

文章编号: 1000-7032(2008)06-1036-05

溶胶-凝胶法制备  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜及其发光性质

周 军, 方庆清\*, 王保明, 李 貌, 闫方亮, 王胜男

(安徽大学物理与材料科学学院 光电信息获取与控制教育部重点实验室, 安徽 合肥 230039)

摘要: 采用溶胶-凝胶工艺在玻璃衬底上制备了  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 薄膜。X 射线衍射 (XRD) 谱测试结果发现: 在  $0.1 < x < 0.3$  范围内, 薄膜仍然保持纯 ZnO 六角纤锌矿结构, (002) 面衍射峰位向大角度方向移动;  $x > 0.3$  时出现 MgO 立方相。薄膜光致发光谱研究表明紫外发光峰随 Mg 含量的增加向短波方向移动, 且随着退火温度的升高发生明显蓝移, 禁带宽度增大。但是退火温度为 590 °C 的样品较 560 °C 样品的发光峰出现红移。

关 键 词: 氧化锌薄膜; 结构; 禁带宽度; 光致发光

中图分类号: O482.31; TN304.21

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

ZnO 是一种重要的直接带隙的宽禁带半导体材料, 已被广泛应用到表面声波谐振器件<sup>[1]</sup>、压电器件<sup>[2]</sup>、太阳能电池和光发射等领域。室温下带隙宽度约为 3.4 eV, 激子束缚能高达 60 meV<sup>[3]</sup>, 具有纤锌矿结构, 属六方晶系。ZnO 化学稳定性好、材料来源丰富、价格低廉, 通过掺杂具有很好的磁、光、电性能<sup>[4~7]</sup>, 是极具潜力的光电器件材料。目前  $Mg_{1-x}Zn_xO$  薄膜作为一种新兴的光电材料, 引起了人们的浓厚兴趣, 通过改变 Mg 的含量可使禁带宽度在 3.3~7.8 eV<sup>[5~7]</sup> 连续可调, 从而可以制得覆盖从蓝光到紫外光谱区域的半导体激光器。带隙连续可调, 可以用来作为  $ZnO/Mg_{1-x}Zn_xO$  半导体量子阱及超晶格等结构的势垒层。因此, 对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜制备和性质的研究是一项很有意义的课题。制备 ZnO 薄膜的方法很多, 有射频溅射法、分子束外延 (MBE) 法、脉冲激光沉积 (PLD) 法、化学气相沉积法、溶胶-凝胶 (sol-gel) 法<sup>[8]</sup>、水热法<sup>[9]</sup>、电子束蒸发法、锌膜氧化法等等。溶胶-凝胶法工艺简单, 适合大面积制备。本文采用溶胶-凝胶法制备出不同 Mg 含量掺杂的 ZnO 薄膜, 研究了不同 Mg 含量、不同退火温度对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的微结构及光学性质的影响。

## 2 实 验

本实验所使用的主要原料有二水合乙酸锌 [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 分析纯]、四水合乙酸镁 [ $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , 分析纯]、聚乙烯醇 (PVA) 等, 衬底为玻璃片。 $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的制备过程如下: 将一定量的 PVA 粉末溶于 80 °C 的去离子水中, 配制成 6% 的 PVA 胶体; 加入物质的量比为  $(1-x):x$  的分析纯醋酸锌 [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ] 与分析纯醋酸镁 [ $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ], 金属离子的总浓度为 0.3 mol/L, 充分搅拌, 直到溶液形成透明溶胶。将溶胶滴加到清洗过的玻璃衬底上, 利用甩胶机 (2500 r/min) 将溶胶均匀涂覆, 在 150 °C 的烘箱中放置 5 min, 以上过程重复数次, 达到所需要的厚度。最后将样品以 5.5 °C/min 的速率升温退火, 不同退火温度下保温 1 h。为了分析  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的性能以及  $Mg^{2+}$  掺杂对样品微结构的影响, 制备了不同镁含量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜和不同热处理温度制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜。

## 3 结果与讨论

3.1  $Mg^{2+}$  含量对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜结构的影响

$Zn_{1-x}Mg_xO$  由 ZnO 与 MgO 按一定组分固溶

收稿日期: 2008-01-10 修订日期: 2008-10-22

作者简介: 周军 (1983-), 男, 安徽巢湖人, 主要从事功能薄膜材料的研究。

E-mail: fzz886@163.com

\*: 通讯联系人; E-mail: physfangqq@126.com, Tel: (0551) 5107272

而成。ZnO 是纤锌矿结构, 六方晶系, 晶格常数  $a = 0.32495 \text{ nm}$ ,  $c = 0.52069 \text{ nm}$ <sup>[3]</sup>; MgO 是 NaCl 结构, 立方晶系, 晶格常数  $a = 0.424 \text{ nm}$ 。由于 Zn<sup>2+</sup> 离子半径 (0.060 nm) 和 Mg<sup>2+</sup> 离子半径 (0.057 nm) 接近<sup>[10]</sup>, Mg<sup>2+</sup> 离子和 Zn<sup>2+</sup> 离子在各自氧化物晶格中互相替换形成替位 Zn<sub>1-x</sub>MgO 结构, 晶格畸变较小。

图 1 给出了 Mg 含量  $x$  分别为 0.1, 0.2, 0.3 的 Zn<sub>1-x</sub>MgO 薄膜的 X 射线衍射谱。薄膜厚度为 15 层, 样品热处理时的升温速率为 5.5 °C/min, 退火温度为 500 °C。可以看出, 所有样品的衍射峰都对应着纤锌矿 ZnO 多晶结构, 没有出现与 MgO 立方相有关的衍射峰 (峰位在 43°)。这意味着 Mg<sup>2+</sup> 离子进入了 ZnO 薄膜的晶格中, 取代 Zn<sup>2+</sup> 离子的位置, 仍然保持 ZnO 纤锌矿结构。

样品微结构计算数据如表 1 所示。从表 1 我们可以看出, 随 Mg 含量的增加, Zn<sub>1-x</sub>MgO 薄膜三个主衍射峰均向大角度方向移动, 这是因为 Mg<sup>2+</sup>

离子半径 (0.057 nm) 比 Zn<sup>2+</sup> 离子半径 (0.060 nm) 略小, Mg<sup>2+</sup> 离子取代 Zn<sup>2+</sup> 离子后引起晶格常数变小所致。从表中可以看到  $x$  值从 0.1 变化到 0.3 样品 (002) 衍射峰的半峰全宽 (FWHM) 有微弱的增加, 这说明随 Mg 掺入量的增加, 样品结晶质量有所下降。

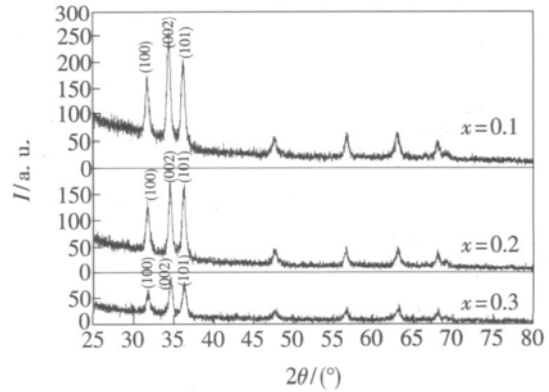


图 1 Zn<sub>1-x</sub>MgO 薄膜的 XRD 谱,  $x = 0.1, 0.2, 0.3$

Fig 1 The XRD patterns of Zn<sub>1-x</sub>MgO films with  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  respectively

表 1 不同 Mg 含量的 Zn<sub>1-x</sub>MgO 薄膜的微结构参数

Table 1 The microstructure parameters of Zn<sub>1-x</sub>MgO films with different Mg content

结构常数	Zn <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O	Zn <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O	Zn <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.3</sub> O
2θ(100) / (°)	31.68	31.70	31.76
2θ(002) / (°)	34.44	34.48	34.60
2θ(101) / (°)	36.24	36.32	36.34
$d(100) / \text{nm}$	0.2822	0.2820	0.2815
$d(002) / \text{nm}$	0.2602	0.2599	0.2590
$d(101) / \text{nm}$	0.2477	0.2471	0.2470
$B / \text{rad}(002)$	0.0069	0.0071	0.0076
$a / \text{nm}$	0.3259	0.3257	0.3251
$c / \text{nm}$	0.5204	0.5198	0.5180

图 2 给出了 Mg 含量分别为 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 时 Zn<sub>1-x</sub>MgO 薄膜的 X 射线衍射谱。薄膜厚度为 15 层, 样品热处理时的升温速率为 5.5 °C/min, 退火温度为 500 °C。可以看出, 随着 Mg 含量的增加,  $x$  从 0.4 起, 除了样品的纤锌矿结构衍射峰之外, 还出现了 MgO 立方相的 (100) 衍射峰 (峰位在 43°)。随着 Mg 含量的增加, (100) 峰强度逐渐增强, 这是因为过量的 Mg<sup>2+</sup> 离子易与空气中的 O<sub>2</sub> 结合形成 MgO。这与 Ohtomo 等的研究结果是一致的, 他们认为当  $x > 0.36$  时, 开始出现 MgO 相分离<sup>[11]</sup>。

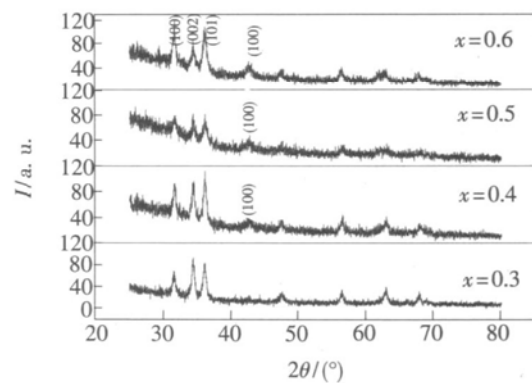


图 2 Zn<sub>1-x</sub>MgO 薄膜的 XRD 谱,  $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$

Fig 2 The XRD patterns of Zn<sub>1-x</sub>MgO films with  $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  respectively

### 3.2 不同 Mg 含量对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜光致发光的影响

图 3 是  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 薄膜在室温条件下的光致发光 (PL) 谱, 样品的退火温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 其薄膜的厚度为 15 层, 升温速率为  $5.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由图可知, 样品在  $360\sim 380\text{ nm}$  的范围内, 均有较强的紫外发射峰, 以及波长为  $403\text{ nm}$  的弱紫外发射峰。前者对应于 ZnO 薄膜的近带边发射。后者对应于薄膜中出现的缺陷或杂质能级所引入的发射峰。根据 Sun 等的计算<sup>[12~14]</sup>,  $403\text{ nm}$  的发射峰应为电子从导带底到锌空位 ( $V_{Zn}$ ) 的能级之间跃迁的结果 (对应能量为  $3.06\text{ eV}$ )。我们认为 Mg 掺杂导致更多锌空位 ( $V_{Zn}$ ) 缺陷的产生。在可见光波段, 可观察到所有的样品在  $452, 473\text{ nm}$  处都有两个发光峰, 对于  $452\text{ nm}$  附近的紫外发光峰, 普遍认为是由于氧缺陷引起的, 而  $473\text{ nm}$  的发光峰尚未有报道。

随着  $Mg^{2+}$  离子含量在薄膜中的增加, 出现  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的光致发光峰的蓝移。这说明随着 Mg 掺杂量的增加, 合金的带隙逐渐展宽。另外, 随着  $Mg^{2+}$  离子含量的增加, 紫外发光峰强度逐渐增强, 当  $x = 0.3$  时薄膜样品的发光峰强度最强, 半峰全宽最小。从  $x = 0.3$  的光致发光谱可以计算出发射峰的能量为  $3.41\text{ eV}$ , 与纯的 ZnO ( $3.27\text{ eV}$ ) 相比有着明显的增大。

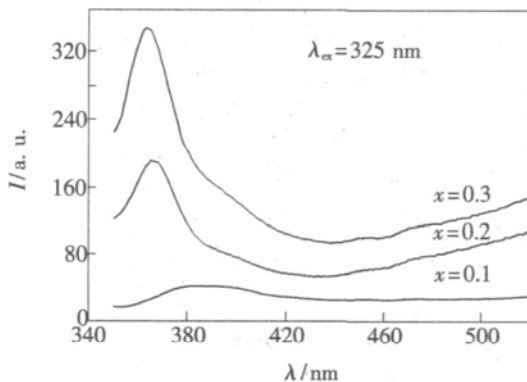


图 3  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜在室温条件下的光致发光 (PL) 谱  
Fig 3 The PL spectra of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films at room temperature

### 3.3 不同 Mg 含量对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜透射光谱的影响

图 4 是 Mg 含量分别为  $0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜透射光谱。从图中可以看出, 前三个样品在可见区都有很高的透过率, 平均

透射率达 80%, 而后两个样品的平均透过率则只有 60% 左右, 这可能是掺入  $Mg^{2+}$  离子的含量过多, 产生 MgO 立方相所导致的, 这与 XRD 谱相一致。入射光波长小于  $350\text{ nm}$  后, 透过率急剧下降, 形成吸收边。另外, 随着  $Mg^{2+}$  离子掺杂在  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜含量的增加, 吸收边有明显的蓝移现象, 证明了  $Mg^{2+}$  离子的有效掺杂, 增加了  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜禁带宽度。

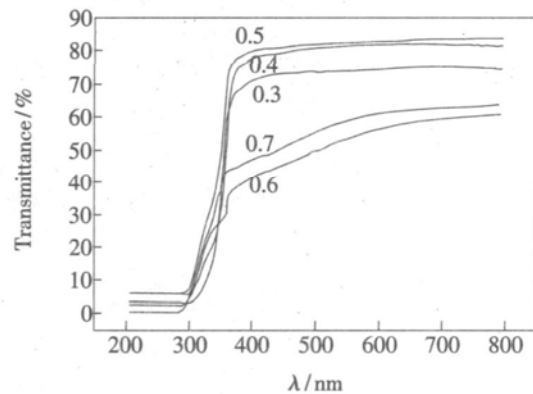


图 4 不同 Mg 含量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的透射光谱 ( $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ )

Fig 4 The transmission spectra of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films with different Mg content ( $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ).

### 3.4 热处理温度对 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 薄膜光致发光性能的影响

图 5 为  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  薄膜光致发光 (PL) 谱, 其中样品的厚度为 15 层, 升温速率为  $5.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。从图中可以看出, 样品均有较强的紫外发射峰, 随着退火温度的升高, 样品的紫外发射峰强度逐渐增强。热处理温度在  $590\text{ }^\circ\text{C}$  时样品的紫外发射峰强度最强。我们同时也可以看出, 当退火温度从  $500\text{ }^\circ\text{C}$  逐渐升高到  $560\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的光

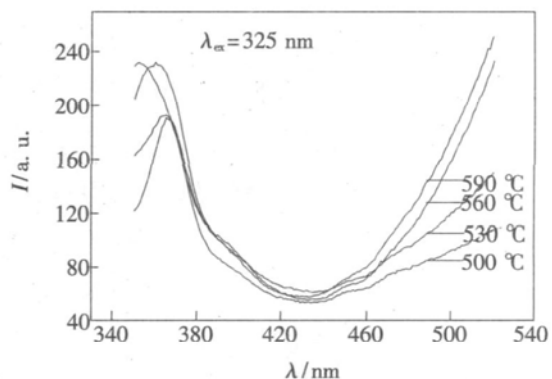


图 5 不同退火温度制备  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  薄膜的光致发光 (PL) 谱

Fig 5 The PL spectra of  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  films prepared at different anneal temperature

致发光峰发生明显蓝移。计算可知 ( $E = hc/\lambda$ ), 500~560 °C 退火样品的光致发光 (PL) 谱紫外发射峰位对应的能量分别为 3.39~3.53 eV, 表明随退火温度的升高,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的禁带宽度增大。但是退火温度为 590 °C 的样品较 560 °C 样品的发光峰出现红移, 有待做进一步的分析。因此,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的发光强度对样品的热处理温度非常敏感。所以要想用此薄膜来制作紫外探测器, 必须严格控制热处理温度。

我们对 530 °C 退火样品做进一步分析。根据直接带隙半导体材料吸收系数公式:  $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ , 其中  $A$  是常数,  $h\nu$  是入射光子的能量,  $E_g$  为室温下  $ZnO$  的光学带隙。通过对 530 °C 退火样品的吸收光谱进行拟合, 可以计算出样品的带隙宽度。如图 6 所示, 从图中的拟合直线可

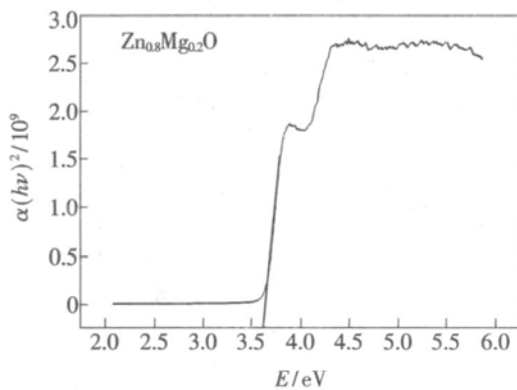


图 6 从吸收光谱得到的光学带隙

Fig 6 Optical  $E_g$  gained from absorption spectrum.

以计算出, 530 °C 退火样品的禁带宽度约为 3.61 eV。相对于  $ZnO$  单晶的 3.4 eV<sup>[3]</sup> 有着明显的增加。

## 4 结 论

用  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  为原料, 以 PVA 为增稠剂, 采用溶胶-凝胶工艺在玻璃衬底上制备了  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $x = 0, 1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 薄膜。XRD 测试结果发现: 在  $0.1 < x < 0.3$  范围内, 薄膜仍然保持  $ZnO$  晶体的六角型纤锌矿结构, 随  $x$  增加, 三个主衍射峰位向大角度方向移动, 这是由于  $Mg^{2+}$  离子半径小于  $Zn^{2+}$  离子半径,  $Mg^{2+}$  离子取代  $Zn^{2+}$  离子后, 晶格常数变小所致;  $x > 0.3$  时, 薄膜不再是单一的  $ZnO$  纤锌矿结构, 还出现了  $MgO$  的立方体结构。从薄膜光致发光谱可以发现, 在 360~380 nm 的范围内, 样品均有较强的紫外发射峰, 以及波长为 403 nm 的弱紫外发射峰。并且, 实验发现, 紫外发光峰随  $Mg$  含量的增加向短波方向移动。实验同时表明, 随着退火温度在 500~590 °C 的不断升高,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的光致发光峰发生明显蓝移, 薄膜的禁带宽度增大, 但是退火温度达到 590 °C 时,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的光致发光峰出现反常现象, 向长波方向移动。因此, 控制好  $Mg$  含量和退火温度可以有效的调节光学带宽, 对于紫光器件的开发有着重要的意义。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Ono S, Kiyotaka K, Hayakawa S, *et al*. Surface-acoustic-wave properties in  $ZnO$ - $SiO_2$ - $Si$  layered structure [ J ]. *Wave Electronics*, 1977, 3(1): 35-37.
- [ 2 ] Kuppanidhi S B, Sayer M. Position and pressure effects in rf magnetron reactive sputter deposition of piezoelectric zinc oxide [ J ]. *J. Appl Phys*, 1984, 56(11): 3308-3311.
- [ 3 ] Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al*. Recent progress in processing and properties of  $ZnO$  [ J ]. *Superlattices and Microstructures*, 2003, 34(1-2): 3-32.
- [ 4 ] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, *et al*. Influence of Co doping on  $ZnO$  film [ J ]. *Acta Phys Sinica* (物理学报), 2007, 56(2): 1116-1119 ( in Chinese ).
- [ 5 ] Jiao Shujie, Lu Youming, Shen Dezhen, *et al*.  $n$ - $ZnO$ / $i$ - $MgO$ / $p$ - $GaN$  heterojunction light-emitting diodes [ J ]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, 27(4): 499-502 ( in Chinese ).
- [ 6 ] Zhang Xia, Li Xiaomin, Chen Tonglai, *et al*.  $p$ -type conduction and optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis [ J ]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, 27(4): 503-508 ( in Chinese ).

- [ 10 ] Choo p u n S , V i s p u t e R D , Y a n g W , *et al* Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase MgZn<sub>1-x</sub>O alloy films [ J ]. *Appl Phys Lett* , 2002 , **80**( 9 ): 1529-1533
- [ 11 ] O h t m o A , K a w a s a k i M , K o i d a T , *et al* MgZn<sub>1-x</sub>O as a II-VI wide gap semiconductor alloy [ J ]. *Appl Phys Lett* , 1998 , **72**( 19 ): 2466-2470
- [ 12 ] S u n Y M . The processing and properties of Mg: ZnO films [ D ]. H e f e i U n i v e r s i t y o f S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y o f C h i n a 2000 ( in Chinese ).
- [ 13 ] X u P S , S u n Y M , S h i C S , *et al* Electronic structure of ZnO and its defects [ J ]. *Science in China ( Series A )* ( 中国科学, A 辑 ), 2001 , **44**( 9 ): 1174-1181 ( in Chinese ).
- [ 14 ] L i n B X , F u Z X , J i a Y B , *et al* The ultraviolet and green luminescence centers in undoped zinc oxide films [ J ]. *Acta Phys Sinica ( 物理学报 )* , 2001 , **50**( 11 ): 2208-2211 ( in Chinese ).

## Preparation and Luminescence Properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Thin Films by Sol-gel Method

ZHOU Jun, FANG Qing-qing, WANG Bao-ming, LIM aq, YAN Fang-liang, WANG Sheng-nan

(School of physics and materials, Anhui University, Key Laboratory of Opto-electronic

Information Acquisition and Manipulation, H e f e i 230039, China)

**Abstract** ZnO is an interesting wide direct band gap II-VI semiconductor with wurtzite structure. The high quality ZnO thin film is one of most potential membranous materials at present. Zinc oxide with high stability and a direct band gap of 3.37 eV has attracted tremendous attention because of its high potential for application as short wavelength optical devices. In recent studies, it is found that doping of other elements can broaden the band gap of ZnO films. This will be beneficial to the development of optical devices.

There are many methods to prepare ZnO films, such as pulsed laser deposition, reactive thermal evaporation, reactive magnetron sputtering, electrodeposition, sol-gel and so on. Sol-gel method has many advantages, may prepare big area semiconductor thin film, fit for industry production, and so on. In order to prepare ultraviolet optical device, study on how to broaden the band gap of ZnO is very important. In this paper, in order to study the effect of Mg concentration and annealing temperature on the microstructure and band gap of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films, the Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) thin films were prepared on glass substrate by the method of sol-gel. The grown films were characterized by means of X-ray diffraction, photoluminescence spectroscopy and transmission spectrum. The XRD results show that when the value of  $x$  is between 0.1 and 0.3, the thin film remains the structure of hexagonal wurtzite and the angle of diffraction peak becomes bigger with increasing  $x$ . MgO impurity phase segregated at  $x \geq 0.4$ . According to PL spectra, the thin films show an intensive UV emission peak due to the near band-edge emission and a weak UV emission peak around 403 nm between 340 nm and 520 nm at room temperature, and the intensive UV emission peak has the blue shift with the content of Mg increasing from 0.1 to 0.3. It indicates that the band gap of ZnO was broadened with increasing Mg-doping concentration from 0.1 to 0.3. According to the transmission spectrum of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O ( $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) films, it is found that absorption edges are formed when incident wavelength  $\lambda < 350$  nm and blue shifted with increase in Mg content. It also indicates more doping Mg may broaden the band gap of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O. Meanwhile, annealing temperature also can broaden the band gap obviously, but the band gap decreases when annealing temperature is above 590 °C. Though the doping of Mg can broaden the band gap, but high Mg doping can result in precipitation of MgO. Therefore, we must control Mg content and annealing temperature strictly when an optical device is prepared.

**Key words** ZnO films; structure; band gap; photoluminescence

Received date: 2008-01-10