

# CeO<sub>2</sub> 掺杂 ZnO 薄膜制备和紫外吸收性能

徐芸芸, 张 韬, 徐 新, 李争鸣

徐州空军学院航空油料物资系, 江苏徐州 221000

**摘要** 研究射频磁控溅射技术制备的 CeO<sub>2</sub> 掺杂 ZnO 薄膜的结构及紫外光吸收性能。结果显示, ZnO(002)晶面的晶面间距增大, 由于晶格畸变的增加导致薄膜中的内应力也相应增加, 随着 CeO<sub>2</sub> 掺入量的增加, 引起 ZnO 晶格的进一步松弛, 因此 ZnO 将呈混晶方式生长; 由于 ZnO 的晶粒同时有多个生长方向, 因而抑制了 ZnO 晶粒(002)取向生长速度的速度, 导致了晶粒尺寸的逐渐降低, 薄膜的 C 轴择优取向性随 CeO<sub>2</sub> 含量的升高而降低。CeO<sub>2</sub> 掺杂样品与纯 ZnO 薄膜的吸收谱的形状没有大的改变, 吸收峰形基本一致, 掺 CeO<sub>2</sub> 使薄膜的紫外吸收显著增强, 吸收边明显向短波方向移动, 吸收边的斜率有微小提高, 吸收峰宽度略微增大, 吸收强度增加。

**关键词** 磁控溅射; ZnO 薄膜; 掺杂; 紫外吸收

**中图分类号** TB383

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)21-0026-04

## Effect of Doped-CeO<sub>2</sub> on the Structure and the Ultra-Violet Absorption Property of ZnO Thin Film

XU Yunyun, ZHANG Tao, XU Xin, LI Zhengming

Department of Aviation Oil and Materials, Xuzhou Airforce College, Xuzhou 221000, Jiangsu Province, China

**Abstract** ZnO thin film is a compound semiconductive material of hexagonal Wurtzite structure with a wide application in many areas such as transitive conductive window materials, ultraviolet detectors, LEDs and LDs luminance devices due to its unique electrical and optical properties, good chemical stability, high active energy and melting point, abundance, cheap and nontoxic source, and relatively low preparation temperature. Recent researches show that the properties of ZnO thin film are greatly changed while being doped with some elements. In our experiment, high quality ZnO thin films doped with CeO<sub>2</sub> were prepared by RF magnetron sputtering technique. The influence of CeO<sub>2</sub> on the structure and optic absorption property was studied by XRD apparatus and UV-visible spectrophotometer. The results show that the CeO<sub>2</sub>-doped films have a prominent effect on the developing ways of crystal grains and UV absorption property. The lattice relaxation and the content of second phase increase when more Ce is doped. ZnO crystal grains grow in mixing directions. The element Ce exists in many forms in the film. The film's UVA absorption is enhanced. The ultraviolet absorption peak becomes wider and the absorption intensity increases. The slope of the absorption margin is increased and the absorption edge obviously moves to short wave direction when more Ce is doped. In addition, the breadth of the absorption peak is increased and the absorption intensity improved. The visible absorption increases in some extent.

**Keywords** RF magnetron sputtering; ZnO thin film; doped; ultra-violet absorption

### 0 引言

ZnO 薄膜由于其独特的电学、光学、压电和压光等性能以

及高的束缚激子能、化学稳定性和热稳定性, 并且因其原料廉价丰富、无毒、易于在低温下制备等优点, 在透明导电电

收稿日期: 2010-05-31; 修回日期: 2010-10-17

作者简介: 徐芸芸, 讲师, 研究方向为薄膜材料, 电子信箱: xuyunyun713@163.com

极、太阳能电池窗口材料、表面声波器件、紫外激光器以及 LEDs 和 LDs 等发光器件中得到广泛应用。研究发现经某些元素掺杂的 ZnO 薄膜,其性能可以发生显著改变<sup>[1-4]</sup>。近年的研究表明,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等掺杂入 ZnO 薄膜后具有低压压敏性质,其在低压压敏电阻器的开发上具有极好的潜力。利用 ZnO 高的光导电特性和宽禁带可制作紫外光探测器<sup>[5-8]</sup>,与目前常用的薄膜光学材料 GaN、ZnSe 和 TiO<sub>2</sub>等相比,ZnO 薄膜具有显著的优点,因而在 UV 屏蔽器件和可见光透明元件的开发上有极大的潜力。目前关于掺杂的金属氧化物对 ZnO 紫外吸收性能影响的研究并不多见。通过紫外吸收光谱可了解晶体内部的电子信息和原子状态,晶体结构的变化会引起紫外吸收峰的迁移和变化<sup>[9]</sup>。本文研究了 CeO<sub>2</sub> 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光吸收性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 ZnO 薄膜的制备

ZnO 薄膜的制备是在 JPG450 型 RF 磁控溅射设备(中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司)上完成。试验中,基片选用 15.0mm×15.0mm×1.0mm 的普通玻璃片,溅射前玻璃

基片用无水乙醇超声波清洗后迅速放入溅射室,采用高纯 ZnO(99.99%)粉末和高纯 CeO<sub>2</sub>(99.99%)粉末,分别配制了 CeO<sub>2</sub> 质量分数为 1%、3%、5%、10%、15%的混合粉末,分别取适量上述混合粉末制成靶材,靶材直径为 60mm,靶材与样品的间距为 45mm,射频溅射功率为 80W,溅射气压为 1.0Pa,衬底温度为 300°C,溅射时间为 2h,溅射工作气体为 Ar:O<sub>2</sub>=20:20 (mL/min)混合气体,溅射完成后随炉自然冷却,制备了 5 种不同含量的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 ZnO 样品,记为 S<sub>1</sub>~S<sub>5</sub>。

### 1.2 样品的测试

利用 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$ , $\lambda=0.15418\text{nm}$ )对试样进行了 XRD 分析,用波长范围为 200~900nm 的 6010 型紫外-可见光分光光度计测量 CeO<sub>2</sub> 掺杂 ZnO 薄膜样品的光学吸收性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

图 1 (a)~(f) 分别为纯 ZnO 和掺不同质量分数 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。从 XRD 衍射谱上可以看出,各样品的衍射谱上都有一个很强的单峰,它是 ZnO(002)晶面的衍射峰,但该衍射

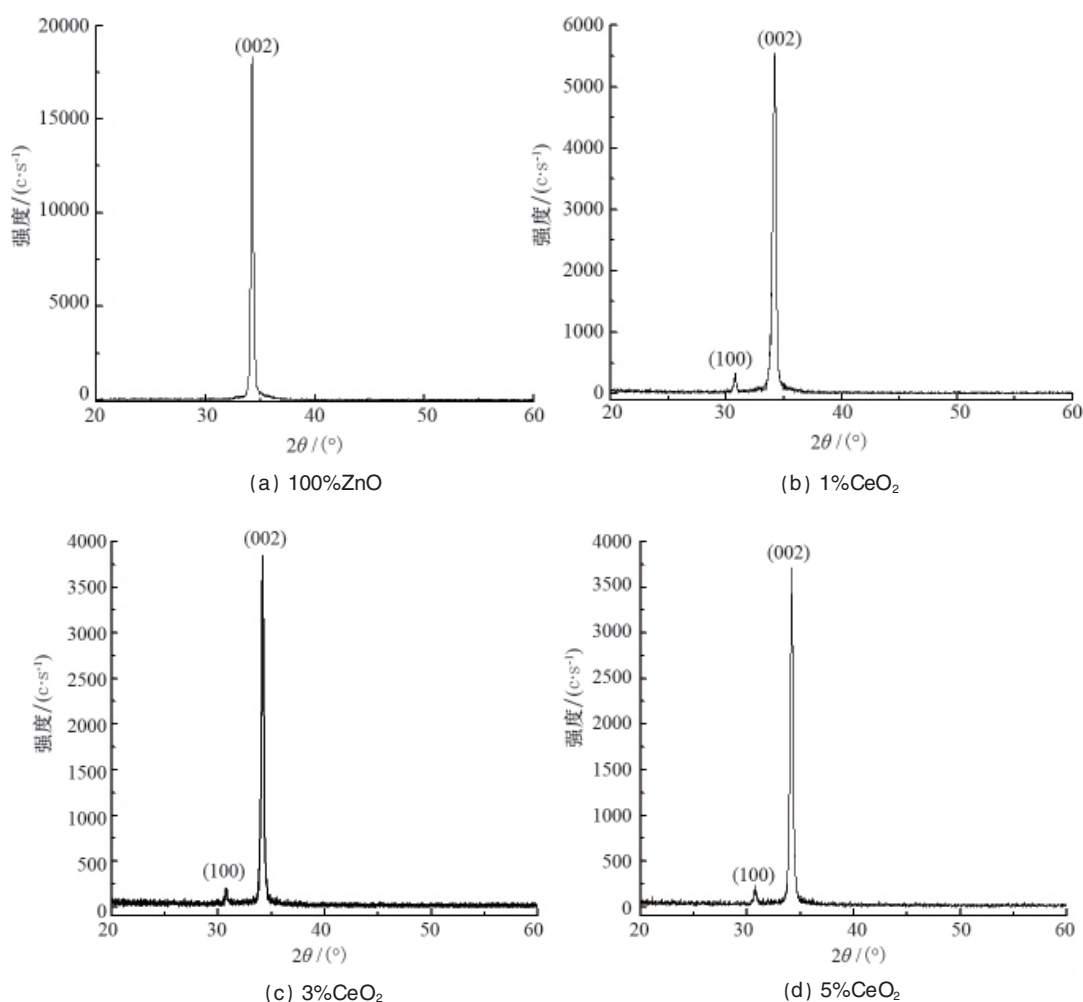


图 1 纯 ZnO 和掺不同含量 CeO<sub>2</sub> 的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of CeO<sub>2</sub>-doped and undoped ZnO thin films

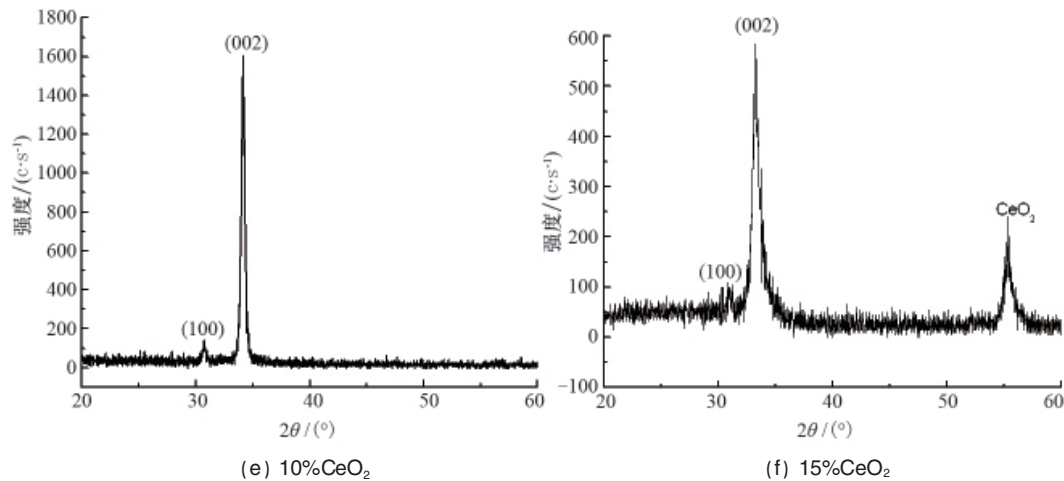


图 1 纯 ZnO 和掺不同含量 CeO<sub>2</sub> 的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱 (续)  
Fig. 1 X-ray diffraction spectra of CeO<sub>2</sub>-doped and undoped ZnO thin films (continued)

峰的强度小于纯 ZnO 薄膜,表明样品中 ZnO 为 C 轴择优取向生长,这里的 C 轴就是指(002)晶面的晶轴,但其取向度低于纯 ZnO 薄膜。此外,当 CeO<sub>2</sub> 的质量分数超过 1%后,衍射谱上还出现了 ZnO(100)晶面的衍射峰,并且其强度随着 CeO<sub>2</sub> 的质量分数的增加而相应增加,但 CeO<sub>2</sub> 的质量分数达到

15%时,衍射谱上出现了 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰。

根据公式计算得到薄膜的晶粒尺寸  $D$ 、薄膜 C 轴的应变  $\varepsilon$  和薄膜中沿 C 轴的应力  $\sigma$ 。计算结果见表 1。所有样品的  $d$ -晶面间距值都大于体材的标准值  $d_0$ -标准晶面间距,说明薄膜中 C 轴方向始终存在着张应力。

表 1 掺杂 ZnO 薄膜样品的 XRD 分析数据  
Table 1 XRD data of CeO<sub>2</sub> doped ZnO thin films

试样	未掺杂	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
$d/\text{Å}$	2.61418	2.61978	2.62172	2.62190	2.62397	2.69083
$\sigma/\text{MPa}$	2.123	3.099	3.438	3.470	3.830	15.4855
$2\theta/(\text{°})$	34.2532	34.199	34.1729	34.1706	34.1428	33.2694
$B/(\text{°})$	0.248	0.250	0.257	0.291	0.334	0.710
$D/\text{nm}$	35.037	25.553	33.803	29.853	26.008	12.206

表 1 说明 ZnO 薄膜中始终存在着内应力。CeO<sub>2</sub> 掺杂后,由于 Ce<sup>4+</sup>的作用,使得晶格畸变进一步增大,薄膜中由此产生的内应力也成倍增加。此外,随着薄膜中 Ce 含量的逐渐增加,薄膜的晶粒尺寸也逐渐减小,说明薄膜中的 Ce 抑制了 ZnO 晶粒的生长速度和取向程度。

ZnO 中掺入了 CeO<sub>2</sub> 后,由于 Zn、Ce、O 三种元素不能形成化合物,而 Ce<sup>4+</sup>的半径为 0.80Å,所以一部分 Ce<sup>4+</sup>会进入 ZnO 晶格代替 Zn<sup>2+</sup>。当掺入少量的 CeO<sub>2</sub> 时,Ce<sup>4+</sup>主要进入 ZnO 晶格位置,引起 ZnO 晶格的微小膨胀,ZnO(002)晶面的晶面间距增大,从 2.61418Å 增加至 2.62397Å,由于晶格畸变的增加导致了薄膜中的内应力也相应增加。随着 CeO<sub>2</sub> 掺入量的增加,引起 ZnO 晶格的进一步松弛,(002)晶面的晶面间距也随之逐渐增加,达到 2.69083Å;当 CeO<sub>2</sub> 的质量分数超过 1%时,由于薄膜中含有较多的缺陷,它们产生的附加能量使得 ZnO(002)晶面不再是唯一的低能面,还存在着其他能量较低的晶面(100),因此 ZnO 将呈混晶方式生长。由于 ZnO 的晶粒同时有多个生长方向,因而抑制了 ZnO 晶粒(002)取向生长

的速度,导致晶粒尺寸的逐渐降低。当 CeO<sub>2</sub> 的质量分数进一步增大至 15%时,在 ZnO 晶界将析出 CeO<sub>2</sub> 相,CeO<sub>2</sub> 的产生也显著抑制了 ZnO 晶粒的取向生长,衍射峰的强度明显下降,峰的宽度增加。

## 2.2 紫外吸收性能研究

图 2 是未掺杂和掺 CeO<sub>2</sub> 后的 ZnO 薄膜的紫外吸收光谱图比较。

从图 2 可以看出,CeO<sub>2</sub> 掺杂样品与纯 ZnO 薄膜的吸收谱的形状没有大的改变,吸收峰形基本一致,主要区别:① 15% CeO<sub>2</sub> 掺杂后显著增强了 ZnO 薄膜的紫外吸收能力,吸收强度明显增大;② 吸收边稍微向短波方向移动,吸收边的斜率就有微小的提高;③ 吸收峰的宽度略微增大;④ 10%CeO<sub>2</sub> 掺杂后,样品基本上具有上述改变,但其吸收强度没有大的改善,与纯 ZnO 比较接近。可以看出,ZnO 薄膜中掺入了适量的 CeO<sub>2</sub>,可以增强 ZnO 薄膜原波段的紫外吸收能力。

Ce<sup>4+</sup>的掺杂使薄膜中激子的浓度增加,向导带跃迁的激子增多,吸收峰的强度增加。由于 CeO<sub>2</sub> 在 UVB 和 UVC 波段

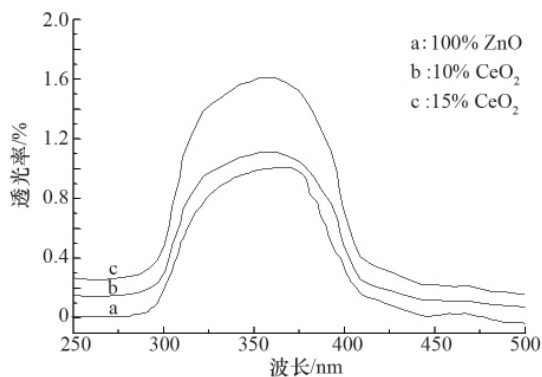


图 2 未掺杂和掺  $\text{CeO}_2$  后的  $\text{ZnO}$  薄膜的紫外吸收光谱图  
Fig. 2 Ultra-violet absorption spectra of  $\text{CeO}_2$ -doped and undoped  $\text{ZnO}$  thin films

有着较强的吸收,15% $\text{CeO}_2$  掺杂的  $\text{ZnO}$  薄膜中,在  $\text{ZnO}$  薄膜中形成了一定的  $\text{CeO}_2$  相,使得掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜在 UVB 和 UVC 波段的吸收明显提高。因此, $\text{CeO}_2$  是增强  $\text{ZnO}$  薄膜紫外吸收能力的一种有效物质。

由于掺入的 Ce 使  $\text{ZnO}$  晶格松弛,晶格间距增大,原子的交迭程度降低,引起  $\text{ZnO}$  平均带隙增大,从而使激子从价带顶跃迁到导带底所需光子的能量增大,表现为吸收光谱中吸收边向短波方向移动。

### 3 结论

1) 通过在靶材中混入  $\text{CeO}_2$  粉末,利用磁控溅射技术可以分别制备出含 Ce 的  $\text{ZnO}$  薄膜;Ce 以置换原子的形式存在, $\text{ZnO}$  仍然 C 轴择优生长。

2) 本征点缺陷与深能级掺杂组元对电子束缚能的影响机制不同,本征点缺陷主要通过影响晶格间距而起作用,而掺杂组元则主要通过直接影响电子运动而起作用。

3) 经  $\text{CeO}_2$  掺杂的  $\text{ZnO}$  薄膜的紫外吸收性能得到改善,

$\text{ZnO}$  的紫外吸收峰发生蓝移,且吸收强度增大,在远紫外波段的吸收也得到增强。

### 参考文献 (References)

- [1] Bachari E M, Baud G, Amor SB, et al. Structural and optical properties of sputtered  $\text{ZnO}$  films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 348(1-2): 165-172.
- [2] Inukai T, Matsuoka M, Ono K. Characteristics of zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron-mode electron cyclotron resonance sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 257(1): 22-27.
- [3] Ondo-Ndong R, Ferblantier G. Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 255(1-2): 130-135.
- [4] Molarious J, Kaitila J. Piezoelectric  $\text{ZnO}$  films by r.f. sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2003, 14 (5-7): 431-435.
- [5] Horio N, Hiramatsu M, Yoko T. Application of zinc oxide varistors [J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 81(6): 1622-1632.
- [6] 吕建国, 汪雷, 叶志镇.  $\text{ZnO}$  薄膜的最新研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 303-308.  
Lu Jianguo, Wang Lei, Ye Zhizhen. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2002, 8(3): 303-308.
- [7] 黄焱球, 刘梅冬, 李珍.  $\text{ZnO}$  薄膜的拉曼光谱研究 [J]. 功能材料, 2002, 33(6): 653-655.  
Huang Yanqiu, Liu Meidong, Li Zhen. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(6): 653-655.
- [8] 井立强, 孙晓君, 郑大方.  $\text{ZnO}$  超微粒子的量子尺寸效应和光催化性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 33(3): 344-348.  
Jing Liqiang, Sun Xiaojun, Zheng Dafang. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005, 33(3): 344-348.
- [9] 薛忠营, 张德恒, 王卿璞.  $\text{ZnO}$  薄膜材料的发光谱 [J]. 功能材料, 2003, 34(1): 17-19.  
Xue Zhongying, Zhang Deheng, Wang Qingpu. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(1): 17-19.

(责任编辑 岳臣)

### ·学术动态·

## “2011 年中国控制会议 CCC2011”征文

由中国自动化学会主办的“2011 年中国控制会议 CCC2011”将于 2011 年 7 月 22 日在烟台市举行。

会议征文内容包括:系统理论与控制理论;控制设计方法;非线性系统及其控制;智能机器人;复杂性与复杂系统;故障诊断与可靠控制;分布参数系统;通信网络系统;稳定性与镇定;计算机控制系统;随机系统;网络化控制系统;系统建模与辨识;多智能体系统与分布式控制;传感器网络;最优控制;新能源中的控制技术;优化与调度;节能与环保中控制技术;鲁棒控制;数据驱动与建模控制;自适应控制与学习控制;量子控制与信息;变结构控制;遗传算法与演化计算;神经网络;CIMS 与制造系统;模糊系统与模糊控制;交通系统;模式识别与信号处理;系统生物学;预测控制;控制在社会经济系统中的应用;运动控制;工业系统。

征文截止时间:2011 年 1 月 15 日。

电话:0535-6902543;电子信箱:wpj@ytu.edu.cn。

会议网址: <http://ccc11.ytu.edu.cn/>。

