yao T, Look D C. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(23): 3761-3763.
- [11] Jin B J, Bae S H, Lee S Y, Im S. Effects of native defects on optical and electrical

- properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition[J]. *Mater Sci Eng B*. 2000, 71(1-3): 301-305.
- [12] Kanai Y. Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(4): 703-707.
- [13] Kanai Y. Admittance spectroscopy of ZnO crystals containing Ag [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(9A): 2021-2022.
- [14] Nicoll F H. Ultraviolet ZnO laser pumped by an electron beam [J]. *Appl Phys Lett*. 1966, 9(1): 13-15.
- [15] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y, Yano K, Kasuga M, Shimizu A. Growth of p type zinc oxide films by chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(11A): 1453-1455.
- [16] 刘彦松, 王连卫, 李伟群, 黄继颇, 林成鲁. 用 PLD 法制备声表面波器件用 ZnO 薄膜. *功能材料*, 2001, 32(1): 78-90.
- [17] 苏雪琼, 王丽, 陈江博, 孔乐, 刘红梅, 张新平. 不同衬底温度下 PLD 法制备的氧化锌薄膜的特性. *光子学报*, 1998, 39(2): 296-300.
- [18] Kim H, Gilmore C M, Horwitz J S, Pique A, Murata H, Kushto G P, Schlaf R, Kafafi Z H, Chrisey D B. Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices[J]. *Appl Phys Lett*. 2000, 76(3):259-261.
- [19] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, and Ferrand D, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science*, 2000, 287: 1019-1022; Dietl T, Ferromagnetic interactions in doped semiconductors and their nanostructures (invited), *J Appl Phys*, 2001, 89: 7437.
- [20] Tang Z K, Wong GK L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3270-3272.
- [21] Service R F. Will UV lasers beat the blues. *Science*, 1997, 276(9): 895-897.
- [22] 文军, 陈长乐. Nd掺杂ZnO薄膜的制备及室温光致发光研究. *四川师范大学学报: 自然科学版*, 2008, 31(6): 732-735.
- [23] 吴臣国, 沈杰, 王三城, 等. 掺铝氧化锌透明导电薄膜光学性质研究. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(2): 171-175.

- [24] 李春萍, 张健, 濮春英, 等. Fe掺杂ZnO纳米球的光学特性. 发光学报, 2010, 31(2): 265-268.
- [25] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(7): 988-990.
- [26] 于宙, 李祥, 龙雪, 等. Mn掺杂ZnO稀磁半导体材料的制备和磁性研究. 物理学报, 2008, 57(7): 4539-4544.
- [27] Lawes G, Risbud A S, Ramirez A P, et al. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline. Phys Rev B, 2005, 71: 045201-1-045201-5.
- [28] 董成军. 氮化物半导体低维结构的制备及光、电性质研究[硕士毕业论文]. 成都: 四川师范大学, 2009.
- [29] 刘小村, 季燕菊, 赵俊卿, 等. In掺杂ZnO电子结构的第一性原理研究. 物理学报, 2010, 59(7): 4925-4929.
- [30] 董成军, 陈青云, 徐明, 等. Si掺杂InN的电子结构和光学性质的第一性原理计算. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2009, 32(6): 781-785.
- [31] Maensiri S, Laokul P, Phokha S. A simple synthesis and magnetic behavior of nanocrystalline $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ powders by using Zn and Co acetates and polyvinyl pyrrolidone as precursors[J]. J Magn Magn Mater, 2006, 305(2): 381-387.
- [32] Park J H, Kim M G, Jang H M, et al. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(8): 1338-1340.
- [33] 杨景景, 方庆清, 王保明, 等. Co掺杂对ZnO薄膜结构和性能的影响. 物理学报, 2007, 56(2): 1116-1120.
- [34] Wang Q, Sun Q, Chen G, et al. Vacancy-induced magnetism in ZnO thin films and nanowires. Phys Rev B, 2008, 77: 205411-1-205411-7.
- [35] 吴文清, 史同飞, 张国斌, 等. $Zn_{1-x}Co_xO$ 稀磁半导体薄膜的结构及其磁性研究. 物理学报, 2008, 57(7): 4328-4335.
- [36] 游天桂, 张志勇, 阎军峰, 等. ZnO:Co粉体的制备及其电磁性能研究. 西北大学学报: 自然科学版, 2009, 39(6): 944-947.
- [37] Yin S, Xu M X, Yang L, et al. Absence of ferromagnetism in bulk polycrystalline $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$. Phys Rev B, 2006, 73: 224408-1-224408-5.

- [38] 温晓莉, 陈钊, 陈长乐. Co掺杂量对ZnO薄膜结构及光学特性的影响. 功能材料, 2009, 40(6): 892-895.
- [39] Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallogr, Sect B: Struct Crystallogr Cryst. Chem, 1969, 25: 925-946.
- [40] Shannon R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallogr, Sect A: Cryst Phys Diffr Theor Gen Crystallogr, 1976, 32(5): 751-767.
- [41] 郑勇平, 张志城, 卢宇, 等. Co掺杂对 $Zn_{1-x}Co_xO$ 稀磁半导体光学性质的影响. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2007, 23(5): 50-53.
- [42] 李爱侠, 毕红, 刘艳美, 吴明在. Co, Cu共掺杂ZnO薄膜的结构及发光特性. 发光学报, 2008, 29(2): 289-293.
- [43] 吴定才, 胡志刚, 段满益, 等. Co与Cu掺杂ZnO薄膜的制备与光致发光研究. 物理学报, 2009, 58(10): 7261-7266.
- [44] 杨景景, 方庆明, 王保明, 王翠平, 陈辉, 李雁, 刘艳美, 吕庆荣. 采用PVA方法制备ZnO基发光稀磁半导体. 发光学报, 2006, 27(6): 939-944.
- [45] 王卿璞, 张德恒, 马洪磊, 等. 射频磁控溅射法制备ZnO薄膜的绿光发射. 发光学报, 2004, 25(3): 291-294.
- [46] 林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 等. 非掺杂ZnO薄膜中紫外与绿光发射中心. 物理学报, 2001(11), 50: 2208-2211.
- [47] Posada E de, Tobin G, McGlynn E, et al. Pulsed laser deposition of ZnO and Mn-doped ZnO thin films. Appl Surf Sci, 2003, 208-209: 589-593.
- [48] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 及其缺陷的电子结构[J]. 中国科学(A 辑), 2001, 31(4): 358-365.
- [49] 沈益斌, 周勋, 徐明, 丁迎春, 段满益, 令狐荣锋, 祝文军. 过渡金属掺杂ZnO的电子结构和光学性质. 物理学报, 2007, 56(6): 3440-3445.
- [50] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L. Superhydrophobic surfaces via controlling the morphology of ZnO micro/nano complex structure. Chin. Phys. B, 2010, 19(5): 056701.
- [51] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J. First-principles study on the electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metal

- and N. *Acta Phys. Sin.*, 2007, 56(9): 5359-5365.
- [52] 刘宝, 吴佑实, 吴莉莉, 田芳, 赛珍伟, 毛宏志. Sn掺杂ZnO纳米晶的水热法制备及光学性能. *发光学报*, 2008, 29(3): 532-536.
- [53] Shan F K, Kim B I, Liu G X, Liu Z R, Sohn J Y, Lee W J, Shin B C, Yu Y S. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95: 4772-4776.
- [54] 王德义, 高书霞, 李刚, 赵鸣. 溶胶-凝胶法制备Li-N双掺p型ZnO薄膜的结构、光学和电学性能. *物理学报*, 2010, 59(5): 3473-3480.
- [55] Xu M, Zhao H, Ostrikov K, Duan M Y, Xu L X. Effect of doping with Co and/or Cu on electronic structure and optical properties of ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(4): 043708-043708-6.
- [56] 胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣峰. Fe和Ni共掺杂ZnO的电子结构和光学性质. *物理学报*, 2009, 58(2): 1166-1172.
- [57] Vaezi M R, Sadrmezhaad S K. Highly textured ZnO thin films: An economical fabrication, doping by Mn²⁺ and Sn²⁺ and approachment for optical devices. *Materials and Design*, 2007, 28(3): 1065-1070.
- [58] Bougrine A, El Hichou A, Addou M, Ebothe J, Kachouane A, Troyon M. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(2): 438-445.
- [59] Holmelund E, Schou J, Tougaard S, Larsen N B. Pure and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197-198(30): 467-471.
- [60] Guo J L, Chang Y Q, Wang M W, Lu Y D, Long Y. Synthesis and photoluminescence property of Sn-doped ZnO nanobelts. *Functional Materials*, 2009, 40(2): 332-334.
- [61] 孟慧, 王聪. Zn掺杂SnO₂纳米线的制备与结构表征. *半导体学报*, 2007, 28(Z1): 267-270.
- [62] Li H, Wang W, Jiang G S. Growth and Optical Properties of Co-Doped ZnO thin Films Prepared by PLD. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2008, 25(4): 742-747.
- [63] Wang Q P, Zhang D H, Ma H L, Zhang X H, Zhang X J. Photoluminescence of ZnO films prepared by r.f. sputtering on different substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 220(1-4): 12-18.

- [64] 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. Co与Cu掺杂ZnO磁性薄膜的溶胶-凝胶旋涂法制备. 半导体光电, 2010, 31(4): 575-578.
- [65] 蒋敏, 吴定才, 魏琴, 刘方舒, 吴艳南, 张佩佩, 纪红萱, 徐明. Cu掺杂ZnO薄膜的结构及发光特性. 半导体光电, 2010, 31(2): 266-269.
- [66] 吴定才. Co、Cu共掺杂ZnO薄膜的制备及性质研究[硕士毕业论文]. 成都: 四川师范大学, 2010.
- [67] 刘吉地, 王育华. Mg²⁺掺杂Zn₂SiO₄:Mn²⁺的溶胶-凝胶法合成及真空紫外发光特性研究. 物理学报, 2010, 59(5): 3558-3563.
- [68] Zhao Y Z, Chen C L, Gao G M, Yang X G, Yuan X, Song Z M. Structure and optical properties of Mn doped ZnO thin films. Acta Phys. Sin., 2006, 55(6): 3132-3135.

致 谢

本论文是在导师徐明研究员的精心指导和悉心关怀下完成的，从论文的选题、写作到修改，无不倾注着徐老师辛勤的汗水和智慧。徐老师的严谨治学态度、渊博的知识、勤奋努力和勇于创新的科研精神使我深受启迪，鞭策着我不断进步。三年研究生的学习，徐老师对我进行系统性的科研能力的训练和科研素养的培养，不仅让我掌握了过硬的专业知识和研究技能、思维，激发了我对前沿科学的兴趣和科研激情，更是让我学到了一种锐意进取、锲而不舍的精神，这会使我终生受益。同时也非常感谢徐老师三年来对我生活上无微不至的关心和帮助。谢谢!!!

感谢学院领导和周晓林老师、侯邦品老师、谢林华老师、刘杰老师、赵国平老师、李玲老师、张廷蓉老师、闫从华老师、吴绍全老师、纪红萱老师的教育和关心，谢谢陈青云、段满益、胡志刚、董成军、吴定才师哥，魏屹师姐，张佩佩、芦苇、段文倩同门，何贤模、邓司浩师弟的帮助和交流。同时还要向学习期间一起生活和交流的同班同学表示由衷的感谢。

在校期间的科研成果

- 1、吴艳南，徐明，吴定才，董成军，张佩佩，纪红萱，何林，Co、Sn 共掺 ZnO 薄膜结构与光致发光的研究，物理学报 2011，60 (7) SCI 收录
- 2、吴艳南，吴定才，邓司浩，董成军，纪红萱，徐明，Co 掺杂 ZnO 薄膜的结构及光磁性能研究，四川师范大学学报：自然科学版（已录用）
- 3、吴定才，胡志刚，段满益，徐禄祥，刘方舒，吴艳南，董成军，纪红萱，徐明，Co 与 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的制备与光致发光研究，物理学报 2009，58 (10)
- 4、蒋敏，吴定才，魏琴，刘方舒，吴艳南，张佩佩，纪红萱，徐明，Cu 掺杂 ZnO 薄膜的结构及发光特性，半导体光电 2010，31 (2)
- 5、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，Co 与 Cu 掺杂 ZnO 磁性薄膜旋涂法制备与性能研究，半导体光电 2010，31 (4)

