

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 03 - 0001 - 03

Mg²⁺ 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响^{*}

王秀琴, 袁宁一, 范利宁, 李金华
(江苏工业学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用溶胶 - 凝胶法在 (100) Si 片和玻璃衬底上制备出 Mg²⁺ 掺杂的 ZnO (Mg_xZn_{1-x}O) 薄膜, 研究了 Mg²⁺ 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性能的影响。XRD 图谱表明, 当 $x < 0.30$ 时, Mg_xZn_{1-x}O 薄膜为纤锌矿结构, 随着 x 值的增加, 晶格常数 c 逐渐减小, a 逐渐增大, 但晶胞体积 V 几乎不变; 当 $0.3 < x < 0.7$ 时出现相分离; 当 $x > 0.7$ 时, Mg_xZn_{1-x}O 薄膜为 MgO 的立方相结构。紫外可见光透射光谱表明, Mg²⁺ 掺杂增大 ZnO 薄膜的禁带宽度, 同时也提高可见光的透过率。

关键词: Mg_xZn_{1-x}O 薄膜; 溶胶 - 凝胶法; 禁带宽度; 透过率

中图分类号: TB 43; O 484.4 **文献标识码:** A

Influence of Mg²⁺ Doping on Structure and Optical Property of ZnO Films

WANG Xiu - qin, YUAN Ning - yi, FAN Li - ning, LI Jin - hua

(Laboratory of Functional Materials, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Zinc oxide thin films doped with Mg²⁺ (Mg_xZn_{1-x}O) were prepared on (100) silicon and glass substrates by the sol - gel method. The influence of Mg²⁺ dopants on the microstructure and optical property of Mg_xZn_{1-x}O thin films were investigated in detail. The XRD results indicated that when the value of x was smaller than 0.3 the Mg_xZn_{1-x}O thin films retained the wurtzite structure of ZnO. With the increase of the value of x the lattice constants c decreased and the lattice constants a increased, but the cell volume hardly changed. As the value of x was between 0.3 and 0.7, phase separation was observed. When the value of x was larger than 0.7, the crystalline structure of Mg_xZn_{1-x}O thin films changed to the cubic structure of MgO. The transmittance measurement results showed that Mg²⁺ doping in ZnO thin films enlarged the band gap and the transmittance in the visible region.

Key words: Mg_xZn_{1-x}O thin films; sol - gel method; band gap; transmittance

ZnO 是一种 II-VI 族氧化物半导体, 具有优异的光学和电学特性, 特别是沿 c 轴生长的 ZnO 薄膜, 室温禁带宽度约为 3.37 eV, 是典型的直接带隙宽带半导体^[1]。因 ZnO 材料在室温下的激子束缚能高达 60 meV, 比同是宽禁带材料的 ZnSe

(20 meV) 和 GaN (21 meV) 都高出许多, 这对于制造在室温下低激射阈值的激光器极为有利。MgO 的禁带宽度 (7.7 eV) 比 ZnO 的大得多, 与 ZnO 一起组成异质结、量子阱和超晶格, 这不但能极大地提高 ZnO 的发光效率, 而且能对材料的

* 收稿日期: 2006 - 07 - 18

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2006042)

作者简介: 王秀琴 (1978 -), 女, 辽宁丹东人, 硕士, 讲师; 通讯作者: 袁宁一。

发光特性进行调制。利用 Mg^{2+} 掺杂可制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 化合物半导体, 改变其中 Mg^{2+} 的含量 ($0 < x < 1$), 使禁带宽度在大范围内连续可调。这种大的带隙变化范围, 使制得的半导体激光器可以覆盖从蓝光到紫外的广谱区域^[2]。

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜及其异质结构的制备技术主要有脉冲激光沉积 (PLD)、激光分子束外延 (L-MBE) 和射频等离子体分子束外延 (RF-plasma MBE) 等^[3]。本文采用溶胶-凝胶法在 (100) 硅片和玻璃衬底上使用旋转涂覆技术生长 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜, 并研究 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜中 Mg^{2+} 含量对膜的微观结构和光学性能的影响。

1 实 验

1.1 Mg^{2+} 掺杂的 ZnO 薄膜的制备

本实验选择纯度为 99.0 % 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体, 无水乙醇作为溶剂, 柠檬酸作为稳定剂, 调制成锌离子和镁离子浓度为 0.7 mol/L 的透明均质溶液。本实验所用试剂均为分析纯。

将衬底用 2 # 液 ($V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 2$) 作亲水处理和去除油渍, 采用旋转-涂覆技术制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 3 层, 在氧气气氛中退火结晶 10 min (Si 片和玻璃衬底上的薄膜结晶温度分别为 750 °C 和 500 °C)。由于 Mg^{2+} 的结合能力比 Zn^{2+} 的弱, 在甩胶过程中更多的 Mg^{2+} 被甩出, 所以用溶胶-凝胶法制备的薄膜中 Mg^{2+} 浓度会略低于所用胶体中 Mg^{2+} 浓度^[3]。本文 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜中 x 指胶体中的 x 值。

1.2 薄膜的测试与分析

薄膜的 XRD 图谱采用 (D/MAX-2500VX) 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 K 射线, 工作条件为 40 kV/100 mA) 测定, 紫外-可见光透射光谱用 UV-2450 紫外-可见分光光度计测量。

2 结果与讨论

2.1 结构和晶相分析

用溶胶-凝胶法备出的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜, 表面均匀, 与衬底粘附良好。图 1 是 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 (Si 衬底, 750 °C 结晶) 的 XRD 图。从图 1 中

可看出, 当 $x < 0.3$ 时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜中有 ZnO 的 (100)、(002)、(101) 和 (102) 衍射峰, 并未出现 MgO 所对应的衍射峰, 表明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜是 ZnO 的纤锌矿结构, 但 ZnO 的衍射峰的相对强度随 x 值增加逐渐变弱; 当 $0.7 > x > 0.3$ 时, 开始有弱的 MgO (200) 衍射峰出现, 并且随着 x 值的增加, MgO (200) 衍射峰的相对强度逐渐增加; 当 $x = 0.7$ 时, ZnO 的衍射峰完全消失, 为立方相结构的 MgO 薄膜。当 $x = 0, 0.1$ 和 0.2 时, ZnO 的 (100) 衍射峰对应的角度 (2θ) 分别为 31.82°, 31.80° 和 31.738°, 而其 (002) 衍射峰对应的角度 (2θ) 分别为 34.42°, 34.48° 和 34.56° (本文中角度对应平滑后 XRD 的峰位, 精确应通过 XRD 摇摆曲线测量)。

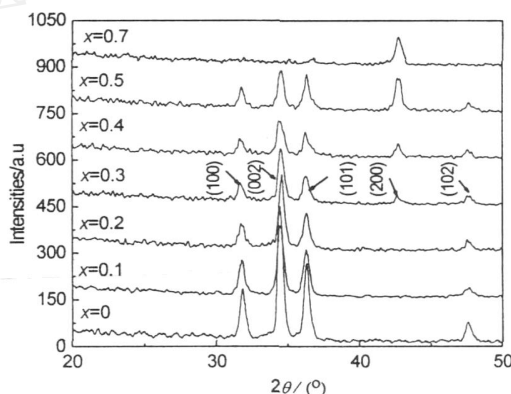


图 1 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图

Fig. 1 The XRD spectrum of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films

利用下式可算出晶格常数 a 和 c , 晶胞体积 v , 具体计算结果见表 1。

$$a = \frac{4}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{1}{3} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2}} \quad (1)$$

$$c = \frac{4}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{(a/c)^2} (h^2 + hk + k^2) + l^2} \quad (2)$$

$$v = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3)$$

式中 h, k, l 为米勒指数, λ 分别是 X 射线的波长 (0.154 056 nm) 和布拉格角。

表 1 晶格常数 a 、 c 和 v 随 x 值的变化

Table 1 The variation of lattice constants a and c and volume with x

x	0	0.1	0.2
a/nm	0.324 5	0.324 7	0.325 3
c/nm	0.520 7	0.519 8	0.518 6
v/nm^3	0.142 4	0.142 4	0.142 6

从表 1 中可看出, 随着 Mg^{2+} 含量的增加 c 逐渐减小, a 逐渐增大, 但 v 几乎不变, 这是因为 Mg^{2+} 原子半径 (0.057 nm) 接近于 Zn^{2+} 原子半径

(0.06 nm)^[4]。当 $x < 0.3$ 时, 没有出现 MgO 的衍射峰, 说明 Mg^{2+} 在 ZnO 薄膜中有效的占据 Zn 的位置。但是当 $0.7 > x > 0.3$ 时, 多余的镁离子已无法继续占据 ZnO 的 Zn 位或间隙位, 从而使得薄膜中出现 MgO 相。当 $x = 0.7$ 时, 则是锌离子占据 MgO 的 Mg 位或间隙位, 所以仅存 MgO 相。

2.2 紫外可见光透射谱分析

图 2 是沉积在玻璃衬底上, 结晶温度为 500 的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 ($x = 0, 0.1, 0.2$ 和 0.3) 在室温测得的 300 ~ 900 nm 范围的透射光谱 (相对于玻璃基片)。从图中可看出中, 随着 Mg^{2+} 含量的提高, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜相应的吸收边发生蓝移, $x = 0.3$ 的薄膜的吸收边比 $x = 0$ 的吸收边向短波方向移动了 45 nm; 在所测定的可见光谱范围里, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜都具有较好的透过率, 掺杂 Mg^{2+} 的 ZnO 薄膜的可见光透过率均高于纯 ZnO 薄膜的透过率。

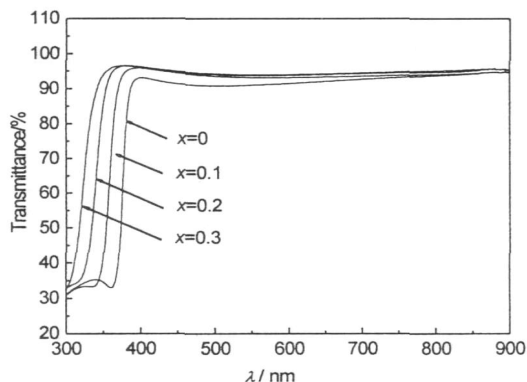


图 2 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的可见光紫外透射率谱图

Fig. 2 The UV- VIS transmittance spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films

由式 (4) 式来确定 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的光学禁带宽度 E_g :

$$(\alpha(h\nu) - \alpha_0)^2 = (h\nu - E_g)^2 \quad (4)$$

其中 $\alpha(h\nu)$ 为薄膜的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的吸光系数, 由于其正比于吸光度 A , 如果用 T 表示薄膜的透射率, 它们的关系为: $A = \log \frac{1}{T}$, 所以将 $[A(h\nu) - \alpha_0]^2 - h\nu$ 直线延长至 x 轴即可确定禁带宽度。图 3 是不同浓度 Mg^{2+} 掺杂 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 $[A(h\nu) - \alpha_0]^2 - h\nu$ 的关系曲线。

由图 3 可以求出 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的光学禁带宽度, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 时的分别为 3.29 eV, 3.45 eV, 3.62 eV 和 3.81 eV。禁带宽度随着 x 的增加近似呈线性增加, 由直线可拟合

出 $E_g = 3.28 + 1.73x$ 。因为 MgO 的禁带宽度 (7.7 eV)^[5] 高于 ZnO 的, 而实验结果显示随着 x 值的增加, 薄膜的禁带宽度也明显增加, 说明薄膜中更多的 Mg^{2+} 离子有效地占据了 Zn^{2+} 离子的位置, 这与由图 1 的 XRD 图谱得出的结论一致。

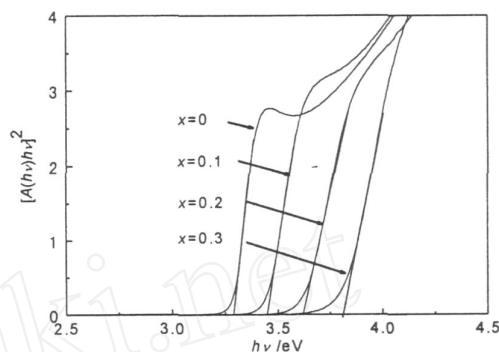


图 3 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 $[A(h\nu) - \alpha_0]^2 - h\nu$ 的关系曲线

Fig. 3 $[A(h\nu) - \alpha_0]^2 - h\nu$ curve of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films

3 结 论

利用溶胶-凝胶法制备出均匀的与衬底粘附良好的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜。在结晶温度是 750 的情况下, 当 $x < 0.3$ 时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜为 ZnO 的纤锌矿结构, 随着 x 值的增加, 晶格常数逐渐减小, a 逐渐减小, 但是晶胞体积变化甚微; 当 $0.7 > x > 0.3$ 时, 出现相分离, 薄膜为混合相; $x = 0.7$ 时, 则其结构为 MgO 的立方相。通过 Mg^{2+} 的适当掺杂, 能达到增加禁带宽度和提高可见光透过率的目的。当 $x = 0.3$ 时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的薄膜的吸收边相对于无掺杂 ZnO 薄膜向短波方向移动了 45 nm, 禁带宽度增加了 0.52 eV。

参考文献:

- [1] 袁宁一, 李金华, 范利宁, 等. 氧化锌薄膜 p 型掺杂研究现状 [J]. 江苏工业学院学报, 2005, 17 (4): 54 - 57.
- [2] 张德恒, 张锡键, 王卿璞, 等. MgZnO 薄膜及其量子阱和超晶格的发光特性 [J]. 发光学报, 2004, 25 (2): 111 - 134.
- [3] Dongxu Zhao, Yichun Liu, Dezhen Shen, et al. Structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films prepared by the sol-gel method [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 234: 427 - 430.
- [4] Ohotomo A, Kawasakim, Koida T, et al. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a widegap semiconductor alloy [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72 (19): 2466 - 2468.
- [5] Ta Kashi Minemoto, Takayuki Negami, Shiro Nishiwaki, et al. Preparation of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films by radio frequency magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 372: 173 - 176.