

# 氧化锌及银掺杂的氧化锌薄膜的紫外发光研究

刘凯鹏<sup>1</sup>, 杨磊芳<sup>1</sup>, 严鸿维<sup>1</sup>, 傅正平<sup>1</sup>, 左健<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026; 2. 中国科学技术大学结构分析实验室, 安徽合肥 230026)

**摘要:**采用超声喷雾热解工艺,在Si(100)衬底上制备了ZnO薄膜,研究了衬底温度、喷雾速率、银掺杂对ZnO薄膜发光性质的影响.结果表明,选择合适的沉积温度和喷雾速率能制备出具有良好结晶质量、强紫外发射、高紫外/可见发光强度比的ZnO薄膜.未掺杂样品中,在沉积温度为500℃、喷雾速率为0.15 mL/min条件制备的ZnO薄膜的近带边紫外发光性能最好,其紫外/可见发光强度比能够达到470.低浓度的银掺杂可以进一步提高ZnO的紫外发光性能,掺杂3%浓度的Ag可以使ZnO的紫外/可见发光强度比达到700.但过高浓度的掺杂反而会降低紫外发光强度.

**关键词:**氧化锌薄膜;超声喷雾热解法;光致发光;银掺杂

中图分类号:O482 文献标识码:A

## Ultraviolet emission property of undoped and Ag doped ZnO films

LIU Kai-peng<sup>1</sup>, YANG Bei-fang<sup>1</sup>, YAN Hong-wei<sup>1</sup>, FU Zheng-ping<sup>1</sup>, ZUO Jian<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

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

**Abstract:** ZnO films were prepared on Si(100) substrates by ultrasonic spray pyrolysis technique. The effect of growth temperature, spray rate and Ag doping on the emission property of ZnO films was studied. Results show that appropriate growth temperature and spray rate could lead to the good quality, excellent photoluminescence property and high PL intensity ratio ( $R$ ) of the UV emission to the deep-level emission. Among undoped ZnO films, the sample deposited at 500 °C with a spray rate of 0.15 mL/min has the strongest near-band edge (NBE) ultraviolet emission, with the largest  $R$  of 470. Ag doping (with the Ag:Zn atomic ratio=3%) could enhance the UV emission of ZnO films, with the  $R$  increasing to at least 700. But excessively high concentration of Ag dopant may degrade the UV luminescence property.

**Key words:** ZnO thin films; ultrasonic spray pyrolysis; photoluminescence; Ag doping

## 0 引言

作为一种六角纤锌矿结构的宽禁带直接带隙半导体材料,ZnO具有其独特而优异的光学和电学特性.室温下ZnO的禁带宽度为3.37 eV,具有高的激

子束缚能(60 meV),是一种很有潜力的紫外激光二极管材料<sup>[1~4]</sup>;控制其掺杂和缺陷浓度,还可以得到强的可见发射,能开发蓝光、蓝绿光等多种发光器件<sup>[5~8]</sup>.ZnO具有很好的成膜特性,ZnO薄膜的生长温度一般低于700℃,这有利于降低设备成本,提

高薄膜的质量。

超声喷雾热解法是近年来发展起来的制膜技术,尤其在 ZnO 薄膜制备方面取得很快进展.该方法无需真空,在常压下就可进行;设备简单,成本低廉,尤其适合大面积薄膜制备;能获得表面均匀的高质量薄膜;能通过改变沉积时间和其他实验参数来精确控制薄膜厚度.不过,衬底温度、喷雾速率与 ZnO 薄膜发光性质关系的研究较少被报道.因此,研究超声喷雾热解法制备 ZnO 的工艺参数,对获得具有强紫外发光性质的 ZnO 薄膜具有重要意义.掺杂可以使 ZnO 材料的晶体结构、光学性质发生很大的变化,Ag 作为一种 IB 族掺杂元素可以改善 ZnO 的紫外发光性质<sup>[9]</sup>,但是,目前尚未见用超声喷雾热解法制备银掺杂 ZnO 薄膜的报道.

本文采用超声喷雾热解法在不同的工艺条件下制备了 ZnO 薄膜和银掺杂的 ZnO 薄膜,对不同的条件下所制备的薄膜,以 X 射线衍射、扫描电子显微镜、光致发光谱等手段进行表征.我们研究了衬底温度、喷雾速率对 ZnO 薄膜微结构及其发光性质的影响,简要分析了 ZnO 的成膜机理,并研究不同银掺杂浓度对 ZnO 薄膜的结构和光致发光性质的影响.

## 1 实验方法

实验原料为乙酸锌、硝酸银、去离子水,载气为干燥空气.在分析天平上称取一定量的二水乙酸锌粉末,置于烧杯中并加入相应体积的去离子水,搅拌后得到 0.2 mol/L 的乙酸锌溶液.用于制备银掺杂 ZnO 薄膜的前驱体溶液中,Ag/Zn 摩尔比分别为 0, 3 at.%, 6 at.%.

图 1 是我们所用的超声喷雾热解装置示意图.将一定体积按要求配置好的溶液倒入超声雾化器容器中.将干净衬底置于反应室的样品架上,衬底与水平喷管垂直,为竖直放置.根据实验要求设置温度和升温速度,使衬底加热到预定温度并保持稳定.等衬底温度稳定以后,打开超声雾化器,起振数分钟以使雾滴浓度稳定,然后通入载气并开始沉积样品.实验过程中保持衬底温度、雾化功率和载气流量的稳定.到达设定时间后,关闭超声雾化器和气路,使反应室继续恒温 10 min,以便样品表面的前驱体充分反应和改善结晶质量.等反应室自然冷却后,将样品取出.不同喷雾速率和沉积温度条件下薄膜的生长速率预先分别测定,然后通过调整沉积时间来获得相

同的薄膜厚度,所有薄膜的厚度均控制在约 300 nm.本实验包含的主要反应方程为

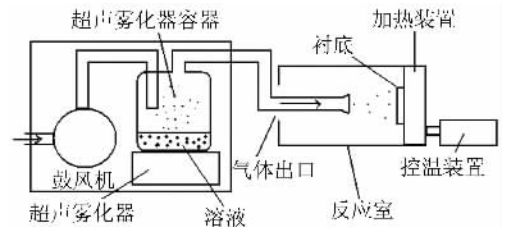
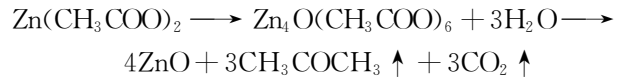


图 1 超声喷雾热解装置示意图

Fig. 1 Schematic of ultrasonic spray pyrolysis system

本工作采用双晶 X 射线衍射仪 (MXP AHF Rotating Anode X-ray diffractometer, Cu K $\alpha$ ) 来分析薄膜的晶体结构;采用场发射扫描电镜 (JEOL FESM-6700) 分析观察薄膜表面;采用光电子能谱仪 (Escalab MK II) 测试掺杂元素;光致发光谱测量采用激光共焦显微拉曼光谱仪 (LABRAM-HR), 激发光源为波长 325 nm 的 He-Cd 激光器, 激发功率为 2.5 kW/cm<sup>2</sup>.

## 2 结果和讨论

图 2 是喷雾速率为 0.15 mL/min 而沉积温度不同的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱.从结果可以看出,超声喷雾热解制备的多晶 ZnO 为六角纤锌矿结构,且所有样品都出现了沿(101)晶面的择优取向生长,在 450 °C 时(101)择优取向最强,然后取向性随温度升高而减弱.由  $\theta - 2\theta$  扫描给出的 400, 450, 500, 550 °C 沉积的未掺杂 ZnO 的(101)衍射峰半高宽分

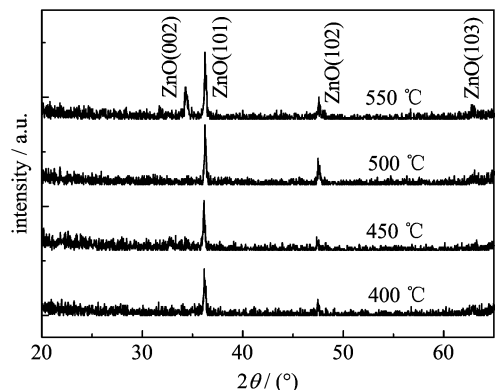


图 2 不同沉积温度的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱 (喷雾速率为 0.15 mL/min)

Fig. 2 XRD patterns of undoped ZnO films prepared at 400, 450, 500, and 550 °C (spray rate of 0.15 mL/min)

别为  $0.17^\circ$ ,  $0.16^\circ$ ,  $0.15^\circ$ , 和  $0.19^\circ$ . 根据谢乐公式<sup>[10]</sup>计算,可以得到  $400, 450, 500, 550^\circ\text{C}$  沉积的未掺杂 ZnO 的平均晶粒尺寸分别为  $48.6\text{ nm}$ ,  $51.6\text{ nm}$ ,  $56.6\text{ nm}$  和  $43.5\text{ nm}$ . 晶粒尺寸先是随沉积温度的上升而变大,并在  $500^\circ\text{C}$  时达到最大值,随后随着温度的进一步增加反而减小.

图 3 是沉积温度为  $500^\circ\text{C}$  而喷雾速率不同的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 可以看出,不同喷雾速率沉积的 ZnO 薄膜均为六角纤锌矿结构,所有样品都出现了沿 (101) 晶面择优取向生长. 较高喷雾速率 ( $0.25\text{ mL/min}$ ) 的样品结晶质量要差于低喷雾速率 ( $0.1\text{ mL/min}$  和  $0.15\text{ mL/min}$ ) 的样品.

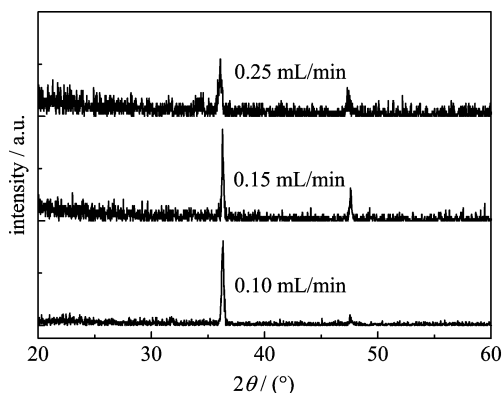


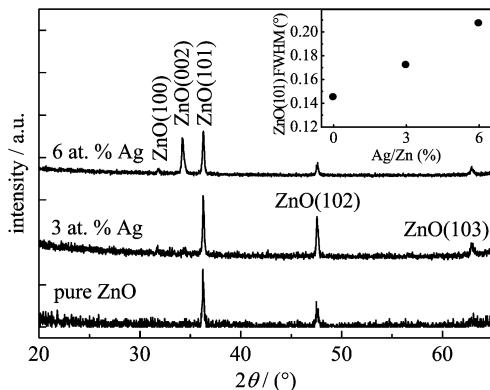
图 3 不同喷雾速率的未掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱 (衬底温度  $500^\circ\text{C}$ )

Fig. 3 XRD patterns of undoped ZnO films with spray rate varying from  $0.1\text{ mL/min}$  to  $0.25\text{ mL/min}$  (deposited at  $500^\circ\text{C}$ )

图 4 为不同银掺杂浓度下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱.  $3\text{ at.}\%$  和  $6\text{ at.}\%$  银掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图也只有属于六方纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰,说明 Ag 进入 ZnO 后未发生分相,而是进入了 ZnO 的晶格之中. Ag 原子在 ZnO 晶格中容易处在两个位置:处在间隙位置而形成  $\text{Ag}_i$ , 或者替代晶格中的 Zn 形成  $\text{Ag}_{\text{Zn}}$ . 由于  $\text{Ag}^+$  半径比  $\text{Zn}^{2+}$  大,  $\text{Ag}_i$  的形成能比较高,因此本实验制备的银掺杂的 ZnO 薄膜中 Ag 应当主要处在  $\text{Zn}^{2+}$  的位置而形成  $\text{Ag}_{\text{Zn}}$ <sup>[11]</sup>.  $6\text{ at.}\%$  银掺杂薄膜的 ZnO(002) 衍射峰的  $2\theta$  值位于  $34.19^\circ$ .

图 5 是衬底温度为  $500^\circ\text{C}$ 、喷雾速率为  $0.15\text{ mL/min}$  的 ZnO 薄膜和 ZnO:Ag 薄膜的扫描电镜照片. 由图可见,超声喷雾热解法制备的 ZnO 薄膜为纳米晶膜,由长约  $100\text{ nm}$ 、直径  $40\text{ nm}$  左右的米粒状的颗粒组成的. ZnO:Ag 薄膜的粒径比未掺杂

的 ZnO 薄膜略小. 但两者粒径分布都比较均匀,薄膜厚度一致.



the inset shows the FWHM of ZnO (101) peak of ZnO:Ag films

图 4 不同银掺杂浓度的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱 (衬底温度为  $500^\circ\text{C}$  喷雾速率为  $0.15\text{ mL/min}$ ),

Fig. 4 XRD patterns of ZnO:Ag films (deposited at  $500^\circ\text{C}$ , spray rate of  $0.15\text{ mL/min}$ ) with various Ag:Zn atomic ratio

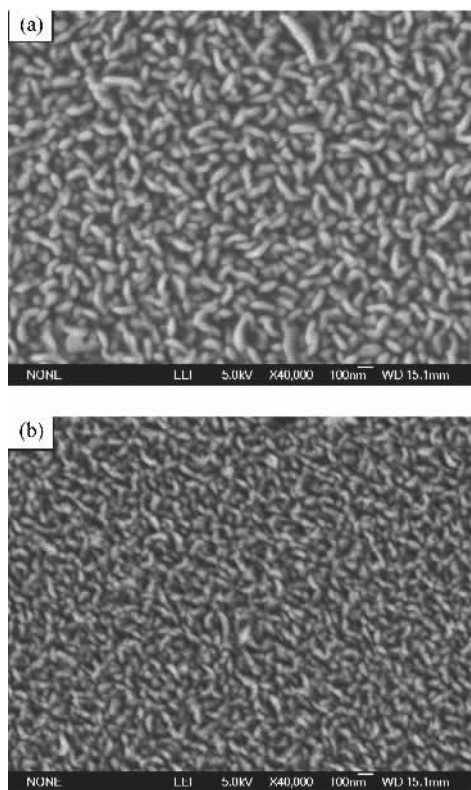


图 5 衬底温度为  $500^\circ\text{C}$  喷雾速率为  $0.15\text{ mL/min}$  的 ZnO 薄膜(a)和  $3\text{ at.}\%$  银掺杂的 ZnO:Ag 薄膜(b)的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM micrographs of pure ZnO film (a) and ZnO:Ag (with the Ag:Zn atomic ratio=3%) film (b) deposited at  $500^\circ\text{C}$  and the spray rate of  $0.15\text{ mL/min}$

图 6 给出了 ZnO:Ag 的 Ag 3d 的 X 射线光电子能谱. 对于单质 Ag 和  $\text{Ag}^+$  来说, Ag 3d<sub>5/2</sub> 的芯电子结合能分别处在 368.1~368.4 eV 和 367.4~367.8 eV. 在本文中的 ZnO:Ag 薄膜的光电子能谱中出现 367.4 eV 的特征峰, 表明掺杂的 Ag 主要是以  $\text{Ag}^+$  的形式进入 ZnO 晶格, 没有形成 Ag 的原子簇. 这与 XRD 实验结果一致.

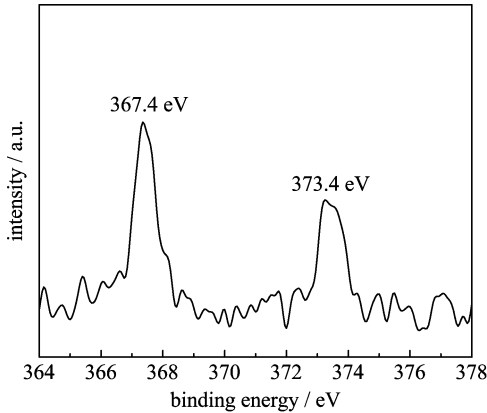
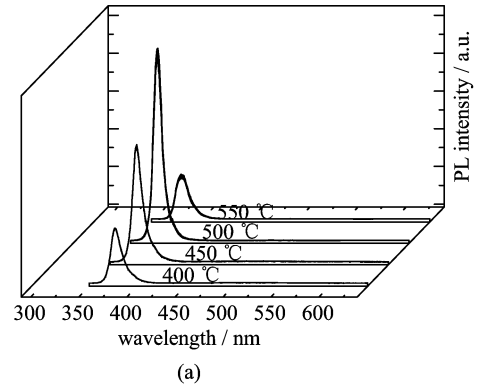


图 6 3 at. % 掺杂浓度的 ZnO:Ag 薄膜的 XPS Ag 3d 谱 (衬底温度为 500 °C, 喷雾速率为 0.15 mL/min)

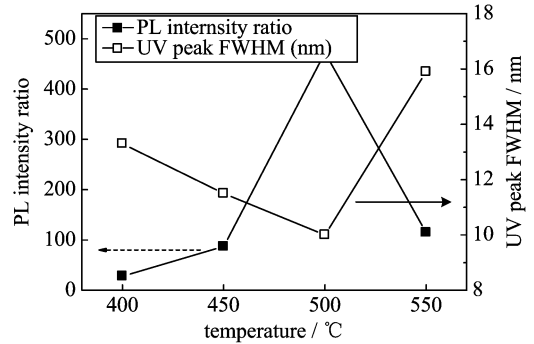
Fig. 6 XPS Ag 3d binding energy curve of ZnO:Ag films (with the Ag:Zn atomic ratio=3%, deposited at 500 °C and spray rate of 0.15 mL/min)

图 7(a) 是喷雾速率恒定 (0.15 mL/min) 而沉积温度不同的 ZnO 薄膜的室温光致发光谱. 样品的沉积温度分别为 400, 450, 500 和 550 °C. 可以明显看出, 这几个不同沉积温度制备的 ZnO 薄膜样品均具有较强的紫外发光, 峰位中心在 378 nm 左右. 这个发光峰的能量符合 ZnO 常见的近带边自由激子发射<sup>[15,16]</sup>. 随着样品沉积温度从 400 °C 上升到 500 °C, ZnO 薄膜的紫外发光强度逐步增强, 同时紫外发光峰的半高宽明显变窄. 但是, 当沉积温度从 500 °C 上升到 550 °C 时, ZnO 薄膜的紫外发光强度反而变低, 半高宽也大大展宽.

图 7(b) 是不同沉积温度制备的 ZnO 薄膜的紫外发光峰半高宽、紫外发光与可见发光强度之比 (紫外/可见比). 紫外发光强度和紫外/可见比在样品沉积温度从 400 °C 上升到 500 °C 时显著增大, 并在 500 °C 时达到最大值. 500 °C 沉积的 ZnO 薄膜样品的紫外/可见比达到 470. ZnO 的紫外发光强度与其结晶质量、化学计量比、微观晶体结构有密切关系, 较高的沉积温度有利于原子迁移到合适的位置、提高样品的结晶质量, 这将大大降低薄膜的本征缺陷



(a)



(b)

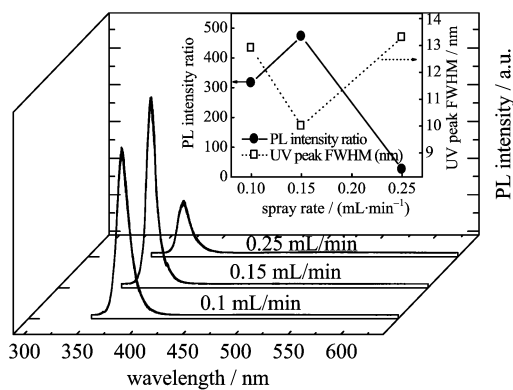
图 7 喷雾速率恒定 (0.15 mL/min) 不同沉积温度的 ZnO 薄膜的室温光致发光谱 (a), 紫外发光峰半高宽、紫外发光与可见发光强度之比 (紫外/可见比) (b)

Fig. 7 RT PL spectra (a), and the PL intensity ratio (R) of the UV emission to the deep-level emission and FWHM of UV emission (b) of pure ZnO thin films deposited at various growth temperature with the spray rate of 0.15 mL/min

浓度并改善其带边激子发射效率. 随着沉积温度上升到 500 °C, ZnO 薄膜的紫外发光强度增加的同时, 紫外发光峰的半高宽也明显变窄. 但是, 过高的沉积温度会使乙酸锌在抵达衬底之前就完全分解. 由于单个液滴的尺寸限制, 沉积的 ZnO 薄膜具有较小的晶粒尺寸和较多的晶粒界面. 另外, 沉积温度过高时, 一部分 Zn 原子可能从样品中蒸发出去, 从而改变了样品的化学计量比. 这些因素可以导致紫外发光强度降低并使紫外发光峰的位置略有移动. 最小的紫外发射峰半高宽和最大的紫外/可见发光强度比表明 500 °C 是 ZnO 的最佳沉积温度, 此时制备的样品具有最好的紫外发光性能. 在此温度制备的 ZnO 薄膜样品的半高宽只有 10 nm (87 meV), 窄于文献 [17] 中用喷雾热解法制备的 ZnO 薄膜样品的 16 nm 紫外发光峰半高宽, 也窄于文献 [18] 中用 MBE 法制备的 ZnO 薄膜样品的 108 meV 紫外峰半

高宽。

图 8 显示相同衬底温度  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、不同喷雾速率的 ZnO 薄膜样品的室温光致发光谱。前驱体溶液的喷雾速率分别为  $0.1\text{ mL/min}$ ,  $0.15\text{ mL/min}$  和  $0.25\text{ mL/min}$ 。从图中可以明显看出 ZnO 薄膜的紫外发光强度、紫外/可见比、紫外峰半高宽均与喷雾速率有关。在较高的喷雾速率  $0.25\text{ mL/min}$  时,紫外发射强度明显变低,而可见区的发射增加,紫外/可见比大大降低。同时,紫外发射峰的半高宽也变大,这说明结晶质量有一定下降。由于吸附到衬底表面的原子的迁移速率限制,较高喷雾速率可能带来过多的吸附原子而使原子来不及迁移到最佳位置,从而使沉积的 ZnO 薄膜具有较多的结构无序和较高的结构缺陷浓度。在  $0.1\text{ mL/min}$ ,  $0.15\text{ mL/min}$  两个喷雾速率中,喷雾速率为  $0.15\text{ mL/min}$  制备的样品的沉积速度比  $0.1\text{ mL/min}$  制备的沉积速度要高、紫外发光峰的半高宽更窄、紫外/可见比也高一些。因此,我们认为  $0.15\text{ mL/min}$  是合适的喷雾速率。



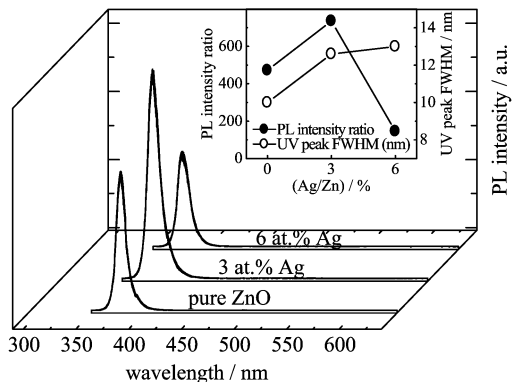
The inset shows the PL intensity ratio ( $R$ ) and FWHM of the UV emission

图 8 不同喷雾速率的未掺杂 ZnO 薄膜的室温光致发光谱(衬底温度  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 8 RT PL spectra of pure ZnO thin films deposited at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  with spray rate varying from  $0.1\text{ mL/min}$  to  $0.25\text{ mL/min}$

图 9 为不同浓度银掺杂的 ZnO 薄膜的室温光致发光谱。所有掺杂浓度的样品均在衬底温度  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、喷雾速率  $0.15\text{ mL/min}$  的条件下制备。从 PL 谱中可以看到,所有银掺杂 ZnO 薄膜和未掺杂 ZnO 薄膜的主要发光峰均为发光中心位于  $378\text{ nm}$  左右的紫外峰,此峰可以归结为 ZnO 的近带边激子发光。

由图 9 可见,  $3\text{ at.}\%$  的银掺杂使 ZnO 带边激子



The inset shows the PL intensity ratio ( $R$ ) for the ZnO:Ag films and FWHM of the UV emission

图 9 不同银掺杂浓度的 ZnO 薄膜的室温光致发光谱(衬底温度为  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 喷雾速率为  $0.15\text{ mL/min}$ )

Fig. 9 RT PL spectra of ZnO:Ag films (deposited at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  and spray rate of  $0.15\text{ mL/min}$  with different Ag:Zn atomic ratio

发光增强。在本研究中的银掺杂的 ZnO 薄膜里,银原子在氧化锌晶格中占据了锌原子的位置,从而形成  $\text{Ag}_{\text{Zn}}$ 。光生载流子在银离子的位置上比在锌离子的位置上更容易脱离束缚<sup>[19]</sup>。这使得载流子在 ZnO 中可以快速迁移,从而产生更多的电子-空穴对和提高了 ZnO 的激子浓度。而激子浓度的增加,又会增加激子复合几率。因此,银掺杂提高了 ZnO 的发光效率。

另外,银掺杂的 ZnO 薄膜的紫外发光峰的半高宽比未掺杂 ZnO 宽,且紫外发射峰的半高宽随着银掺杂浓度的提高而增加。一般来说,半导体材料光致发光中带边发光峰的半高宽是与其结晶质量密切相关的,而较小的半高宽一般代表着高的结晶质量。因此,高浓度的银掺杂可能会带来较多的结构缺陷,降低 ZnO 薄膜的结晶质量,进而降低 ZnO 薄膜的紫外发光强度和使紫外发射峰展宽。

### 3 结论

超声喷雾热解法制备的 ZnO 薄膜具有优异的紫外发光性质,选择合适的沉积温度和喷雾速率能制备出具有好的结晶质量、强的紫外发射、高的紫外/可见比的 ZnO 薄膜样品。研究表明,沉积温度为  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、喷雾速率为  $0.15\text{ mL/min}$  制备的 ZnO 薄膜具有最佳的紫外发光性能。 $3\text{ at.}\%$  的银掺杂可以进一步提高 ZnO 的激子复合效率、提高紫外发光强度,而过量浓度的银掺杂反而会降低其紫外发光强度。

## 参考文献(References)

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72: 3 270-3 272.
- [2] Ryu Y, Lee T S. Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(24): 241 108; doi:10.1063/1.2210452.
- [3] Ozgur U, Alivov Y L, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98 ( 4 ): 041 301; doi: 10.1063/1.992666.
- [4] Seven O, Dindar B, Aydemir, et al. Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO<sub>2</sub>, ZnO and Sahara desert dust [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 165 ( 1-3 ): 103-107.
- [5] Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, et al. Effect of postdeposition annealing on luminescence from zinc oxide patterns prepared by the electroless deposition process[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(8):169-173.
- [6] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(3):403-405.
- [7] Liu M, Kitai A H, Mascher P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese [J]. Journal of Luminescence, 1992, 54(1):35-42.
- [8] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(7):943-945.
- [9] Wang X B, Song C, Geng K W, et al. Effects of Ag Doping on the Photoluminescence of ZnO Films Grown on Si Substrates [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39:4 992-4 996.
- [10] Klug H P, Alexaander L E. X-ray Diffraction Procedure for Crystalline and Amorphous Materiala [M]. New York: Wiley, 1974;1-662.
- [11] Yang Y F, Al-Jassim M M, Wei S H. Doping of ZnO by group-IB elements [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(18):181 912;doi:10.1063/1.2378404.
- [12] Hofmann D M, Hofstaetter A, Leiter F, et al. Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide[J]. Physical Review Letters, 2002, 88(4):045 504; doi: 10.1103/PhysRevlett.88.045504.
- [13] Nickel N H, Fleischer K, Hydrogen local vibrational modes in zinc oxide [J]. Physical Review Letters, 2003, 90 ( 19 ): 197 402; doi: 10.1103/PhysRevlett.90.197402.
- [14] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, et al. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films [J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(25):3 656-3 658.
- [15] Park S M, Ikegami T, Ebihara K. Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1-2): 90-94.
- [16] Kumar B, Gong H. Photoluminescence and multiphonon resonant Raman scattering in low-temperature grown ZnO nanostructures [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 ( 7 ): 071 922; doi: 10.1063/1.2336997.
- [17] Zhao J L, Li X M, Bian J M, et al. Comparison of structural and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition and ultrasonic spray pyrolysis [J]. Thin Solid Films, 2006, 515: 1 763-1 766.
- [18] Jung Y S, Choi W K. Luminescence of bound excitons in epitaxial ZnO thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. Journal of Applied Physics 2006, 99 ( 1 ): 013 502; doi: 10.1063/1.2150602.
- [19] Zhang Y, Zhang Z Y, Lin B X, et al. Effects of Ag Doping on the Photoluminescence of ZnO Films Grown on Si Substrates [J]. Journal of physics Chemistry B, 2005, 109: 19 200-19 203.