

溶胶-凝胶法制备 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 微结构与光学性质

黄 凯¹, 吕建国², 刘先松³, 唐 震¹

(1 安徽建筑工业学院数理系, 合肥 230601; 2 合肥师范学院物理与电子工程系, 合肥 230601;
3 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术在 Si(111) 和石英玻璃衬底上制备了 Mg 掺杂 ZnO 薄膜。用 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、扫描电镜 (SEM) 和紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计测试薄膜的微结构、表面形貌和光学性质。结果表明: 所得 Mg 掺杂 ZnO 薄膜仍为六角纤锌矿型结构, 呈 *c* 轴方向择优生长, 随着退火温度升高, 薄膜的晶格常数 *c* 由 0.5288 nm 减小到 0.5278 nm, 粗糙度从 3.8 nm 增大到 6.5 nm, 光学带隙由 3.26 eV 增大到 3.31 eV。

关键词: Mg 掺杂 ZnO 薄膜; 溶胶-凝胶法; 微结构; 光学性质

中图分类号: O 484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)05-1171-05

Microstructure and Optical Properties of Mg-doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Method

HUANG Kai¹, LV Jian-guo², LIU Xian-song³, TANG Zhen¹

(1 Department of Mathematic & Physics, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China
2 Department of Physics and Electronic Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China
3 School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei 230039, China)

(Received 5 May 2010; accepted 8 June 2010)

Abstract Mg-doped ZnO thin films were prepared by sol-gel method on Si(111) and quartz glass substrates. Their microstructure, morphology and photoluminescence of the Mg-doped ZnO thin films were studied by X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and fluorescence spectrophotometer. The results indicated that the Mg-doped ZnO thin films are polycrystalline with hexagonal wurtzite structure and a higher preferential *c*-axis orientation. As the annealing temperature increasing, the lattice constant *c* decreases from 0.5288 nm to 0.5278 nm, the root mean square increases from 3.8 nm to 6.5 nm, and the band gap increases from 3.26 eV to 3.31 eV.

Key words Mg-doped ZnO; sol-gel method; microstructure; optical properties

1 引 言

ZnO 属于 II-VI 族化合物半导体, 是一种重要的直接带隙宽禁带材料, 它具有良好的化学稳定性和热学稳定性。在室温下, ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV。已被广泛应用到表面声波器件^[1]、光发射二极管^[2]、太阳能电池上的透明电极和抗反射膜^[3]、光波导^[4]和气敏传感器^[5]等领域。为了获

收稿日期: 2010-05-05 修订日期: 2010-06-08

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50672001); 安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目 (KJ2010A284)

作者简介: 黄 凯 (1979-), 男, 安徽省人, 硕士。E-mail: hkail999@yahoo.com.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

得结晶质量较好、具有独特光、电、磁性能的 ZnO 薄膜, 研究人员对 ZnO 薄膜进行了掺杂, Mg 掺杂 ZnO 薄膜在光电器件领域具有广泛的应用前景。因此, 对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜光电特性研究受到科研工作者的高度重视。目前, 许多薄膜生长技术可以用于制备 Mg 掺杂 ZnO 薄膜, 包括脉冲激光沉积^[6-7]、电子束蒸发^[8]、磁控溅射^[9-10]和溶胶-凝胶法^[11-12]等。溶胶-凝胶法具有成本低、操作简单、不需要真空沉积环境、成膜面积大、组分容易控制等优点受到科研工作者的广泛关注。

本文利用溶胶-凝胶法在 Si(111)和石英玻璃衬底上制备了 Mg 掺杂 ZnO 薄膜, 研究了不同退火温度对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的微结构、表面形貌和光学性质的影响。

2 实 验

首先将一定量的醋酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 溶解在乙二醇甲醚 $[CH_3OCH_2CH_2OH]$ 溶剂中, 加入与醋酸锌等物质的量的乙醇氨 (MEA), 得到溶液 A, 按照 Mg/Zn = 0.08 的化学计量比称取一定量氯化镁 $[MgCl_2]$ 溶于乙二醇甲醚溶剂中制成透明溶液 B, 将其加入到溶液 A 中, 调制金属离子总浓度为 0.5 mol/L 的溶液 C, 在 60 °C 条件下搅拌 2 h, 形成均匀透明溶胶, 以上所用试剂均为分析纯。所得溶胶在室温条件下陈化 24 h 实验采用旋转涂覆技术在先后用丙酮和去离子水超声清洗过的石英玻璃和 Si(111) 基片上进行涂膜, 先在较低转速下向基片滴加溶胶, 然后在 3000 r/min 的转速下旋转 30 s 形成的湿膜在 150 °C 条件下预处理 10 min 然后进行第二次涂膜, 反复多次 (本实验为 10 次), 直至达到所需厚度。在大气氛围中将所制备样品分别在 400 °C、600 °C 和 800 °C 条件下退火 1 h。

采用 X 射线衍射仪 (XD-3) 测试薄膜的微结构, 衍射仪采用 $Cu K\alpha$ 射线, 波长为 0.154056 nm, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA; 用原子力显微镜 (CSPM 4000) 和冷场发射高分辨扫描电子显微镜 (S-4800) 观察薄膜的表面形貌, 原子力显微镜的横向分辨率 0.26 nm, 纵向分辨率优于 0.1 nm, 扫描方式为接触模式, 扫描范围为 $3 \mu m \times 3 \mu m$; 用紫外-可见分光光度计 (U-4100) 测试薄膜的透射光谱。

3 结果与讨论

3.1 微结构和表面形貌

图 1 给出经不同温度退火后在 Si 衬底上制备的 Mg (Mg/Zn = 0.08) 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 薄膜样品中出现 (002)、(110) 和 (103) 晶面特征衍射峰, 且其中 (002) 衍射峰为最强, 说明薄膜仍表现为六角纤锌矿结构, 且具有良好的 c 轴择优取向, 没有出现 MgO 立方相的衍射峰。从图中还可以看出, 随着退火温度升高, (002) 衍射峰强度先增大后减小。该结果表明, 当退火温度由 400 °C 增大到 600 °C 过程中, 温度升高提供更多的能量使得薄膜内部缺陷减小, 结晶度提高; 当退火温度为 800 °C 时, 衍射峰强度减小是由于薄膜孔隙增多所致^[13]。

实验中计算了不同退火温度 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的晶格常数和晶粒尺寸 D 。公式如下:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

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

$$c = 2d_{002} = \lambda / \sin \theta \quad (3)$$

$$D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta \quad (4)$$

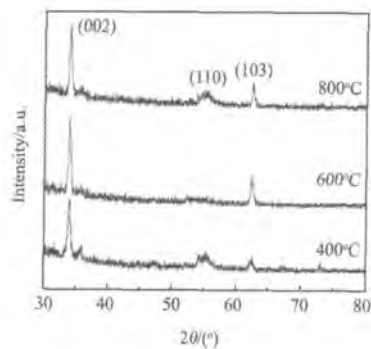


图 1 不同温度退火后 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Mg doped ZnO thin films annealed at different temperatures

上式中 d 为晶面间距, λ 为 X 射线源波长 0.154056 nm , θ 为衍射角, h, k, l 为密勒指数, a 与 c 为晶格常数, D 为晶粒尺寸, β 为半高全宽, 计算结果见表 1。从表中可以看出, 退火温度升高, (002) 衍射峰位向大角度方向移动, 晶格常数 c 逐渐减小。该结果表明, 随着退火温度升高, 更多的 Mg 进入 Zn 晶格中, 由于 Mg^{2+} 半径 (0.057 nm) 比 Zn^{2+} 半径 (0.060 nm) 小, 所以薄膜晶格常数 c 随退火温度升高不断减小^[14-15]。

表 1 不同温度 Mg 掺杂 ZnO 薄膜 (002) 衍射峰的结构参数

Table 1 Structural parameters of the (002) diffraction peak of Mg doped ZnO thin films annealed at different temperatures

Annealing temperature/°C	$2\theta_{(002)}/(^{\circ})$	c/nm	D/nm
400	33.88	0.5288	15.7
600	33.90	0.5284	21.0
800	33.94	0.5278	21.0

图 2 为不同温度退火后 Si 衬底上 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 图, 由图 2 计算出的薄膜表面方均根粗糙度列于表 2。不同温度退火后 Si 衬底上 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 薄膜表面由大量呈近六边形的纳米尺寸颗粒构成, 说明薄膜在垂直于衬底方向沿 c 轴择优生长, 该结果与 XRD 测试结果一致。当退火温度为 400 °C 的薄膜, 表面颗粒数量较多, 尺寸较小, 平均粒径约 15 nm, 颗粒之间的间隙较小, 薄膜表面的粗糙度较小; 当退火温度升高到 600 °C 时, 颗粒不断长大, 出现较大尺寸颗粒, 颗粒数量减少, 颗粒之间的缝隙明显增大, 薄膜的粗糙度也增大; 当退火温度为 800 °C 时, 薄膜表面颗粒进一步发生凝聚, 颗粒之间形成沟道, 薄膜表面粗糙度进一步增大。

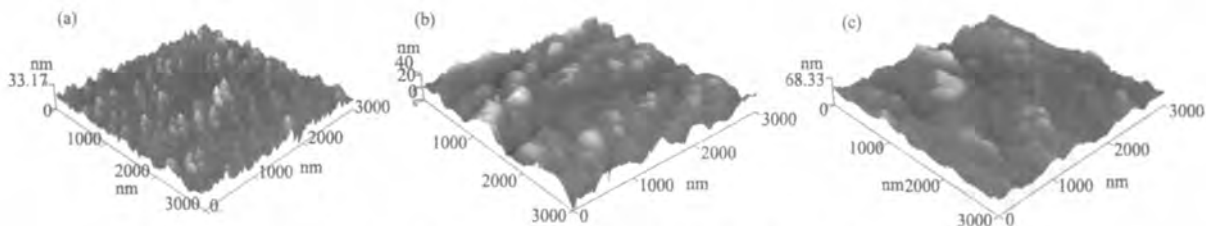


图 2 不同温度退火后 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 AFM 照片

Fig. 2 AFM images of Mg-doped ZnO thin films annealed at different temperatures (a) 400 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C

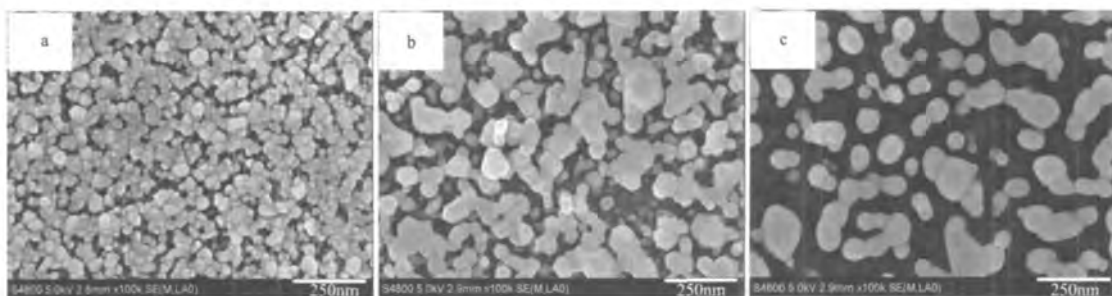


图 3 不同温度退火后 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片 (a) 400 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C

Fig. 3 SEM images of Mg-doped ZnO thin films annealed at different temperatures (a) 400 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C

表 2 不同温度退火后 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的粗糙度和光学带隙

Table 2 RMS and E_g of Mg doped ZnO thin films with different annealing temperatures

Annealing temperature/°C	400	600	800
RMS/nm	3.8	6.0	6.5
E_g/eV	3.26	3.30	3.31

3.2 光学性质

图 4 为不同温度退火后石英玻璃衬底上 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的透射光谱图。从图 4 中可以看出, 经过三

个温度退火后,薄膜在 400~800 nm 波段范围内有很高的透射率(平均透射率均大于 90%),薄膜的吸收边在 360~380 nm 之间,且随退火温度升高发生蓝移。

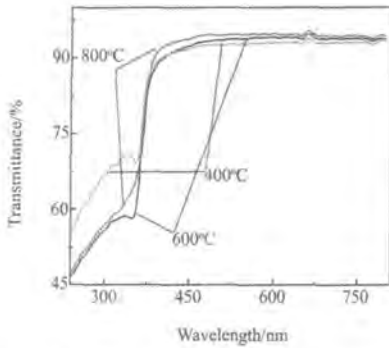


图4 不同温度退火后 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的透射谱

Fig.4 Optical transmittance spectra of Mg-doped ZnO films annealed at different temperatures

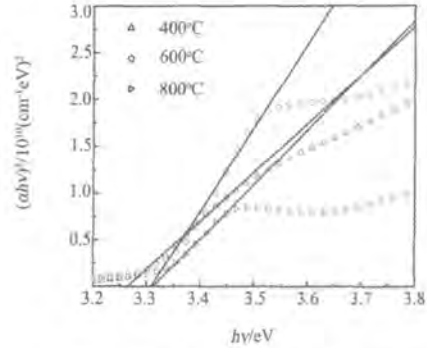


图5 $(\alpha hv)^2$ 与光子能量 hv 关系曲线

Fig.5 $(\alpha hv)^2$ vs. photon energy of Mg-doped ZnO films

由于 ZnO 是直接带隙半导体材料,其透射谱吸收边的变化直接反应了其光学带隙的变化。利用其吸收边可以估算 ZnO 薄膜的禁带宽度,具体公式如下^[16]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (5)$$

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^n \quad (6)$$

其中, d 和 T 分别为薄膜的厚度和透射率, A 是常数, hv 是入射光子的能量, E_g 为室温下 ZnO 的光学带隙, $n = 1/2$ 当 $hv = E_g$ 时, $(\alpha hv)^2 = 0$ 图 5 给出不同退火温度石英玻璃衬底上 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 关于 hv 函数曲线。将曲线中的线性部分拟合并延长至 $(\alpha hv)^2 = 0$ 可以得到其光学带隙 E_g , 由图 5 计算所得光学带隙 E_g 列于表 2。从表 2 中可以看出,随着退火温度升高,光学带隙 E_g 由 3.26 eV 增大到 3.31 eV。研究表明半导体薄膜的光学带隙受其残余应力的影响,当薄膜中出现张应力时,薄膜光学带隙将减小,而出现压应力时,将导致光学带隙增大^[13]。本文中 Mg 掺杂 ZnO 薄膜光学带隙 E_g 均小于 3.37 eV,但随着退火温度升高不断增大。该结果表明:溶胶-凝胶法制备 Mg 掺杂 ZnO 薄膜存在张应力,当退火温度从 400 °C 增大到 800 °C 过程中,薄膜不断释放张应力,使得薄膜的光学带隙不断增大。

4 结 论

用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、扫描电镜和紫外可见分光光度计测试溶胶-凝胶法制备的 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的微结构、表面形貌和光学性质。结果表明:所制备薄膜仍为六角纤锌矿结构且具有较好的 c 轴择优取向,随着退火温度的升高,晶格常数 c 由 0.5288 nm 减小到 0.5278 nm,粗糙度不断增大,光学带隙 E_g 由 3.26 eV 增大到 3.31 eV。说明 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的张应力随退火温度升高不断减弱。

参 考 文 献

- [1] Em anetogh N W, Gorla C, Liu Y, et al Epitaxial ZnO Piezoelectric Thin Films for SAW Filters [J]. *Mater Sci Semicond Process* 1999, **2**: 247-252
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H, et al Room-temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**(8): 1897-421
- [3] Kluth Q, Schöpe G, Hüpkes J et al Modified Thomson Model for Magnetron Sputtered Zinc Oxide Film Structure and Etching Behaviour [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **442**: 80-85
- [4] Bertolotti M, Laschena M V, Rossi M, et al Optical Propagation Loss Reduction in ZnO Thin Films under CO₂ Laser Treatment [J]. *J. Mater Res*, 1990, **59**: 1929-1932
- [5] Zhang Y S, Yu K, Jiang D S, et al Zinc Oxide Nanorod and Nanowire for Humidity Sensor [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **242**(1-2): 212-

217

- [6] 宋 词, 杭 寅, 徐 军. 氧化锌晶体的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2004, 33(1): 81-87.
Song C, Hang Y, Xu J. Research of ZnO Single Crystal [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2004, 33(1): 81-87 (in Chinese).
- [7] Bhattadarya P, Das R R, Katiyar R S. Comparative Study of Mg Doped ZnO and Multilayer ZnO/MgO Thin Films [J]. *Thin Solid Films* 2004, 447-448: 564-567.
- [8] 陈奶波, 吴惠桢, 邱东江. 蓝宝石衬底上生长的 Mg_xZn_{1-x}O 晶体薄膜的结构和光学性能 [J]. 物理学报, 2004, 53: 311-315.
Chen N B, Wu H Z, Qiu D J. Structural and Optical Studies of Mg_xZn_{1-x}O Films Grown on Sapphire [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53: 311-315 (in Chinese).
- [9] Chen H X, Ding J J, Ma S Y. Structural and Optical Properties of ZnO: Mg Thin Films Grown under Different Oxygen Partial Pressures [J]. *Physica E*, 2010, 42: 1487-1491.
- [10] Kim Y Y, Kong B H, Choi M K, et al. Structural and Optical Properties of ZnO: Mg Thin Films Grown under Different Oxygen Partial Pressures [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, 165: 80-84.
- [11] Fujihara S, Sasaki C, Kinura T. Effects of Li and Mg Doping on Microstructure and Properties of Sol-gel ZnO Thin Films [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21: 2109-2112.
- [12] Ma Z Q, Zhao W G, Wang Y. Electrical Properties of Na/Mg Co-doped ZnO Thin Films [J]. *Thin Solid Films* 2007, 515: 8611-8614.
- [13] Peng L P, Fang L, Yang X F, et al. Effect of Annealing Temperature on The Structure and Optical Properties of Ir-doped ZnO Thin Films [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 484: 575-579.
- [14] 鲁萌萌, 马学鸣, 程文娟. Ag 掺杂 ZnO 薄膜结构和光学特性研究 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(4): 870-875.
Lu M M, Ma X M, Cheng W J. Structure and Optical Properties of Ag Doped ZnO Thin Films [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2009, 38(4): 870-875 (in Chinese).
- [15] 于 威, 张 丽, 张子才, 等. ZnO: Mn 稀磁薄膜结构和铁磁特性分析 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(3): 685-688.
Yu W, Zhang L, Zhang Z C, et al. Structural and Ferrimagnetic Characteristics of ZnO: Mn Thin Films [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2009, 38(3): 685-688 (in Chinese).
- [16] Giritan M, Fokher G. Structural and Optical Properties of Indium Oxide Thin Films Prepared by an Ultrasonic Spray CVD Process [J]. *Surf. Coat Technol.*, 2003, 172: 242-250.

欢迎订阅 2011年《砖瓦》杂志

《砖瓦》杂志 1971年创刊, 是国内外公开发行的、面向我国墙体屋面材料行业的核心科技期刊、中国学术期刊综合评价数据库 (CAJCED) 统计源期刊、中国期刊全文数据库 (CJFD) 全文收录期刊, “万方数据-数字化期刊群”核心期刊。《砖瓦》杂志权威报道以烧结砖瓦为主的墙体屋面材料行业发展动态、最新科研成果、新技术、新装备、新工艺、节能节土和废渣综合利用的实用生产技术, 是广大读者获取行业最新信息和技术的渠道, 也是科技人员进行学术探讨、技术交流的重要平台。每年由《砖瓦》杂志社主办的行业盛会得到了社会的极大关注。《砖瓦》为月刊, 全年 12期, 每期 80页, 大 16开本, 封面和插页均采用进口铜版纸四色胶印, 邮局订阅 (邮发代号: 52-37) 或编辑部邮购订阅均可, 全年 96元 (含邮费)。欢迎订阅, 欢迎各企业刊登广告, 欢迎投稿。

地 址: 西安市长安南路 6号

邮 编: 710061

电 话: (029) 85221486 85221476

传 真: (029) 85221476

网 址: www.brick-tile.com

E - mail: qiangca@vip.sina.com