

文章编号: 1007-4627(2009)03-0238-04

低能 Co 离子注入单晶 ZnO 的光致发光特性*

李天晶, 高行新, 李公平#, 李玉红

(兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用离子注入法研究了 Co 离子注入 ZnO 晶体的光致发光效应。对离子注入后的样品在 Ar 气保护下进行退火处理, 退火温度为 700 °C, 退火时间为 10 min, 在其光致发光谱中观察到了 406 和 370 nm 的紫光发射峰。对比了 Co, Cu 离子分别注入的 ZnO 晶体的光致发光谱, 观测到二者的光致发光谱类似。同时, 研究了 Co 离子注入剂量对样品发光性质的影响, 结果表明随注入剂量的增加绿色发光中心逐渐向低能边偏移, 分析认为绿色发光中心的偏移与离子注入后 ZnO 晶体的禁带宽度发生改变相关。

关键词: Cu; Co; 离子注入; ZnO; 光致发光

中图分类号: O571.33

文献标识码: A

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种性能优良的 II—VI 族半导体材料, 在室温下具有较大的禁带宽度(3.37 eV)和较高的激子束缚能(60 meV), 在非线性光学器件、发光器件和表面声波器件等领域有重要应用, 成为目前最具开发潜力的半导体材料之一。1997 年, Bagnall 等^[1]报道了室温下的 ZnO 薄膜在 355 nm 的激光脉冲激发时可产生 390 nm 的近紫外发射后, 其更成为现阶段光电材料研究领域的热点。许多研究人员通过调节制备工艺和掺杂不同元素来研究 ZnO 发光特性, 朋兴平等^[2]通过掺入 Cu 元素得到了强的蓝光发射。同时, 理论预测在 II—VI 族半导体中掺杂 V, Fe, Co, Ni 和 Mn 等过渡金属原子, 可能会得到具有室温铁磁性的稀磁半导体材料。目前很多文献都报道了 Co:ZnO 基半导体材料磁学性能^[3-12], 其中以制备薄膜的方法居多。Borges^[8]和 Norton^[12]分别用离子注入法进行过 Co 离子注入 ZnO 的磁性研究, 在室温下发现了磁性。但关于研究 Co 离子注入 ZnO 后发光性能的报道则很少。

离子注入技术具有精确控制注入深度和注入剂量的优点, 在材料改性研究中具有广泛的应用^[13]。本文采用离子注入法研究了不同剂量的 Co 离子注

入 ZnO 晶体后对晶体结构和发光特性的影响。

2 实验

本实验是以厚 0.5 mm 和大小为 10 mm×10 mm 单面抛光的高质量单晶 ZnO(0001)作为衬底(由德国 MaTeck 公司提供)。在室温下用离子注入法分别将 Co 和 Cu 离子注入 ZnO 晶体的抛光面。实验是在中国科学院半导体物理研究所的离子注入机上完成的。Cu 离子注入能量为 70 keV, 注入剂量为 5×10^{16} ions/cm²; Co 离子注入能量为 80 keV, 注入剂量分别为 1×10^{14} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} 和 1×10^{17} ions/cm²。注入后对样品进行退火, 退火是在流动 Ar 气保护下进行的, 温度为 700 °C, 时间为 10 min。用 Rigaku Dmax2400 型 X 射线衍射仪(CuK_α)得到了 X 射线衍射谱(XRD)(平行光入射), 通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定了 Co 离子注入后的价态。利用 RF-5301 型荧光分光光度计在室温下测量了样品的光致发光谱, 激发光波长为 325 nm, 光谱的波长测量范围为 250—800 nm。光致发光测试表明, Co 和 Cu 离子分别注入 ZnO 晶体后的光致发光谱几乎一致; 同时研究了 Co 离子注入后其剂量对样品发光性质的影响, 结果表明

* 收稿日期: 2008-11-21; 修改日期: 2008-12-30

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10375028); 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室开放课题(MMM200827)

作者简介: 李天晶(1981—), 男(汉族), 甘肃敦煌人, 博士, 从事核物理和核技术应用研究; E-mail: litj05@lzu.cn

通讯联系人: 李公平, E-mail: ligp@lzu.edu.cn

随注入剂量的增加绿色发光中心逐渐向低能端发生偏移。

3 实验结果和讨论

首先我们在注入前测试了 ZnO 晶体的 XRD 谱(图 1)。图 1(a)中的各个峰的 2θ 值分别为 34.32° 和 72.42° , 所对应的峰分别为 ZnO 晶体的(002)峰和(004)峰。图 1(b)为 Co 离子注入后样品的 XRD 谱, 注入能量为 80 keV, 注入剂量为 1×10^{17} ions/cm²。谱中同样出现了 ZnO 晶体的(002)和(004)特征峰; 同时我们观察到了 $2\theta = 43.06^\circ$ 所对应的 Co(100)峰。图 1(c)为对注入样品进行退火后得到的 XRD 谱, ZnO(004)峰消失, Co(100)峰仍然存在, 说明注入后 Co 离子在 ZnO 晶格间隙中以团簇或微晶存在。这与文献[8]中的报道相似, 他们在 Co 离子注入 ZnO 晶体的 XRD 谱也观察到了六角密堆积结构的 Co(110)。最近 Zhou 等^[14, 15]也在 Co 和 Ni 离子分别注入过的 ZnO 晶体的 XRD 谱中观察到了 Co 和 Ni 的纳米晶体颗粒。

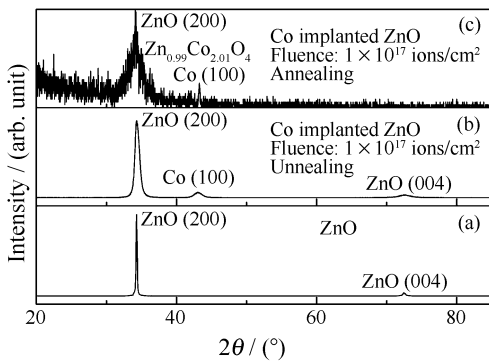


图 1 ZnO 晶体和 Co-ZnO 样品的 XRD 谱

为了进一步研究 Co 离子在 ZnO 晶体中的存在形式, 对注入样品作了 X 射线光电子能谱分析。图 2 所示为退火后注入样品的 XPS 全谱和 Co2p 的芯能级 XPS 谱。从图中可以明显看出 Zn 峰和 O 峰。从 Co 峰的局部放大图来看, Co2p_{3/2} 峰和 Co2p_{1/2} 峰位置分别在 780.17 和 795.85 eV, 两峰位的能量差为 15.68 eV。对于过渡金属(TM), TM2p 芯能级的峰型和位置与电子结构密切相关^[16]。如果样品中含有金属 Co, 则金属 Co2p_{3/2} 峰位和 Co2p_{1/2} 峰位的能量差应为 15.05 eV, 若 Co 原子周围被 O 原子包围, 能量差应为 15.5 eV。图 2 的两峰位的能量差为 15.68 eV, 更靠近 15.5 eV, 表明注入后的

Co 原子与 O 原子相结合, Co 原子的价态为 2⁺ 价。但是在注入样品退火前后的 XRD 谱中没有观测到任何 CoO 的峰, 可能是由于注入量较小而导致形成的 CoO 的量太少而不能被检测到。另外一个可能的原因是在注入过程中, 部分 Co 原子会取代 ZnO 晶体中的 Zn 原子, 由于 Co²⁺ (0.058 nm) 和 Zn²⁺ (0.060 nm) 半径比较接近, 在较低的掺杂量下, 对注入样品的衍射峰影响较小。

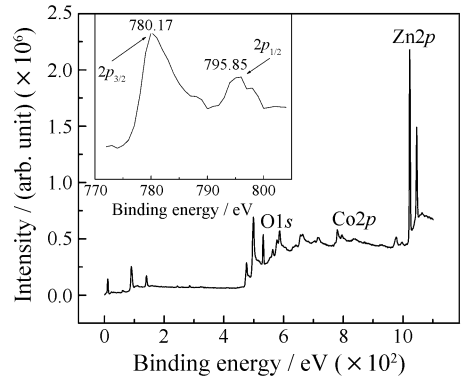


图 2 Co-ZnO 样品的 Co2p 芯能级 XPS 谱

ZnO 晶体的光致发光谱(PL)如图 3 所示, 光谱中出现了两个峰, 一个是弱的 375 nm 的紫外峰; 另一个是以 510nm 为中心的宽绿光带。目前对 ZnO

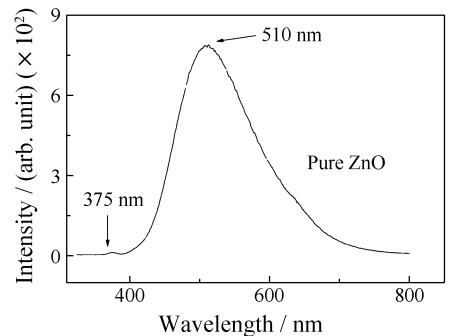


图 3 ZnO 晶体的光致发光光谱

的紫外发光机制的看法较一致: 紫外发光应该源自带间跃迁和激子复合。对于绿光发光特性, 研究认为, ZnO 的本征点缺陷与绿光发光机制有紧密的联系。对具体的影响机制, 有人认为绿光可能来自导带底到反位氧缺陷能级之间的跃迁, 但随着研究的不断深入, 人们普遍认为绿光与氧空位有关^[17]。

图 4 给出了相同注入剂量条件下 Co 和 Cu 离子分别注入 ZnO 晶体后的 PL 谱。注入是在室温下进行的, Co 离子注入能量为 80 keV, Cu 离子注入

能量为 70 keV, 注入剂量都为 5×10^{16} ions/cm², 对注入后的样品进行了退火处理。从图中可以看出, Co 和 Cu 离子注入样品后得到的两个光致发光谱几乎一样, 都是以 528 nm 为中心的绿光发光带。可见样品的绿光发光谱只与注入后对晶体造成的缺陷有关, 与注入的元素种类是没有关系的, 这与 Sakaguchi 等^[18]的研究是一致的。图 5 给出了退火后注入样品的光致发光谱。从图中可以看出 406 nm 的紫光发射峰随注入剂量的增加而减少, 直至消失! 紫光发射峰与晶体中的 Zn 填隙原子(Zn_i)有关^[19]。由于 Co 离子易于进入晶格中取代了 ZnO 晶体中的 Zn 原子, 同时使被取代的 Zn 原子很容易添入间隙位, 紫光发射来源于施主 Zn_i 提供的电子和价带空穴所形成激子的复合^[20]。根据 ZnO 的光致发光特性可知, 注入样品中出现的 370 nm 的紫外发射峰跟离子注入没有关系, 是 ZnO 晶体本身所具有的。在其它剂量点紫外发光消失是由于 ZnO 激子的寿命受到了 Co 离子掺杂的影响而减小, 导致了 PL 谱中自由激子发光减弱甚至消失。

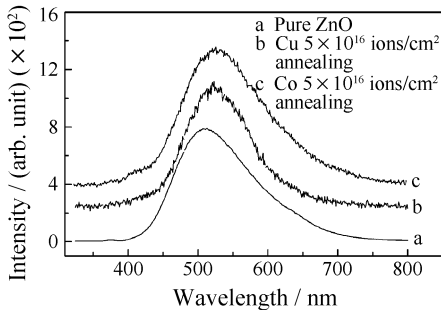


图 4 Co 和 Cu 离子注入 ZnO 晶体的光致发光谱

在注入样品的发光谱中可以明显地观察到随着注入剂量的增加, 样品的绿色发光中心逐渐从 518 nm 向 530 nm 的低能侧移动。曹萍等^[21]在他们的研究中也发现了这一现象, 产生红移的原因是由于 Co²⁺ 替代 Zn²⁺ 产生的局域化的 d 电子与能带电子间的 sp-d 交换作用引起了带隙的变化, 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, 并随着掺入到晶格中的 Co²⁺ 含量的增加, 红移越大^[22]。从注入样品的 PL 发光谱中可以看出, 离子注入会对 ZnO 晶体的紫外发光产生较大的影响, 甚至对其紫外发光有裁剪作用, 同时注入会对 ZnO 晶体自身的带隙产生影响, 随着注入剂量的增大, 晶体带隙变窄, 注入样品的 PL 发光谱中绿光发射

中心出现红移现象。

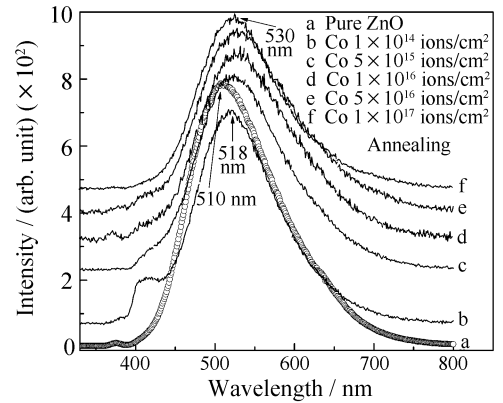


图 5 Co-ZnO 样品退火后的光致发光谱

4 结论和展望

我们在未注入的 ZnO 晶体的光致发光谱中观察到了一个弱的 375 nm 的紫外峰和一个以 510 nm 为中心的宽的绿光发光带。Co 离子注入 ZnO 晶体后的结构测试表明, 一部分 Co 离子在 ZnO 晶体的晶格间隙中以 Co 团簇的形式存在, 与注入样品 XRD 出谱中出现的 Co(100)的特征峰相对应。对比了 Co 和 Cu 离子分别注入的 ZnO 晶体的光致发光谱, 发现二者的光致发光谱类似。同时研究了注入剂量对样品发光性质的影响。发现随注入剂量的增加绿色发光中心发生偏移, 分析认为注入后 ZnO 晶体的禁带宽度发生改变对样品的绿光发射产生了影响。尽管可以用 ZnO 晶体的本征点缺陷来解释一部分光致发光现象, 但是注入引起的不同种类的缺陷和晶体结构变化对 ZnO 晶体的发光作用的机制还不是非常清晰。因此注入后晶体内部的各种缺陷以及注入离子在晶体中存在的各种具体形式对 ZnO 晶体的发光的作用机制还需进一步的研究。

参考文献 (References):

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Appl Phys Lett, 1997, 70: 2230.
- [2] Peng Xiping, Lan Wei. Acta Phys Sin, 2004, 53: 1517 (in Chinese).
(朋兴平, 兰伟. 物理学报, 2004, 53: 1517.)
- [3] Park J H, Kim M G, Jang H M, *et al.* Appl Phys Lett, 2004, 84: 1338.
- [4] Tuan A C, Bryan J D, Pakhomov A B, *et al.* Phys Rev,

- 2004, B70: 054424.
- [5] Prellier W, Fouchet A, Mercey B, *et al.* Appl Phys Lett, 2003, 82: 3490.
- [6] Radovanovic P V, Norberg N S, McNally K E. J Am Chem Soc, 2002, 124: 15192.
- [7] Dinia A, Schmerber G, Panissod P, *et al.* J Magn Magn Mater, 2005, 37: 286.
- [8] Norton D P, Overberg M E, Pearson S J. Appl Phys Lett, 2003, 83: 5488.
- [9] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Appl Phys Lett, 2001, 79: 988.
- [10] Zhao Z W, Taya B K, Li G P. Appl Phys Lett, 2007, 90: 152502.
- [11] Rode K, Anane A, Mattana R. J Appl Phys, 2003, 93: 7676.
- [12] Borges R P, Pinto J V. J Magn Magn Mater, 2006, 316: 191.
- [13] Song Yin, Zhang Chonghong, Wang Zhiguang. Nuclear Physics Review, 2006, 23(2): 198(in Chinese). (宋银, 张崇宏, 王志光. 原子核物理评论, 2006, 23(2): 198.)
- [14] Zhou Shengqiang, Potzger K, Kuepper K, *et al.* J Appl Phys, 2008, 103: 07D530.
- [15] Zhou Shengqiang, Taulat G, Skorupa W. J Appl Phys, 2008, 103: 043901.
- [16] Zhang Z X, Allen J W. Phys Rev, 1990, B42: 1817.
- [17] Zhang B, Wei S H, Zunger A. Phys Rev, 2001, B63: 75205.
- [18] Rao C N, Deepak F L. J Mater Chem, 2005, 15: 573.
- [19] Shi L X, Shen H, Jiang L Y. Mater Lett, 2007, 61: 4735.
- [20] Cao B, Cai W, Zeng H. Appl Phys Lett, 2006, 88: 161101.
- [21] Cao Ping, Li Binghui, Zhang Jiyong, *et al.* Chinese Journal of Luminescence, 2006, 27: 949 (in Chinese). (曹萍, 李炳辉, 张吉英等. 发光学报, 2006 27: 949.)
- [22] Kim J, Park R. Appl Phys Lett, 2002, 81: 1420.

Photoluminescence of Low-energy Co Ions Implanted Crystal ZnO^{*}

LI Tian-jing, GAO Xing-xin, LI Gong-ping[#], LI Yu-hong

(*Institute of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: In this paper, ion implantation techniques were used to study the photoluminescence(PL) of the Co-implanted crystal ZnO. After Co-ion implanted, the samples were annealed at 700 °C for 10 min in Ar gas flow. It was observed violet emission peak of 406 and 370 nm in the PL spectrum. The PL spectra of the ZnO crystal samples which were implanted by Co ions and Cu ions, respectively, have been compared and observed that the PL spectrum of the Co-implanted ZnO is similar to that of the Cu-implanted ZnO. We studied the influence of implantation dose on the PL of the Co-implanted ZnO and found that the green luminescence centre shifted with increasing of implantation dose. It is concluded that the shift of the green luminescence centre is related to the change of ZnO band gap which was caused by ion implantation.

Key words: Cu; Co; ion implantation; ZnO; photoluminescence

* **Received date:** 10 Jan. 2008; **Revised date:** 15 Sep. 2008

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10375028); Open Project of Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University (MMM200827)

Corresponding author: E-mail: ligp@lzu.edu.cn