

PLD 法制备钴掺杂的氧化锌薄膜及其生长形貌和光学性能

李惠^① 汪雯 江国顺

(中国科学技术大学材料科学与工程系先进材料与器件实验室 合肥市金寨路 96 号 230026)

摘 要 用脉冲激光沉积(PLD)方法,在蓝宝石(0001)衬底上,制备了高度 c 轴取向的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜。X 射线衍射(XRD)分析表明,当钴掺杂量 $\leq 10\text{mol}\%$ 时没有出现其他杂峰,即没有出现分相。XPS 分析显示 Co 离子在薄膜中以 $+2$ 价的形式存在。进一步验证 Co^{2+} 离子进入 ZnO 的晶格,对掺钴浓度不同的样品进行了 UV-Vis 吸收光谱测量。从 UV-Vis 吸收光谱可以看出随着掺杂浓度的增加,带隙逐渐变窄,证明 Co^{2+} 取代了 Zn^{2+} 而进入了 ZnO 晶格中。从原子力显微镜(AFM)形貌表征可以看出,随着钴掺杂量的提高,ZnO 薄膜的表面起伏度有所减小,而且生长晶粒细化,从生长动力学的角度对生长形貌的改善进行了解释。

关键词 ZnO 薄膜, 钴掺杂, 脉冲激光沉积(PLD), 原子力显微镜。

中图分类号: TP304; O657.39 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)04-0742-06

1 引言

ZnO 是一种多功能半导体材料,在很多领域都有极为广泛的应用前景^[1-5]。而且 ZnO 是一种宽禁带半导体,室温下禁带宽度为 3.30eV ,同时具有很高的激子结合能 60meV ^[6],比室温热离能 26meV 大很多。因此,与其他几种宽禁带发光材料如 GaN (25meV) 相比,ZnO 是一种适于室温或更高温度下的紫外光发射材料。目前利用过渡金属掺杂制备具有优异的半导体特性和磁学特性的稀磁半导体材料引起了人们的重视,稀磁半导体可以同时利用电子的电荷属性和自旋属性,具有优异的磁、磁光、磁电性能,在新一代自旋量子计算机领域具有重要的应用前景^[7,8]。根据 Sato 等人用理论预测,将 Fe, Co 和 Ni 等,掺入 n 型 ZnO 中,可以得到具有室温以上居里温度的稀磁半导体^[9]。很多研究小组对提高 ZnO 基稀磁半导体材料的居里温度进行了深入的研究^[10,11]。

目前 ZnO 基稀磁半导体材料的研究主要集中在材料制备和磁性研究上,而对其生长形貌和薄膜生长动力学研究较少。本文采用脉冲激光沉积(PLD)方法制备了 Co 掺杂的 ZnO 薄膜,并通过 XRD, UV-Vis 吸收光谱证实了 Co^{2+} 离子进入到 ZnO 晶格中替代 Zn^{2+} 的格位。同时对 Co 掺杂的 ZnO 薄膜的生长机理进行了研究,掌握了制备表面形貌好的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜的条件。PLD 方法制备薄膜具有组分可控,容易实现高掺杂等优点。

2 实验部分

2.1 靶材制备

用 ZnO ($99.99^+\%$) 和 Co_2O_3 ($99.9^+\%$) 粉为原料,按照 Co : Zn 摩尔比为 0 : 1, 1 : 49, 1 : 19, 7 : 93, 1 : 9, 在玛瑙研钵里混合研磨 4h, 然后采用 10MPa 的压力制成直径 35mm , 厚度 5mm 的块

① 联系人, 手机: (0) 13956025693; E-mail: hli0520@mail.ustc.edu.cn

作者简介: 李惠(1983—), 女, 四川省眉山市仁寿县人, 硕士在读, 主要研究透明半导体薄膜。

收稿日期: 2008-03-07; 接受日期: 2008-05-28

材,经过高温烧结获得掺杂均匀且致密的 PLD 靶材。

2.2 薄膜制备

采用 PLD 法生长 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜。激光器为德国 Lambdr Physik 公司的 Lambdr Physik Compex Pro KrF 受激准分子激光器, 激光输出波长为 248nm, 频率 5Hz, 激光能量 200mJ/ 脉冲。真空系统由两级泵组成: 机械泵和涡轮分子泵, 腔体的背底真空为 2.0×10^{-4} Pa, 生长薄膜时的氧分压为 1.5×10^{-1} Pa。薄膜生长温度为 400℃, 衬底采用单晶 $Al_2O_3(0001)$ 衬底进行表面去油处理工艺, 然后放入生长室。生长室内配有可旋转的靶托架和衬底加热器, 样品台和靶材间的距离控制在 55mm。脉冲激光束通过光学窗口进入生长室入射到靶材表面, 使靶材局部瞬间加热, 使靶面熔融蒸发出含有靶材成分的原子、分子、或分子团簇射向衬底表面并且沉积成薄膜。

采用荷兰 Philips 公司 PW 1820 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$) 衍射仪分析薄膜的晶体结构, 采用日本岛津公司 UV-Vis-365 型紫外-可见光谱仪测试了薄膜样品的光学吸收性质, 采用日本电子公司 JEOL 的 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (FESEM) 和加拿大 Digital Instrument 公司 NanoScope IIIa multimode 原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜断面和表面的微观结构。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

用 PLD 的方法制备了 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜, XRD 分析结果如图 1 所示。

在氧分压为 1.5×10^{-1} Pa, 衬底温度为 400℃, 钴含量为 0—10mol% 间的掺钴 ZnO 薄膜样品中都呈现了较好的 (002) 晶面取向, 晶粒的生长方向是六角密排面, c 轴垂直于衬底, 为 ZnO 的纤锌矿结构。并且从图上可以看出没有出现任何杂峰, 表明即使钴含量达到 10mol% 也能在 ZnO 薄膜中实现很好的固溶, 形成单一均匀的相, 说明用 PLD 方法可以制备高掺杂的薄膜样品。

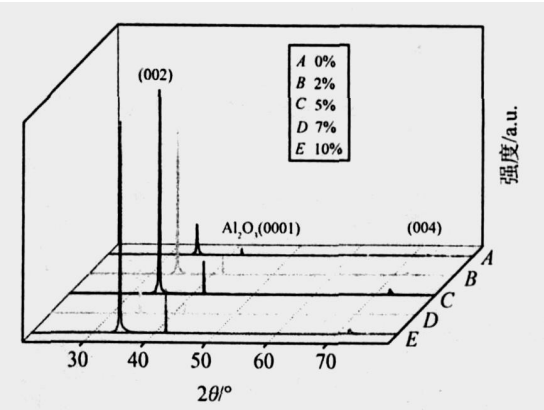


图 1 $Al_2O_3(0001)$ 衬底上生长的不同钴含量的 ZnO 薄膜样品的 XRD 图

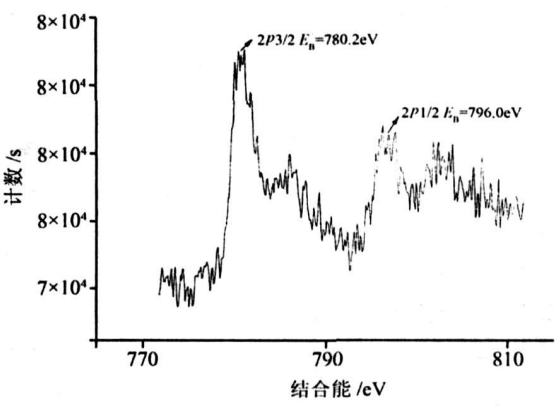


图 2 $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ 薄膜的 Co 2p 的 XPS 图

3.2 XPS 分析

为了验证离子在薄膜中的存在以及存在价态, 对 $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ 的薄膜样品进行 XPS 分析, 如图 2 所示。从 Co 2p 的 XPS 图上可以得到, Co 2p 3/2 的中心峰值为 780.2eV, Co 2p 5/2 的中心峰值为 796.0eV, Co 2p 1/2 和 Co 2p 3/2 之间的能量差为 15.8eV, 表明 Co 离子和氧结合在一起且呈 Co^{2+} 离子的形式存在^[12]

3.3 光学性能分析

为了进一步验证 Co 离子在 ZnO 薄膜中的存在价态,我们对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜进行了 UV-Vis 光谱分析。从图 3 可以看出,随着钴掺杂量的提高,在 ZnO 样品中,除了 380nm 的 ZnO 薄膜的本征吸收峰外,掺钴的氧化锌样品在 569, 612, 658nm 还有三个明显的吸收峰。它们是由处于四配位晶体场中 Co^{2+} 的 $d-d$ 跃迁所致^[13],对应的能及跃迁分别为:

${}^4A_2(F) \longrightarrow {}^2E(G), {}^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_1(P) \text{ 和 } {}^4A_2(F) \longrightarrow {}^2A_1(G),$

说明 Co^{2+} 离子进入 ZnO 晶格替代 Zn^{2+} 的位置。根据直接带隙半导体的禁带宽度计算公式,有: $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$ 其中 $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_1}$ 为吸收系数, A —— 常数, $h\nu$ —— 光子能量, E_g —— 薄膜的禁带宽度, d —— 薄膜厚度, I/I_0 —— 薄膜的透过率,并对 α^2 和 $h\nu$ 作图,如图 4 示,由曲线外推到 $\alpha = 0$ 时,得到 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜的禁带宽度分别为 3.22eV, 3.16eV, 3.08eV, 2.94eV, 2.75eV。说明随着钴掺杂量的提高, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜样品的禁带宽度减小。这是由于 Co^{2+} 替代 Zn^{2+} 产生的局域化的 d 电子与能带电子间的 $sp-d$ 交换作用引起的带隙的变化导致的, $s-d$ 和 $p-d$ 交换作用使得导带边和价带边产生移动,带隙变窄,并且随着掺入到晶格中的 Co^{2+} 含量的增加,红移越

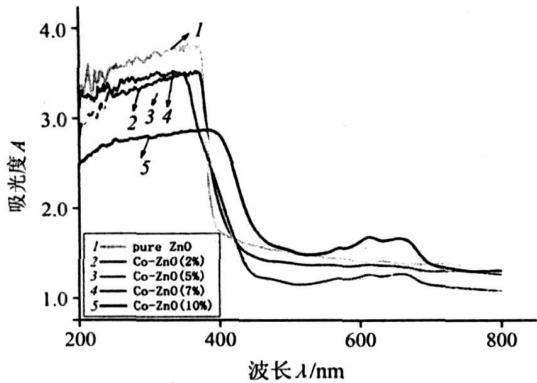


图 3 在室温下不同 Co 含量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜的紫外-可见吸收光谱

大^[14],通过 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜的光学带隙的分析,可以进一步看出掺杂的钴原子处于替代氧化锌四面体中的 Zn 原子的位置。

3.4 薄膜的形貌分析

$\text{Zn}^{0.9}\text{Co}^{0.1}\text{O}$ 薄膜的 SEM 结构如图 5,从图上可以看出,用 PLD 方法生长的薄膜取向性很好,呈现柱状生长,而且薄膜致密,薄膜厚度约为 $1\mu\text{m}$ 。

为了分析钴掺杂对氧化锌薄膜表面形貌的影响,对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜样品进行了 AFM 的形貌研究,如图 6 所示。从图上可以看出,随着钴的掺入,ZnO 薄膜的表面形貌得到了改善。表面起伏度随着钴含量的增加变小,当钴含量为 7% 时,表面起伏度最

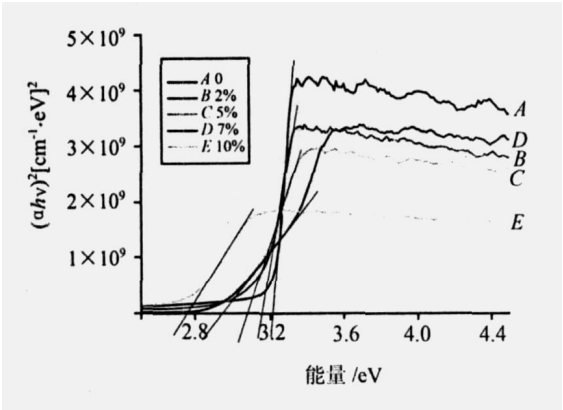


图 4 不同钴掺杂的 ZnO 样品的 $\alpha-h\nu$ 图

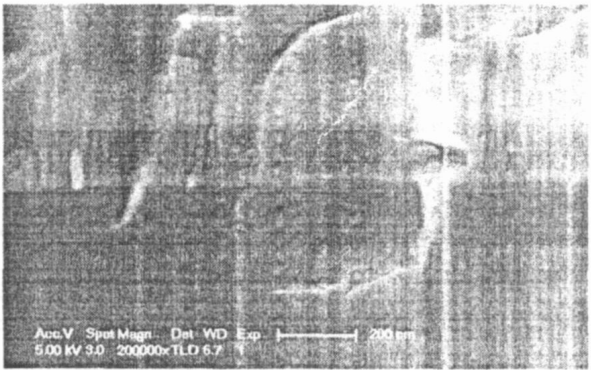


图 5 400 度制备的 $\text{Zn}^{0.9}\text{Co}^{0.1}\text{O}$ 薄膜样品的 SEM 断面照片

小为 25nm,当钴含量继续增加时表面起伏度略有变大,由 25nm 变为 30nm。说明钴的掺入有利于提高氧化锌表面的平整度,但是过量的钴掺入又会使表面平整度会降低。根据 Karder, Parisi 和 Zhang(KPZ) 提出了一个描述这种过程普遍适用的粗糙度模型^[15],该模型指出薄膜的表面粗糙度 σ 与薄膜的厚度 d 之间满足如下关系: $\sigma \propto d^\beta$ 式中 β 是生长指数。一般用 PLD 等溅射方法生长薄膜,

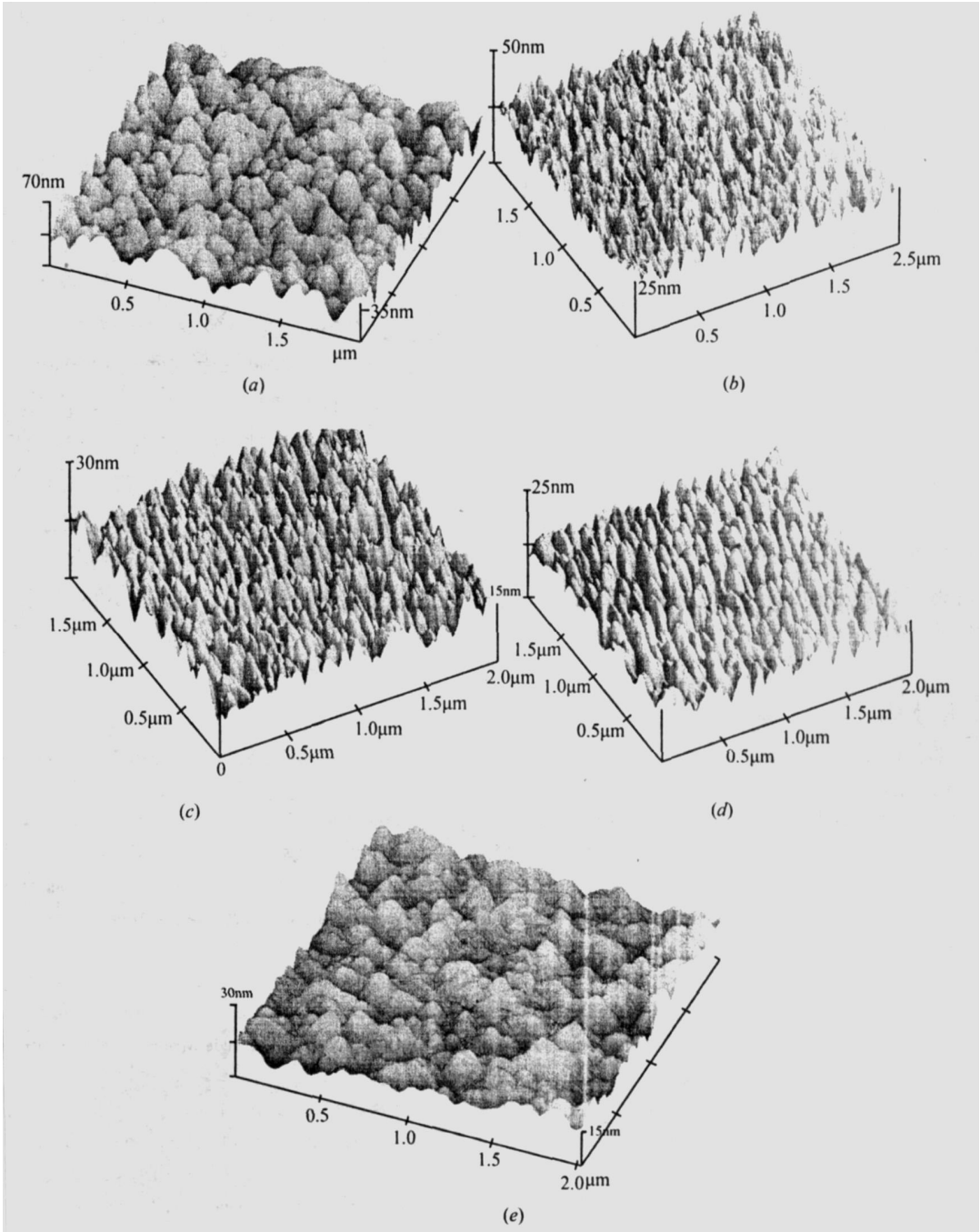


图 6 不同钴含量的 ZnO 薄膜的原子力显微镜(AFM) 照片

a——ZnO; b——Zn_{0.98}Co_{0.02}O; c——Zn_{0.95}Co_{0.05}O; d——Zn_{0.93}Co_{0.07}O; e——Zn_{0.9}Co_{0.1}O。

属于有限元扩散模型,即薄膜的粗糙度与离子在表面的扩散快慢有关。如果离子在生长表面扩散快,生长指数较小,那么相应的表面粗糙度就较小。众所周知,钴是很容易扩散的物质,当钴掺入 ZnO 中后,由于钴的扩散系数比较大,很容易滑动到热力学平衡位置,使生长指数减小,从而改善了薄膜样品的表面起伏度。同时我们知道钴的掺入会降低材料的熔点,根据 SZM 理论^[16]表面晶粒粗糙度均方根与 T_s/T_m 有关(这里 T_s ——沉积温度, T_m ——材料熔点)。当钴掺入 ZnO 后使材料的熔点降低,从而使 T_s/T_m 值变大,表面晶粒粗化^[17],同时表面起伏度降低,从而使薄膜的表面形貌得到改善。

同时从图上可以看出,钴掺入的 ZnO 样品的颗粒尺寸比纯的 ZnO 样品小。很多文献都有相关报道,掺入其他杂质离子有细化晶粒的作用。掺入钴或者其他外来原子容易在晶界处发生偏析,从而阻止了晶粒的进一步长大^[18]。从含钴 2—10mol% 的样品的 AFM 图可以看出,随着钴掺杂量的提高, T_s/T_m 值增大(钴的掺入可以降低材料的熔点),表面晶粒粗化,这和 SZM 理论一致。

4 结论

采用 PLD 方法在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基片上制备出了高质量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜。XRD 测试表明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) 薄膜具有高度的 c 轴取向,没有出现杂相,初步证明钴原子进入 ZnO 晶格。XPS 的分析结果表明钴是以 Co^{2+} 的形式存在于薄膜当中。UV-Vis 吸收光谱可以看出钴离子的掺入改变了 ZnO 薄膜的禁带宽度,随着钴含量的增加, ZnO 的禁带发生红移,这是由于钴进入 ZnO 晶格发生 $s-d$ 和 $p-d$ 交换作用使得导带边和价带边产生移动,从而进一步证明了 Co^{2+} 离子进入到 ZnO 晶格中替代 Zn^{2+} 的位置。AFM 图显示钴的掺入降低了薄膜的表面起伏度,同时晶粒得到细化,这主要是由于钴的扩散系数较大,扩散活性较大,从而降低了薄膜表面的粗糙度,使薄膜的生长质量得到提高,同时外来钴原子在晶界处的偏析,使晶粒得到细化。

参考文献

- [1] Biegger E, Fonin M, Rüdiger U *et al.* Defect Induced Low Temperature Ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**: 073904.
- [2] Choi C. - H, Kim S. - H. Characterizations of Ferromagnetic $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin Films Grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering Coupled with Post-Growth Annealing[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**: 2864—2871.
- [3] Vijayanandhini K, Kutty T R N. Low-Voltage Varistors from $\text{ZnO}+\text{CaMnO}_3$ Ceramics[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 123513.
- [4] Pearton S J, Norton D P, Ip K *et al.* Recent Progress in Processing and Properties of ZnO[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, **50**: 293—340.
- [5] 朋兴平, 兰伟, 谭永胜等. Cu 掺杂氧化锌薄膜的发光特性研究[J]. *物理学报*, 2004, **53**: 2705—2709.
- [6] 李剑峰, 姚连增, 蔡维理, 牟季美. 氮化硼包覆纳米氧化锌体系的光致发光特性研究[J]. *物理学报*, 2001, **50**: 1623—1626.
- [7] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al.* Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors[J]. *Science*, 2000, **287**: 1019.
- [8] 曾永志, 黄美纯. TM 掺杂 II-IV-V₂ 黄铜矿半导体的电磁性质[J]. *物理学报*, 2005, **54**: 1749—1755.
- [9] Sato K, Katayama-Yoshida H. Material Design for Transparent Ferromagnetic Semiconductors with ZnO-Based Magnetic Semiconductors[J]. *Jpn J. Appl. Phys., Part 2*, 2000, **39**(6B): L555—L558.
- [10] Dana A. Schwartz, Kevin R. Kittilstved, D. R. Gamelin. Above-Room-Temperature Ferromagnetic Ni^{2+} -Doped ZnO thin Films Prepared from Colloidal Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 1395—1397.
- [11] Wang Y, Sun L, Kong L. - G *et al.* Room-Temperature Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Bulk Induced by Hydrogenation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **423**: 256—259.
- [12] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy[M]. *Perkin-Elmer Co.*, 1979.

78.

[13] Koidl P. Optical Absorption of Co^{2+} in ZnO [J]. *Phys. Rev.* , 1977, **B15**: 2493—2499.

[14] Kwang J K, Young R P. Spectroscopic Ellipsometry Study of Optical Transitions in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Alloys[J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2002, **81**(8) : 1420—1422.

[15] Karder M, Parisi G, Zhang Y C. Dynamic Scaling of Growing Interfaces[J]. *Phys. Rev. Lett.* , 1986, **56**: 889—892.

[16] Knepper R A, Messier R F. Thin Film Morphology at Low Adatom Mobility[J]. *Proc. SPIE*, 2001, **87**: 4467.

[17] Yang J J, Xu K W. Surface Dynamic Evolution of Ta Film Growth in the Initial Stage[J]. *Acta Phys. Sin.* , 2007, **56**: 1110.

[18] 舒小林. 掺杂对纳米 ZnO 粉末晶粒度和结构的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2001, **28**(4) : 39—42.

Growth and Optical Properties of Co-Doped ZnO thin Films Prepared by PLD

LI Hui WANG Wen JIANG Guo-Shun
(Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices Department of Materials Science and Engineering
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$) thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on [0001] sapphire substrates at 400°C . The X-ray diffraction(XRD) results show that no additional diffraction peaks are observed that would correspond to any impurity phase. Furthermore UV-vis spectra were given out to testify that Co ions have doped into the ZnO crystal lattices successfully. The UV-Vis spectra show that the band-gap of ZnO decreased with the increasing of amount of cobalt. Atomic force microscopy (AFM) was employed to analyze the growth of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films, and the imagines of AFM indicate that the surface roughness decreased with the increasing of amount of cobalt, and explained the reasons using the method of growth kinetics.

Key words ZnO thin Films, Co-Doped, PLD, AFM.

招聘启事

本刊招聘编辑 1 名

因工作需要,本刊招聘编辑 1 名,条件如下:

- 1. 大学化学或物理学本科(含以上,包括同等学力)毕业,成绩良好;
- 2. 身体健康,不吸烟,不喝烈性酒;对人诚实、守信、和善;
- 3. 工作认真负责,任劳任怨,不计较报酬(本刊给予月薪为 1200—4000 元,提供住房),勤奋,节俭,热爱科学,愿为《光谱实验室》期刊事业奋斗不息;
- 4. 不限户口,性别,年龄,民族,党派,信仰,是否有残疾(身残志坚者优先)等。

有意者,请将本人简历及学历复印件寄至北京市学院南路 76 号 35 楼 204 室《光谱实验室》编辑部,邮编: 100081; 电邮: gpsy@ 263. net, 勿访。

《光谱实验室》编辑部

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2004, 2005 及以前)的期刊,凡同行中有需要者均可免费赠送,但邮费(含包扎费和人工费)自付,每 6 本(不同期)为 1 个单元,约重 2—2. 2kg,普通印刷品收邮费(可用邮票支付) 15 元,挂号另加 3 元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址,同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址:北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编: 100095

《光谱实验室》编辑部