

掺杂对 ZnO 半导体薄膜光学性能的影响

钟志有, 康 淮, 陆 轴, 龙 浩, 王皓宁

(中南民族大学 电子信息工程学院, 智能无线通信湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 以掺杂氧化锌(ZnO)陶瓷靶为溅射源材料,采用射频磁控溅射技术在石英玻璃衬底上制备了掺杂 ZnO 系列半导体薄膜样品.利用紫外-可见分光光度计测量了薄膜的透射光谱,通过 Swanepoel 法确定了薄膜的折射率和消光系数,利用外推法获得了薄膜的光学带隙.研究了不同掺杂对 ZnO 薄膜光学性能的影响.结果表明,钛掺杂和镓镁合掺后 ZnO 薄膜的透过率和光学带隙增加而折射率减小;所有薄膜的折射率均随波长增加而单调减小,呈现出正常的色散特性.

关键词 掺杂氧化锌; 半导体薄膜; 光学性能

中图分类号 TM914 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)03-0061-07

Effect of Doping on Optical Properties of Zinc Oxide Semiconductor Thin Films

Zhong Zhiyou, Kang Hui, Lu Zhou, Long Hao, Wang Haoning

(Hubei Key Laboratory of Intelligent Wireless Communications, College of Electronic Information Engineering, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract The semiconductor thin films of doped zinc oxide (ZnO) were prepared on the quartz glass substrates by radio frequency magnetron sputtering technique. The optical transmission spectra of the thin films were measured with ultraviolet-visible spectrophotometer. The refractive index and extinction coefficient of the thin films were determined using the Swanepoel method, and the optical bandgaps of the thin films were calculated by the extrapolation method. The effect of doping on the optical properties of the ZnO thin films was investigated. The results show that the refractive index of all the thin films exhibits the normal dispersion characteristics. The doped ZnO thin films possess a high transmittance, large optical bandgap and low refractive index compared to undoped ZnO thin films.

Keywords doped zinc oxide; semiconductor thin films; optical properties

光伏太阳能电池是一种有效吸收太阳辐射实现光电转换的半导体器件.随着全球能源危机的突显和人类环保意识的普及,它已成为该领域研究的热点之一^[1-3].光伏太阳能电池的典型结构为“透明导电阳极/活性层/金属阴极”,其中当前最常用的阳极材料为氧化铟锡(ITO)透明导电氧化物(TCO)薄膜^[4-7],但是由于其原材料铟的自然储量稀少、成本高、有毒性等问题,在很大程度上影响了光伏太阳能电池的广泛应用.因此,研制 ITO 替代品已成为当前 TCO 薄膜领域的重要课题之一.掺杂氧化锌(ZnO)薄膜具有良

好的透光性能和导电性能,在发光显示器^[8-14]、光伏太阳能电池^[15-19]、触摸控制面板^[20-21]、紫外探测器^[22-23]、透明电磁屏蔽^[24]等光电子领域获得了广泛应用.与目前常用的 ITO 薄膜相比,掺杂 ZnO 半导体薄膜不仅具有与 ITO 相媲美的光电性能,而且还具有储量丰富、价格低廉、无毒性、高温稳定性好等优点,被业界普遍认为是替代 ITO 的最佳候选材料之一.众所周知,为了建立光伏太阳能电池的理论模型、优化其器件结构、改善其光伏性能,TCO 阳极薄膜的光学常数和厚度是必不可少的重要参数.当前获取薄膜光

收稿日期 2017-05-10

作者简介 钟志有(1965-),男,教授,博士,研究方向:能源光电子、光电信息功能材料与器件,E-mail: zhongzhiyou@163.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(11504436;11704418);湖北省自然科学基金资助项目(2015CFB364);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZP17002,CZW14019)

学参数的主要手段有直接测量法、椭偏法和光谱法^[25-29]。其中,直接测量方法需要昂贵的测试平台、成本高并且对 TCO 薄膜有损伤;椭偏法虽然是目前测定薄膜光学常数的常用方法,但其不足之处在于需要复杂的测试设备和计算模型;而 Swanepoel 方法则是基于 TCO 薄膜透射光谱极值包络线来计算其光学参数的一种方法,它具有计算简单、精度较高等优点,所以在计算弱吸收薄膜的光学参数时被广泛使用^[28, 29]。本文采用射频磁控溅射技术制备了掺杂 ZnO 半导体薄膜,在测量其透射光谱的基础上,通过 Swanepoel 方法确定了薄膜样品的折射率、消光系数和厚度,利用外推法得到了薄膜样品的光学带隙,研究了掺杂对 ZnO 半导体 TCO 薄膜光学性能的影响。

1 实验部分

采用石英玻璃作为衬底材料,首先使用丙酮擦拭衬底表面,然后用清水冲洗干净,再依次使用丙酮、无水酒精和去离子水各超声清洗 12~15 min,最后在水酒精中煮沸并吹干。

掺杂 ZnO 半导体薄膜样品采用射频磁控溅射技术制备,实验设备为沈阳科友真空研究所生产的 MS-560C 型高真空复合镀膜系统,溅射时所用的工作气体为高纯氩气(纯度:99.999%)。薄膜样品制备实验之前,将石英玻璃衬底放置于镀膜系统的真空室中,待气压抽至低于 5×10^{-4} Pa 后通入高纯氩气,并先采用氩离子体对衬底表面清洗 8~10 min,然后再预溅射 12~15 min 以去除靶表面的杂质及其污染物,以提高沉积薄膜样品的质量。所有掺杂 ZnO 半导体薄膜样品的制备工艺条件为:靶基距离 75 mm、衬底温度 300 °C、工作气压 3.0 Pa、氩气流量 25 SCCM、射频功率 130 W、溅射时间 45 min。为了研究掺杂对 ZnO 半导体薄膜光学性能的影响,实验分别采用纯 ZnO、4 wt% 钛掺杂 ZnO、2 wt% 镓和 2 wt% 镁合掺 ZnO 的陶瓷靶(原材料纯度均为 99.999%)作为溅射靶材制备 TCO 薄膜样品,并用符号 S1、S2 和 S3 表示。

在大气和室温条件下,掺杂 ZnO 半导体薄膜样品的透射光谱通过北京普析通用仪器公司生产的 TU-1901 型 UV-Vis 分光光度计进行测量。测试时以空气作为参考,设置波长扫描范围为 300~800 nm、扫描步长为 1.0 nm。

2 计算方法

图 1 为厚度均匀薄膜沉积于石英玻璃衬底上(薄

膜/衬底)的示意图,其中 d 表示薄膜厚度, n 、 n_g 和 n_a 分别表示薄膜的折射率、衬底的折射率和空气的折射率, k 和 k_g 分别表示薄膜的消光系数和衬底的消光系数, α 表示薄膜的光学吸收系数。

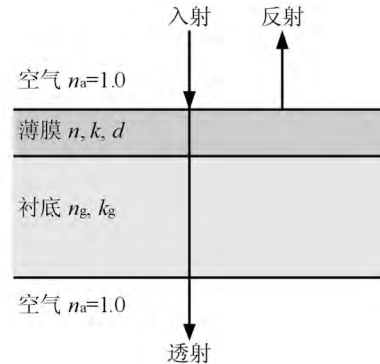


图 1 薄膜/衬底所组成系统的光路示意图

Fig. 1 Schematic configuration of the thin film deposited on glass substrate

当薄膜厚度 d 远远小于衬底厚度,并且 k 远远小于 n 时,即在薄膜吸收非常小的情况下,薄膜的透过率满足关系式^[30]:

$$T = \frac{Ax}{B - C \cos(\varphi x) + Dx^2}, \quad (1)$$

式(1)中 A 、 B 、 C 、 D 、 φ 和 c 分别表示如下:

$$A = 16n^2 n_g, \quad (2)$$

$$B = (n+1)^3 (n+n_g^2), \quad (3)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^3-n_g^2), \quad (4)$$

$$D = (n-1)^3 (n-n_g^2), \quad (5)$$

$$\varphi = \frac{2\pi n d}{\lambda}, \quad (6)$$

$$x = \exp(-\alpha d), \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (8)$$

当 $k_g \approx 0$ 且玻璃衬底的透射率为 T_g 时,玻璃的折射率 n_g 为^[30]:

$$n_g = \frac{1}{T_g} + \sqrt{1 - \frac{1}{T_g^2}}. \quad (9)$$

图 2 为沉积于玻璃衬底上薄膜透射光谱的包络线图,其中 T_{\max} 和 T_{\min} 分别表示薄膜透过率 T 的极大值包络线和极小值包络线。由公式(1)可得 T_{\max} 和 T_{\min} 的表达式分别为:

$$T_{\max} = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}, \quad (10)$$

$$T_{\min} = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}. \quad (11)$$

在透射光谱在弱吸收区域时,可以根据公式 (12) 和 (13) 计算出薄膜的折射率 n 和厚度 d .

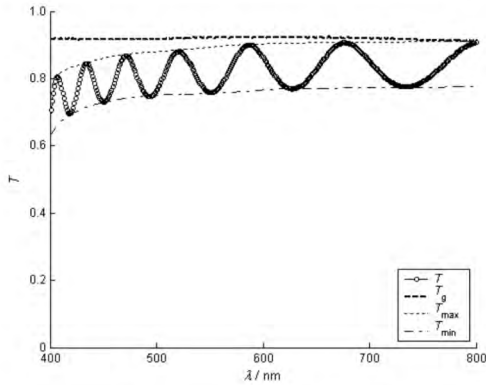


图 2 沉积在玻璃衬底上薄膜透射光谱的包络线图

Fig.2 Envelope curves of transmittance for the thin film deposited on the substrate

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_g^2)}}, \quad (12)$$

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (13)$$

式(12) 和 (13) 中 λ_1 和 λ_2 分别为两个相邻极值点 (极大值或者极小值) 位置的波长 n_1 为 λ_1 的折射率, n_2 为 λ_2 的折射率 N 的表达式如下:

$$N = \frac{n_g + 1}{2} + 2n_g \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}}. \quad (14)$$

将薄膜的折射率 $n(\lambda)$ 代入公式(10) 和(11) 中, 可以得到和消光系数 k :

$$x = \frac{H_{\min} - \sqrt{H_{\min}^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_g^4)}}{(n - 1)^3 (n - n_g^2)}, \quad (15)$$

$$k = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln\left(\frac{1}{x}\right), \quad (16)$$

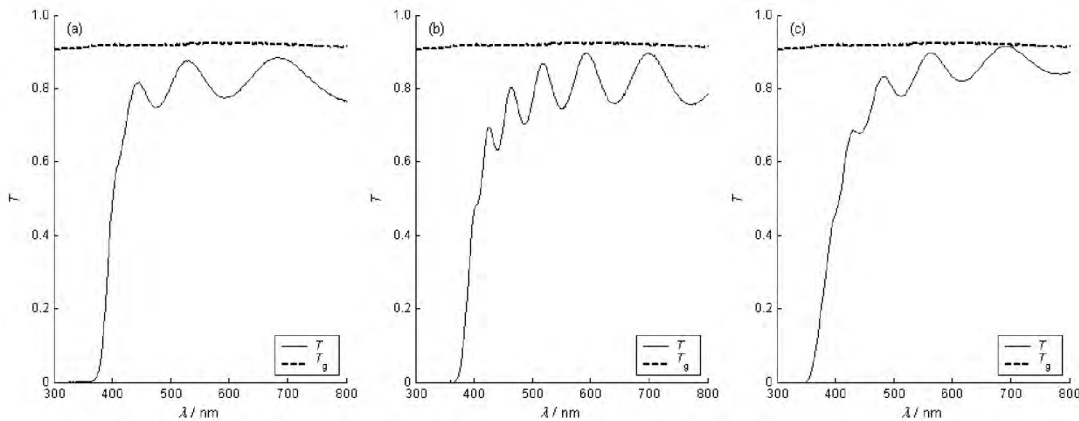


图 4 薄膜样品和衬底的透射率光谱

Fig.4 Transmittance spectra of the substrate and all the samples

由图可知,所有薄膜样品的透过率曲线均呈现出清晰而光滑的干涉条纹,结果表明,所有薄膜样品的

式(15) 中 H_{\min} 的表达式如下:

$$H_{\min} = \frac{8n_g n^2}{T_{\min}} \pm (n^2 - 1)(n^2 - n_g^2), \quad (17)$$

式(17) 中,当 $T > T_g$ 时取“+”,而当 $T < T_g$ 时取“-”.透射光谱 Swanepoel 法的计算流程图如图 3 所示.

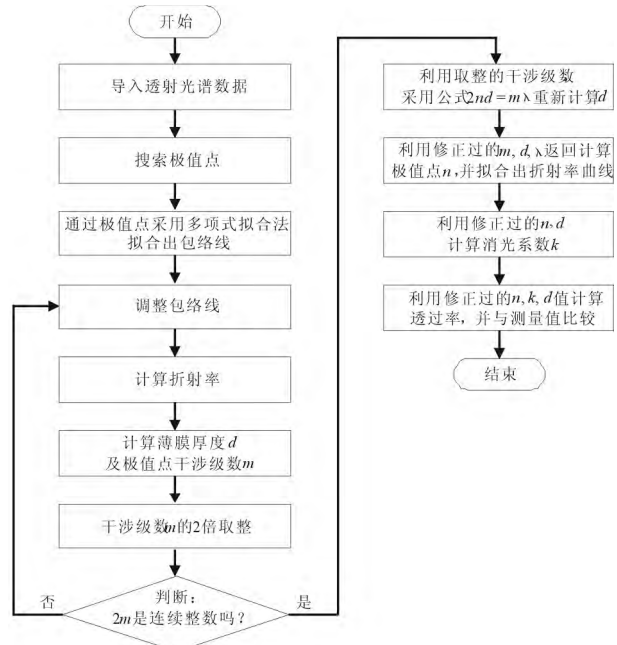


图 3 Swanepoel 法的计算流程图

Fig.3 Calculation flowchart of the Swanepoel method

3 结果与讨论

图 4 为石英玻璃衬底和沉积衬底上薄膜样品的光学透过率曲线,其中图 (a)、(b)、(c) 分别为薄膜样品 S1、S2、S3 的测试结果.

厚度是均匀的、表面是平整的.从图中还可看出,所有薄膜样品都有陡峭的吸收边,并且掺杂对 ZnO 薄膜

的吸收边具有明显的影响. 与样品 S1 相比, 样品 S2 的吸收边具有较小的蓝移, 而样品 S3 的蓝移明显增大. 这说明掺杂对 ZnO 薄膜的光学带隙具有明显的影响.

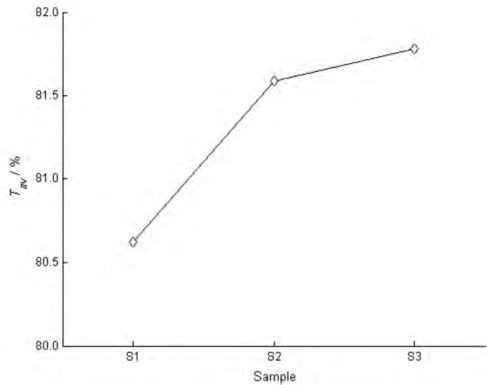


图5 掺杂对薄膜样品平均透过率的影响

Fig.5 Influence of doping on T_{av} of ZnO samples

图5为掺杂对沉积在衬底上薄膜样品可见光区域平均透过率(T_{av})的影响. 在可见光区域, 沉积于衬底上薄膜样品 S1、S2、S3 的 T_{av} 值(包含玻璃衬底)分别为 80.5%、81.6%、81.8%. 如果扣除玻璃衬底对透过率

的影响, 那么薄膜对应的透过率分别为 87.6%、88.7%、88.9%, 可以看出, 所有的薄膜样品都表现出了良好透光性. 同时掺杂对 ZnO 薄膜可见光区平均透过率具有比较明显的影响. 掺杂后薄膜样品的透光性能增强, 其中镓镁共掺 ZnO 薄膜的透过率最高.

由于掺杂 ZnO 薄膜为直接带隙的 TCO 半导体材料, 因此在吸收边附近薄膜样品的吸收系数 α 和入射光子能量($h\nu$) 之间满足 Tauc 关系式^[31, 32]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g), \quad (18)$$

式(18)中, C 为常数, E_g 为光学带隙. 图6为所有薄膜样品 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 之间的关系曲线. 由图可见, 曲线中的高能部分呈现出良好的线性关系. 这说明掺杂 ZnO 薄膜为直接带隙的半导体材料. 利用外推法可以获得这些样品的光学带隙 E_g 值. 结果如图7所示. ZnO 系列薄膜样品 S1、S2、S3 的 E_g 值分别为 3.25 eV、3.33 eV、3.55 eV, 可见掺杂使得 ZnO 薄膜的光学带隙明显增大. 其中镓镁共掺 ZnO 薄膜的光学带隙值最大. 这是由于 Burstein-Moss 效应^[33-35] 以及镁掺杂后周围电子能量增大产生的高能级^[36] 共同作用产生的结果. 其结论与文献^[37-39] 的报道是一致的.

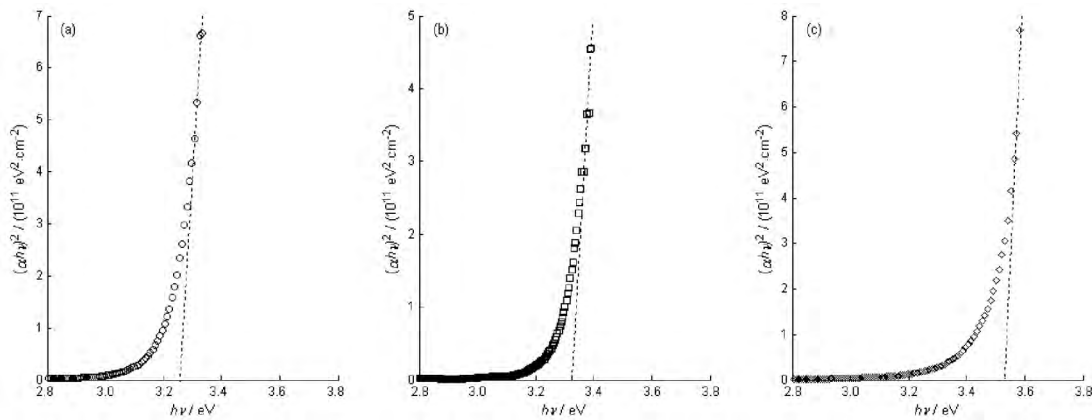


图6 薄膜样品 $(\alpha h\nu)^2$ 随光子能量 $h\nu$ 的变化曲线

Fig.6 Plots of $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ for all the samples

图8为所有薄膜样品透射光谱的包络线图, 利用 Swanepoel 法可以得到所有薄膜样品的光学参数. 对于薄膜样品 S1、S2、S3, 它们的厚度分别为 523 nm、971 nm 和 826 nm, 结果与 SEM 测试相符. 图9为所有薄膜样品折射率 n 和消光系数 k 随波长 λ 而变化的曲线, 可以看到, 对于所有薄膜样品的折射率曲线, 都有 $dn/d\lambda < 0$, 这表明它们都展现出正常的色散关系特性^[40]. 随着波长 λ 的增大, 折射率 n 单调减小, 其变化规律为: 首先变化幅度较大, 然后变化平缓, 最后趋于一个固定值. 同时折射率的大小也

与掺杂材料密切相关. 掺杂后 ZnO 薄膜的折射率减小. 对于薄膜样品 S1、S2 和 S3, 当波长 λ 为 560 nm 时, 其折射率 n 的值分别为 2.03、1.82 和 1.84. 所得折射率结果与文献 [41-42] 的报道是相符的. 另外, 从图9还可以看出, 在可见光波区域, 所有样品的消光系数 k 都非常小, 并且随波长 λ 的增加而呈现出减小的变化趋势, 这说明所制备的所有薄膜样品在可见光范围内几乎是透明的. 当波长为 540 nm 时, 样品 S1、S2 和 S3 的消光系数 k 分别为 2.95×10^{-4} 、 1.31×10^{-3} 和 4.81×10^{-4} , 对应的吸收系数

分别为 68.65 cm^{-1} 、 304.85 cm^{-1} 和 111.93 cm^{-1} . 上述结果表明 掺杂对 ZnO 薄膜的折射率和消光系数

都具有明显的影响 通过掺杂可以调节 ZnO 薄膜的光学常数.

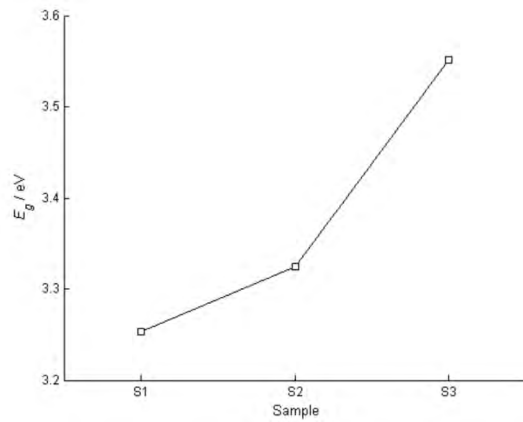


图 7 掺杂对薄膜样品光学带隙的影响

Fig. 7 Influence of doping on E_g of ZnO samples

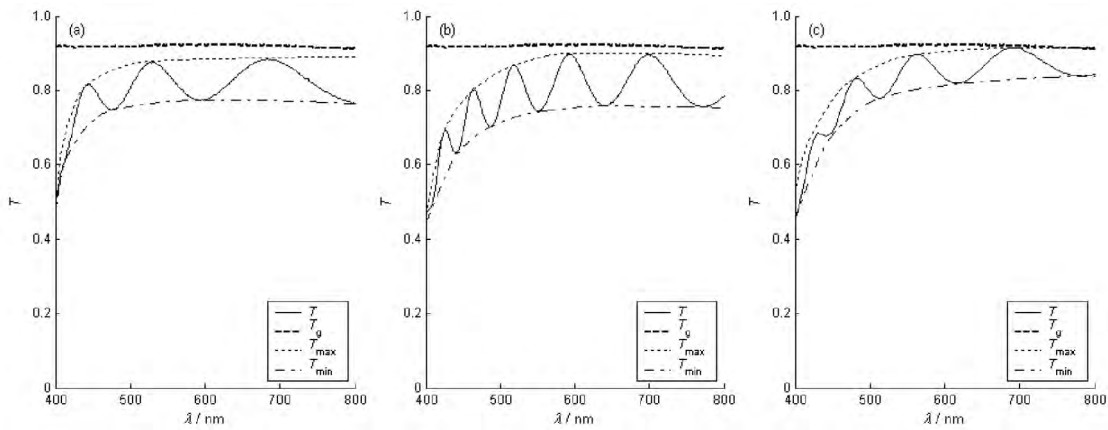


图 8 薄膜样品透射光谱的包络线图

Fig. 8 The envelope curves of transmittance for all the samples

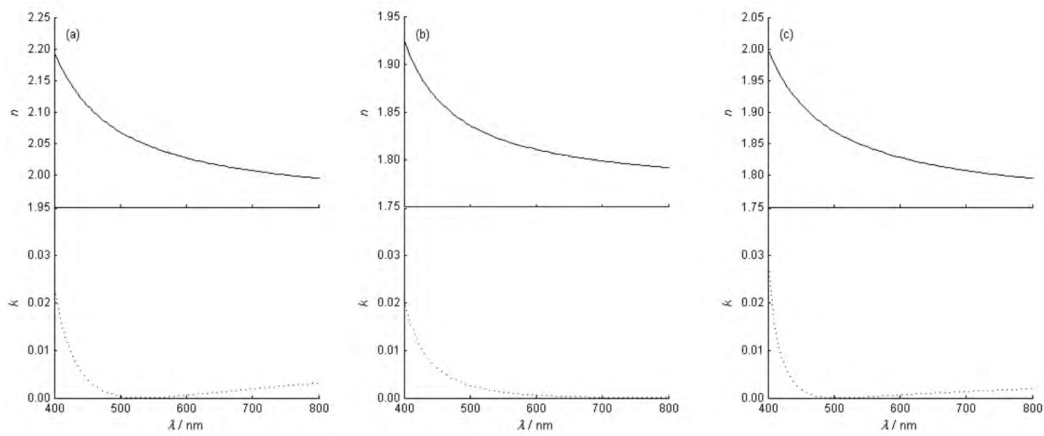


图 9 薄膜样品折射率 n 消光系数 k 随波长的变化曲线

Fig. 9 Curves of $n-\lambda$ and $k-\lambda$ for all the samples

4 结语

以石英玻璃作为衬底材料,采用射频磁控溅射工艺制备了 ZnO 杂掺系列 TCO 薄膜样品.在测量薄膜透射光谱的基础上,利用 Swanepoel 法确定了薄膜样品的厚度、折射率、消光系数等光学参数,同时采用外推法得到了薄膜的光学带隙,研究了掺杂对 ZnO 薄膜光学性能的影响.结果表明,一方面,钛掺杂和镓镁合掺使得透射光谱发生蓝移,从而提高了薄膜的透过率和光学带隙.镓镁合掺后 ZnO 薄膜的可见光区域平均透过率由 87.6% 升高到 88.9%,光学带隙由 3.25 eV 增大到 3.55 eV.另一方面,掺杂对 ZnO 薄膜的折射率和消光系数也具有明显的影响,所有薄膜的折射率都随波长的增大而逐渐减小,呈现出正常的色散行为.

参 考 文 献

- [1] Li G, Shrotriya V, Huang J, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nat Mater*, 2005, 4 (11): 864-868.
- [2] Brabec C J. Organic photovoltaics: technology and market [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 83 (2-3): 273-292.
- [3] Kim J Y, Lee K, Coates N E, et al. Tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing [J]. *Science*, 2007, 317(5835): 222-225.
- [4] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced electron transfer from conducting polymers onto buckminsterfullerene [J]. *Science*, 1992, 258 (5087): 1474-1476.
- [5] Zhong Z Y, Jiang Y D. Surface treatments of indium-tin oxide substrates for polymer electroluminescent devices [J]. *Phys Status Solidi A*, 2006, 203 (15): 3882-3892.
- [6] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. *Science*, 1995, 270 (5243): 1789-1791.
- [7] 钟志有,顾锦华,何翔,等.有机太阳能电池无银透明电极的光电性能研究 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2011, 30(1): 64-69.
- [8] Kim H, Horwitz J S, Kim W H, et al. Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421 (1): 539-543.
- [9] Cao H T, Sun C, Pei Z L, et al. Properties of transparent conducting ZnO: Al oxide thin films and their application for molecular organic light-emitting diodes [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2004, 14 (1): 169-174.
- [10] Kim H, Piqué A, Horwitz J S, et al. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 377-378 (1): 798-802.
- [11] Wang L, Swensen J S, Polikarpov E, et al. Highly efficient blue organic light-emitting devices with indium-free transparent anode on flexible substrates [J]. *Org Electron*, 2010, 11 (6): 1555-1560.
- [12] You Z Z, Hua G J, Lou S F. Optoelectrical characteristics of organic light-emitting devices fabricated with different cathodes [J]. *Int J Electron*, 2011, 98 (1): 129-135.
- [13] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels [J]. *Mater Sci Eng B*, 2001, 85(2-3): 212-217.
- [14] Yamamoto N, Makino H, Osone S, et al. Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520 (11): 4131-4138.
- [15] Lee D, Bae W K, Park I, et al. Transparent electrode with ZnO nanoparticles in tandem organic solar cells [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95 (1): 365-368.
- [16] Bekci D R, Erten-Ela S. Effect of nanostructured ZnO cathode layer on the photovoltaic performance of inverted bulk heterojunction solar cells [J]. *Renewable Energy*, 2012, 43 (2): 378-382.
- [17] Sio A D, Chakanga K, Sergeev O, et al. ITO-free inverted polymer solar cells with ZnO: Al cathodes and stable top anodes [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 98 (1): 52-56.
- [18] Tian C-S, Chen X-L, Ni J, et al. Transparent conductive Mg and Ga co-doped ZnO thin films for solar cells grown by magnetron sputtering: H₂ induced changes [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 125 (1): 59-65.
- [19] Park S, Tark S T, Lee J S, et al. Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93 (6-7): 1020-1023.
- [20] Tsay C-Y, Fan K-S, Lei C-M. Synthesis and

- characterization of sol-gel derived gallium-doped zinc oxide thin films [J]. *J Alloy Compd*, 2012, 512 (1): 216-222.
- [21] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(12): 041301.
- [22] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72 (25): 3270-3272.
- [23] Wang H, Long H, Chen Z, et al. Fabrication and characterization of alternating-current-driven ZnO-based ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Electron Mater Lett*, 2015, 11 (4): 664-669.
- [24] 叶志镇,吕建国,张银珠,等. 氧化锌半导体材料掺杂技术与应用 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2009.
- [25] 陈燕平,余飞鸿. 薄膜厚度和光学常数的主要测试方法 [J]. *光学仪器*, 2006, 28(6): 85-87.
- [26] 梁丽萍,郝建英,秦梅. 基于透射光谱确定溶胶 ZrO₂ 薄膜的光学常数 [J]. *物理学报*, 2008, 57 (12): 7096-7097.
- [27] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. *J Phys E: Sci Instrum*, 1983, 16(12): 1214-1222.
- [28] 廖国进,骆红,闫绍峰,等. 基于透射光谱确定溅射 Al₂O₃ 薄膜的光学常数 [J]. *物理学报*, 2011, 60(3): 034201-1-034201-3.
- [29] 沈伟东,刘旭,叶辉,等. 确定薄膜厚度和光学常数的一种新方法 [J]. *光学学报*, 2004, 24(7): 887-888.
- [30] You Z Z, Hua G J. Refractive index, optical bandgap and oscillator parameters of organic films deposited by vacuum evaporation technique [J]. *Vacuum*, 2009, 83 (6): 984-988.
- [31] 顾锦华,钟志有,何翔,等. 真空退火处理对光敏薄膜及聚合物太阳能电池性能的影响 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(3): 30-33.
- [32] Lu Z, Long L, Zhong Z, et al. Structural characterization and optoelectrical properties of Ti-Ga co-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2016, 27 (3): 2875-2884.
- [33] Ayadi Z B, Mir L E, Djessas K, et al. The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets [J]. *Mater Sci Eng C*, 2008, 28 (3): 613-617.
- [34] 孙奉姿,惠述伟. 衬底温度对射频溅射沉积 ZAO 透明导电薄膜性能的影响 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(2): 10-13.
- [35] Ztas M, Bedir M. Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO: Cu films [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516 (8): 1703-1709.
- [36] 高立,张建民. 微量 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光光谱和带隙变化机理研究 [J]. *物理学报*, 2010, 59 (2): 1264-1267.
- [37] Lu Z, Kang H, Zhong Z, et al. Structural, electrical and optical properties of transparent conductive titanium-gallium-zinc oxide films by magnetron sputtering [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2016, 27(12): 13271-13279.
- [38] Chen H, Ding J, Guo W, et al. Violet-blue-green emission and shift in Mg-doped ZnO films with different ratios of oxygen to argon gas flow [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 9913-9917.
- [39] Ayadi Z B, Djessas K, Alaya S, et al. Structure and optical properties of calcium-doped zinc oxide sputtered from nanopowder target materials [J]. *Nanoelectron Mater*, 2010, 3 (2): 87-97.
- [40] Gowrishankar S, Balakrishnan L, Gopalakrishnan N. Band gap engineering in Zn_(1-x)Cd_xO and Zn_(1-x)Mg_xO thin films by RF sputtering [J]. *Ceram Int*, 2014, 40: 2135-2142.
- [41] 顾锦华,龙路,兰椿,等. 铝掺杂氧化锌薄膜的光学性能及其微结构研究 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 33(4): 78-84.
- [42] Ashraf M, Akhtar S M J, Qayyum A. Characterization of ternary Mg_xZn_{1-x}O thin films deposited by electron beam evaporation [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2012, 15 (3): 251-257.