第 37 卷第 2 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 37, No. 2
2016 年 4 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Apr. 2016

文章编号:1008-1542(2016)02-0180-05　　doi:10.7535/hbkd.2016yx02011

溶胶-凝胶法制备 ZnO 及 Fe 掺杂 ZnO 薄膜及其表征

张　欣,王建刚,马　静,胡建文

(河北科技大学材料科学与工程学院,河北石家庄　050018)

摘　要: 采用溶胶-凝胶法在玻璃基体上制备了 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜,并通过扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射仪和紫外-可见分光光度计对所制备薄膜的表面形貌、结构和光学性能进行分析。结果表明,2 种薄膜均表面光滑,为沿(101)晶面取向的纤锌矿结构;与 ZnO 薄膜相比,Fe 掺杂 ZnO 薄膜表面更光滑,且晶粒尺寸从 58.512 nm 减小到 36.460 nm;另外,Fe 掺杂后,沿(101)晶面的取向程度减弱,且禁带宽度由 3.1 eV 增大到 3.4 eV。

关键词: 薄膜技术;ZnO 薄膜;Fe 掺杂;溶胶-凝胶法;结构;光学性能

中图分类号: TN304　　**文献标志码:** A

Preparation and characterization of ZnO and Fe-doped ZnO films by sol-gel method

ZHANG Xin, WANG Jiangang, MA Jing, HU Jianwen

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: ZnO and Fe-doped ZnO thin films are prepared on glass substrate by sol-gel method, and the surface morphology, structure and optical property are analyzed by scanning electron microscope (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis-NIR spectrophotometer. The results show that both films have a smooth surface and a hexagonal wurtzite structure with orienting along the (101) plane. Compared with the ZnO film, the surface of Fe-doped ZnO film becomes smoother, and its grain size decreases from 58.512 nm of the ZnO film to 36.460 nm. Moreover, after Fe doping, the orientation degree of (101) plane is weakened, and the optical band gap energy increases from 3.1 eV of the ZnO film to 3.4 eV.

Keywords: thin film technology; ZnO film; Fe-doped; sol-gel method; structure; optical property

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带Ⅱ-Ⅵ族半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能为 60 meV,具有优异的光学性能、电学性能、机械性能、化学稳定性及生物相容性,且无毒、易掺杂。因此,ZnO 在紫外探测器、太阳能电池、光催化、光发射二极管等方面都有广泛的应用前景[1-2]。

目前,ZnO 薄膜的制备方法有分子束外延法(MBE)、化学气相沉积法(CVD)、物理气相沉积法(PVD)、

收稿日期:2015-05-07;修回日期:2015-06-17;责任编辑:王海云

基金项目:河北省教育厅应用基础研究项目(QN20131015)

作者简介:张　欣(1977—),女,河北石家庄人,讲师,博士,主要从事材料表面改性及功能薄膜方面的研究。

E-mail:zhxin5210@126.com

张　欣,王建刚,马　静,等.溶胶-凝胶法制备 ZnO 及 Fe 掺杂 ZnO 薄膜及其表征[J].河北科技大学学报,2016,37(2):180-184.

ZHANG Xin, WANG Jiangang, MA Jing, et al. Preparation and characterization of ZnO and Fe-doped ZnO films by sol-gel method[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2016,37(2):180-184.

脉冲激光沉积法（PLD）、溶胶-凝胶法（sol-gel）等，其中 sol-gel 法具有成本低、设备简单、制备温度低、成分可控、易在各种形状基体上成膜的优点[3]。另外，ZnO 薄膜可通过掺杂其他金属元素来改善其光学、电学及磁学性能[4-5]。如通过掺杂 Ag，Cu 和 Li 元素可获得 p 型 ZnO 薄膜，这对于 ZnO 光电器件是很重要的[6-8]。而 Cd，Mg 和 Al 元素的掺杂可调节 ZnO 薄膜的能隙宽度，这是评价半导体性能的一个重要参数[9-11]。对于 Fe 掺杂 ZnO 薄膜，一些理论研究结果表明其在室温下可拥有铁磁性能，因此大多数研究主要集中于 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的铁磁行为[12-13]，但对于其结构、光学和电学性能的研究较少。本文即通过 sol-gel 法制备 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜，并对其表面形貌、结构及光学性能进行了研究。

1　实验部分

1.1　溶胶的合成

本实验选择二水合乙酸锌（$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$）为前驱体，无水乙醇（$CH_3CH_2OH$）为溶剂，三乙醇胺（$(HOCH_2CH_2)_3N$）为稳定剂。将一定量的二水合乙酸锌溶于无水乙醇中（二者物质的量比为 1 ： 120），再加入与二水合乙酸锌等物质的量的三乙醇胺，然后在 60 ℃充分搅拌 2 h，最后可得稳定透明的无色溶胶。所得溶胶在室温下放置 24 h 后即可进行镀膜。Fe 掺杂 ZnO 溶胶是在制备 ZnO 溶胶过程中加入硝酸铁，Fe 离子的掺杂浓度为 0.5 mol/L。

1.2　薄膜的制备

本实验采用浸渍提拉法涂覆薄膜。涂覆前，玻璃基体依次通过丙酮、乙醇和蒸馏水进行清洗，然后吹干备用。以上清洗过程可有利于薄膜涂覆，并提高与基体的结合度。将洁净的玻璃片匀速浸入溶胶中，静置 1 min 后，再以一定速度垂直向上提拉基体，然后放入 100 ℃的烘箱中干燥 1 h，最后于 450 ℃退火 1 h，即可得所需薄膜。

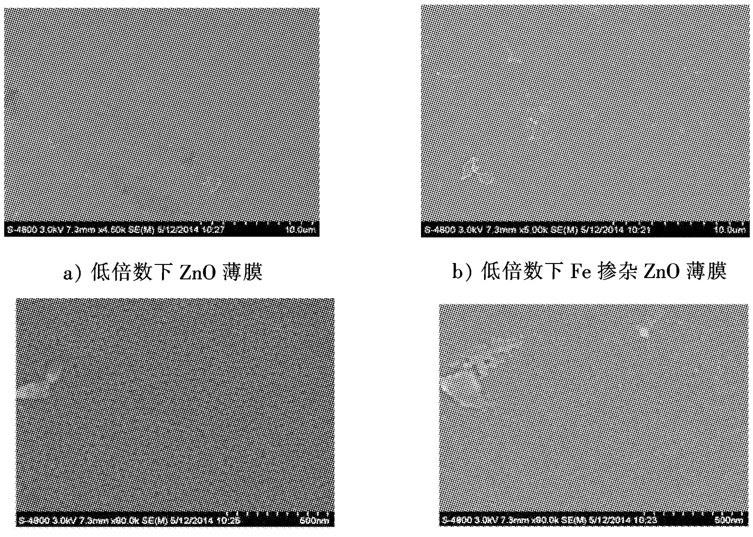
1.3　薄膜的表征

分别用 S-4800 扫描电镜（SEM）和 Multimode 原子力显微镜（AFM）观察薄膜表面形貌，AFM 测量采用轻敲模式。用 SmartLab X 射线衍射仪（XRD）进行物相结构分析，采用 Cu 靶作为辐射源（波长为 0.154 06 nm）。用 UV2600 紫外/可见分光光度计测量薄膜的光学性能。

2　结果与讨论

2.1　表面形貌

图 1 给出了 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片。在低倍数下（见图 1 a）和图 1 b）），2 种薄膜都呈现为均匀致密的表面，且没有明显的缺陷（如裂纹、孔洞等）。在高倍数下（见图 1 c）和图 1 d）），ZnO 薄膜表现



a）低倍数下 ZnO 薄膜　　b）低倍数下 Fe 掺杂 ZnO 薄膜

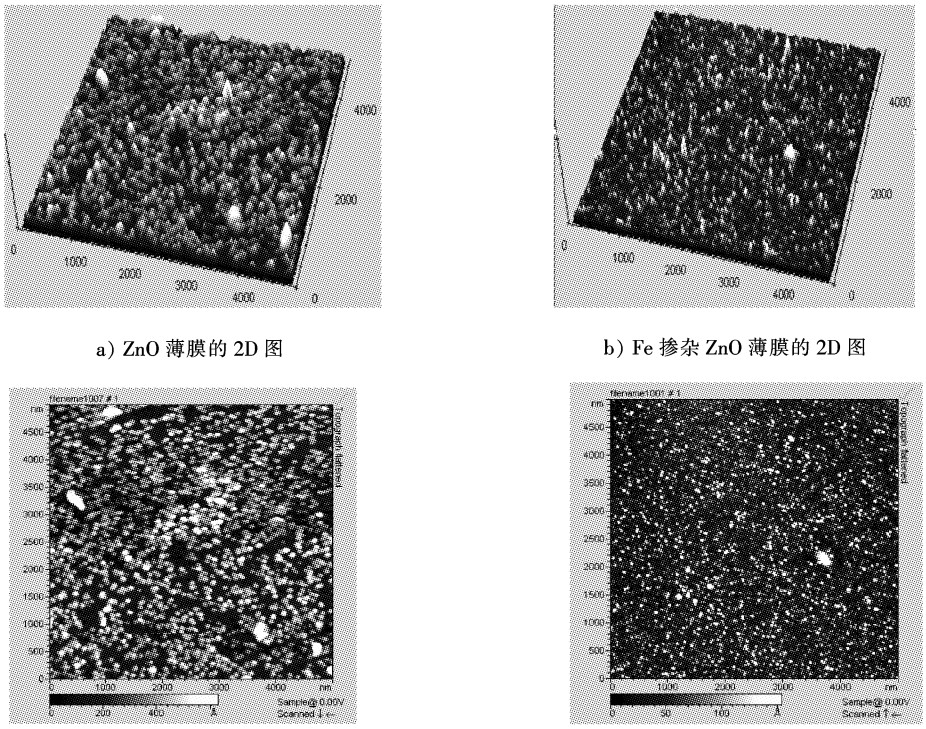
c）高倍数下 ZnO 薄膜　　d）高倍数下 Fe 掺杂 ZnO 薄膜

图 1　ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of ZnO and Fe-doped ZnO films

为颗粒状形貌；与其相比，Fe 掺杂并没有改变薄膜的形貌，但颗粒尺寸显著减小，而且薄膜更光滑。

通过 AFM 进一步观察 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的表面形貌，如图 2 所示。2 种薄膜表面均无明显缺陷的堆积颗粒状，且颗粒优先沿与基体垂直的方向生长。ZnO 薄膜的颗粒平均直径约为 60 nm，高度约为 26.960 4 nm；Fe 掺杂后，颗粒减小到直径约 35 nm，高度约 5.136 6 nm。另外，Fe 掺杂后薄膜的表面粗糙度也由 30.318 3 nm 减小到 6.026 6 nm，这可能与 ZnO 颗粒的细化有关。该结果表明 Fe 掺杂后可获得更光滑、质量更好的薄膜。这与 SEM 观察到的结果一致。另外，通过 AFM 测得 ZnO 薄膜的厚度为 1 379.434 nm，而掺 Fe 的 ZnO 薄膜的厚度为 796.501 nm，即掺杂后薄膜厚度较小。



a) ZnO 薄膜的 2D 图　　b) Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 2D 图

c) ZnO 薄膜的 3D 图　　d) Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 3D 图

图 2　ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 图

Fig. 2　3D and 2D AFM images of ZnO and Fe-doped ZnO films

2.2　结构分析

图 3 给出了 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。在图谱中，约 24°处的宽衍射峰来自于基体的无定形 SiO_2[14]。其余的 7 个衍射峰符合 ZnO 晶体的标准衍射峰形(JCPDS 36－1451)[15]，也就是说，2 种薄膜均为多晶六角纤锌矿结构。图谱中从低角度到高角度的 7 个衍射峰依次对应于(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面。除了这些衍射峰外，没有与 Fe 相关的衍射峰出现，这表明 Fe 掺杂并没有显著改变薄膜的晶体结构。然而，Fe 掺杂后，薄膜的衍射峰位置向高角度偏移，即分别由 31.925°，34.408°，36.307°，47.743°，56.688°，63.109°和 68.031°偏移到 32.769°，35.710°，37.622°，49.381°，59.024°，65.233°和 70.944°。这表明 Fe 离子进入到了 ZnO 晶格，即 Fe 离子取代了部分 Zn 离子，因此也导致了薄膜中应力的增大。该结果与其他 sol-gel 沉积 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的结果一致[16-18]。根据布拉格方程，晶面间距(d)可通过式(1)进行计算。

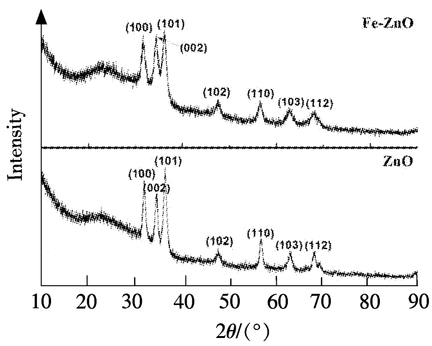


图 3　ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of ZnO and Fe-doped ZnO films

$$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta}, \tag{1}$$

式中：λ 为 X 射线波长，θ 为布拉格衍射角。

Fe 掺杂后，由于衍射峰偏移到高角度，相应的晶面间距减小。这是因为 Fe 离子半径(0.68 nm)比 Zn 离子半径(0.74 nm)小，ZnO 晶格中 Fe 离子的取代会使晶格常数减小，即晶格体积收缩。另外，从图 3 中也可观察到 Fe 掺杂使得衍射峰的相对强度减弱，这说明 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的晶态质量减弱。这可能是由于 Fe 离子取代 Zn 离子引起晶格的变形而造成的。文献[16—18]也报道了当 Fe 掺杂浓度高于 1 at.%时，薄膜的晶态质量会减弱。

为获得高的电阻率和压电应变常数，需制得 C 轴(即沿(002)晶面)择优取向的 ZnO 薄膜。本实验所制得的 ZnO 薄膜没有明显的 C 轴择优取向，但掺 Fe 后 ZnO 薄膜的 C 轴择优取向增强。文献[19]中指出薄膜厚度和退火处理对 ZnO 薄膜的生长择优取向有很大的影响。薄膜的晶粒尺寸(D)可通过谢勒公式进行计算[20-21]。

$$D=\frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}, \tag{2}$$

式中：D 为垂直于基片方向(即沿(002)晶面)的晶粒尺寸，λ 为 X 射线波长，θ 为布拉格衍射角，β 为衍射峰的半高宽。

由图 3 测出 ZnO 薄膜和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜(002)晶面衍射峰的半高宽分别为 0.563°和 0.627°，然后根据式(2)可得出其晶粒尺寸分别为 58.512 nm 和 36.460 nm。由此可见，Fe 掺杂后薄膜的晶粒尺寸会减小，这与表面形貌观察结果是一致的。晶粒尺寸的减小归因于 Fe 离子和 Zn 离子的半径差而导致薄膜中产生的应力，从而阻止了晶粒的长大[22-23]。随着晶粒尺寸的减小，ZnO 的阈值电压会减小，用其作压敏材料时会更加的灵敏。

2.3　光学性能

图 4 给出了 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的吸收光谱。可观察到图中 2 种薄膜的吸收光谱曲线变化趋势大致相同：在 300～400 nm 紫外光范围内有 1 个强吸收，而在 400～500 nm 可见光范围内有很高的透过率。薄膜对紫外光的强吸收源于电子跃迁的本征吸收[24]。另外，Fe 掺杂使得吸收增强，这可能是由于 Fe 掺杂导致了薄膜中缺陷的增加。从图 4 中可看到 2 种薄膜的吸收限约为 370 nm。但相比较而言，Fe 掺杂 ZnO 薄膜的吸收限向短波长有所偏移，这与文献[16]的报道相一致。另外，这种现象在 Al 掺杂 ZnO 薄膜中也经常出现[25-26]。薄膜的禁带宽度(E_g)可根据半导体的光学吸收限(λ_g)和禁带宽度(E_g)的关系进行计算，如式(3)所示。

$$E_g=\frac{hc}{\lambda_g}=\frac{1\ 240}{\lambda_g}。 \tag{3}$$

由式(3)计算可得，ZnO 薄膜的 E_g 为 3.1 eV，Fe 掺杂后薄膜的 E_g 提高到 3.4 eV。该结果与文献[16]中的结果类似，但与文献[17]的结果相反。Fe 掺杂后 ZnO 薄膜光学禁带的变化与 Fe 离子的价态有关。如果 Fe^{3+} 进入晶格取代 Zn^{2+}，会使自由载流子浓度增加，增加的载流子首先占据导带中的低能级。当紫外线辐照时，价带中的电子会越过禁带进入导带，但导带中的低能级已被占据，所以只能跃迁到高能级，这也就相当于增加了禁带的宽度[27]。因此，可以认为本实验中 Fe 掺杂 ZnO 薄膜中的 Fe 离子主要为 Fe^{3+}。禁带宽度的增加会导致开路电压增大，进而可提高其最高工作温度。另一方面，从图 4 中还可观察到 Fe 掺杂后可提高薄膜的透过率，这主要是因为薄膜表面粗糙度的下降[28]。

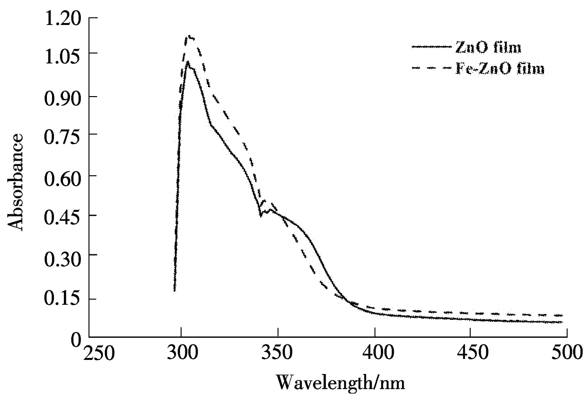


图 4　ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的吸收光谱

Fig. 4　Absorption spectra of ZnO and Fe-doped ZnO films

3　结　论

通过 sol-gel 法在玻璃基体上制备了 ZnO 和 Fe 掺杂 ZnO 薄膜。与 ZnO 薄膜相比，Fe 掺杂 ZnO 薄膜的表

面更光滑，且颗粒尺寸从 58.512 nm 减小到 36.460 nm。2 种薄膜都呈现为六角纤锌矿结构，并沿(101)面优先生长，但 Fe 掺杂使(101)面的取向程度变弱。另外，Fe 掺杂后，薄膜的光学禁带由 3.1 eV 增大到 3.4 eV。

参考文献/References:

[1] NICKEL N H. Zinc Oxide-a Material for Micro and Optoelectronic Applications[M]. Berlin:Springer, 2005.

[2] 裴娟，韩亚楠. Zn/ZnO 纳米线电极的制备及其在柔性杂化太阳电池中的应用[J]. 河北科技大学学报，2014，35(6)：543-547.
PEI Juan, HAN Yanan. Preparation of Zn/ZnO electrode and its application in flexible hybrid solar cells[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(6): 543-547.

[3] ZNAIDI L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review[J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 174(1/2/3): 18-30.

[4] TSAY C Y, LEE W C. Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(1): 60-65.

[5] 文军，陈长乐，潘峰，等. 掺杂 ZnO 薄膜的研究现状[J]. 材料导报，2008，22(5)：274-286.
WEN Jun, CHEN Changle, PAN Feng, et al. Recent research progress in doped ZnO thin films[J]. Materials Review, 2008, 22(5): 274-286.

[6] XIAN F L, MIAO K B, BAI X C, et al. Characteraction of Ag-doped ZnO thin film synthesized by sol-gel method and its using in thin film solar cells[J]. Optik, 2013, 124(21): 4876-4879.

[7] BAHS Z B, ORAL A Y. Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films[J]. Optical Materials, 2007, 29(6): 672-678.

[8] FUJIHARA S, SASAKI C, KIMURA T. Effects of Li and Mg doping on microstructure and properties of sol-gel ZnO thin films[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10/11): 2109-2112.

[9] 黄凯，吕建国，刘先松，等. 溶胶-凝胶法制备 Mg^{3+} 掺杂 ZnO 薄膜的微结构和光学性质[J]. 人工晶体学报，2010，39(5)：1171-1175.
HUANG Kai, LYU Jianguo, LIU Xiansong, et al. Microstructure and optical properties of Mg-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(5): 1171-1175.

[10] 岂云开，顾建军，李志文，等. Al 掺杂 ZnO 薄膜的结构研究[J]. 河北科技大学学报，2011，32(2)：115-119.
QI Yunkai, GU Jianjun, LI Zhiwen, et al. Study on structure of aluminum-doped zinc oxide films[J]. Journal of Hebei University of Scinece and Technology, 2011, 32(2): 115-119.

[11] SHAHZAD M B, QI Y, LU H, et al. A study on the Al doping behavior with sol aging time and its effect on structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films[J]. Thin Solid Films, 2013, 534(5): 242-248.

[12] WEI X X, SONG C, GENG K W, et al. Local Fe structure and ferromagnetism in Fe-doped ZnO films[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(31): 7471-7479.

[13] KARMAKAR D, MANDAL S K, KADAM R M, et al. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory[J]. Physical Review B, 2007, 75(14): 144404.

[14] GARCIA-CERDA L A, MENDOZA-GONZALEZ O, PEREZ-ROBLES J F, et al. Structural characterization and properties of colloidal silica coatings on copper substrates[J]. Materials Letters, 2002, 56(4): 450-453.

[15] SHAKTI N, GUPTA P S. Structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin film[J]. Applied Physics Research, 2010, 2(1): 19-28.

[16] XU L H, LI X Y. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(6): 851-855.

[17] GOKTAS A, MUTLU I H, YAMADA Y. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. Superlattices and Microstructures, 2013, 57(5): 139-149.

[18] 徐林华，李相银，袁俊. Fe 掺杂对 ZnO 薄膜的微结构与光学性质的影响[J]. 郑州大学学报(工学版)，2008，29(4)：34-37.
XU Linhua, LI Xiangyin, YUAN Jun. Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2008, 29(4): 34-37.

[19] KIM Y S, TAI W P, SHU S J. Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process [J]. Thin Solid Films, 2005, 491(1/2): 153-160.

[20] VETTUMPERUMAL R, KALYANARAMAN S, THANGAVEL R. A comparative study of structural, surface morphology and optical properties of Na and Mg codoped ZnO nanocrystalline thin films prepared using sol-gel spin coating technique[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1059(2): 61-67.

[21] RAOUFI D, RAOUFI T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(11): 5812-5817.

[22] CHEN Z C, ZHUGE L J, WU X M, et al. Initial study on the structure and optical properties of $Zn_{1-x}Fe_xO$ films[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(13): 5462-5465.

[23] WANG J F, CAI J N, LIN Y H, et al. Room-temperature ferromagnetism observed in Fe-dopped NiO[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(20): 202501.

[24] WANG X B, SONG C, LI D M, et al. The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(3): 1639-1643.

[25] XU Z Q, DENG H, LI Y, et al. Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(2): 354-358.

[26] ORAL A Y, BAHSI Z B, ASLAN M H. Microstructure and optical properties of nanocrystalline ZnO and ZnO:(Li or Al) thin films[J]. Applied Surface Science,2007, 253(10): 4593-4598.

[27] WANG L M, LIAO J W, PENG Z A, et al. Doping effects on the characteristics of Fe/ZnO films: Valence transition and hopping transport[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(2): H138-H142.

[28] TSAY C Y, FAN K S, LEI C M. Synthesis and characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 512(1): 216-222.