

文章编号: 1000-7032(2009)05-0624-06

Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜的制备及其发光性能

吕 婷, 张志勇, 闫军锋, 赵丽丽, 赵 武

(西北大学 信息科学与技术学院, 陕西 西安 710127)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术, 在 Si(110) 衬底上制备了 Mg、Mn 掺杂外延生长的 Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜, 通过 XRD、AFM、PL 等考察不同杂质浓度对薄膜结晶质量和发光性能的影响。结果表明: Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜均具有较高的 $T_c(002)$ 结构系数和较为光滑、平整的表面形貌。掺杂使得薄膜的紫外发光峰向短波方向移动至 365 nm 左右, 同时 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜的室温可见光发射得以有效地钝化, 使其近带边紫外光发射与深能级可见光发射比例高达 56, 极大地提高了薄膜紫外发光性能。并对掺杂薄膜紫外发光蓝移和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜室温可见光发射的猝灭机理进行了深入探讨, 得出掺杂组分为 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O、Zn_{0.97}Mn_{0.03}O 时, 薄膜具有最强的紫外光发射性能。

关键词: 溶胶-凝胶技术; Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜; Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855D

文献标识码: A

1 引 言

作为一种 II-VI 族直接带隙半导体, ZnO 室温条件下的高激子束缚能 (60 meV) 和择优取向的 c 轴六角纤锌矿生长特性保证了其室温紫外光发射, 同时 ZnO 大的禁带宽度 (3.37 eV), 对应紫外光的波长范围有望实现蓝、紫以及紫外光发射, 因此, 可以根据需求进行掺杂, 调节其发光波长。Mg、Mn 元素的掺杂不仅可以展宽 ZnO 带隙宽度, 使薄膜紫外发光向短波方向移动, 有利于短波紫外发光器件的应用, 同时 Mn 的氧化物还能阻止表面态俘获光生载流子, 钝化可见光区发射, 提高紫外发光性能^[1~7], 因此, 掺杂 ZnO 材料 Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 成为各种短波激光器、紫外光探测器及集成光电器件的极具潜力的应用材料。

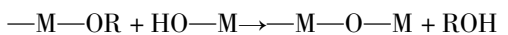
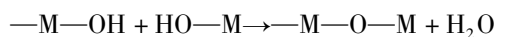
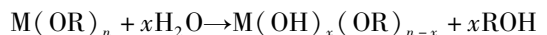
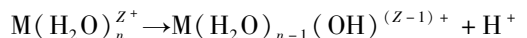
溶胶-凝胶技术是一种高效的边缘制膜技术, 具有成膜均匀性好, 所需设备简单、成本低、工艺步骤少等多种优点, 已被广泛用于涂层、光纤、半导体掺杂等光电材料和器件的制备^[8,9]。本文采用溶胶-凝胶技术在 Si 衬底上制备不同杂质浓度的 Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 和光致发光

(PL) 谱对所制备薄膜的性能进行了表征, 研究 Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜在不同杂质浓度下的结晶质量和发光性能。

2 实 验

2.1 溶胶及薄膜制备

将醋酸锌 [Zn(OAc)₂ · 2H₂O] 在等摩尔稳定剂乙醇胺 (C₂H₇NO) 作用下, 溶解于乙二醇甲醚 (C₃H₈O₂) 中, 于 60 °C 水浴下搅拌 2 h 后加入一定量掺杂剂氯化镁 (MgCl₂ · 6H₂O) 或醋酸锰 (Mn(OAc)₂ · 4H₂O) 粉末再继续搅拌 2 h, 形成均匀的黄色透明 Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 溶液, 在合适温度下陈化形成胶体以待镀膜。基本反应原理如下:



实验采用旋转涂覆工艺镀膜, 先设置 1 800 r/min 旋转将溶胶摊开, 然后高速 3 000 r/min 旋转, 得到掺杂 ZnO 系列凝胶膜, 经适当热处理形成 Zn_{1-x}Mg_xO 和 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜。

收稿日期: 2008-07-17; 修订日期: 2009-06-17

基金项目: 西安应用材料创新基金 (XA-AM-200512) 资助项目

作者简介: 吕婷 (1983 -), 女, 陕西渭南人, 主要从事 ZnO 半导体材料的溶胶-凝胶法生长及相关特性的研究。

E-mail: lvting709@163.com

2.2 实验

在实验证明的有明显紫外发光现象的掺杂范围内 ($Mg: x \leq 0.36, Mn: x \leq 0.10$), 进一步缩小掺杂浓度比例差值 ($Mg: 0.10 \leq x \leq 0.20, Mn: 0.01 \leq x \leq 0.05$), 考察不同杂质浓度对薄膜紫外发光强度及近带边紫外发射与深能级可见光发射比例 (R) 的影响。因此, 在其它实验参数完全相同条件下, 确定 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的掺杂浓度为: $x = 0.10, 0.15, 0.20$; $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的掺杂浓度为 $x = 0.01, 0.03, 0.05$ 。

2.3 薄膜的分析与测试

采用日本理学的 D/MAX-36X 型 X 射线衍射分析仪对所得样品进行 XRD 测试; 用日本岛津的 9300 型原子力显微镜分析薄膜表面的微观形貌及表面粗糙度; 采用日本日立的 F4500 型荧光分光光度计在室温下对 ZnO 薄膜进行光致发光测试, 激发光源为 Xe 灯 (波长 240 nm)。

3 结果与讨论

3.1 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜结晶质量及表面形貌分析

Mg^{2+} 掺杂可影响 ZnO 薄膜结晶质量, 图 1 为 Si 衬底上不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 XRD 图谱, 所测样品在图谱中都对应 ZnO 的六角相衍射峰, 形成了具有 c 轴择优取向的纤锌矿结构, 说明 Mg^{2+} 的掺杂没有形成新的化合物, 而是以取代 Zn^{2+} 的方式进入了晶格结构。

由图可知, 较无掺杂薄膜 34.42° 附近的 (002) 方向衍射峰位, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 (002) 晶面衍射角向大角度方向移动至 35.00° 附近, 这是因为 Mg^{2+} 离子半径 (0.058 nm) 略小于 Zn^{2+} 离子半径 (0.061 nm) [10], Mg^{2+} 取代 Zn^{2+} 后引起阴阳

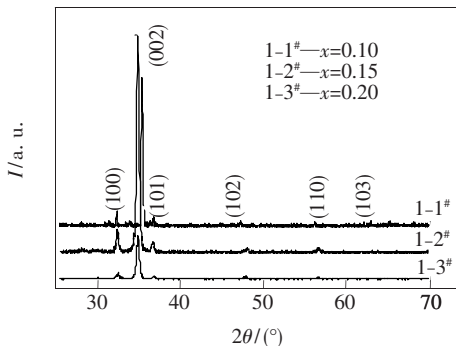


图 1 不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films with different Mg concentrations

离子间距变小产生压应力, 从而引起了晶格常数变化, 为评估所制备 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜 (002) 方向的择优取向度, 我们计算样品的结构系数 [11], 公式如下:

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_r(hkl)} / \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_r(hkl)}$$

其中 $I(hkl)$ 为所制备样品的衍射峰积分强度, $I_r(hkl)$ 为随机取向晶粒的衍射峰积分强度, n 为衍射峰数, T_c 值越大表明薄膜中有更多的晶粒沿给定 (hkl) 面生长, 试验中用 $T_c(002)$ 来衡量 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜 c 轴择优取向度的高低。为了表征的一致性, 实验在 XRD 图谱 $25^\circ \sim 70^\circ$ 的 2θ 角度范围内选取最强的 6 个衍射峰, 即 $n = 6$, 计算得出所制备样品结构系数: $1-1^\#, T_c = 5.14$; $1-2^\#, T_c = 5.83$; $1-3^\#, T_c = 4.92$, 可看出掺杂浓度 $x = 0.15$ 时, 样品的 $T_c(002)$ 最大, 也就是 $1-2^\#$ 样品的 c 轴择优取向度最高。

用原子力显微镜对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($1-2^\#$) 薄膜样品进行 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 的三维扫描, 可看出样品表面光滑平整, 较为致密, 基本是由许多柱状微晶组成, 这和 ZnO 的结晶习性是一致的。

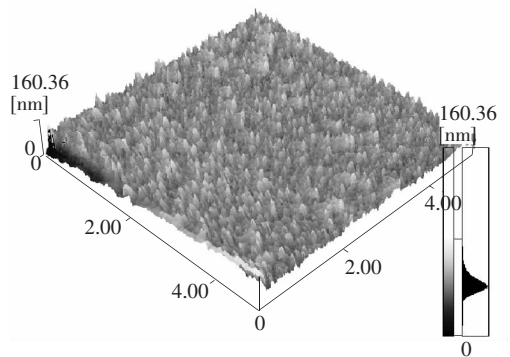


图 2 $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ 薄膜的 AFM 三维照片 ($1-2^\#$)
Fig. 2 3D AFM image of $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ thin film ($1-2^\#$)

$Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜表面光滑平整, 表明在相对较优掺杂浓度下, 晶体内部原子活性强, 小晶粒边界的悬挂键相互结合形成弱的亚稳键, 使晶粒结合、长大, 晶粒之间界面态减少, 薄膜的结晶质量高, 从而证明所制备薄膜质量较好。

3.2 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜结晶质量及表面形貌分析

图 3 为 Si 衬底上不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的 XRD 图谱, 所测样品均具有良好的 c 轴择优取向六角纤锌矿结构, 同时 XRD 图谱中出现了微弱的 Mn_2O_3 衍射峰, 说明样品中有少量 Mn 元素是以三价氧化物的形态存在。

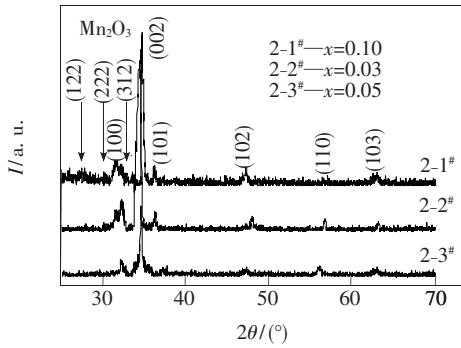


图 3 不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films with different Mn concentrations

由 XRD 谱可看出, $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜 (002) 方向衍射峰位较 ZnO 薄膜向小角度移动至 33.80° 左右, 这是因为 Zn^{2+} 离子半径 (0.061 nm) 比 Mn^{2+} 离子半径 (0.089 nm) 小, 但是比 Mn^{3+} 离子半径 (0.059 nm) 大^[12], 掺 Mn 薄膜的 (002) 衍射峰向小角度方向移动, 这一现象证明: 在 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 体系中, 主要是 Mn^{2+} 离子替代 Zn^{2+} 离子进入晶格结构。同样取 $n=6$, 用结构系数 $T_c(002)$ 来衡量 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜择优取向度的高低, 得出所制备样品结构系数: 2-1#, $T_c=4.89$; 2-2#, $T_c=5.39$; 2-3#, $T_c=4.64$, 掺杂浓度 $x=0.03$ 时, 样品 $T_c(002)$ 最大, 也就是 2-2# 样品的 c 轴择优取向度最高。

对所得 $Zn_{1-x}Mn_xO$ (2-2#) 样品进行 AFM 三维扫描, 薄膜的整体表面形貌也较为平整、致密。由于 Mn^{2+} 离子半径与 Zn^{2+} 离子半径相差较大, 容易形成晶格失配, 而且少量锰的氧化物的存在也对薄膜的结晶质量有一定的影响。相对而言, $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜呈现出一种孔洞结构, 岛状生长较为明显, 薄膜的柱状生长特性受到一定影响。

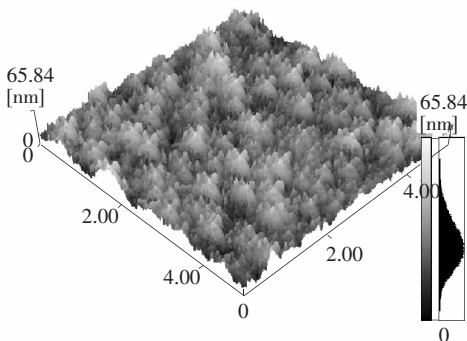


图 4 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 薄膜的 AFM 三维照片 (2-2#)

Fig. 4 3D AFM image of $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ thin film (2-2#)

3.3 薄膜发光性能分析

对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜样品 (1-1#, 1-2#, 1-3#) 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜样品 (2-1#, 2-2#, 2-3#) 进行发光测试, 结果如图 5 和 6 所示。由图可见 Mg、Mn 掺杂薄膜均具有良好的紫外光发射性能, 由于薄膜的 c 轴择优取向六角纤锌矿生长特性构成了紫外光发射所需的良好谐振腔结构, 晶粒边界不仅可以作为激子的束缚势垒, 也可以作为光增强反射镜, 光子在柱形边界之间来回散射获得相干光增强输出, 且结构系数越大, 谐振腔结构越完整, 薄膜的紫外光发射越强。由 PL 图谱可看出, 在实验选取的掺杂范围内, 比例相差相对较小的不同杂质浓度主要影响 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜发光强度 (1-2#, 2-2# 样品具有最强紫外光发射), 而对样品发光峰位无明显影响, 同时, 相对于 ZnO 薄膜 395 nm^[13] 左右的紫外发光峰位, Mg、Mn 掺杂拓宽了 ZnO 的带隙宽度, 使得紫外发光峰位向短波方向移动至 365 nm 左右, 即紫外发光峰蓝移。

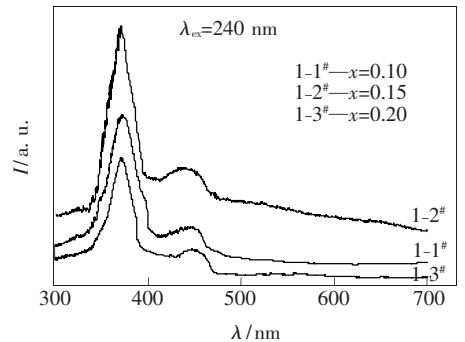


图 5 不同掺杂比例 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 PL 谱

Fig. 5 PL Spectra of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films with different Mg concentrations

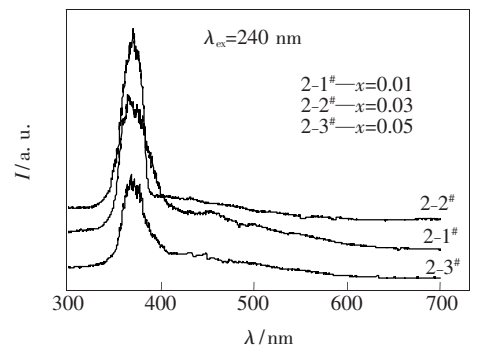


图 6 不同掺杂比例 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的 PL 谱

Fig. 6 PL Spectra of $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films with different Mn concentrations

引起 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜带隙展宽的机理是不同的,对于重掺杂的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜,由于 MgO 的禁带宽度大于 ZnO ,较大浓度 Mg 的掺入使得 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的禁带宽度变大,从而使其紫外发光峰向短波方向移动;对于 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜,由于本征缺陷的存在, ZnO 晶体中已具有较高的电子浓度,而 Mn 在 ZnO 中复杂的价态,使得 ZnO 中的电子浓度更高,因此,首先考虑 Burstein-Moss (BM) 效应,半导体导带底部的电子态被填满,电子吸收光子后只能跃迁到能量更高的电子态,产生能带填充效应导致光学带隙展宽,其对掺杂薄膜光学带隙的影响 ΔE_{BM} 表示为^[14]:

$$\Delta E_{BM} = h^2 N^{2/3} / (8m_e^* \pi^2/3)$$

其中 N 为材料的载流子浓度, m_e^* 为电子有效质量,测量薄膜的电导率及 Hall 系数,由此计算出载流子浓度,带入计算可得到 $\Delta E_{BM}(Zn_{1-x}Mn_xO) - \Delta E_{BM}(ZnO) = 179 \text{ meV}$, 结果与 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜紫外发光蓝移的实验值 220 meV 较为接近,说明 BM 效应是造成 Mn 掺杂薄膜紫外发光峰移动的主要原因,除此外还有其它因素如应力效应、量子限域效应等^[15] 共同作用影响 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜光学带隙,使其紫外发光峰向短波方向移动。

$Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜发光图谱中除由近带边激子发射引起的紫外发光带外,还有一深能级跃迁产生的可见光发射带,这是因为表面态和氧空位 (V_O^{\bullet}) 是 ZnO 晶体的主要缺陷,光生空穴被表面态俘获隧穿回晶体内部,与 V_O^{\bullet} (带一个电子的氧空位) 的一个电子复合,形成不带电的可见光发射中心 V_O^{\bullet} , 电子与 V_O^{\bullet} 中心复合形成可见光,使得 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜在 $430 \sim 490 \text{ nm}$ 出现较弱的可见发光带,该发光带在 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜中得以有效的钝化。我们用近带边紫外发射与深能级可见光发射之间的比例 (R) 衡量薄膜的紫外光发射性能, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 样品中: $R_{1-1\#} = 12$, $R_{1-2\#} = 21$, $R_{1-3\#} = 11$; $R_{2-1\#} = 43$, $R_{2-2\#} = 56$, $R_{2-3\#} = 37$, 其中 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜 2-2[#] 样品的紫外光发射性能最好, R 值高达 56, 且其半峰全宽最小, 在 $15 \sim 20 \text{ nm}$ 之间。

由 R 值可看出, $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜具有更高的紫外光发射性能,因为在合适的掺杂浓度下,一部分 Mn 以氧化物的形式存在,形成阻止表面态俘获光生空穴的钝化层,有效地阻断了可见光发射中心 V_O^{\bullet} 的形成,同时 Mn 的掺入能够饱和

晶体表面悬挂键,抑制氧吸附导致的受主型表面的形成,从而钝化了 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的可见光发射,甚至使其发生猝灭,极大地提高了薄膜的紫外光发射性能。但如果进一步增大杂质浓度,则会破坏 ZnO 六方纤锌矿谐振腔结构的有序生长,而且当实验中引入更多的 Mn 元素后,过量的 Mn 就会俘获晶格氧形成比 Mn_2O_3 更为稳定的 Mn_3O_4 , 大量夺取晶格中的氧原子,导致样品缺陷增多,影响薄膜紫外发光质量,即在 ZnO 薄膜的掺杂上存在一个掺杂浓度“窗口”,可通过调节合适的杂质浓度,使 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的紫外发光特性更有利于短波紫外发光器件的应用。

4 结 论

实验采用溶胶-凝胶技术制备了 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜,用 XRD、AFM 及 PL 谱等测试分析方法对薄膜结构及发光性能进行了表征,着重研究了杂质浓度对薄膜发光性能的影响,实验结果表明:

(1) 合适掺杂浓度下, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜保持 c 轴择优取向六方纤锌矿生长结构,构成激光发射所需的良好谐振腔结构。

(2) 掺杂浓度是影响薄膜结晶质量和紫外发光性能的一个重要因素,在其它实验参数相同条件下,薄膜的合适掺杂组分分别为 $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$, $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$, 在该掺杂浓度下薄膜具有最为理想的短波紫外光发射性能。

(3) 引起 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜紫外发光蓝移的机理是不同的。由于 MgO 的禁带宽度大于 ZnO ,使得重掺杂 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的禁带宽度变大;而由于 BM 效应和量子限域效应等使得 Mn 掺杂薄膜的光学带隙展宽,两种不同机理使得 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜紫外发光峰位向短波方向移动。

(4) $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜中 Mn 元素的存在有效地阻断了可见光发射中心 V_O^{\bullet} 的形成,同时 Mn 的氧化物形成的阻止表面态俘获光生载流子的钝化层,猝灭了 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜可见光区发射,使其近带边发射与深能级发射比例高达 56,极大地提高了薄膜紫外光发射性能。相对而言, $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜是一种更为理想的短波紫外发光器件的应用材料。

参 考 文 献:

- [1] Yan Xiaolong, Liu Dali, Shi Zengliang, *et al.* Effects of surface pretreatment on ZnO thin films quality [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(6):777-780 (in Chinese).
- [2] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. *Solid State Communications*, 1997, **103**(4):459-463.
- [3] Cheng Hsin-ming, Hsua Hsu-cheng, Chenb Shioh-lian, *et al.* Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol-gel method [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **277**(2):192-199.
- [4] Jayakumara O D, Gopalakrishnana I K, Sudakarb C, *et al.* Synthesis of manganese doped ZnO single crystals and their magnetization studies [J]. *J. Crystal Growth*, 2006, **294**(3):432-436.
- [5] Yang Bingchu, Zhang Li, Ma Xuelong, *et al.* The structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(6):875-879 (in Chinese).
- [6] Dong Xin, Zhao Wang, Zhang Baolin, *et al.* Study on optical properties of p-doped MgZnO fabricated by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):129-132 (in Chinese).
- [7] Su Shichen, Lu Youming, Zhang Zhenzhong, *et al.* Structural and optical properties of high quality $Mg_xZn_{1-x}O$ films grown by P-MBE [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):309-312 (in Chinese).
- [8] Zhang Ning, Li Qingshan, Zhao Bo, *et al.* Influence of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO thin films made by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(5):782-786 (in Chinese).
- [9] Ning Guanghui, Zhao Xiaopeng, Li Jia, *et al.* Structure and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanoparticles prepared by sol-gel method [J]. *Optical Materials*, 2004, **27**(1):1-5.
- [10] Chang Renchuan, Chu Shengyuan, Yeh Po-Wen, *et al.* The influence of Mg doped ZnO thin films on the properties of Love wave sensors [J]. *Sensors and Actuators B, Chem.*, 2008, **132**(1):290-295.
- [11] Dai Hongli. The technical optimization and study of optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process [D]. Xi'an: Northwest University, 2004 (in Chinese).
- [12] Li Jinhua, Zhang Jiyang, Zhao Dongxu, *et al.* Structure and magnetism of Mn-doped ZnO nanocrystals annealed at different temperature [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2007, **22**(1):11-14 (in Chinese).
- [13] Hu Juntao, Guo Peng, Mei Jiawei, *et al.* Luminescent properties after annealing of arrayed ZnO sub-microrods prepared by two-step chemical solution deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(2):221-224 (in Chinese).
- [14] Fujihara S, Suzuki A, Kimura T, *et al.* Mn-doping effects on electrical and luminescent properties of ZnO of red phosphor thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(17):2411-2416.
- [15] Xiao Zhiyan, Zhang Weili, Zhang Xi, *et al.* Excitonic luminescence properties of nanocrystalline ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2003, **24**(4):343-347 (in Chinese).

The Preparation and Optical Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $Zn_{1-x}Mn_xO$ Thin Films by Sol-gel Process

LU Ting, ZHANG Zhi-yong, YAN Jun-feng, ZHAO Li-li, ZHAO Wu
(School of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) semiconductor with a large exciton binding energy of 60 meV and a direct-band gap of 3.37 eV has attracted tremendous attention in recent years because of its high potential for applications, such as short wavelength optical devices, photonic devices and laser systems *etc.* Especially, the optical properties of ZnO can be obviously influenced by impurity doping with different concentrations, so several techniques, such as pulsed laser deposition, reactive thermal evaporation and sol-gel process, have been employed

to synthesize high quality ZnO and doped-ZnO thin films. In this work, based on the fact that metal-doped concentrations have great influence on the crystal structure and ultraviolet (UV) emission of ZnO, such as Mg-doped and Mn-doped ZnO thin films, a consistent set of epitaxial n-type conducting $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films were grown by sol-gel process on Si(110) substrates, and their crystal structures and radiation qualities influenced by different doping concentrations were studied. Meanwhile, the results of XRD, atomic force microscope (AFM) and photoluminescence (PL) spectrum indicated that the crystal structure, surface morphology and UV emission are sensitive to the doping concentrations. Compared with ZnO, $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films tends to growth in *c*-axis-orientation, and a strong blue-shift UV emission peak at 365 nm appears both in $Zn_{1-x}Mg_xO$ and $Zn_{1-x}Mn_xO$. In particular, the visible emission of ZnO, which is typically due to the existence of surface defects and oxygen vacancies (V_o'') defects appears between 430 and 490 nm in the PL spectra. It is passivated in $Zn_{1-x}Mn_xO$ films at room temperature, which leads to that the UV emission qualities of $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films being greater as 56 times as the visible emissions in the optimal doping concentration. At the same time, the causes of blue-shift and $Zn_{1-x}Mn_xO$'s visible emissions passivation was studied, through the experiments it was indicated that $Zn_{1-x}Mn_xO$'s blue-shift UV emissions could be primarily caused by the Burstein-Moss (BM) effect, and the visible emissions passivation could be caused by the reduction of V_o'' defects induced by the Mn oxide. At last, the optimal doping concentrations of $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ and $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ were demonstrated, which displays the strong blue-shift UV emissions and the best UV emission qualities.

Key words: sol-gel; $Zn_{1-x}Mg_xO$ films; $Zn_{1-x}Mn_xO$ films; photoluminescence (PL)

CLC number: O482.31 **PACS:** 78.55.Et **PACC:** 7855D **Document code:** A