

溶胶-凝胶法制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米薄膜结构和光学性质

李金华¹, 张昕彤^{2,3}, 刘益春^{1,2}, 郭薇³, 白玉白³, 李铁津³

(1 东北师范大学理论物理研究所, 长春 130024; 2 中国科学院激发态物理重点实验室,
长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021; 3 吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 用溶胶-凝胶法制备了不同组分的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。X射线衍射结果表明, 薄膜为具有六角纤锌矿结构的纳米薄膜, 晶粒尺寸3~5 nm, 随着Mg进入ZnO晶格, 其晶格常数变小。紫外-可见吸收光谱表明, 随着Mg含量的增加带隙变宽, 自由激子吸收峰明显蓝移。室温光致发光光谱由很强的且与氧空位相关的深能级缺陷发光和较弱的紫外激子发光组成, 激子发光强度和缺陷发光强度比随 x 的增大而减小, 表明Mg原子进入ZnO晶格会引起深能级缺陷的增加。 $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 薄膜经700℃热氧化后, 紫外与可见发光强度比达到30。

关键词 溶胶-凝胶法; $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米薄膜; X射线衍射; 光致发光

中图分类号 O 614.24

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)10-1830-04

$Mg_xZn_{1-x}O$ 是与ZnO结构类似的宽带隙材料, 通过改变Mg的含量, 其带隙能量可由3.3 eV变化至7.8 eV, 结构也由六角纤锌矿结构变为立方晶体结构^[1,2]。此外, 由于 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径接近, Mg原子取代Zn原子形成合金后对晶格常数无显著影响, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的带隙宽度却随Mg含量的增加而增大, 可得到不同波长的紫外发射和吸收^[3], 因此, $Mg_xZn_{1-x}O$ 在紫外发射与探测方面具有广阔的应用前景。此外, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶格常数和ZnO相近, 且带隙较宽, 当Mg含量低于0.36时, 可获得比ZnO带隙更宽的六角结构的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜材料, 可与ZnO形成异质结构而应用于光电子器件, 故更具实际意义^[1,4,5]。目前, 制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法主要有分子束外延(MBE)^[4]、脉冲激光沉积(PLD)^[6]、化学气相沉积(CVD)、射频磁控溅射(RFMS)^[7]和溶胶-凝胶(Sol-Gel)^[8]等方法。溶胶-凝胶法可用于无机化合物和有机/无机杂化聚合物多相体系的合成等, 其突出的特点是所需设备简单, 合成温度低, 容易实现掺杂, 原料可以在分子水平上均匀地混合^[9~11]。本文采用溶胶-凝胶法制备了不同Mg含量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米薄膜, 并进行了表征及发光特性研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锌 $[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$, 分析纯, 乙酸镁 $[Mg(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$, 分析纯, 无水乙醇(优级纯), 四甲基氢氧化铵 $[(CH_3)_4NOH]$, 正己烷(分析纯), 镁条, 碘。

日本理光电机公司D/max-RA型旋转Cu靶12 kW X射线衍射仪; JY公司LABRAM-UV紫外优化微区拉曼光谱仪, 以激发功率为46 mW、波长为325 nm的He-Cd激光为激发源; Shimadzu UV-360型紫外-可见光谱仪。

1.2 样品的制备

参照文献[12, 13]方法, 制备了 x 分别为0, 0.03, 0.05, 0.1和0.15的5种浓度为0.1 mol/L的胶体。以制备 $x=0.05$ 的100 mL溶胶为例, 将乙酸锌2.085 3 g, 乙酸镁0.107 3 g和100 mL无水乙

收稿日期: 2002-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 60176003)资助

联系人简介: 刘益春(1963年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事ZnO材料的制备、物性及紫外发射光电子器件的研究。

醇(经过无水处理)放入圆底烧瓶中, 加热回流 2.5 h 至馏出 60 mL 冷凝液, 停止加热回流, 补加 60 mL 无水乙醇, 然后置于冰浴中, 逐滴加入 4.54 mL 四甲基氢氧化铵并搅拌 15 min, 即得清澈溶胶 其它样品的制备过程与之相同 由于制备过程中有乙酸盐副产物产生, 所以需对所得溶胶进行纯化处理 向溶胶中加入 2 倍体积的正己烷, 出现白色沉淀, 沉淀完全后离心, 去除上清液 再加入无水乙醇, 沉淀重新分散于乙醇中即清洗完毕 将清洗后的样品制备成膜

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是 ZnO 和 $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 纳米薄膜的 X 射线衍射谱 由图 1 可见, ZnO 薄膜在 $2\theta=31.8^{\circ}$, 34.5° 和 36.5° 处有对应于 (100), (002) 和 (101) 面的 3 个衍射峰; $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 薄膜衍射峰分别位于 32.2° , 35.8° , 47.6° , 57.6° 和 63.1° 处, 分别对应于 (100), (101), (102), (110) 和 (103) 面的衍射峰, 表明所制备的纳米薄膜为六角纤锌矿结构 由以下两式可计算薄膜的晶格常数:

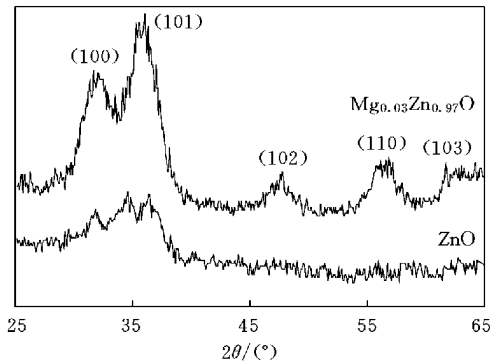


Fig 1 XRD spectra of ZnO and $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ nanofilms

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

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

式中, h , k 和 l 为密勒指数, λ 和 θ 分别代表 X 射线波长($\lambda=0.15418\text{ nm}$) 和衍射角 由式(1)和式(2)计算得 ZnO 的晶格常数 $a=0.3249\text{ nm}$, $c=0.5201\text{ nm}$; $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 的晶格常数 $a=0.3207\text{ nm}$, $c=0.5188\text{ nm}$. 可见 Mg 原子取代 Zn 原子形成合金后, 晶体的晶格常数变小, 因而形成了较多缺陷 ZnO 和 $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 的衍射峰均较宽且无明显的择优取向, 这是由于所制备的晶粒为纳米尺寸所致 根据德拜-谢乐公式 $d=0.9\lambda/B\cos\theta$ (式中, λ , θ 和 B 分别代表 X 射线波长, 布拉格衍射角及衍射峰的半高宽度), 由衍射峰的半高宽数据计算得晶粒的平均尺寸: ZnO 为 7.1 nm , $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 为 5.7 nm . 文献[12, 13]报道, 溶胶-凝胶法制备的 ZnO 胶体平均晶粒尺寸为 $3\sim 5\text{ nm}$. 我们制备的晶粒大于这一尺寸的原因是, 此方法制备的胶体较不稳定, 在室温下即可汇聚生长^[12]. 在室温真空干燥将胶体制备成膜的过程中, 伴有晶体的生长过程, 因而实际测量得到的晶粒尺寸比原胶体相中的大 图 2 为 ZnO 和 $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ 纳米薄膜的扫描电子显微镜照片. 由图 2 可见, 薄膜表面较为均匀, 粒子尺寸与 XRD 结果是一致的

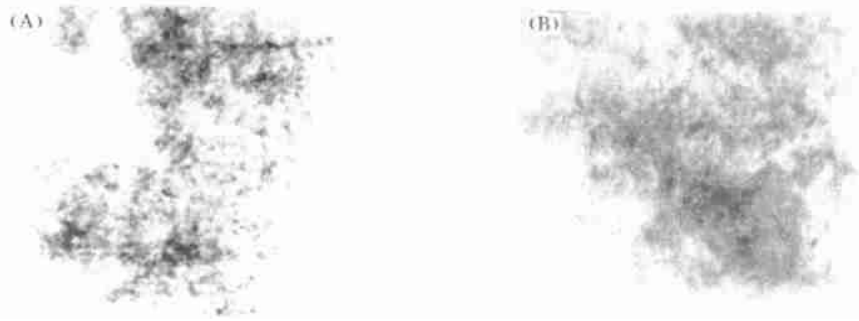


Fig 2 SEM of ZnO (A) and $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ (B) nanofilms

2.2 紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱

应用紫外-可见吸收光谱可直接观察到晶体的带隙变化和激子吸收 图 3 为不同 Mg 含量的纳米薄膜的紫外-可见光谱 由图 3 可见, 随着 Mg 含量的增加, 吸收光谱明显发生蓝移, 各样品均有激子吸收峰 通过测量激子吸收峰的位置并考虑到激子束缚能约为 60 meV 的事实, 可估计出晶体的能隙值

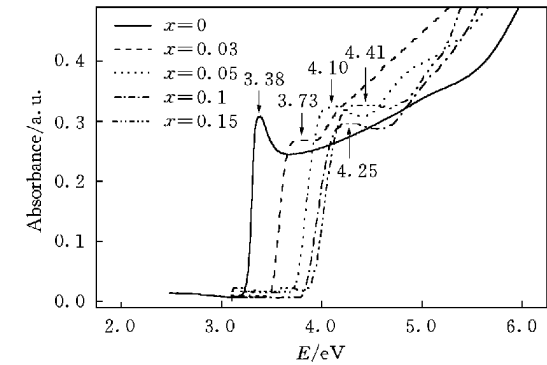


Fig 3 UV-Vis absorption spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ nanofilms

似, 由具有六角纤锌矿结构的纳米球构成, 高密度激发下薄膜会产生自由激子紫外发光

Table 1 Band gap energy and absorption of excitons

Sample	ZnO	$\text{Mg}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{O}$	$\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$	$\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$	$\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$
E_g/eV	3.44	3.79	4.16	4.31	4.47
E_p/eV	3.38	3.73	4.10	4.25	4.41

由图 4 可见, ZnO 有位于 3.54 eV (350 nm) 的紫外激子发射和位于 2.48 eV (500 nm) 的深能级发射, 且紫外发射相对较强, 与缺陷发光的强度之比为 1.6。对于 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜, 除 $x = 0.15$ 的样品外, 各样品均有位于 390 nm 处的紫外发光和位于 500 nm 处较强的绿光发射。可见区发光对应于 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的缺陷发光, 主要来自于与氧空位相关的深能级和界面缺陷发光。由于 Mg 进入 ZnO 中 Zn 的格位形成替位式缺陷, 缺陷随着 Mg 含量的增加而增加。另一方面, 由于纳米粒子的体表面积比很小, 在界面存在大量缺陷, 已有证据表明这些界面缺陷是可见区发光的主要来源之一, 因而在室温下 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的激子发光较弱而深能级缺陷发光较强。当 $x = 0.15$ 时, 由于缺陷的增加, 激子发光很弱。通过对激子发光强度 (I_e) 和深能级缺陷发光强度 (I_d) 进行比较 (见图 4 插图) 可见, 在 $x < 0.15$ 时, 二者的强度比随 x 值增大逐渐减小, 到 $x = 0.15$ 时比值几乎为 0。表明随着 Mg 含量的增加, 晶体的无序性增加, 缺陷增多, 因而激子发光逐渐减弱。

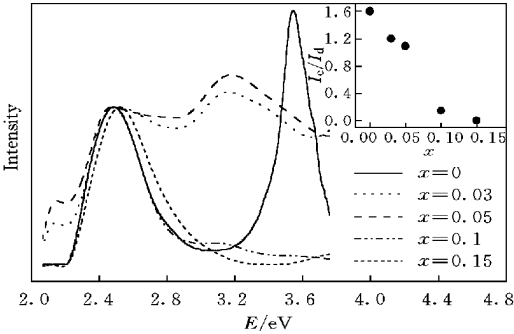


Fig 4 Photoluminescence spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ nanofilms at room temperature

Inset: the change of the ratio between the exciton emission and deep level emission with increasing Mg content

2.3 高温热处理对晶体质量的影响

由以上讨论可知, 用真空干燥法制备的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 纳米薄膜质量不高, 故采用热处理方法来提高薄膜质量^[3,6]。将 $x = 0.03$ 的样品在氧气氛下于 700 °C 热处理 1 h, 并对其进行了紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱的测量, 结果见图 5, 这里也对 PL 谱的强度进行了归一化处理。应用式 (3), 由热处理后的紫外-可见吸收光谱可计算出晶体的带宽为 3.46 eV, 与热处理前相比带宽变小。这是由于原来的纳米粒子在热处理过程中聚集成了直径较大的球形粒子的缘故。此外, 热处理后薄膜的紫外-可见吸收

$$E_g = E_p + \Delta E_{ex} \tag{3}$$
式中, E_p 为激子吸收峰能量, ΔE_{ex} 为激子束缚能, E_g 为晶体的带隙值。依据激子吸收能量计算获得的晶体的带隙能量值列于表 1。激子吸收峰随 Mg 含量的增加逐渐蓝移, 各样品带隙值也随之变大。

图 4 是采用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光激发的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的光致发光光谱。为了便于比较, 将各光谱的强度进行了归一化处理。ZnO 的发光由紫外发射和绿光发射组成, 通常认为紫外光来源于激子发光, 绿光来源于与氧空位相关的深能级缺陷发光^[14]。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的微结构与 ZnO 类

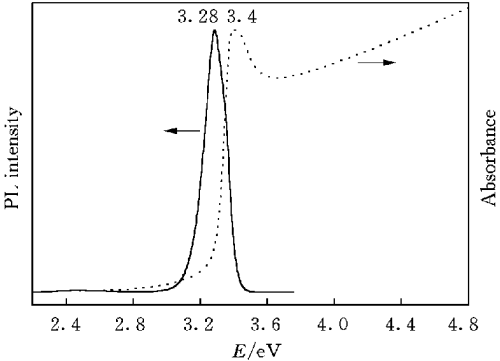


Fig 5 Photoluminescence spectrum (solid line) and UV-Vis absorption spectrum (dashed line) of $\text{Mg}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{O}$ nanofilm annealed at 700 °C

光谱在 3.4 eV 处出现了很强的激子吸收峰, 这表明经热处理的薄膜质量得到了很大的改善。图 5 中, 近带边紫外发射峰半高宽很窄且发光很强, 而深能级缺陷发光急剧减弱, 二者的强度比为 30, 远大于未进行热处理前的 1.2。在热处理过程中, 晶粒的聚集和氧气的通入减少了缺陷的数目, 使得深能级发射减弱。由于结晶性的增强, 晶体的有序性增强, 界面态缺陷和氧空位减少, 自由激子寿命增大, 因而深能级发光减弱, 激子发光显著增强。证明通过热处理的办法可以得到质量较好的晶体薄膜。

参 考 文 献

- [1] Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T. *et al.* Appl Phys Lett [J], 1998, **72**(19): 2 466—2 468
- [2] Yang W., Vispute R. D., Choopun S. *et al.* Appl Phys Lett [J], 2001, **78**(18): 2 787—2 789
- [3] Shama A. K., Narayan J., Muth J. F. *et al.* Appl Phys Lett [J], 1999, **75**(21): 3 327—3 329
- [4] Ohtomo A., Kawasaki M., Ohkubo I. *et al.* Appl Phys Lett [J], 1999, **75**(7): 980—982
- [5] Makino T., Chia C. H., Tuan N. T. *et al.* Appl Phys Lett [J], 2000, **77**(7): 975—977
- [6] Teng C. W., Muth J. F., Ozgur U. *et al.* Appl Phys Lett [J], 2000, **76**(8): 979—981
- [7] Minamoto T., Negami T., Nishiwaki S. *et al.* Thin Solid Films [J], 2000, **372**: 173—176
- [8] Zhao D. X., Liu Y. C., Shen D. Z. *et al.* J. Crystal Growth [J], 2002, **234**: 427—430
- [9] ZHU Ai-Ping (朱爱萍), YAN Xin (严忻), ZHANG Can (张灿) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(12): 2 113—2 116
- [10] SUN Ji-Hong (孙继红), GONG Yan-Jun (巩雁军), FAN Wen-Hao (范文浩) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(1): 95—98
- [11] YANG He-Qing (杨合情), LI Shou-Xin (刘守信), ZHANG Bang-Fang (张邦芳) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(10): 1 707—1 710
- [12] Spanhel L., Anderson M. A. J. Am. Chem. Soc [J], 1991, **113**: 2 826—2 833
- [13] ZHANG Xin-Tong (张昕彤), ZHUANG Jia-Qi (庄家骐), REN Yu-Lin (任玉林) *et al.* Chinese J. Phys. Chem. (物理化学学报) [J], 2000, **16**(7): 636—641
- [14] Bagnall D. M., Chen Y. F., Zhu Z. *et al.* J. Crystal Growth [J], 1998, **184/185**: 605—609

Structural and Optical Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ Nanofilms Prepared by Sol-gel Method

LI J in-Hua¹, ZHANG Xin-Tong^{2,3}, LIU Yi-Chun^{1,2*}, GUO Wei³, BAI Yu-Bai³, LI Tie-Jin³

(1. Institute of Theoretical Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China; 2. Key Lab of Excited State Process of Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Changchun 130021, China; 3. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract Nanofilms of $Mg_xZn_{1-x}O$ with different Mg contents were fabricated by sol-gel method. The XRD spectra indicated that the films were hexagonal wurtzite structure with 3—5 nm grain size and the lattice constant of $Mg_xZn_{1-x}O$ gradually decreased with increasing Mg content. The UV-Vis absorption spectra showed that the band gap energy increased and the exciton peak had an obvious blue-shift with increasing Mg content. The strong deep level emission demonstrated that oxygen vacancy increased with the content of Mg atoms entering ZnO lattice. To obtain high quality $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films, $Mg_{0.03}Zn_{0.97}O$ film was annealed at 700 °C in oxygen ambient. The UV-Vis absorption spectrum and the PL spectrum demonstrated that high quality films could be obtained by annealing.

Keywords Sol-gel method; $Mg_xZn_{1-x}O$ nanofilms; XRD; Photoluminescence

(Ed : K, G)