

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

# Mg<sup>2+</sup> 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 Mg<sup>2+</sup> 掺杂的 ZnO (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) 薄膜, 研究了 Mg<sup>2+</sup> 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<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜为 MgO 的立方相结构。紫外可见光透射光谱表明, Mg<sup>2+</sup> 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<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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 Mg<sup>2+</sup> 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 Mg<sup>2+</sup> (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) were prepared on (100) silicon and glass substrates by the sol - gel method. The influence of Mg<sup>2+</sup> dopants on the microstructure and optical property of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films were investigated in detail. The XRD results indicated that when the value of  $x$  was smaller than 0.3 the Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films changed to the cubic structure of MgO. The transmittance measurement results showed that Mg<sup>2+</sup> doping in ZnO thin films enlarged the band gap and the transmittance in the visible region.

**Key words:** Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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<sup>[1]</sup>。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  $Mg_xZn_{1-x}O$  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<sup>[2]</sup>。

$Mg_xZn_{1-x}O$  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<sup>[3]</sup>。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  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜，并研究  $Mg_xZn_{1-x}O$  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  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  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和为 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 ( $V(HCl) : V(H_2O_2) : V(H_2O) = 1 : 1 : 2$ ) 作亲水处理和去除油渍，采用旋转-涂覆技术制备  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜 3 层，在氧气氛中退火结晶 10 min (Si 片和玻璃衬底上的薄膜结晶温度分别为 750 和 500)。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<sup>[3]</sup>。本文  $Mg_xZn_{1-x}O$  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-可见分光光度仪测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构和晶相分析

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

可看出，当  $x < 0.3$  时， $Mg_xZn_{1-x}O$  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  $Mg_xZn_{1-x}O$  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 ( $2\theta$ ) 分别为  $31.82^\circ, 31.80^\circ$  和  $31.738^\circ$ ，而其 (002) 衍射峰对应的角度 ( $2\theta$ ) 分别为  $34.42^\circ, 34.48^\circ$  和  $34.56^\circ$  (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)。

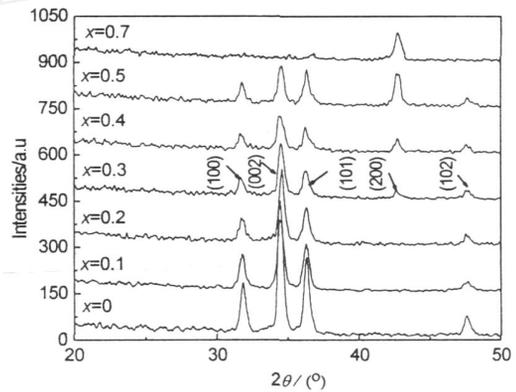


图 1  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜的 XRD 图

Fig. 1 The XRD spectrum of  $Mg_xZn_{1-x}O$  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。

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

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

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

式中  $h, k, l$  为米勒指数， $\lambda$  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 <sup>3</sup>	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)<sup>[4]</sup>。当  $x < 0.3$  时, 没有出现 MgO 的衍射峰, 说明 Mg<sup>2+</sup> 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 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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, 随着 Mg<sup>2+</sup> 含量的提高, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜都具有较好的透过率, 掺杂 Mg<sup>2+</sup> 的 ZnO 薄膜的可见光透过率均高于纯 ZnO 薄膜的透过率。

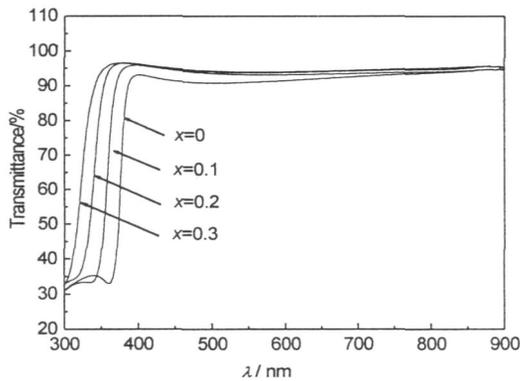


图 2 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜的可见光紫外透射率谱图

Fig. 2 The UV- VIS transmittance spectra of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O films

由式 (4) 式来确定 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜的光学禁带宽度  $E_g$ :

$$\ln [A(h\nu)h\nu]^2 - (h\nu - E_g) \quad (4)$$

其中  $A(h\nu)$  为薄膜的 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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  $\ln [A(h\nu)h\nu]^2 - hv$  直线延长至  $x$  轴即可确定禁带宽度。图 3 是不同浓度 Mg<sup>2+</sup> 掺杂 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜的  $\ln [A(h\nu)h\nu]^2 - hv$  的关系曲线。

由图 3 可以求出 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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)<sup>[5]</sup> 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<sup>2+</sup> 离子有效地占据了 Zn<sup>2+</sup> 离子的位置, 这与由图 1 的 XRD 图谱得出的结论一致。

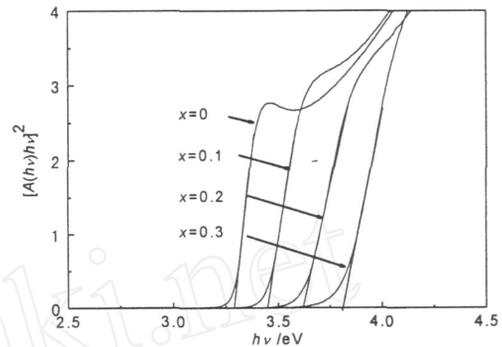


图 3 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜的  $[A(h\nu)h\nu]^2 - hv$  的关系曲线

Fig. 3  $[A(h\nu)h\nu]^2 - hv$  curve of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜。在结晶温度是 750 的情况下, 当  $x < 0.3$  时, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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<sup>2+</sup> 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, Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films by radio frequency magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 372: 173 - 176.