

用电泳法制备 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜及其特性研究*

汪壮兵¹⁾ 许小亮^{2)†} 陈莹莹³⁾ 周世铭³⁾ 孔 宁³⁾ 郭 嘉³⁾ 刘洪图³⁾ 施朝淑³⁾

¹⁾ 合肥工业大学物理系, 合肥 230009)

²⁾ 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

³⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2003 年 10 月 13 日收到, 2004 年 3 月 23 日收到修改稿)

用电泳法制备了一系列 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜. 对 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的光致发光研究表明, 在薄膜发射谱的紫外区域有两个显著的峰, 分别对应自由激子和激子间碰撞的发光. 在可见光区域, 发射谱的强度基本保持恒定, 没有发现通常报道的绿光发射, 说明生长的薄膜中氧与其他元素保持很好的化学配比, 抑制了基于氧空位的绿带发射机理. 另一方面, 薄膜成分中 Mg 含量的变化和退火温度的变化对薄膜的发射谱有显著的影响, 表现在 $Zn_xMg_{1-x}O$ 的紫外发射峰随 Mg 含量的增加向短波方向移动, 同时峰强度随退火温度的升高显著增加.

关键词: 发射谱, x 射线衍射, 电泳法, $ZnMgO$ 薄膜

PACC: 7820, 7820W, 7845, 7855

1. 引 言

短波长光电子材料和器件对于提高光通信带宽和光信息的记录密度有非常重要的作用. 因此, 1995 年以来 GaN 蓝光材料的兴起就引起了学术界的广泛重视. ZnO 薄膜宽禁带光电功能材料是继 GaN 后新的研究热点. ZnO 是一种具有六方结构的自激活宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.36eV, 激子结合能高达 60meV, 比同是宽禁带材料的 $ZnSe$ (20meV) 和 GaN (21meV) 都高出许多, ZnO 又是熔点为 1975℃ 的氧化物, 具有很高的热稳定性和化学稳定性. ZnO 薄膜可以在低于 500℃ 温度下获得, 比同是宽禁带半导体材料的 GaN, SiC 的制备温度低很多. 这些使 ZnO 具备了作为室温短波长光电子材料的许多潜在优点. 目前对 ZnO 薄膜光电特性的研究已经比较广泛和深入. 在材料生长方面采用了许多先进的生长方法和技术, 例如激光辅助的 MBE 生长^[1], 氮等离子激活生长方法^[2] 和 MOCVD 方法等^[3,4]. 对 ZnO 的物理特性也作了深入的探索, 例如 ZnO 单晶的结晶状态^[5]、光学常数^[6]、 ZnO 薄膜

的高温激子效应^[7]和光生伏特效应等^[8]. ZnO 薄膜的应用研究主要在发光特性和紫外光探测性质以及 ZnO 薄膜的光记录. 对 ZnO 基三元化合物的研究主要集中在 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜以及 $ZnO/Zn_xMg_{1-x}O$ 叠层材料或超晶格材料^[9-11]. 这方面的研究在于异质结热稳定性、超晶格的结构和光学特性. 发现除自由激子峰位随 Mg 组分的增加而蓝移外, $Zn_xMg_{1-x}O$ x 射线衍射 (XRD) 的各个峰位与 ZnO 多晶粉末一致. 这说明虽然 MgO 晶体是晶格常数为 0.4216nm 的立方结构, 与晶格常数 $a = 0.3252nm$ 和 $c = 0.5313nm$ 的六角结构 ZnO 相差较大, 但由于 Mg 进入了 Zn 的格位, 因此 $Zn_xMg_{1-x}O$ 仍然保持六角结构. Jin^[12] 于 2001 年用电泳法这一简单而低成本的方法制备了 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜, 并对其结构和光致发光特性进行了研究. 但是我们还没有发现 $Zn_xMg_{1-x}O$ 的发光特性随薄膜退火温度的变化的研究报道.

本工作采用电泳法制备具有不同 Mg 含量的 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜, 发现在发射谱的紫外区域有两个发射峰, 分别对应自由和激子间碰撞的发光. 系统地研究了 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的光致发光特性随 Mg 含量变化关系, 并研究了在不同退火温度热处理下薄

* 安徽省人才开发基金(批准号:2003Z021)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lism@ustc.edu.cn

膜的光致发光特性,总结出一些实验规律.

2. 实 验

实验前对玻璃器皿、金属用具、石墨电极和导电玻璃进行严格的化学清洗. 实验采用一般的电泳法,石墨作为阳极,以单面镀上 SnO_2 掺 F 的薄膜的导电玻璃作为阴极,两个电极相距 30mm. 先将 ZnO 粉末用球磨机研磨 48h,然后与手工研磨的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 晶体粉末依次放入 $(CH_2CH_2OH)_2$ 溶液中,用超声波超声约 10min,让 ZnO 粉末充分扩散均匀,再在室温下用磁力搅拌器搅拌 24h,形成均匀的悬浊液. 实验中 ZnO 浓度为 1.5g/L, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度依次为 0.004, 0.005, 0.006, 0.0065 和 0.007mol/L. Mg^{2+} 离子吸附在 ZnO 颗粒的表面形成带电粒子,在电场作用下这个带正电的粒子向阴极的导电玻璃移动,从而在导电玻璃表面形成一层薄膜. 实验中电泳的电流分别稳定在 5 和 3mA,电泳时间依次为 6, 7 和 10min. 电泳结束后,取出样品,可发现导电玻璃上附着一层两边厚中间薄的薄膜. 将样品吹干,并分别在 300℃, 450℃ 和 700℃ 下退火 30min,退火后薄膜呈现半透明的白色. 对薄膜进行了 XRD 和光致发光(PL)分析. 其中 PL 采用 850 型紫外分光光度计(激发源为 He-Cd 激光器)在室温下进行测量.

3. 结果与讨论

图 1 为 ZnO 和 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的 XRD 谱图. 图 1 中 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜是在空气气氛 450℃ 下退火 30min, ZnO 的 6 个峰分别位于 $2\theta = 31.74^\circ, 34.34^\circ, 36.26^\circ, 47.50^\circ, 56.62^\circ$ 和 62.90° 处,分别对应(100), (002), (101), (102), (110)和(002)晶向. 而我们制备的 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜 XRD 谱的 6 个峰值分别为 $31.79^\circ, 34.43^\circ, 36.31^\circ, 47.67^\circ, 56.52^\circ$ 和 62.77° ,其相对 ZnO 的 XRD 谱偏移量 $\Delta(2\theta) < 0.2^\circ$ 这意味着薄膜具备与 ZnO 粉末类似的结构,即二者均为多晶的六角纤锌矿结构.

图 2 为 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的光致激发谱图. 实验时大致确定最强发射峰位于 370nm,固定这个值,变换激发波长,当激发波长为 330nm 时,出现最强的激发峰,因此,我们在做薄膜的发射谱时可以选择激发波长为 330nm.

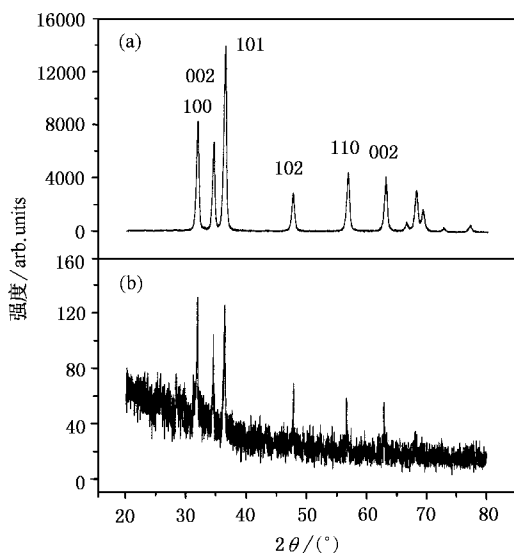


图 1 ZnO 粉末(a)和 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜(b)的 XRD 谱图

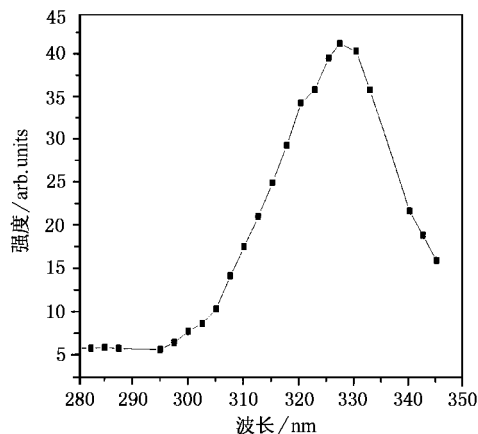


图 2 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的光致激发谱图

图 3 为 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的发射谱图. 从图 3 可以看出,在紫外区域有两个发射峰,分别位于 351 和 366nm 左右,根据已有的对 ZnO 的研究结果^[13],这两个峰有可能对应着自由激子(351nm)和束缚激子(366nm 左右)的发光,因为 ZnO 的自由激子和束缚激子发射分别位于 375 和 390nm 左右. $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜中这两个峰的蓝移恰恰表明由于 Mg 的加入而导致禁带宽度的增加. 图 4 为相应于不同激发功率的 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的发射谱图,当激发功率为 $2.0kW/cm^2$ 时,束缚激子效应还未能显现;当激发功率增至 $20kW/cm^2$ 时,激子 P_2 峰开始出现,经解谱分析, P_2 峰的峰位应在 361nm,因此似乎不应当属于束缚激子发光,而是微晶结构中的激子间碰撞发光.

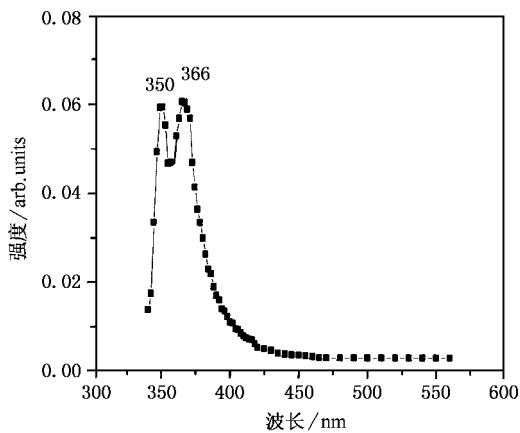


图 3 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的发射谱图

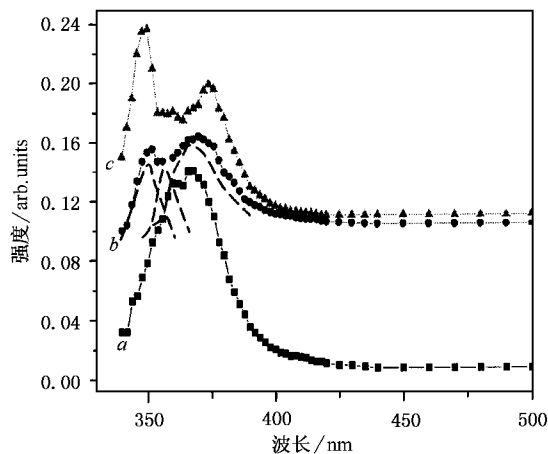


图 5 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜随制备胶体溶液中 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度 (对应不同的 Mg 含量) 不同而变化的发射谱图. 曲线 a, b 和 c 分别对应 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.005, 0.006 和 0.0065 mol/L, 虚线表示曲线 b 的三个解谱结构, 分别对应自由激子、激子间碰撞和束缚激子发射

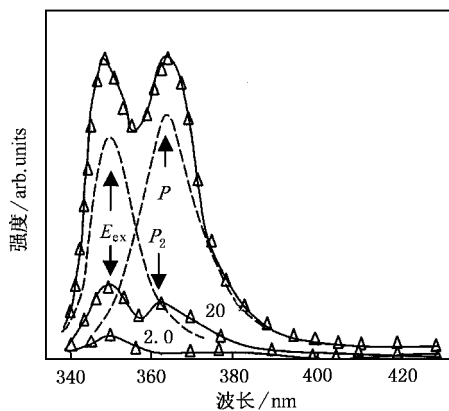


图 4 相应于不同激发功率的 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的发射谱图. 虚线表示解谱后的两个结构. 激发功率为 $35 kW/cm^2$

根据激子间碰撞发光公式^[14]:

$$P_n = E_{ex} - E_b^{ex} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) - \frac{3}{2} kT,$$

其中 E_{ex} 和 E_b^{ex} 分别为自由激子能和激子束缚能. 当 $n = 2$ 时, 得 $P_2 = 361 nm$, 与实验完全符合.

当激发功率继续增至 $35 kW/cm^2$ 时, P_2 峰被 P 峰 ($364 nm$, $n > 8$ 时的连续能量带跃迁到基态形成的^[14]) 淹没, 由于不能继续增大激光器功率, 因此我们没能看到强光激发下才能出现的 EHF (电子-空穴等离子体) 发射. 从图 3 还可以看出, 当发射波长大于 $460 nm$ 时, 发射谱的强度基本保持不变, 没有出现前文献中提到的中心波长在 $505 nm$ 的绿带发射^[10].

图 5 为 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜随 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度的不同而变化的发射谱图. 其中 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的浓度分别为 0.005, 0.006 和 0.0065 mol/L. 薄膜的

退火温度均为 $450^\circ C$. 从图中可以看出以下两点规律: (1) 发现发射谱中两个峰之间的间隔随 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度的增大而增大, 其中自由激子峰随 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度的增大有所蓝移, 其能量分别为 3.42, 3.51 和 3.55 eV, 如图 6 所示, 分别对应 Mg 的组分 $1-x$ 值为 0.075, 0.11 和 0.127. 而长波段激子峰则随 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度的增大有所红移, 这两个效果使得两个峰之间的间隔随 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度的增大而增大. 这与理论不符, 因为根据理论, 激子间碰撞的 P_n 峰也应蓝移. 通过对曲线 b 和 c 的观察, 不难发现长波段激子峰都有较大的展宽, 可分解为 P_n 峰和未知的 (很有可能属于束缚激子发射) 两个结构. (2) 两个峰的强度变化为当 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度较小时 (对应曲线 a, 浓度为 0.005 mol/L), 自由激子峰的强度比长波段激子峰要弱; 当 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度增大为 0.006 mol/L (对应曲线 b) 时, 自由激子峰的强度和长波段激子峰差不多; 当 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度继续增大时 (对应曲线 c), 自由激子峰的强度比长波段激子峰要强.

图 7 为 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的发射谱随退火温度的变化. 从图 7 可以看出 (1) 随退火温度的上升, 对应图中从 $300^\circ C$ 上升到 $450^\circ C$, 再继续上升到 $700^\circ C$, 发射谱的强度明显增大. (2) 自由激子峰和激子碰撞峰的间距随退火温度的上升明显减小. (3) 自由激子峰和激子碰撞峰的强度也随退火温度变化, 当

退火温度较低时,自由激子峰强度较激子碰撞峰明显增强。随退火温度的上升,两个峰的强度基本一样,当退火温度为 700°C 时,自由激子峰反而较激子碰撞峰弱。我们认为,退火对薄膜发射谱的影响主要是因为薄膜结构随高温退火而结晶有序化,使得薄膜结构由微晶向多晶转变。

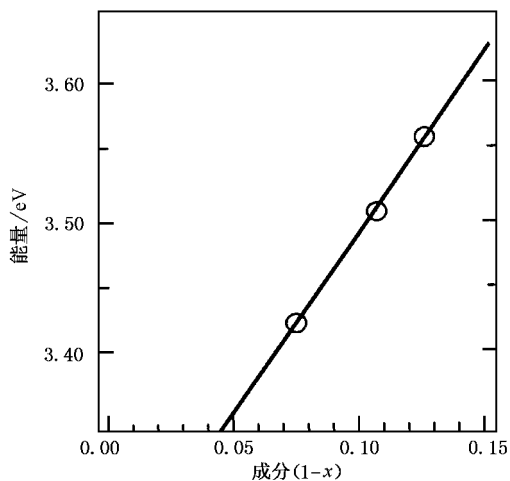


图6 图5中曲线 a, b, c 自由激子发射峰(由下至上,圆圈所示)的能量及其所对应的 Mg 的掺杂比。直线模拟来自文献 [15]

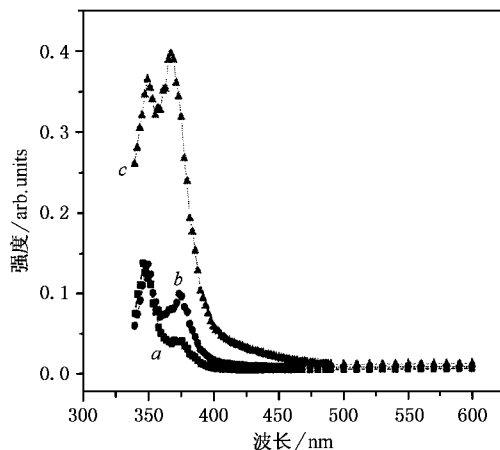


图7 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的发射谱随退火温度的变化。曲线 a, b 和 c 分别对应退火温度为 300°C 、 450°C 和 700°C , 退火时间均为 30min

总之,本文对薄膜的发光特性进行了较为系统的研究,发现 Mg 含量对薄膜的发射谱有显著的影响,退火温度的热处理也对薄膜的结构和发射谱有很大的影响。

[1] Segawa Y *et al* 1997 *Phys. State. Solid. (b)* **202** 669
 [2] Yamaya K, Yamaki Y and Nakanishi H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 235
 [3] Haga K, Katahira F and Watababe H 1999 *Thin Solid Films* **343/344** 145
 [4] Itaga K, Kamidaira M and Kashiwaba Y 2000 *J. Cryst. Growth* **214** 77
 [5] Ohta Y, Haga T and Abe Y 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 1040
 [6] Yoshikawa H and Adachi S 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 6237
 [7] Bagnall D M, Chen Y F and Zhu Z 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1038
 [8] Fu Z X 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 753

[9] Ohtoma A 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **56** 263
 [10] Ohtoma A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4088
 [11] Zang J C *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 117 (in Chinese) [臧竞存等 1998 物理学报 **47** 117]
 [12] Jin Y B *et al* 2001 *Solid State Commun.* **119** 409
 [13] Yu P, Tang Z K and Wong G K L 1998 *J. Cryst. Growth* **184/185** 601
 [14] Xu X L and Shi C S 2000 *Prog. Phys.* **20** 356 (in Chinese) [许小亮、施朝淑 2000 物理学进展 **20** 356]
 [15] Natsumoto Y, Murakami M and Jin Z 1999 *Japan. J. Appl. Phys.* **38** L603

Characteristics of the $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ films grown by electrophoresis method^{*}

Wang Zhuang-Bing¹⁾ Xu Xiao-Liang^{2)†} Chen Ying-Ying³⁾ Zhou Shi-Ming³⁾
Kong Ning³⁾ Guo Jia³⁾ Liu Hong-Tu³⁾ Shi Chao-Shu³⁾

¹⁾(Department of Physics , Hefei University of Technology , Hefei 230009 , China)

²⁾(Structure Research Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

³⁾(Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 23 March 2004)

Abstract

A series of $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ films are prepared with electrophoresis deposition. The x-ray diffraction of the film is consistent with that of the multicrystal ZnO, it shows the structure of the $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ film agree with the polycrystal of ZnO. The photoluminescence study of the $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ film shows that there are two prominent peaks in the ultraviolet region of the emission spectra, corresponding to the light emission of free and bound excitons, respectively. The intensity of the emission spectra is invariable in the visible region, and no new peaks including the green band exist. This phenomenon indicates that the oxygen in the film keeps a fine stoichiometry with other elements, and restrains the emission of the green band based on the oxygen vacancies. On the other hand, the blue shift of the UV peaks in the photoluminescence spectra is found to be associated with increasing Mg content in $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ films, and the intensity of peaks is also reinforced significantly with increasing annealing temperature.

Keywords : emission spectra , x-ray diffraction , electrophoresis deposition method , ZnMgO film

PACC : 7820 , 7820W , 7845 , 7855

^{*} Project supported by the Foundation for Talents from the Anhui Province , China(Grant No. 2003Z021).

[†] Corresponding author. E-mail: xlxiao@ustc.edu.cn