

石英玻璃衬底上纤锌矿 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的结构及光学性能*

刘全生 张希艳† 王能利 王晓春 柏朝晖 米晓云 卢利平 袁东方

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(2008 年 4 月 4 日收到, 2008 年 7 月 30 日收到修改稿)

$Mg_xZn_{1-x}O$ 材料是一种新型光电功能材料. 采用溶胶凝胶法在石英玻璃上制备了 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜, 理论结合实验研究了 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的结构和光学性能. 研究表明, 石英玻璃衬底上 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜呈六方纤锌矿结构, 薄膜均匀, 平均粒径约为 20 nm. 吸收光谱表明吸收带边始于 360 nm, 相应的禁带宽度为 3.83 eV. 发光光谱包含三个发射峰, 分别位于 384.9 nm (3.23 eV), 444.8 nm (2.79 eV) 和 533.6 nm (2.32 eV). 激发光谱峰位于 378 nm. 由于 Mg 离子的间隙缺陷导致 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜晶格增大, 禁带宽度变宽, 紫外、蓝光和绿光发射分别红移 59, 14 和 12.6 nm.

关键词: $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜, 溶胶凝胶法, 石英玻璃衬底, 紫外发光

PACC: 7855, 8120

1. 引 言

ZnO 宽直接带隙光电功能薄膜材料近年来受到了人们的广泛关注, 该材料将成为 ZnSe, GaN, SiC 等半导体材料的最佳替代材料. ZnO 具有六方纤锌矿结构, 室温下禁带宽度约为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 比上述其他半导体材料高出许多. ZnO 的熔点为 1975 °C, 具有很高的热稳定性和化学稳定性. ZnO 可与 MgO, CdO 等材料固溶形成合金, 从而可以增大或者减小禁带宽度, 成为近年来人们的研究热点^[1-3].

$Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜是 ZnO 与 MgO 的固溶合金膜, 由于 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的半径相近在一定范围内容易相互取代形成固溶合金, 且 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 相互取代对晶格常数影响较小. 当 Mg 含量少时, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为 ZnO 的六方纤锌矿结构, 当 Mg 含量较高时, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为 MgO 的面心立方岩盐结构. 室温下 ZnO 的禁带宽度约为 3.37 eV, MgO 的禁带宽度约为 7.78 eV, 理论上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的禁带宽度可以从 3.37 到 7.78 eV 连续可调. $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜禁带宽度的可调性, 使 $Mg_xZn_{1-x}O$ 光电功能薄膜光发

射、光吸收和光电响应的光谱响应范围位于紫外和可见光区. 因此, $Mg_xZn_{1-x}O$ 光电功能薄膜在紫外-可见光发射器件和深紫外光电探测等方面具有广阔的应用前景^[4,5]. 文献 [6—8] 主要针对蓝宝石、Si 衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜进行了相应的研究, 而关于石英玻璃衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的报道^[9,10] 相对较少. 溶胶凝胶法是制备薄膜的一种常用方法, 该方法具有成本低廉、成膜质量高、适合于制备各种薄膜等优点. 以石英玻璃作为衬底制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 一方面可以大幅度降低成本, 另一方面由于玻璃的各向同性使其与具有不同晶格尺寸的薄膜结合时在一定程度上可以减少由于失配引起的晶格变化. 本文采用溶胶凝胶法在石英玻璃衬底上制备 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜, 采用理论结合实验的方法研究 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的晶体结构和光学性能, 重点讨论 Mg 的引入对薄膜结构和光学性能的影响.

2. 实 验

2.1. 样品制备

采用分析纯的乙酸锌、乙酸镁、乙醇等为原料.

* 国家自然科学基金(批准号: 50772016)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xiyzhang@126.com

按照 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的化学剂量比称取一定量的 $Mg(CHCOO)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Zn(CHCOO)_2 \cdot 2H_2O$ 放入 100 ml 烧杯中, 分别加入适量去离子水并将烧杯放在磁力搅拌器上加热搅拌, 直到原料全部溶解为透明状时再加入适量的乙醇溶液, 将混合溶液置于磁力搅拌器上继续加热搅拌 5—6 h, 直到溶液变成透明的溶胶. 将溶胶静置片刻使其均匀钝化, 然后将溶胶滴在石英玻璃片上并将玻璃片置于匀胶机上, 以 400 和 1200 r/min 分别匀胶 2 和 4 min 获得溶胶薄膜. 将溶胶薄膜在 80 °C 烘箱缓慢干燥 2 h 形成凝胶薄膜, 再将凝胶薄膜在 120 °C 下恒温干燥 24 h, 得到干燥的凝胶薄膜. 最后将干凝胶薄膜在氧气气氛下于 700 °C 灼烧 1 h 得到 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜样品.

2.2. 性能分析

采用日本理学 D/max- II B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行物相和结构分析, $CuK\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管压为 40 kV, 电流为 20 mA. 采用日本岛津公司生产的 RF-5301PC 型荧光分光光度计测量样品的光致发光光谱和激发光谱. 采用日本岛津公司生产的 UV1700 型紫外可见分光光度计测量样品的吸收光谱. 采用日本日立公司生产的 S4200 型冷场发射高分辨扫描电子显微镜 (HRSEM) 观察样品表面微区形貌. 采用 Oxford 能量色散谱 (EDS) 仪分析薄膜的组分, 加速电压为 15 kV, 工作距离为 15 mm.

3. 结果及讨论

3.1. 薄膜组分分析

为了确定薄膜的组分是否发生偏离, 对样品进行了 EDS 分析, 结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 薄膜由 O, Zn 和 Mg 三种元素组成, 图 1 中的 Si 元素来源于石英玻璃衬底. 实验是在薄膜中随机选取 A 和 B 两个位置分别进行测试, 各位置的测试结果如表 1 所列. 从表 1 可以看出, 由于衬底含有 O, 因此 O 的摩尔分数 C_O 明显偏多. 我们重点关心 Mg 的摩尔分数 C_{Mg} 和 Zn 的摩尔分数 C_{Zn} 的比值, 通过所选 A, B 两点的测试结果, 计算得到 $C_{Mg}/C_{Zn} \approx 0.3339$, 即薄膜中 Mg 与 Zn 的含量与配方设计含量基本保持一致. 同时, 实际测试时所得不同位置的 Mg 和 Zn 含量稍大于或小于配方设计中的含量, 这可能是由于 Mg 和 Zn 的间隙造成薄膜中出现富 Zn

和富 Mg 区域, 与激发光谱中的 Mg 和 Zn 的间隙缺陷能级相一致.

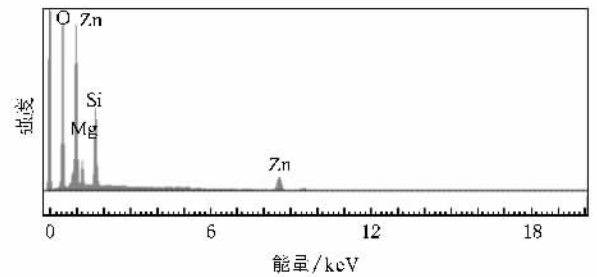


图 1 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的能谱

表 1 薄膜中不同位置的 EDS 数据

位置	$C_O/\%$	$C_{Zn}/\%$	$C_{Mg}/\%$
A	73.72	19.81	6.47
B	76.25	17.61	6.01

3.2. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的结构分析

Mg^{2+} 半径 (0.065 nm) 和 Zn^{2+} 半径 (0.074 nm) 相近且 Mg^{2+} 的半径小于 Zn^{2+} 的半径, 因此 MgO 中的 Mg^{2+} 可以置换 ZnO 中的 Zn^{2+} 形成置换式 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 固溶体合金. 图 2 给出了 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 合金薄膜的 XRD 谱. 图 2(a) 为石英玻璃衬底上样品的 XRD 谱, 位于 25° 左右的宽衍射峰为石英玻璃衬底的衍射, 可以认为薄膜较薄. 采用 Origin 软件处理重新选取基线, 扣除玻璃衍射峰后如图 2(b) 所示. 与标准 ZnO 的 PDF 卡 (No. 36-1451) 比较后发现, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄

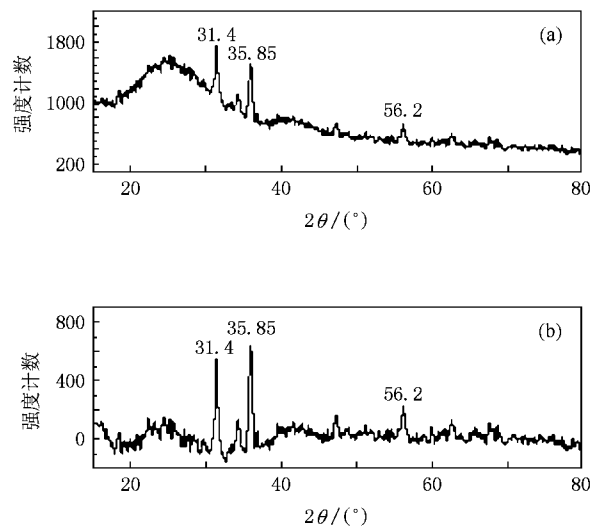


图 2 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的 XRD 谱 (a) 石英玻璃衬底原始 XRD 谱 (b) 扣除玻璃衬底后的 XRD 谱

膜的衍射谱与 ZnO 的衍射谱峰位相似,由此可以认为 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜具有 ZnO 的六方纤锌矿结构.

采用衍射方程

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

和谢乐公式

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

表 2 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的衍射数据

$2\theta(ZnO)(^\circ)$	2θ (薄膜样品) $(^\circ)$	$\beta(^\circ)$	衍射晶面	d/nm	D/nm
31.795	31.40	0.34052	(100)	0.28488	23.98
36.282	35.85	0.40554	(101)	0.25047	20.37
56.650	56.20	0.53295	(110)	0.16366	16.72

由表 2 中的数据可以明显看出, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的衍射角比标准 ZnO 的衍射角约小 0.4° . 从表 2 还可看出, 随着衍射角的增大, 相应于不同晶面的衍射, 对应的晶面间距在减小, 峰值半高宽在增大, 晶粒的尺寸在减小, 但变化不大. 计算得知晶粒的平均尺寸为 20.36 nm , 与 HRSEM 测试结果相符. 采用晶面间距公式

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \left(\frac{l^2}{c^2}\right)}} \quad (3)$$

计算了六方晶系 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的晶格常数 a 和 c . 这里 h, k, l 为晶面指数, d_{hkl} 为对应晶面的晶面间距. 计算得到六方晶系 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的平均晶格常数 $a = 0.3289\text{ nm}$, $c = 0.5257\text{ nm}$, 比六方晶系 ZnO 纤锌矿结构的晶格常数 a 和 c ($a = 0.3249\text{ nm}$, $c = 0.5206\text{ nm}$) 分别大 0.0040 和 0.0051 nm . 按照 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的半径大小关系, Mg 离子应该置换 Zn 离子, 从而形成置换固溶体, 其晶格常数应该减小, 但事实上 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的晶格常数反而增大了. 经分析, 可能有两方面的原因. 一是由于石英玻璃的原子间距较大, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜与玻璃结合时为了满足原子间的匹配问题, 从而增加了 Mg 与 O 和 Zn 与 O 原子间的距离, 导致晶格增大. 二是 Mg 离子并没有完全置换 Zn 离子形成置换固溶体, 有部分占据了 ZnO 的间隙格位从而导致晶格增大, 这与 Ghosh 等^[11] 的报道一致. 结合下面的发光光谱分析, 我们认为 Mg 的间隙导致晶格增大更为合理.

3.3. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的吸收光谱

图 3 是 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的吸收光谱, 其中曲线

分别计算了衍射面的面间距 d 和薄膜的平均晶粒尺寸 D . 这里 θ 为布拉格角, n 为衍射级数, λ 为衍射所用 X 射线波长, K 为常数, $K = 0.89$, β 为衍射峰的半高宽, 采用高斯拟合方法获得. 根据公式 (1) 和 (2) 计算得到 d 和 D 的值如表 2 列, 表 2 中 ZnO 的 2θ 和对应的衍射晶面由标准卡获得, 薄膜样品的 2θ 由 XRD 谱图获得.

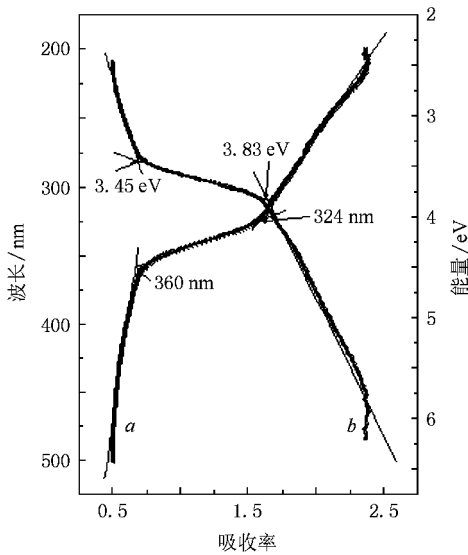
a 为吸收波长与吸收率的关系, 根据光子能量 E 与入射光波长 λ_{in} 的关系 $E = \frac{1242}{\lambda_{in}}$ 可以得出图中曲线 b (吸收光子能量与吸收率的关系). 采用分段线性拟合方法, 给出图 3 中每条曲线的拐点. 由图 3 中曲线 a 可以看出, 当 $\lambda_{in} > 360\text{ nm}$ 时, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的吸收较弱且随着波长的变化也比较平缓, 可见样品在近紫外和可见光区都有很高的透射率, 此时对应的光子能量为 3.45 eV . 当 $360\text{ nm} \geq \lambda_{in} \geq 324\text{ nm}$ 时, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的吸收迅速增加, 形成陡峭的吸收边, 说明 MgO 的引入使 ZnO 带隙展宽. 当 $\lambda_{in} < 324\text{ nm}$ 时, 吸收相对较强且波长变化趋于缓慢, 主要由带间跃迁引起. 由此可见, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的吸收边位于 324 nm , 与 ZnO 的吸收边相比明显蓝移, 此时对应的光子能量为 3.83 eV . 根据半导体能带理论可知, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜满足带边吸收的条件是

$$h\nu \geq E_g,$$

其中 $h\nu$ 为吸收光子的能量, h 为普朗克常量, $h = 4.135 \times 10^{-15}\text{ eVs}$, ν 为光子频率, E_g 为 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的禁带宽度. 因此, 可以认为 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的禁带宽度为 3.83 eV , 与文献 [12] 的报道一致. 吸收曲线中没有观测到明显的激子吸收峰.

3.4. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的发射光谱

图 4 是 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的发射光谱(激发波长为 220 nm). 由图 4 可以看出, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的发射光谱包含三个发射峰, 分别位于 384.9 nm (3.23 eV)、 444.8 nm (2.79 eV) 和 533.6 nm (2.32 eV). 位于 384.9 nm 的近紫外发射峰相对较窄但很强, 相

图3 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的吸收光谱

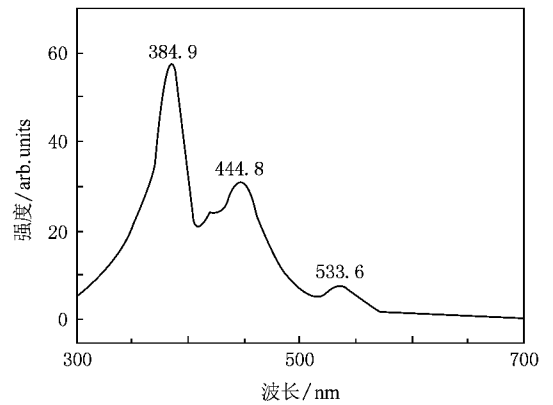
对于 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的紫外激子发射有明显的红移. 分析认为, 该紫外发射应该是由 Mg 离子的间隙缺陷引起. ZnO 的激子束缚能为 60 meV , MgO 的激子束缚能为 161 meV , $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的激子束缚能应介于两者之间. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜为 ZnO 结构, 假设 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 的激子束缚能满足

$$E_{Mg_{0.25}Zn_{0.75}O} = (1-x)E_{ZnO} + xE_{MgO},$$

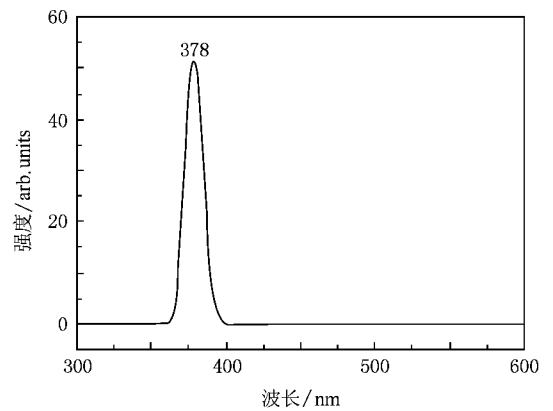
那么就可以得到 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的激子束缚能应该为 85 meV . 这里 $E_{Mg_{0.25}Zn_{0.75}O}$, E_{ZnO} 和 E_{MgO} 分别为 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$, ZnO 和 MgO 的激子束缚能. 由图 3 可知 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的禁带宽度为 3.83 eV , 因此对应的激子发光能量应该在 3.8 eV (326 nm) 附近. 该紫外发光峰的能量远远小于其对应激子的发光峰, 与理论的激子发光峰值相比红移约 59 nm , 且在吸收光谱中没有观察到激子吸收. 因此, 结合激发光谱可以认为该发射是由于间隙的 Mg 施主跃迁到 Mg 空位 V_{Mg} 或 Zn 空位 V_{Zn} 引起, 从而进一步说明 MgO 中的 Mg 占据了 ZnO 的间隙格位. 位于 444.8 和 533.6 nm 的蓝绿色发光来源于 O 的深能级缺陷发光, 其强度相对较弱. 蓝光发射相对于 ZnO 的蓝光发射红移了 14 nm 左右^[13]. 绿光发射相对于 ZnO 的绿光发射红移了 12.6 nm ^[14], 这主要是由于 Mg 的间隙缺陷和 Zn 的间隙缺陷施主能级导致 O 空位缺陷 V_O 施主能级降低, 其发光机理将在下面阐述.

3.5. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的激发光谱

图 5 是 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的激发光谱(监测波长

图4 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的发射光谱

为 385 nm). 由图 5 可以看出, $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的激发光谱峰值位于 378 nm (3.29 eV), 半高宽约为 12 nm , 呈高斯分布. 分析认为, 这是由价带中的电子激发跃迁到达位于禁带之间的 Mg 的间隙缺陷和 Zn 的间隙缺陷引起的. 该缺陷能级在 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的光致发光特性中起到了非常重要的作用. 到达缺陷能级的电子要产生辐射和无辐射跃迁, 这些电子的跃迁与不同低能级处的空穴复合, 从而产生不同颜色的发光.

图5 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的激发光谱

3.6. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的能带探讨

$Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的能带结构如图 6 所示. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的禁带宽度为 3.83 eV , 在价带与导带之间包含有不同的缺陷能级. 由于能谱分析中包含有富 Zn 和富 Mg 区域, 可以认为薄膜中可能包含有 Zn 的间隙缺陷和 Mg 的缺陷间隙. Zn 的间隙缺陷和 Mg 的间隙缺陷的能级为 3.29 eV , 对应的能量为激发峰值能量. 在激发过程中价带的电子激发到离

化了 Zn 的间隙缺陷和 Mg 的间隙缺陷能级上,从而在价带中形成相应的空穴.在位于价带顶部约 60 meV 和 0.87 eV 处分别存在 V_{Mg} , V_{Zn} 能级和 Mg 与 O 置换缺陷 O_{Mg} , Zn 与 O 置换缺陷 O_{Zn} 能级,价带中的部分空穴通过运动跃迁到该缺陷能级.激发到间隙缺陷的电子要自发向低能级跃迁,其中大部分电子跃迁时与到达价带顶部约 60 meV 和 0.87 eV 缺陷能级的空穴复合导致紫外和蓝色发光,少部分电子将发生无辐射跃迁首先到达 V_0 能级(2.79 eV),然后通过辐射跃迁到达价带,与价带中的空穴复合产生绿色发光.

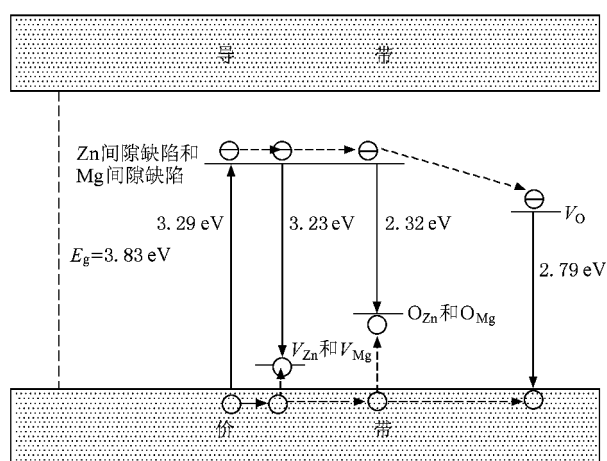


图 6 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的能带结构

3.7. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的形貌

图 7 是 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的 HRSEM 像.由图 7 可以看出, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜是由纳米颗粒紧密堆积而成,颗粒的空间占有率平均为 70% 左右,平均晶粒尺寸约为 20 nm,与上述 XRD 分析结果相符.晶粒大小均匀,薄膜表面平整、致密,说明 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄

膜在石英玻璃衬底上具有较好的成膜性能.这主要是因为 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜中 Mg 和 O 离子键弹性大,使薄膜的柔性增强,从而减少了薄膜与无定形的非晶 SiO_2 衬底之间的表面应力.

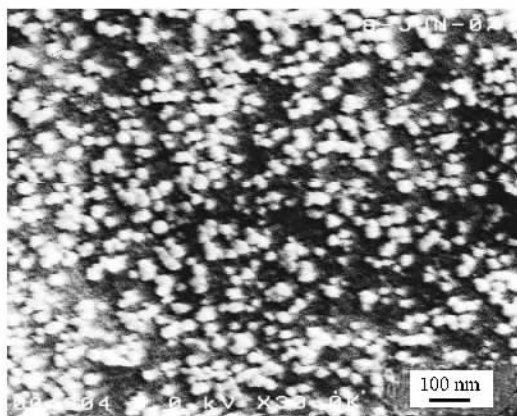


图 7 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜的 HRSEM 像

4. 结 论

采用溶胶凝胶法在石英玻璃衬底上制备了六方纤锌矿 ZnO 结构的 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜.薄膜中 Mg 离子并没有完全置换 Zn 离子形成置换固溶体,有部分 Mg 离子占据了 ZnO 的间隙格位,导致晶格增大. $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜吸收带边始于 360 nm,对应的禁带宽度为 3.83 eV, Mg 的引入使 ZnO 禁带宽度变大.薄膜的发光光谱包含三个发射峰,分别位于 384.9 nm (3.23 eV), 444.8 nm (2.79 eV) 和 533.6 nm (2.32 eV),由于 Mg 离子的间隙缺陷使薄膜的紫外、蓝光和绿光发射分别红移了 59, 14 和 12.6 nm.薄膜的激发光谱峰位于 378 nm.石英玻璃衬底上 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ 薄膜颗粒排列均匀,平均粒径约为 20 nm.

[1] Teng C W, Muth J F, Ozgur U, Bergmann M J, Everitt H O, Sharma A K, Jin C, Narayan J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 979
 [2] Bergman L, Morrison J L, Chen X B, Huso J, Hoock H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 23103
 [3] Choopun S, Vispute R D, Yang W, Sharma R P, Venkatesan T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529
 [4] Heo Y W, Abernathy C, Pruessner K, Sigmund W, Norton D P, Overberg M, Ren F, Chisholm 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 3224

[5] Yang W, Hullavarad S S, Nagaraj B, Takeuchi I, Sharma R P, Venkatesan T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3424
 [6] Vashaei Z, Minegishi T, Suzuki H, Hanada T, Cho M W, Yao T, Setiawan A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 054911
 [7] Xin P, Sun C W, Qin F W, Wen S P, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 (in Chinese) [辛萍, 孙成伟, 秦福文, 文胜平, 张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082]
 [8] Wu X L, Chen C L, Han L A, Luo B C, Gao G M, Zhu J H 2008

- Acta Phys. Sin.* **57** 3735 (in Chinese)[吴小丽、陈长乐、韩立安、罗炳成、高国棉、朱建华 2008 物理学报 **57** 3735]
- [9] Jin Y B ,Zhang B ,Yang S M ,Wang Y Z ,Chen J ,Zhang H Z ,Huang C H ,Cao C Q 2002 *J. Infrared Millim. Waves* **21** 45 (in Chinese) [金艳波、章 蓓、杨述明、王永忠、陈 晶、张会珍、黄春辉、曹昌期 2002 红外与毫米波学报 **21** 45]
- [10] Yu P ,Wu H Z ,Chen N B ,Xu T N 2005 *Chin. J. Mate. Res.* **19** 278 (in Chinese)[余 萍、吴惠楨、陈奶波、徐天宁 2005 材料研究学报 **19** 278]
- [11] Ghosh R ,Basak D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 23507
- [12] Chen J ,Shen W Z ,Chen B N ,Qiu D J ,Wu H Z 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 475
- [13] Peng X P ,Wang Z G ,Song Y ,Ji T ,Zang H ,Yang Y H ,Jin Y F 2007 *Sci. China G* **37** 218 (in Chinese)[朋兴平、王志光、宋 银、季 涛、臧 航、杨映虎、金运范 2007 中国科学 G **37** 218]
- [14] Lin B X ,Fu Z X ,Jia Y B ,Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese)[林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]

Structure and optical properties of wurtzite $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ film deposited on quartz glass substrate *

Liu Quan-Sheng Zhang Xi-Yan[†] Wang Neng-Li Wang Xiao-Chun
Bai Zhao-Hui Mi Xiao-Yun Lu Li-Ping Yuan Dong-Fang

(School of Material Science and Engineering ,Changchun University of Science and Technology ,Changchun 130022 ,China)

(Received 4 April 2008 ; revised manuscript received 30 July 2008)

Abstract

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ has been an object of intense study as a novel photo-electronic function material in recent years. $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ film was prepared on quartz glass substrate by sol-gel method. Structure and optical properties of $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ film were studied both in theory and by experiment. The result indicates that $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ film has hexagonal wurtzite structure. The film is homogeneous and the average grain size is about 20 nm. Absorption spectrum indicates that the absorption edge starts at 360 nm and the corresponding forbidden band width is 3.83 eV. The luminescence spectrum of the sample is composed of three peaks at 384.9 , 444.8 and 533.6 nm respectively and the peak of excitation spectrum is at 378 nm. The crystal lattice of $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ film is increased , the forbidden band width is broadened and the ultraviolet and blue-green luminescence peaks red-shift about 59 , 14 and 12.6 nm , respectively , due to the interstitial defects introduced by the surplus Mg ions.

Keywords : $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ film , sol-gel method , quartz glass substrate , ultraviolet luminescence

PACC : 7855 , 8120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50772016).

[†] Corresponding author. E-mail : xiyzhang@126.com