

溶胶-凝胶提拉法制备 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜与表征*

何作鹏 季振国 杜娟 王玮 范镓 叶志镇

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用溶胶-凝胶提拉法在石英玻璃衬底上制备出吸收边波长位于地球表面太阳光谱日盲区(240~280nm)内的 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜. XPS 和 XRD 结果显示, $Mg_xNi_{1-x}O$ 在 1000 °C 下形成具有立方结构的固溶体; 紫外-可见吸收谱结果表明, $Mg_xNi_{1-x}O$ 吸收边随着 Mg 含量的变化而发生改变, 当 Mg 含量 x 在 0.2~0.3 之间时, 薄膜的吸收边波长在 248~276nm 范围内可调; 光电响应测试结果表明, $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜 ($x=0.3$) 对太阳光不敏感, 而对波长为 254nm 的紫外光具有很好的光电导特性, 光照前后薄膜电阻变化率达 40%, 因此, 我们可以认为 $Mg_xNi_{1-x}O$ ($x=0.2\sim0.3$) 薄膜材料有望应用于日盲区的紫外探测.

关键词: 氧化镍; 日盲; 紫外探测; 能带调节

PACC: 8120

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)04-0721-05

1 引言

随着紫外探测技术的发展, 价格便宜、性能稳定可靠的紫外探测器件逐渐成为研究的热点之一, 尤其是工作于地球表面日盲区(波长为 240~280nm)范围内的紫外光探测器. 日盲区紫外探测器可应用于导弹尾焰探测、化学火焰探测以及短波长光通信等军事、民用领域. 目前, 对紫外探测器的研究主要集中在 GaAlN 体系^[1~6], 其主要的制备方法有化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)等^[7~9]. 虽然采用 GaAlN 体系作为日盲紫外探测器取得了很大的研究进展, 显示出非常诱人的前景, 但是受到衬底材料的制约, GaAlN 体系在光电子器件领域的发展受到很大的限制. 同时, 制备 GaAlN 体系工艺复杂、成本较高, 而氧化物的制备相对来说工艺比较简单、成本较低. 因此, 探索可用于日盲紫外探测领域的氧化物材料就显得很有现实意义. 据我们所知, 氧化物作为紫外探测器的研究, 主要集中在 ZnO 及其 $Mg_xZn_{1-x}O$ 等合金体系^[10,11]. 室温下, ZnO 禁带宽

度约为 3.37eV, 不适合作为日盲紫外探测器, $Mg_xZn_{1-x}O$ 虽然在一定程度上调节了其禁带宽度, 但是由于 ZnO 与 MgO 晶体结构上的差异, 两者的固溶度有限, 薄膜禁带宽度只能在一定范围内调节, 其光谱响应仍不能被调节到日盲光谱范围内. 为解决上述问题, 本文研究了 $Mg_xNi_{1-x}O$ 体系, 期望通过调节薄膜的成分, 实现对薄膜吸收边(禁带宽度)的调制, 使之处于日盲光谱范围内. 实验结果表明, 当薄膜内的 Mg 含量 x 在 0.2~0.3 范围内, 薄膜的吸收边处于 248~276nm 之间时, 薄膜 ($Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$) 对波长为 254nm 的紫外光具有很好的光谱响应特性, 因此 $Mg_xNi_{1-x}O$ ($x=0.2\sim0.3$) 薄膜材料有望应用于日盲紫外探测领域.

2 实验

以醋酸镍 ($Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$), 醋酸镁 ($Mg(Ac)_2 \cdot 4H_2O$) 为原料, 乙二醇为溶剂, 冰醋酸为催化剂, 按不同的 $O = Mg$ 含量 ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 配制溶胶, 并在 60 °C 下磁力搅拌 1h, 陈化 24h, 获得

*国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000683-06), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2003-AA-3-A19)和浙江省分析测试基金(批准号: 03103)资助项目

何作鹏 男, 1979 年出生, 硕士研究生, 现从事半导体材料与器件方面的研究.

季振国 男, 1961 年出生, 研究员, 博士生导师, 从事半导体材料与器件研究. Email: jizg2@zju.edu.cn

2004-07-08 收到, 2004-10-27 定稿

均质透明的绿色溶胶. 衬底采用石英玻璃, 使用前, 首先在丙酮溶液中超声波清洗 20min, 除去表面有机物; 再经去离子水超声波清洗 20min, 除去表面无机离子; 最后用氮气吹干后在 500 °C 高温下处理 1h, 以获得表面清洁的石英玻璃衬底.

采用溶胶-凝胶提拉法制备湿膜, 提拉速度为 8cm/min. 将湿膜在 80 °C 烘烤 30min 烘干, 然后再次提拉. 上述提拉-烘干过程重复多次, 直至获得所需厚度的薄膜. 最后将所得薄膜在不同温度下处理 2h.

利用英国 Bede 公司的 D1 system 高精度 X 射线衍射仪 (Cu K α , 40kV, 40mA), 美国 PHI 公司的 XPS (Phi 550) 表征薄膜的结构和成分; 利用美国 Pekin Elmer 公司的 Lambda 20 紫外-可见吸收谱仪表征薄膜的吸收特性和禁带宽度. 制作并测试了一

个光电导型紫外探测器原型器件的光谱响应.

3 结果与讨论

3.1 XPS

图 1(a) ~ (c) 为根据前驱体中 Ni/Mg 浓度比计算的成分为 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜的 XPS 谱. 可以明显看出薄膜中同时含有 Ni, Mg 两种元素, 同时, 根据谱峰面积及相对灵敏度因子可以得到薄膜的成分.

计算公式为 $i = \frac{A_i/S_i}{A_j/S_j}$, 其中 i, A_i 和 S_i 分别为第 i 种元素的原子比、谱峰面积和灵敏度因子. 根据上述公式计算得到的成分为 $Mg_{0.31}Ni_{0.69}O$, 与前驱体 ($Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$) 中 Ni, Mg 两者的比例基本一致.

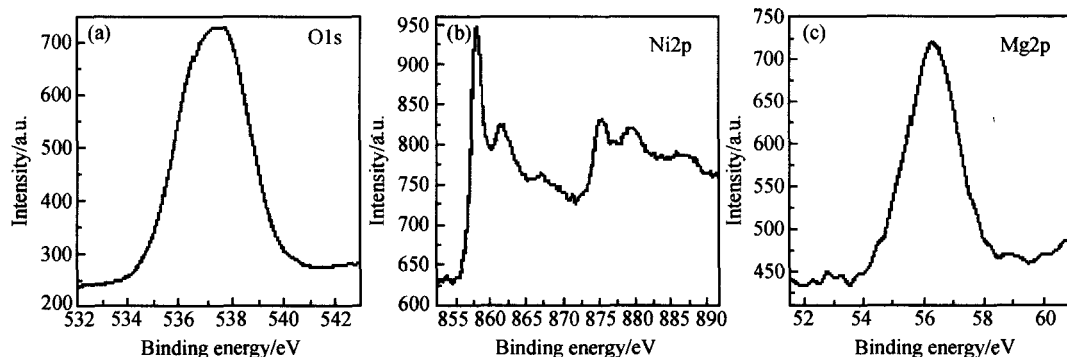


图 1 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜的 XPS 谱

Fig. 1 XPS spectra of $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ films

3.2 XRD

图 2 为相同成分薄膜经不同温度处理 2h 后的 XRD 衍射谱. 由图可见, 不同温度处理后的薄膜, 其衍射峰位置没有发生明显改变, 仍为立方相的氧化镍, 表明 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜仍然具有立方结构. 从它的 (200) 衍射峰来看, 其衍射峰半高宽随着处理温度的升高而减小, 表明薄膜内晶粒尺寸长大. 图 3 为不同 Mg 含量的 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜在 1000 °C 下处理 2h 后的 XRD 衍射谱. 与通过固相反应形成 $Mg_xNi_{1-x}O$ 固溶体相比较 (反应温度 1200 °C), 我们发现采用溶胶-凝胶法形成 Mg_xNi_xO ($x = 0 \sim 0.3$) 固溶体所需的温度 (1000 °C) 大大降低了^[12,13].

3.3 UV-Vis 吸收谱

图 4 为不同 Mg 含量的 $Mg_{1-x}Ni_xO$ 薄膜在 1000 °C 下处理 2h 后的紫外-可见吸收谱. 从图上可

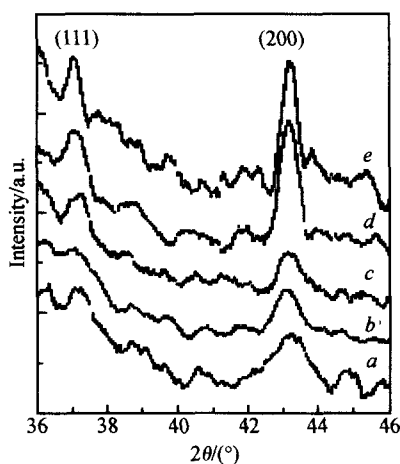


图 2 不同温度处理 2h 后 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜的 X 射线衍射谱
a: 500 ; b: 600 ; c: 700 ; d: 800 ; e: 1000

Fig. 2 Diffraction patterns of $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ thin films annealed at different temperatures a: 500 ; b: 600 ; c: 700 ; d: 800 ; e: 1000

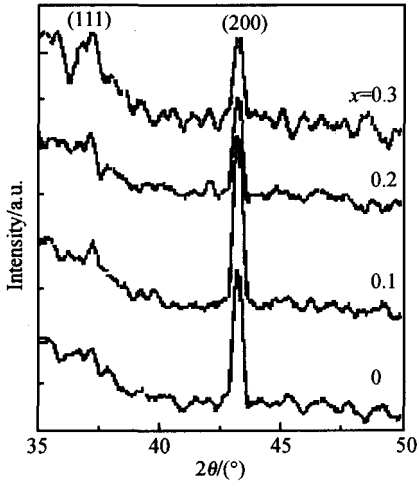


图 3 2h 1000 °C 处理后不同 Mg 含量的 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 Diffraction patterns of $Mg_xNi_{1-x}O$ thin films with different Mg concentrations annealed at 1000 °C for 2h

可以看出,随着 Mg 含量的增加,薄膜的吸收边蓝移,表明禁带宽度变大.当 Mg 含量 x 在 0.2 ~ 0.3 范围时,薄膜的吸收边处于 248 ~ 276nm 范围内,其值位于地球表面的日盲光谱(240 ~ 280nm)范围内.

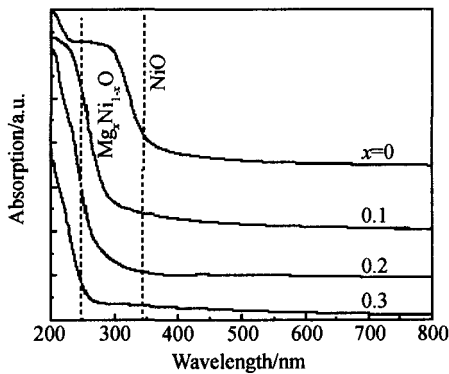


图 4 $Mg_{1-x}Ni_xO$ 薄膜紫外-可见吸收谱

Fig. 4 UV-Visible absorption spectra of the $Mg_{1-x}Ni_xO$ films with different Mg concentrations

我们知道,如果两种原子的离子半径、与氧结合的键强相接近时,其合金氧化物薄膜的禁带宽度符合公式^[14]

$$E_g = xE_{g1} + (1 - x) E_{g2}$$

其中 E_{g1} 和 E_{g2} 分别为 MgO 和 NiO 禁带宽度; x 为 MgO 的含量.已有文献报道 MgO 的禁带宽度为 7.8eV^[15],NiO 禁带宽度为 3.6eV^[16].因此,理论上可计算出当 $x = 0.3$ 时, $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜吸收边为 253nm,接近于日盲区的短波端 (~240nm).同理,

可以推算出当 $x = 0.2$ 时,吸收边处于 279nm,位于日盲区的长波端 (~280nm).

利用图 4 中实验数据,采用 $(h\nu)^2 - h\nu$ 曲线,计算了 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜的光学禁带宽度,结果如图 5 所示.从图 5 中可以看出薄膜的禁带宽度与 Mg 含量有较好的线性关系,实验数值与 $E_g = xE_{MgO} + (1 - x) E_{NiO}$ 的预期值相当一致.

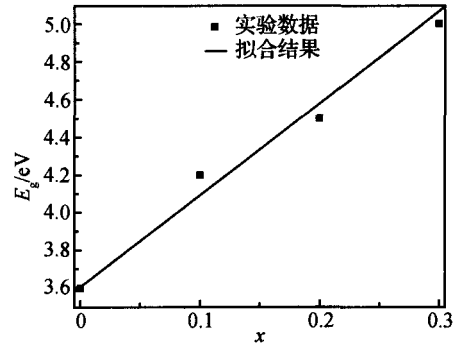


图 5 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜禁带宽度与镁含量的关系

Fig. 5 Dependence of the band-gap of $Mg_xNi_{1-x}O$ thin films on x

另外,实验发现,当 $x = 0.4$ 时,吸收谱中对应 NiO 吸收边的波长处有肩峰出现,表明受固溶度的限制,NiO 析出形成混相结构,而且此时 $Mg_xNi_{1-x}O$ 对应的吸收边已位于日盲区外面.因此,作为日盲紫外探测用的 $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜的 x 值不宜大于 0.4.

图 6 为利用 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜制备的光电导型紫外探测器的光电导响应谱.器件采用真空蒸发沉积的金作为叉指电极.图中比较了在太阳光 (~1000W/m²)和波长为 254nm 紫外光(功率为 9W,0.1m 距离)照射下薄膜电阻的变化.从图中可以明显看出,薄膜对太阳光不敏感,光照前后薄膜的电阻

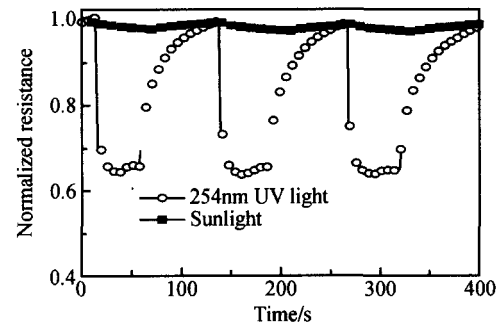


图 6 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜原位紫外探测器光电响应谱

Fig. 6 Photoresponse of a prototype UV detector made of $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ thin films

变化很小,但是对 254nm 的紫外光有很强的反应,光照前后,薄膜的电阻变化率达到 40 % 左右.

4 结 论

利用溶胶-凝胶提拉法在石英玻璃衬底上成功制备出吸收边波长位于地球表面太阳盲区内的 $Mg_xNi_{1-x}O$ ($x = 0.2 \sim 0.3$) 薄膜. 实验结果表明, $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜仍保持 NiO 的立方结构,薄膜的禁带宽度随着 Mg 含量的变化而改变,且符合 $E_g = 3.65 + 4.5x$ ($x = 0 \sim 0.3$). 当 $x = 0.2 \sim 0.3$ 时, $Mg_xNi_{1-x}O$ 薄膜的吸收边波长位于 248 ~ 276nm 之间,处于日盲光谱范围内. 光电响应测试结果表明,利用 $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ 薄膜制备的原位紫外探测器对太阳光不灵敏,而对波长为 254nm 的紫外光有很好的灵敏特性,光照前后,薄膜电阻变化率达 40 %,因此,我们认为 $Mg_xNi_{1-x}O$ ($x = 0.2 \sim 0.3$) 薄膜有望应用于日盲紫外探测器.

参 考 文 献

- [1] Peter S, Kan M, Fatemeh S, et al. $Al_xGa_{1-x}N$ for solar-blind UV detectors. *J Cryst Growth*, 2001, 231(3) : 366
- [2] Ting L, Lambert DJ H, Wong M M, et al. Low-noise back-illuminated $Al_xGa_{1-x}N$ -based p-i-n solar-blind ultraviolet photodetectors. *Quantum Electronics*, 2001, 37(4) : 538
- [3] Kuryatkov V, Chandolu A, Borisov B, et al. Solar-blind ultraviolet photodetectors based on superlattices of AlNi/AlGa(In)N. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(9) : 1223
- [4] Uttiya C, Michael M W, Charles C, et al. High-performance solar-blind photodetector using an $Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ n-type window layer. *J Cryst Growth*, 2003, 248 : 552
- [5] Tarsa E J, Kozodoy P, Ibbetson J. Solar-blind AlGaIn-based inverted heterostructure photodiodes. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(3) : 316
- [6] Zang Lan, Yang Kai, Zhang Rong, et al. Photocurrent studies of ultraviolet detector based on GaN/6H-SiC. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(3) : 197 (in Chinese) [臧岚, 杨凯, 张荣, 等. GaN/6H-SiC 紫外探测器的光电流性质研究. *半导体学报*, 1998, 19(3) : 197]
- [7] Lambert DJ H, Wong M M, Chowdhury U, et al. Back illuminated AlGaIn solar-blind photodetectors. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(12) : 1900
- [8] Zhang Deheng. Fast photoresponse ZnO films deposited by rf bias sputter. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1995, 16(17) : 779 (in Chinese) [张德恒. 用射频偏压制备具有快速紫外响应的 ZnO 薄膜. *半导体学报*, 1995, 16(17) : 779]
- [9] Zou Lu, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Growth of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films pulsed laser deposition. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(12) : 1291 (in Chinese) [邹璐, 叶志镇, 黄靖云, 等. 脉冲激光沉积法生长 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜. *半导体学报*, 2002, 23(12) : 1291]
- [10] Oder T N, Li J, Ye J, et al. Photoresponsivity of ultraviolet detectors based on $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ quaternary alloys. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(6) : 791
- [11] Duboz J Y, Reverchon J L, Adam D. Submicron metal-semiconductor-metal ultraviolet detectors based on AlGaIn grown on silicon: Results and simulation. *J Appl Phys*, 2002, 92(9) : 5602
- [12] Cazzanelli E, Kuzmin A, Mariotto G, et al. Study of vibrational and magnetic excitations in $Ni_xMg_{1-x}O$ solid solutions by Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15 : 2045
- [13] Kuzminy A, Mironov N. Composition dependence of the lattice parameter in $Ni_xMg_{1-x}O$ solid solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, 10 : 7937
- [14] Balkanski M, Wallis R F. *Semiconductor physics and applications*. Oxford: Oxford University Press, 2000
- [15] Klaua M, Ullmann D, Barthel J. Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe (001) bilayers and Fe/MgO/Fe (001) trilayers. *Phys Rev B*, 2001, 64 : 134411
- [16] Pejov B, Kocareva T, Najdoski M, et al. A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films. *Appl Surf Sci*, 2000, 165(4) : 271

Fabrication and Characterization of $Mg_xNi_{1-x}O$ Thin Films by Sol-Gel Dip-Coating*

He Zuopeng, Ji Zhenguo, Du Juan, Wang Wei, Fan Jia, and Ye Zhizhen

(State Key Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: To research a novel solar-blind material, $Mg_xNi_{1-x}O$ thin film with absorption edges in the solar-blind region (240 ~ 280nm) is successfully prepared on quartz substrates by sol-gel method followed by post annealing at different temperatures. The films are characterized by XPS, XRD and UV-vis spectra measurements. The results show that $Mg_xNi_{1-x}O$ ($x = 0 \sim 0.3$) films with cubic NiO structure are formed at 1000 °C and the absorption edges of the films varied as the amount of Mg changed. The $Mg_xNi_{1-x}O$ films with $x = 0.2 \sim 0.3$ show absorption edges in the range of 248nm to 276nm, which is in the solar-blind region. The photoresponse results show that for $Mg_{0.3}Ni_{0.7}O$ thin film it is not sensitive to the sunlight, but is very sensitive to the 254nm ultraviolet radiation, with change in resistance up to 40 %.

Key words: $Mg_xNi_{1-x}O$ films; solar-blind; UV detection; band-gap tuning

PACC: 8120F

Article ID: 0253-4177(2005)04-0721-05

* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000683-06), National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003-AA-3-A19), and Analysis Foundation of Zhejiang Province (No. 03103)

He Zuopeng male, was born in 1979, master candidate. He is engaged in research on semiconductor materials and devices.

Ji Zhenguo male, was born in 1961, professor. He is engaged in research on semiconductor materials and devices. Email: jizg2@zju.edu.cn

Received 8 July 2004, revised manuscript received 27 October 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics