

文章编号: 1000-7032(2010)03-0353-06

Na-Mg 共掺杂 ZnO 薄膜的结构和光学性质

锁雅芹, 刘 肃*, 刘凤琼, 尹晓丽, 闫 鑫, 常 江

(兰州大学 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用溶胶-凝胶法, 在普通载玻片上使用旋转涂膜技术制备了具有 c 轴择优取向生长的 Na-Mg 共掺杂的 ZnO 薄膜。用 XRD、SEM、光致发光 (PL) 及透射光谱对薄膜样品进行了表征。结果表明: Na-Mg 共掺杂有利于 ZnO 薄膜的 c 轴择优取向生长, 并且随着 Na^+ 掺杂浓度的增加, 晶粒尺寸先增大后减小; 通过比较不同掺杂浓度 ZnO 薄膜的 PL 谱, 推测发光峰值位于 380 nm 的紫外发射与 ZnO 的自由激子复合有关; 发现掺入 Mg 的确能使 ZnO 禁带宽度增大, 掺杂组分为 $\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$ 时, 其 PL 谱只有一个很强的紫光发射峰, 其近带边紫外光发射强度较未掺杂的 ZnO 增强了近 10 倍, 极大地提高了薄膜紫外发光性能; 并且随 Na^+ 浓度增加薄膜透光性减弱。

关键词: ZnO 薄膜; Na-Mg 共掺杂; 溶胶-凝胶法; 光致发光谱

中图分类号: O472.3; O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855

文献标识码: A

1 引 言

ZnO 是一种具有六方纤锌矿结构的 II-VI 族自激活的宽禁带半导体材料, 是 $P6mm$ 点群对称的六角晶系纤锌矿晶体。其室温带隙宽度 $3.37 \text{ eV}^{[1,2]}$, 激子束缚能高达 60 meV , 具有良好的光电、压电、光敏、压敏特性, 在可见光区域内有较大的透光率, 是制备蓝光、蓝绿光、紫外光等发光器件的优选材料之一。

制备 ZnO 的技术有很多, 主要有超声喷雾热解法 (USP)^[3]、射频反应溅射法^[4]、分子束外延^[5]及溶胶-凝胶法 (sol-gel)^[6-8]等。其中溶胶-凝胶法具有合成温度低、工艺简单、成本低和成膜面积大等特点, 而且可以在溶胶中添加各种必要的掺杂剂, 容易实现对多种元素掺杂的 ZnO 薄膜的制备, 因此溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜非常有意义。研究指出当掺入微量的 Al、Ga、In 等元素, 可使 n 型 ZnO 薄膜的性能变得更加优异^[9-11]。近年来, Ohtomo A 等^[12]发现通过 Mg 掺杂可调控 ZnO 的能带结构, 随着 Mg 含量的改变, 能隙宽度可由 3.37 eV 增加到 3.87 eV 。报道指出: Mg 的掺入导致 Zn 4s 态向高能端的偏移是导致禁带宽

度增大的根本原因^[13]。另外, 掺入 I 族元素可实现 ZnO 的转型^[14-16]。因此, 本文选用 Na-Mg 共掺杂, 研究 ZnO 薄膜的结构、表面形貌和光学性质的变化, 从而了解 Na-Mg 共掺对 ZnO 薄膜微结构及光学性质的影响, 为以后做出高性能发光的 p 型 ZnO 奠定基础。

本文用溶胶-凝胶法制备出了不同浓度的 $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{O}$ 薄膜, 在本实验中我们选取的 Mg^{2+} 浓度为整个胶体阳离子浓度的 20%, 因为 Ohtomo A 等^[12]的研究结果认为当 Mg^{2+} 浓度大于阳离子总浓度的 36% 时, 开始出现 MgO 相分离。胡界博等^[17]研究也表明 Mg^{2+} 浓度在 $0.1 \sim 0.37$ 范围内, 合金薄膜仍然保持 ZnO 六角纤锌矿结构, Mg^{2+} 以杂质形式出现在 ZnO 薄膜的晶格中, 占据着 ZnO 的 Zn 位或间隙位, 没有出现与 MgO 立方相有关的衍射峰, 并且在 Mg^{2+} 浓度为 0.2 时其可见发射峰最强。采用 XRD、SEM、PL 和透射对薄膜进行表征, 并着重对不同 Na^+ 掺杂浓度对其结构特性、表面形貌和光学性质的影响进行了探讨。

2 实 验

实验中选用乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

收稿日期: 2010-01-22; 修订日期: 2010-04-12

基金项目: 国家自然科学基金 (J0630313); 东南大学 MEMS 教育部重点实验室开放课题基金 (2006SEU-MEMS02) 资助项目

作者简介: 锁雅芹 (1985 -), 女, 宁夏同心人, 主要从事半导体纳米材料制备及性质的研究。

E-mail: suoyaqin0723@126.com

*: 通讯联系人; E-mail: liusu@lzu.edu.cn

和氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠 (NaCl) 为初始原料。称取一定量的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 甲醇, 配置成 0.4 mol/L 的甲醇溶液, 加入与乙酸锌等摩尔量的二乙醇胺 ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$) 作稳定剂。称取定量的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 然后选取不同的 x , 即不同量的 NaCl , 在 60 °C 恒温水浴下磁力搅拌 1 h, 配置成以下三个均匀、透明的溶胶胶系。①未掺杂的 ZnO ; ② $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$; ③ $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{O}$ (其中 x 分别取 0.02, 0.04, 0.06), 室温密闭陈化 24 h 备用。本实验所用试剂均为分析纯。

采用载玻片作为衬底材料, 在涂膜前分别用乙醇、丙酮和去离子水在超声波中清洗。用自制甩胶机进行涂膜, 第一层旋转时间为 45 s。涂膜结束后立即放入 100 °C 恒温箱中干燥 10 min, 冷却至室温。然后进行第二次涂膜, 每增加一层时间多 5 s, 共涂膜 5 层后, 放入马弗炉中, 在 560 °C 下退火 1 h。

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪、S-4800 扫描电子显微镜、荧光光谱仪、Shimadzu UV-3600 紫外-可见透射光谱仪对所做 ZnO 薄膜进行结构特性、形貌结构和光致发光特性以及透射光谱进行表征。

3 结果与讨论

3.1 结构性质与表面形貌

图 1 给出了未掺杂的 ZnO 、 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 和 Na^+ 掺杂浓度分别为 0.02, 0.04, 0.06 mol/L 的 $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{O}$ 薄膜的 X 射线衍射图。根据 XRD 数据, 表 1 列出了样品在 (002) 峰的基本参数。可以看出只掺 Mg 和 Na-Mg 共掺的薄膜均具有 ZnO 的结构特性。相比未掺杂的 ZnO , 只掺 Mg

的 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 薄膜 (002) 晶面衍射角明显增大, 晶面间距由 28.324 nm 减小到 26.106 nm; 且掺 Mg 之后 100、101 方向衍射峰峰形变得尖锐, 明显高过 002 方向的衍射峰, 说明只掺 Mg 提高了薄膜的结晶性但并没有达到 c 轴择优生长。在 Na-Mg 共掺杂的 ZnO 胶系中, 随着 Na^+ 掺杂浓度的增加, (002) 晶面处的衍射角逐渐增大, 这表明晶面间距在逐渐减小, 002 方向出现了较强的 ZnO 衍射峰。由表 1 可见 Na-Mg 共掺后, 晶粒尺寸 D 先增大后减小, 晶格常数 c 随 Na^+ 掺杂浓度的增加而减小。对于未掺杂 ZnO 与 $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-x}\text{O}$ 中 Na^+ 掺杂浓度为 0.04 时, 110 方向衍射峰几乎与 002 方向同高, 002 方向择优生长不明显, 而只掺 Mg 后 002 方向比 100 和 101 都低, 同时 Na^+ 掺杂浓度为 0.02 和 0.06 时则出现了较强的 002 衍射峰和较弱的 (100)、(110) 晶面的衍射峰, 002 方向明显的择优生长, 说明此时 Na-Mg 共掺有利于 ZnO 薄膜的 c 轴取向生长。这可能是因为 Na^+ 半

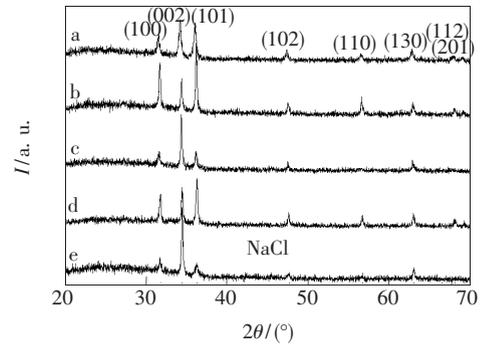


图 1 未掺杂和掺杂的 ZnO 薄膜 X 射线衍射 (XRD) 谱 (a) ZnO ; (b) $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$; (c) $\text{Na}_{0.02}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.78}\text{O}$; (d) $\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$; (e) $\text{Na}_{0.06}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.74}\text{O}$ 。

Fig. 1 XRD patterns of undoped ZnO and doped ZnO thin films, (a) ZnO ; (b) $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$; (c) $\text{Na}_{0.02}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.78}\text{O}$; (d) $\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$; (e) $\text{Na}_{0.06}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.74}\text{O}$ 。

表 1 XRD 图谱中各条曲线的 (002) 峰的参数计算与比较

Table 1 The microstructure parameters of undoped ZnO , $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ and $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films with different Na doped concentrations

Sample	Diffractive angle $2\theta/(\text{°})$	Lattice surface space d/nm	FWHM (°)	Grain size D/nm	Lattice constant c/nm
ZnO	34.18	28.342	0.303	29.0	0.522 9
$\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$	34.32	26.106	0.216	43.3	0.521 5
$\text{Na}_{0.02}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.78}\text{O}$	34.30	26.122	0.197	48.9	0.521 2
$\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$	34.38	26.064	0.221	42.2	0.520 8
$\text{Na}_{0.06}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.74}\text{O}$	34.40	26.048	0.211	44.8	0.520 0

径(0.099 nm)大于 Zn^{2+} 半径(0.074 nm), 掺杂浓度为 0.02 时, Na^+ 主要作为受主取代 Zn^{2+} , 形成受主取代缺陷, 对 ZnO 晶格没有形成明显的破坏; 当掺杂浓度为 0.04 时, Na^+ 浓度增大, 除了形成受主取代缺陷还有部分 Na^+ 将作为施主进入 ZnO 的晶格, 形成间隙 Na 缺陷, 导致晶格结构松散, 使得其 c 轴择优取向不明显。但是当掺杂浓度增至 0.06 时, Na^+ 浓度过大, 由 JADE 软件分析 $Na_{0.06}Mg_{0.2}Zn_{0.74}O$ 的衍射图样在 2θ 为 45.416° 时的衍射峰对应为 NaCl, 则部分 Na^+ 以 NaCl 晶体析出(由图 2 中(e)可以看出), 降低了晶格中 Na^+ 浓度, Na^+ 又主要以受主形式存在于 ZnO 晶格。所以 Na-Mg 共掺后, 晶粒尺寸表现为先增大后减小。

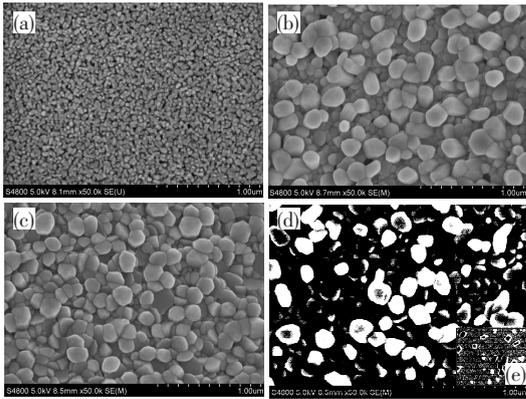


图2 未掺杂和不同掺杂浓度 ZnO 的薄膜表面的扫描电镜形貌特性 (a) ZnO; (b) $Na_{0.02}Mg_{0.2}Zn_{0.78}O$; (c) $Na_{0.04}Mg_{0.2}Zn_{0.76}O$; (d)、(e) $Na_{0.06}Mg_{0.2}Zn_{0.74}O$ 。

Fig. 2 SEM photographs of undoped ZnO and thin $Na_xMg_{0.2}Zn_{1-x}O$ films, (a) ZnO; (b) $Na_{0.02}Mg_{0.2}Zn_{0.78}O$; (c) $Na_{0.04}Mg_{0.2}Zn_{0.76}O$; (d)、(e) $Na_{0.06}Mg_{0.2}Zn_{0.74}O$ 。

从图 2 中可以看出 Na-Mg 共掺后, 晶粒尺寸明显增大, 掺杂后的 ZnO 仍呈六角形, 表面光滑, 颗粒致密, 粒径在 40 ~ 50 nm 左右, 与 XRD 计算的结果基本一致。 Na^+ 掺杂浓度为 0.02 和 0.06 时, 薄膜表面颗粒呈柱状生长, 有比较明显的 c 轴择优取向的生长方式, 而 Na^+ 掺杂浓度为 0.04 时, 表面颗粒呈片状生长, c 轴择优取向不明显, 与 XRD 中未掺杂和 0.04 样品中(002)方向强度不明显一致, 经 XRD 中分析是由间隙 Na 缺陷所致。当 Na^+ 掺杂浓度增至 0.06 时, 薄膜表面有个别较大的白色颗粒出现, 如图 2(d)中右下角(e)所示, 在 XRD 中由 JADE 软件分析, 是掺入的

NaCl 晶体在溶解烘干后重新结晶而成^[18]。因为 NaCl 是离子晶体, 依靠吸引较强的静电库仑力而结合, 其结构稳固, 结合能数量级高, 相比之下, Mg 元素的电负性(-231.6)要小于 Na 元素(53.075), 而且 Mg 的亲能为负数(-231.6 kJ/mol), Na 为正数(52.9 kJ/mol), 所以与 NaCl 相比, $MgCl_2$ 更易在溶胶中电离, 使 Mg^{2+} 离子掺入薄膜, NaCl 析出, 从而抑制了掺入 ZnO 晶格中的 Na^+ 浓度, 减少了 ZnO 晶格中间隙 Na 缺陷, 使其又出现了明显的 c 轴择优取向, 故又呈柱状生长。

3.2 PL 谱

图 3 是未掺杂的 ZnO、 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 和 $Na_xMg_{0.2}Zn_{0.8-x}O$ (Na^+ 掺杂浓度分别为 0.02, 0.04, 0.06) 薄膜在室温下的 PL 谱, 激发波长为 325 nm (3.81 eV)。测量发现了未掺杂的 ZnO 和只掺 Mg 后的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜均只有一个宽的紫光发射带, 但是未掺杂的 ZnO 发光强度非常低, 相比之下 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜紫光发射强度增强约 4 倍, 且紫光峰从 387 nm 蓝移到 376 nm, 表明掺 Mg 之后的 ZnO 禁带宽度的确有所增大。Na-Mg 共掺的 ZnO 薄膜的荧光发射谱主要存在两个荧光发射带, 分别是中心波长位于 380 nm (3.26 eV) 附近、强而窄的紫带和 490 nm (2.53 eV) 附近、弱而宽的绿带。通常认为 380 nm 的紫外发射是由近带边自由激子复合引起的^[19], 一般情况下, 由于原子对激子的约束能比较低, 只有几个 meV, 室温下的热能足以使得束缚激子成为自由激子。可以看出五种样品的 PL 谱在 380 nm 附近都有窄而强的紫外光发射, 推测发光中心位于 380 nm 的紫外发射与 ZnO 的自由激子复合有关, 但是 Na-Mg 共掺后, 近带边发射峰较未掺杂的 ZnO 有蓝移现象, 其强度也增加约 4 ~ 10 倍, 半峰全宽变窄, 通常近带边发射峰强度越强, 说明薄膜结晶质量越好, 由此进一步说明 Na-Mg 共掺有助于改善薄膜的晶化, 掺 Mg 使 ZnO 禁带宽度增大。当 Na^+ 掺杂浓度为 0.02 时, 由于掺杂浓度过低, Na^+ 未能大面积取代 Zn^{2+} 成为替代杂质, 在 510 nm 附近出现弱而宽的绿光带, 大多数研究者认为 510 nm 处的绿光峰来源于氧空位^[20], 即少量的 Na^+ 的掺入引发了 ZnO 薄膜中的点缺陷, 但是有效的增加了紫外发光峰的强度, 较未掺杂的 ZnO 其强度增强大约 10 倍, 使其可以作为较理想的紫外发光材料。

当掺杂浓度为 0.04 时,除了出现位于 379 nm 处的紫外发光带,同时也在 388 nm 处出现紫光峰,该发光峰的出现,认为是由 Na_{Zn} 受主束缚激子受激跃迁至导带而产生的发光峰。 Na_{Zn} 受主的能级位于价带之上 0.17 eV,本征 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV,即 Na_{Zn} 受主能级与导带底部能级之差为 3.2 eV,该能量差所对应的发光的波长应该是 388 nm。由于这两个峰的位置很近,可认为是一个宽的紫光峰。没有其它峰的出现,说明在这种掺杂浓度下, Na^+ 的掺入降低了 ZnO 薄膜中的点缺陷,因为第一性原理计算表明^[1,21],Na 主要是作为间隙原子(Na_i)存在于 ZnO 晶体中,Na 掺杂后引发受主缺陷,Na 的电负性(0.93)远小于 Zn 的电负性(1.65),因而能“拽住” O^{2-} ,故它的掺入能有效抑制薄膜中氧空位的产生。而点缺陷中氧空位是导致 ZnO 绿光发射的主要原因。也可以看出,掺杂浓度为 0.04 的 ZnO 和未掺杂的 ZnO 薄膜的 PL 谱趋势大致相同,这和之前这两种样品的 XRD 图谱类似是一致的,但是其发光强度增强了近 10 倍,使 0.04 掺杂浓度下的 ZnO 薄膜有更优异的紫光发光性质。掺杂浓度增至 0.06 时,出现了位于 380 nm 的紫光发射峰,证实了位于 380 nm 的峰确与 ZnO 中激子复合有关,此外出现了中心位于 501 nm 几乎与紫光峰相同强度的宽的绿光峰。根据 0.06 的 SEM 图像所观察到

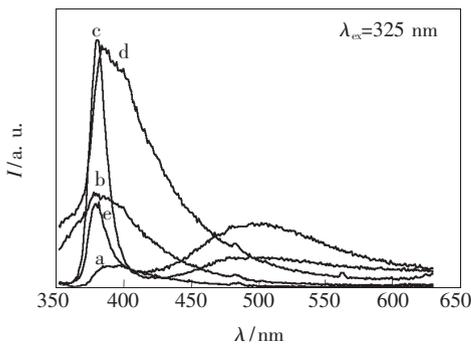


图 3 室温下纯 ZnO 和不同掺杂浓度 ZnO 的光致发光 (PL) 谱 (a) ZnO; (b) $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$; (c) $\text{Na}_{0.02}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.78}\text{O}$; (d) $\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$; (e) $\text{Na}_{0.06}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.74}\text{O}$ 。

Fig. 3 PL spectra at RT for undoped ZnO and doped ZnO thin films, (a) ZnO; (b) $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$; (c) $\text{Na}_{0.02}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.78}\text{O}$; (d) $\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$; (e) $\text{Na}_{0.06}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.74}\text{O}$ 。

的,分析其原因是随着 Na^+ 浓度的增加,有 NaCl 晶体析出,降低了晶格中 Na^+ 浓度,无法降低薄膜中的氧空位导致了绿光峰的增加。

3.3 透射谱

图 4 是用分光光度计 (UV-3600) 在 350 ~ 1 000 nm 波长范围内测量了不同掺杂浓度的 ZnO 薄膜的透射谱。由图可以看出:薄膜在可见光区有大于 75% 的透过率,随着 Na^+ 掺杂浓度的增加,薄膜的透光率降低,这是由于溶胶浓度大则单层膜厚度比较大,相应的膜厚度会增大,降低了可见光的透射率。在紫外区,由于 ZnO 薄膜的光学带隙所致,透射率急剧下降,入射波长小于 380 nm 后,透过率急剧下降,形成陡峭的吸收边。

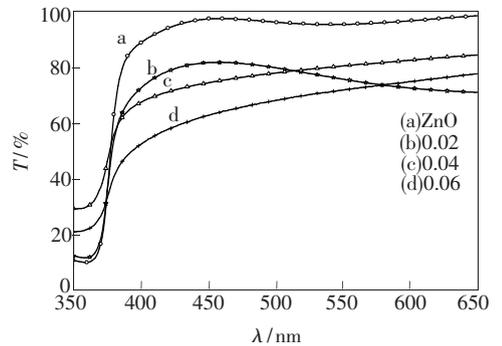


图 4 未掺杂 ZnO 和 $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的透射光谱
Fig 4 The transmission spectra of ZnO and $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films

4 结 论

利用溶胶-凝胶法在普通玻璃衬底上制备了未掺杂的 ZnO、只掺 Mg 和 Na-Mg 共掺的 ZnO 薄膜。得到以下结论:(1)通过分析薄膜的结构特性和表面形貌,观测到 Na-Mg 共掺杂促进了薄膜的 c 轴取向生长,薄膜表面均匀,颗粒致密,随着 Na^+ 浓度的增大,晶体颗粒先增大后减小。(2)用 PL 和透射对其光学性质进行表征,推测发光中心位于 380 nm 的紫外发射与 ZnO 的自由激子复合有关,发现了掺入 Mg 的确能使 ZnO 禁带宽度增大,且当 Na^+ 掺杂浓度为 0.04 时,其近带边紫外光发射发光强度较未掺杂的 ZnO 增强了近 10 倍,极大地提高了薄膜紫外发光性能;(3)随 Na^+ 掺杂量的增加,由于溶胶浓度大则膜厚会增大导致其透光性减弱。

参 考 文 献:

- [1] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *Appl. Phys.*, 2005, **98**(4): 041301-1-3.
- [2] Lingshim K C. The luminescence of ZnO under high one-and two-quantum excitation [J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 1975, **71**(2):547-559.
- [3] Wang Jingwei, Bian Jiming, Liang Hongwei, *et al.* The effect of Ag doping on the optical and electrical properties of ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):460-464 (in Chinese).
- [4] Peng X P, Lan W, Tan Y S, *et al.* Photoluminescent properties of Cu doped ZnO thin films [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2004, **53**:2705-2709 (in Chinese).
- [5] Xie Lunjun, Chen Guangde, Zhu Youzhang, *et al.* Photoluminescence characteristics of ZnO film grown by laser-MBE method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(2):215-220 (in Chinese).
- [6] Zhang Liting, Wei Ling, Zhang Yang, *et al.* Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films and effect of post-annealing [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):561-565 (in Chinese).
- [7] Lidia A, Monica F, Stefano G, *et al.* Sol-gel synthesis and characterization of ZnO-based nano-systems [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **394**(1-2):90-95.
- [8] Srinivasan G, Kumar J. Optical and structural characterization of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process [J]. *Crystal Research Technology*, 2006, **41**(9):893-896.
- [9] Kim H, Gilmore C M, Horwitz J S, *et al.* Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(3):259-261.
- [10] Komaru T, Shimizu S, Kanbem, *et al.* Optimization of transparent conductive oxide for improved resistance to reactive and high temperature optoelectronic device processing [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, 1999, **38**(10):5796-5804.
- [11] Naghavi N, Dupontl, Marcel C, *et al.* Systematic study and performance optimization of transparent conducting indium-zinc oxides thin films [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(13-14):2007-2013.
- [12] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, *et al.* $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI wide gap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(19):2466-2470.
- [13] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, *et al.* Investigation on the broadening of band gap of wurtzite ZnO by Mg-doping [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2006, **55**(9):4809-4814 (in Chinese).
- [14] Li Y W, Lin C F, Zhou X, *et al.* Structural and electrical properties of Na^+ -doped ZnO thin films [J]. *Materials for Mechanical Engineering* (机械工程材料), 2007, **31**(8):15-18 (in Chinese).
- [15] Gonales C, Block D, Cox R T. Magnetic resonance studies of shallow donors in zinc oxide [J]. *J. Crystal Growth*, 1982, **59**(1-2):357-362.
- [16] Wang X H, Yuan Y H, Sun Z W, *et al.* The fabrication of p-type ZnO film doped by lithium [J]. *J. Shanghai Dianji University* (上海电机学院学报), 2007, **10**(3):237-239 (in Chinese).
- [17] Hu J B. Crystal structures and luminescence properties of ZnO thin films doped with Mg prepared by sol-gel method [J]. *J. Xiangfan University* (襄樊学院学报), 2008, **29**(2):23-25 (in Chinese).
- [18] Wang Y, Li W, Zhao W G, *et al.* Structure and electrical characteristics of ZnO thin films doped with Na-Mg [J]. *J. Shanghai University* (上海大学学报:自然科学版), 2006, (12):604-609 (in Chinese).
- [19] Qiu D J, Wu H Z, Feng A M, *et al.* Annealing effects on the microstructure and photoluminescence properties of Ni-doped ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **222**(1-4):263-268.
- [20] Kang J S, Kang S H, Pang S S, *et al.* Investigation on the origin of green luminescence from laser-ablated ZnO thin film [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **443**(1-2):5-8.
- [21] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(7):073202-1-3.

Structural and Optical Properties of Na-Mg Co-doped ZnO Film

SUO Ya-qin, LIU Su, LIU Feng-qiong, YIN Xiao-li, YAN Xin, CHANG Jiang

(*School of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: The Na-Mg co-doped hexagonal wurtzite thin ZnO film with the c -axis (002) preferred orientation were fabricated on lime-glass substrate by sol-gel spin coating method. The phase structural characteristics and surface morphology as well as optical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), photoluminescence (PL) and transmittance, respectively. The results showed that Na-Mg co-doping is propitious to the ZnO film growth along the c -axis. The crystal size is influenced by the increase amount of Na content. Proved the ultraviolet emission peak at 380 nm is from the recombination luminescence for exciton energy levels, and found that Mg doped ZnO can make band gap increase indeed. The PL spectrum of $\text{Na}_{0.04}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$ has only one violet emission peak, and the transmittance and the band-gap of the Na-Mg co-doped ZnO films are decreased with the increasing of Na content.

Key words: ZnO thin film; Na-Mg co-doping; sol-gel method; photoluminescence

CLC number: O472.3; O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855

Document code: A