$Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的红外光谱及其表面浸润性

王存勇 尚凤娇 Ξ 峰 周智涛 刘昌龙 龚万兵 訾振发 吕建国12* 凯4 刘 峰 畨 (1. 合肥师范学院电子信息工程学院 合肥 230061;2. 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点 实验室 上海 200083;3. 安徽工程大学数理学院 芜湖 241000;4. 安徽建筑工业学院数理系 合肥 230601)

Surface Wettability and Infrared Spectrum of Mg-Doped ZnO Coatings

Wang Cunyong¹ Shang Fengjiao¹ ,Wang Feng¹ Zhou Zhitao¹ ,Liu Changlong¹ ,Gong Wanbing¹ , Zi Zhenfa¹ ,Lv Jianguo^{1 2*} ,Liu Feng³ ,Huang Kai⁴

(1. School of Electronic and Information Engineering Hefei Normal University Hefei 230061 China;

2. National Laboratory for Infrared Physics Shanghai Institute of Technical Physics Chinese Academy of Sciences Shanghai 200083 China;

3. School of Mathematics and Physics Anhui Polytechnic University Wuhu 241000 China;

4. Department of Mathmatics & Physics Anhui University of Architecture Hefei 230601 China)

Abstract The Mg-doped ZnO($Mg_xZn_{1-x}O$) coatings were synthesized on Si substrate in sol-gel method. The impacts of the Mg-content on the microstructures optical properties and wettability of the ZnO coatings were investigated. The Mg-doped ZnO films were characterized with X-ray diffraction atomic force microscopy ,Fourier transformation infrared spectroscopy and fluorescence spectrophotometer. The results show that the Mg-content strongly affects the photo-mission characteristics and wettability of the hexagonal wurtzite-phased ZnO coatings. As the Mg-content (*x*) increased to 0.15 ,the RMS surface roughness gradually decreased ,and when x = 0.15 ,surface segregation of MgO was observed; the emission peak near the band edge was found to blue shift from 410 to 370 nm. In addition , UV-irradiation converted wettability of the $Mg_xZn_{1-x}O$ coatings from hydrophobicity to hydrophilicity. Possible mechanisms responsible for the dependence of wettability on Mg-content and photo-induced conversion of wettability were also tentatively discussed.

Keywords $Mg_{x}Zn_{1-x}O$ thin films Surface topography Jnfrared spectrum Surface wettability

摘要 采用溶胶-凝胶法制备 $M_{g_x}Zn_{1-x}O$ 薄膜 利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和荧光光谱仪 等测试分析薄膜的微结构、表面形貌、红外光谱和光致发光特性等,研究结果表明,薄膜中的 ZnO 成分均呈六角纤锌矿结构,当 x = 0.15 时,薄膜中有 MgO 成分析出;随着 x 从 0 增大到 0.15 均方根粗糙度不断减小; 1038 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于 Si-O-Si 的对称和反对称伸缩振动模 408 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于六角结构 ZnO 的 Zn-O 振动模 900 cm⁻¹ 附近的吸收峰则对应于 Si-O 键伸缩振动模,该吸收峰强度的减弱说明薄膜中 Si-O 键数目减少。近带边发射峰位由 410 nm 蓝移到 370 nm 与薄膜导带底 或价带顶的局域能级、薄膜禁带宽度变化等因素有关,可见光发射带是单离子氧空位(V_{0+}) 和氧填隙(O_i)等薄膜本征缺陷相互 竞争的结果。用接触角测试仪测试薄膜的表面接触角,研究 Mg 含量对薄膜的表面浸润性及其光诱导可逆转变的影响,并探讨 其形成机理。

 关键词
 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜
 表面形貌
 红外光谱
 表面浸润性

 中图分类号: 0484
 文献标识码: A
 doi: 10.13922 / j. cnki. cjovst. 2014. 10. 19

ZnO 是一种重要的 n 型宽禁带半导体材料,禁 带宽度 3.37 eV ,室温激子结合能约为 60 meV 远大 于 GaN 的 25 meV。因其独特的光电特性 ZnO 基薄 膜材料在太阳能电池、透明导电 ZnO 薄膜电极、表

收稿日期:2013-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos. 51002156,51102072);中国博士后基金项目(No. 2012M520944);安徽省自然科学基金项目(Nos. 1208085MF99,1208085QA16);上海市博士后基金项目(No. 12R21416800);安徽高校省级自然科学研究项目(No. KJ2010B148) 联系人: E-mail: lvjg1@163.com 面声波器件、气敏传感器、光催化、紫外发光器件、可 见光发射等领域具有广泛的应用前景 受到科研工作 者的广泛关注^[1-7]。人们通过改变掺杂元素和掺杂量 以提高 ZnO 薄膜的成膜质量和光电性能 对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜开展研究工作的课题组较多 ,大部分的工作 是研究 Mg 含量对 ZnO 薄膜禁带宽度和光致发光特性 影响 而有关 Mg 掺杂 ZnO 薄膜红外特性的研究工作 相对较少^[8-9]。考虑到红外光谱可以探测薄膜与基片 的界面特性,而界面对薄膜的微结构、表面形貌及其 表面浸润性影响较大 因此 研究红外光谱和表面浸 润性及其二者之间的关系具有重要意义。人们采用 多种方法,如脉冲激光沉积技术(PLD)、磁控溅射技 术、化学气相沉积技术(CVD)、热蒸发、分子束外延和 溶胶-凝胶技术等制备 ZnO 薄膜,溶胶-凝胶法因其设 备简单、无需真空环境、制备成本低廉、易于原子水平 掺杂、成膜均匀性好等优点成为一种重要的 ZnO 薄膜 制备方法^[10-15]。本文采用溶胶-凝胶法制备了不同 Mg 含量 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜 研究了 Mg 含量对 Mg_xZn_{1-x} O 薄膜微结构和表面形貌的影响,研究了 Mg,Zn1-,O 薄膜的傅里叶红外光谱和光致发光谱 并探讨其形成 机理 研究了 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的表面浸润性及其光诱 导可逆转变。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用溶胶-凝胶法在双抛 Si 片上制备 Mg,Zn1-, O(x=0 0.05 0.10 and 0.15) 薄膜 Si 片依次在丙 酮溶液中、去离子水中超声清洗 15 min 最后在 60°C 条件下烘干备用。实验所用化学试剂均为分析纯, 将摩尔比为(1 - x): x 的二水合醋酸锌(Zn (CH₃COO) 2H₂O) 与四水合乙酸镁(C₄H₆O₄Mg・ 4H₂O) 溶于 80 mL 乙二醇甲醚中,形成金属离子总 浓度为 0.5 mol/L 溶液 然后向溶液中加入与金属离 子等物质量的乙醇胺作为稳定剂。该溶液在 60℃水 浴条件下磁力搅拌2h,形成均一透明溶胶,溶胶用 于镀膜之前陈化 24 h。镀膜过程如下:首先在低速 条件下滴加溶胶 随后在高速条件下形成旋转 30 s, 形成的湿膜在 150℃条件下热处理 10 min 后自然冷 却,上述过程重复10次,获得所需厚度的薄膜,最 后 将薄膜放入管式炉中 在 700℃ 的大气氛围中进 行退火处理 时间为60 min。

1.2 薄膜结构和性能表征

用 MACM18XHF 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu

2 结果和讨论

 $Mg_xZn_{1-x}O(x = 0, 0.05, 0.10 和 0.15) 薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示, 当 <math>x = 0$ 时,所有衍射峰均对 应于六角纤锌矿结构 ZnO(JCPDS 36 – 1451), 且未 出现明显的择优生长方向。当 x = 0.05 时,所有衍 射峰仍对应于六角纤锌矿结构 ZnO ,图谱中(002) 衍 射峰最强,出现了明显的c 轴择优取向; 当 x = 0.10 时,图谱中也仅出现对应于纤锌矿结构 ZnO 的衍射 峰,具有一定的c 轴择优取向, d(002) 衍射峰的相 对强度减弱; 当 x = 0.15 时,除了纤锌矿结构 ZnO 的衍射 峰以外,XRD 图谱中还出现一个对应于 MgO (JCPDS 65 – 047 6) (200) 晶面的衍射峰, d(002) 衍 射峰的相对强度进一步减弱,该结果表明,当 Mg 含量增加到 0.15 时,薄膜中有 MgO 成分析出。为了定量表征不同 Mg 含量 ZnO 薄膜的择优取向,采用以下公式^[16]

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_{N} I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}$$
(1)

计算不同晶面对应衍射峰的织构常数 $TC_{(hkl)}$, 其中 $I_{(hkl)}$ 代表实验测得 XRD 图谱中(hkl) 衍射峰的 相对强度 $J_{0(hkl)}$ 代表 ZnO 标准图谱中(hkl) 衍射峰的 相对强度 N 为选取的衍射峰的个数(N = 8)。如果 $TC_{(hkl)}$ 大于1 则表示沿该方向具有择优取向。三个 主要衍射峰(100),(002)和(101)的 TC 值列于表 1,可以看出,所有薄膜(002)衍射峰对应的织构系数 TC 均大于1,且当 x = 0.05时,出现极大值 TC = 1.92。该结果表明所有薄膜均具有一定的 c 轴择优 取向,当 x = 0.05 时,择优取向最为明显。为了定量 表征 Mg 含量对 ZnO 薄膜晶粒尺寸的影响,根据 XRD 图谱,利用 Scherrer 公式^[17]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2}$$

计算 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜平均晶粒尺寸 ,其中 *D* 表示平均 晶粒尺寸 λ =0. 15406 nm 为 X 射线的波长 β 是衍射 峰的半高宽 θ 是衍射角 薄膜的平均晶粒尺寸列于表 1 ,可以看出 ,当 *x* =0.05 时 ,平均晶粒尺寸出现最大 值 ,当 *x* =0.10 时 平均晶粒尺寸出现最小值。



图 1 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $Mg_{x}Zn_{1-x}O$ thin films

表1 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的平均晶粒尺寸(D)和 RMS 粗糙度

Tab. 1 Average grain size(D) and RMS surface roughness of the Mg Zn = Ω coatings

_	$\operatorname{Mg}_{x} \operatorname{Zh}_{1-x} O$ coatings							
	x	<i>TC</i> ⁽¹⁰⁰⁾	<i>TC</i> ₍₀₀₂₎	<i>TC</i> ⁽¹⁰¹⁾	D/nm	RMS/nm	r	
	0	1.09	1.20	1.04	24.4	14.7	1.024	
	0.05	1.25	1.92	0. 70	26.9	12.1	1.022	
	0.10	0.80	1.83	0.88	22. 8	9.4	1.015	
	0.15	1.05	1.42	0.84	24.0	9.1	1.016	

图 2 给出 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的 AFM 图像,并利用 该图计算薄膜的表面均方根(RMS) 粗糙度值,计算 结果列于表 1。可以看出,当 x = 0 时,薄膜表面起伏 不平,部分区域出现高峰和深谷,颗粒尺寸分布不均 一,RMS 粗糙度值为 14.7 nm;随着 x 值不断增大,表 面高低起伏程度下降,颗粒分布均匀 RMS 粗糙度值 逐渐减小。该结果表明 Mg 的掺入有助于改善薄膜 的表面平整度和提高颗粒尺寸分布的均匀程度。 沉积在双抛 Si 片表面 $Mg_*Zn_{1-*}O$ 薄膜的傅里叶 变换红外光谱(FTIR) 如图 3 所示,可以看出,未掺杂 ZnO 薄膜的 FTIR 曲线在 1038 cm⁻¹附近出现一个很 强的吸收峰,随着 Mg 掺杂量的增加,该吸收峰先红 移后蓝移,该吸收峰对应于 Si-O-Si 的对称和反对称 伸缩振动模; 另外,所有 FTIR 曲线均在 408 cm⁻¹和 900 cm⁻¹附近出现两个明显的吸收峰,408 cm⁻¹附近 的吸收峰对应于六角结构 ZnO 的 Zn-O 振动模^[18], 说明所有样品中均存在六角结构 ZnO; 900 cm⁻¹附 近的吸收峰则对应于 Si-O 键伸缩振动模,该吸收峰 的强度随 Mg 掺杂量的增加而减弱,可能是 Mg 与 O 结合导致 Si-O 键数目减少的结果。

图 4 给出 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的光致发光谱,可以 看出,未掺杂 ZnO 薄膜出现一个紫色发光带和一个 黄绿发光带,紫色发光带由峰位分别位于 410 和 425 nm 两个子发光带构成,黄绿发光带峰位位于 571 nm 附近; 当 x = 0.05 时,薄膜在 398 nm 附近出现一个 紫色发光带,在 515 nm 附近出现一个黄绿发光带, 峰宽明显变宽; 当 x = 0.10 时,薄膜在 380 和 534 nm 附近分别出现一个紫外发光带和一个黄绿发光带; 当 x = 0.15 时,薄膜在 370 和 560 nm 附近出现一个 紫外发光带和一个黄绿发光带。可以看出,除了未 掺杂 ZnO 以外,其它薄膜均未观察到 425 nm 附近的 紫光发射,随着 Mg 含量的增加,与带隙密切相关的 近带边发射由 410 蓝移至 370 nm,深能级可见光发 射带的峰位先蓝移后红移,峰宽先增大后减小。

一般认为,ZnO的紫外发光来自于近带边发射的自由激子复合,对于未掺杂ZnO薄膜发射峰红移至410 nm 主要是由于薄膜中的缺陷在导带底或价带顶形成局域能级所引起的,随着Mg含量的增加,薄膜的禁带宽度增大,从而导致薄膜的近带边发射发生蓝移^[19-20]。对于深能级可见光发射带,绿光发射源于单离子氧空位(V_{0+})而黄光发射源于氧填隙(O_i)随着 x 从0增大到0.15,薄膜深能级可见光发射带先蓝移后红移,该结果归因于单离子氧空位和氧填隙之间比值的变化,即与薄膜的本征缺陷竞争密切相关^[21-22]。

图 5 给出不同 Mg 掺杂 ZnO 薄膜光照前后的表 面接触角,光照前 ZnO,Mg_{0.05}Zn_{0.95}O,Mg_{0.1}Zn_{0.9}O和 Mg_{0.15}Zn_{0.85}O 薄膜的表面接触角分别为 99°,100°, 98°和 103°。Cassie-Baxter 模型认为液滴悬浮于薄膜 表面 表面接触角计算公式如下^[23]



图 2 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的 AFM 图像

Fig. 2 AFM images of the $Mg_xZn_{1-x}O$ films







 $\cos\theta_w = (1 - f_v)(1 + \cos\theta) - 1$ (3) 式中 θ_w 为薄膜表面接触角 f_v 液气界面所占的比例 θ 为光滑表面的接触角 ,液滴之下的液气界面所 占的比例 f, 越大,则薄膜表面接触角越大。由图 5 可以看出,不同 Mg 掺杂 ZnO 薄膜表面接触角均大 于 90°,表现为疏水特性,可以用 Cassie-Baxter 模型 进行解释,对于低表面能材料,表现为疏水性,粗糙 度增大 f, 增大,则疏水性增强。因此,不同 Mg 掺杂 ZnO 薄膜表面接触角存在的差异是其表面自由能和 表面粗糙度共同作用的结果。

经过2h紫外照射,薄膜由疏水性转变为亲水性,光照后ZnO,Mg0.05Zn0.95O,Mg0.1Zn0.9O和Mg0.05 Zn0.85O薄膜的表面接触角分别为15°,11°,26°和21°。研究表明,当以能量大于或等于ZnO薄膜禁带宽度的紫外光照射到ZnO薄膜表面,薄膜中的价带电子被激发到导带,电子和空穴复合或发生分离并形成电子-空穴对,一些空穴可以与表面的晶格氧反应在表面形成氧空位并释放出氧气,具体过程如





Fig. 4 PL spectra of the $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films





Fig. 5 Contactangle of the $Mg_x Zn_{1-x} O$ coatings before and after a UV irradiation for 2 h

下[24]

$$ZnO + 2h\nu \rightarrow 2h^{+} + 2e^{-}$$
(4)

$$O^{2^{-}} + h^{+} \rightarrow O_{1^{-}}$$
 (5)

$$O_1^{-} + h^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + O\Box$$
 (6)

从动力学的角度来看,与游离态氧相比,羟基的 吸附更容易吸附于缺陷处,因此,当薄膜暴露在大气 环境下,大气中的水会逐渐水解并吸附于薄膜表面, 即化学吸附水;化学吸附水又进一步吸收大气中的 水分,形成物理吸附层,薄膜表现出亲水性。然而, 具有化学吸附羟基的固体表面不稳定,缺陷与氧的 键合作用强于羟基,停止光照并暴露在空气中,化学 吸附的羟基将逐渐被大气中的氧所替代,薄膜又恢 复为初始的疏水性。当薄膜表面浸润性转变为亲水 时,其表面浸润性应用 Wenzel 模型进行解释,具体 表述如下^[25] $\cos\theta_{w} = r\cos\theta$

式中 r 为粗糙表面的实际面积和投影面积之比 θ_x 和 θ 是粗糙表面和光滑表面的接触角,由于 r 值均大 于 1,对于亲水性材料 r 值越大,接触角 θ_x 越小。不 同 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的 r 值列于表 1 r 值随着 Mg 含 量的增加先减小后略有增加,在 x = 0.1 时出现极小 值,该结果与光照后薄膜表面接触角在 x = 0.1 时出 现极大值是一致的。Miyauchi 等^[26] 认为 ZnO 薄膜 非极性面的光诱导衰减率大于其极性面的光诱导衰 减率。由 XRD 研究结果可以看出,随着 x 的增大, 织构系数先增大后减小,在 x = 0.05 时出现极大值 ($TC_{(002)} = 1.92$),与其它样品相比,该薄膜具有最好 的 c 轴择优取向,非极性面与极性面的比值也为最 大,该结果与薄膜光照后的接触角在 x = 0.05 时出 现极小值是一致的。

3 结论

采用溶胶-凝胶法在双抛 Si 片上制备出 Mg_xZn_{1-x}O(x = 0 0.05 0.10 和 0.15) 薄膜,研究了 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的微结构、表面形貌、傅里叶红外光 谱和光致发光特性,结果显示,除了 Mg_{0.15}Zn_{0.85}O 薄 膜以外,其它薄膜中只观察到六角纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰,当x = 0.05 时,薄膜的c 轴择优取向最为 明显。随着x 不断增大,颗粒分布均匀,粗糙度下 降,近带边发射峰位由410 nm 蓝移至370 nm,可见 光发射带的峰位先蓝移后红移。408 cm⁻¹附近的红 外吸收峰说明薄膜中存在六角结构 ZnO,900 cm⁻¹ 吸收峰的强度随 Mg 掺杂量的增加而减弱,说明薄膜 中 Si-O 键数目减少。光照前薄膜表面接触角是其表 面自由能和表面粗糙度共同作用的结果,光照后薄 膜的接触角则与其r 值和非极性面与极性面的比值 密切相关。

参考文献

- Sharma P , Mansingh A , Sreenivas K. Applied Physics Letters [J] 2002 80(4):553 – 555
- [2] Agashe C ,Kluth O ,Schope G ,et al. Thin Solid Films [J], 2002 442(1-2):167-172
- [3] Pearton S J ,Norton D P ,Ip K ,et al. Journal of Vacuum Science and Technology [J] 2004 ,B22(3):932-948
- [4] Zhang J ,Wang S R ,Xu M J ,et al. Crystal Growth and Design [J] 2009 9(8): 3532 – 3537
- [5] Jang E S ,Won J H ,Hwang S J ,et al. Advanced Materials
 [J] 2006 ,18(24): 3309 3312
- [6] Look D C ,Reynolds D C ,Litton C W et al. Applied Phys-

(7)

ics Letters [J] 2002 \$1(10):1830-1832

- [7] Lv J ,Liu C ,Gong W ,et al. Semiconductor Science and Technology [J] 2012 27(11):115021 -5
- [8] Sonal S ,Japinder K ,Tsering N ,et al. Physica [J] ,2012 , B407(8): 1223 - 1226
- [9] Liu C ,Meng D ,Pang H ,et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J] 2012 324(20): 3356 - 3360
- [10] Van L H ,Hong M H ,Ding J. Journal of Alloys and Compounds [J] 2008 449(1-2): 207 - 209
- [11] 周爱萍,刘汉法,袁玉珍,真空科学与技术学报[J], 2012,32(11):974-977
- [12] Ma Y ,Gao Q ,Wu G G ,et al. Materials Research Bulletin
 [J] 2013 ,48: 1239 1243
- [13] Hejazi S R Madaah H H R Ghamsari M S Journal of Alloys and Compounds [J] 2008: 455(1-2) 353 - 357
- [14] Chen Y F ,Tuan N T ,Segawa Y ,et al. Applied Physics Letters [J] 2001 ,78(11): 1469 - 1471
- [15] 陈新华,胡跃辉,张效华,等.真空科学与技术学报 [J] 2013,33(5):397-401
- [16] Lemlikchi S ,Abdelli-Messaci S ,Lafane S ,et al. Applied Surface Science [J] 2010 256(18): 5650 - 5655

- [17] Chen J G ,Guo C X ,Zhang L L ,et al. Chinese Physics Letters [J] 2004 21(7): 1366 - 1369
- [18] Bachari E M ,Baud G ,Ben A. S ,et al. Thin Solid Films
 [J],1999 ,348(1-2):165-172
- [19] Kong Y C ,Yu D P ,Zhang B ,et al. Applied Physics Letters [J] 2001 ,78(4) :407 – 409
- [20] Jin B J Jm S Lee S Y. Thin Solid Films [J] 2000 366(1 -2):107 - 110
- [21] Vanheusden K ,Warren W L Seager C H ,et al. Journal of Applied Physics [J], 1996, 79(16): 7983 - 7990
- [22] Wu X L Siu G G Fu C L et al. Applied Physics Letters [J] 2001 78(16): 2285 - 2287
- [23] Cassie A B D ,Baxter S. Transactions Faraday Society [J],1944 40:546-551
- [24] Kenanakis G , Stratakis E , Vlachou K , et al. Applied Surface Science [J] 2008 254: 5695 – 5699
- [25] Wenzel R N. Industrial & Engineering Chemistry [J], 1936 28: 988 - 994
- [26] Miyauchi M , Shimai A , Tsuru Y. Journal of Physical Chemistry [J] 2005 ,B109: 13307 – 11

NNA.