

射频磁控溅射法生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的结构和光学特性*

张锡健 马洪磊† 王卿璞 马 瑾 宗福建 肖洪地 计 峰

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2004 年 10 月 15 日收到 2005 年 1 月 10 日收到修改稿)

用射频磁控溅射法在 80°C 的衬底温度下制备出 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 薄膜. x 射线衍射 (XRD) 结果表明, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为单相六角纤锌矿结构, 没有形成任何显著的 MgO 分离相. $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的择优取向平行于与衬底垂直的 c 轴; c 轴晶格常数随着 Mg 含量的增加逐渐减小. 在 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的光透射谱中出现锐利的吸收边, 由透射谱估算出 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的带隙宽度由 3.32eV ($x=0$) 线性地增加到 3.96eV ($x=0.30$).

关键词: $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 射频磁控溅射, Mg 含量

PACC: 6855, 8115C, 7840K

1. 引 言

近年来由于短波发光器件存在着广阔的潜在应用前景, 宽带隙半导体材料引起人们的关注^[1,2]. ZnO 为直接带隙半导体材料, 带隙宽度为 3.3eV , 在室温下激子结合能高(约 60meV), 受激发射阈值低^[3]. 现已实现了室温下 ZnO 薄膜由激子复合产生的受激发射^[4]. 在光电子器件制备中, 调制各组成层的光学常数和基本带隙宽度而又保持晶格常数彼此接近对于构建有效异质结是非常重要的. 目前较普遍认为 $Mg_xZn_{1-x}O$ 是与 ZnO 构建有效异质结的理想三元体系^[5]. 这是由于 Mg^{2+} (0.057nm) 半径与 Zn^{2+} (0.060nm) 半径相近, Mg 离子替代晶格中的 Zn 离子后不会引起晶格常数明显变化^[6]. Ohtomo 等人已经报道, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的基本带隙可以通过改变 Mg 含量从 3.3eV 增加到 3.99eV , 而晶格常数的变化仅为 1% ^[7]. 由此可见, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜既可以作 $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ 量子阱和超晶格器件的势垒层, 也可以直接作为紫外发光材料. 在低维双异质结中, 改善态密度限制激子和光子, 使受激发射过程更加有效^[8]. 目前报道的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜多数采用脉冲激光淀积

(PLD)^[9]、分子束外延 (MBE)^[10] 和金属有机物气相外延 (MOVPE)^[11]. 本文用射频磁控溅射法在蓝宝石衬底上制备出 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 研究了 Mg 含量对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的结构和光学特性的影响.

2. 实 验

实验设备主要是一台 JPGF-450 型射频磁控溅射仪, 其真空室连接一个由机械泵和分子泵组成的两级抽气系统. 射频电源的频率为 13.56MHz . 溅射靶是 $Mg_xZn_{1-x}O$ 陶瓷靶, 靶由纯度 99.99% 的 ZnO 粉末和纯度 99.99% 的 MgO 粉末混和, 经研磨、锻压、烧结而成. 四个陶瓷靶中的 Mg 含量分别为 $0\text{mol}\%$ 、 $16\text{mol}\%$ 、 $23\text{mol}\%$ 和 $30\text{mol}\%$. 实验中采用氩气 (99.999%) 和氧气 (99.999%) 的混合物作为溅射气体, 衬底和靶间距离为 5cm . 本底真空度为 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 衬底温度为 80°C , 溅射功率为 200W , 溅射时间为 30min , 溅射时氩气和氧气分压强分别保持为 1Pa . 用 Rigaku D/MAX- γB 型 x 射线衍射仪测定样品的结构特性, 射线为 $\text{CuK}\alpha$, 波长为 0.15405nm . 用 TV1900 型双光束紫外可见分光光度计测量样品的室温光透射谱.

* 教育部博士点基金(批准号 20020422056)资助的课题.

† E-mail: hlma@sdu.edu.cn

3. 结果与讨论

根据热力学理论,由平衡条件下的 ZnO-MgO 二元相图知道, Mg 含量超过 4 mol% 时, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜处于亚稳态^[12]. 然而,一些研究结果表明,在非平衡条件下 ZnO 中 Mg 的溶解度依赖于生长条件和生长机理, Mg 含量高达 33—49mol% 的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 仍然保持着单相六角纤锌矿结构^[7,41,43]. Kang 等人研究发现当靶的成分保持不变时,射频磁控溅射法生长的单相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 Mg 含量与衬底温度有关^[13]. 在我们的实验中,四个溅射靶中 Mg 含量分别为 0mol%, 16mol%, 23mol%, 30mol%, 由于衬底温度很低 (80℃), 我们有理由认为 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg 含量与靶中 Mg 含量近似相等, 后面的实验结果也证明了假设的合理性.

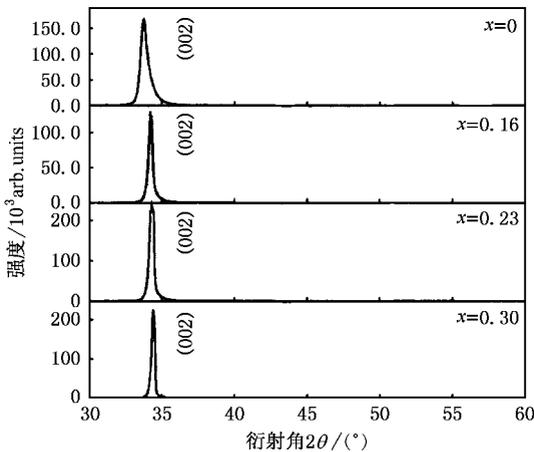


图 1 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 XRD 谱

为了研究 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的结构和结晶取向, 测量了在蓝宝石衬底上生长的不同 Mg 含量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 XRD 谱, 如图 1 所示. XRD 衍射谱中只观察到 $Mg_xZn_{1-x}O$ (002) 衍射峰, 表明得到的 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 薄膜都是单相六角纤锌矿结构, 没有形成任何显著的 MgO 分离相. $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的择优取向平行于与衬底垂直的 c 轴. 如图 1 所示, 随 Mg 含量的增加, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 (002) 衍射峰向大衍射角方向移动 (衍射角 2θ 分别为 33.8° , 34.2° , 34.3° , 34.4°), 表明由于 Mg 的掺入 c 轴晶格常数减小. $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 c 轴晶格常数可由公式

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{ac} + \frac{k^2}{c^2} \right) + l^2}$$

计算出, 式中 h, k 和 l 为密勒指数, λ 为 x 射线的波长, θ 为布拉格衍射角. 与纯 ZnO 薄膜相比, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 ($x = 0.30$) 的 c 轴长度减小 1.9%, 这与用 MOVPE 法生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 ($x = 0.49$) 减小 1.34% 相比拟^[11]. 这表明 Mg 离子替代 Zn 离子后没有引起晶格常数显著的变化^[6], 有利于 ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ 异质结的制备.

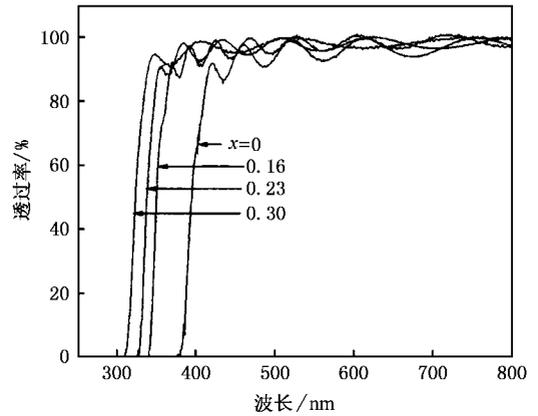


图 2 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的室温透射谱

图 2 为不同 Mg 含量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的室温透射谱. 可以看到, 所有 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的透射谱都与纯 ZnO 薄膜相似, 即在 400—800nm 的可见光区具有 90% 以上的高透过率, 在紫外区都具有一个锐利的吸收边. 吸收边的存在表明 ZnO 与 MgO 形成固溶体以后还保持着基本带隙跃迁的特性. 随着 Mg 含量的增加, 吸收边向短波长方向移动, 表明 Mg 含量的增加引起带隙宽度的变化. 通过改变薄膜中的 Mg 含量, 可控的改变带隙宽度, 对实现能带工程是十分有利的.

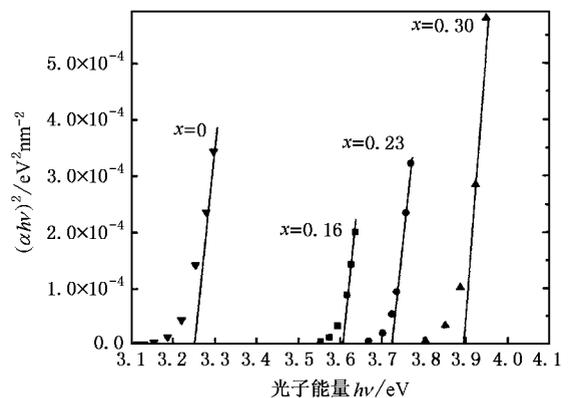


图 3 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系

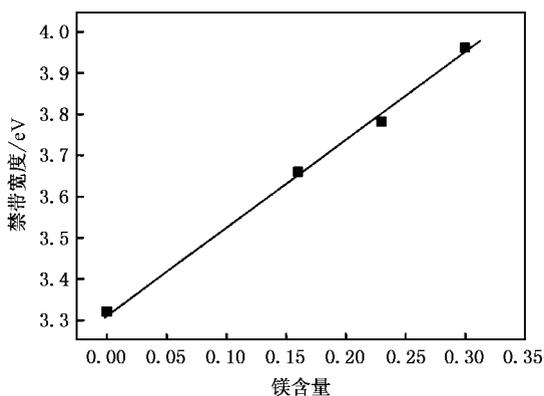


图4 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的基本带隙宽度与 Mg 含量的关系

由图2所示的透射谱计算得到薄膜的吸收系数 α 给出如图3所示的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系,由此确定 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 薄膜的光学带隙宽度.对于 $x = 0, 0.16, 0.23, 0.30$, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的带隙宽度被分别确定为 3.32, 3.66, 3.79 和 3.96 eV, 与最近报道的采用 MOVPE 法^[11]和 PLD 法^[14]生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜结果基本一致.从另一方面也证明了在我们制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 Mg 含量与所用的溅射靶的 Mg 含量相当.

图4给出 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的基本带隙宽度对 Mg 含量的依赖关系.可以看出, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的基本带隙宽度随着 Mg 含量的增加由 3.32 eV ($x = 0$) 几乎线性地增加到 3.96 eV ($x = 0.30$), 其线性拟合公式为 $E_g = 3.32 + 2.133x$ ($0 \leq x \leq 0.30$).

4. 结 论

用射频磁控溅射法在 80°C 衬底温度下制备出 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 薄膜. x 射线衍射结果表明, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为单相六角纤锌矿结构, 没有形成 MgO 分离相, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的择优取向平行于与衬底垂直的 c 轴, 且 c 轴晶格常数随着 Mg 含量的增加逐渐减小, 与纯 ZnO 薄膜相比, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 ($x = 0.30$) 的 c 轴长度只减小 1.9%. 在 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的光透射谱中显示出锐利的吸收边, 由此估算出 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的基本带隙宽度由 3.32 eV ($x = 0$) 线性地增加到 3.96 eV ($x = 0.30$). 可见 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金薄膜既可以作为 ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ 量子阱和超晶格器件的势垒层, 也可以直接作为紫外发光材料.

- [1] Peng X P, Lan W, Tan Y S et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **53** 2705 (in Chinese) [朋兴平, 兰伟, 谭永胜等 2003 物理学报 **53** 2705]
- [2] Wen X M, Ohno N and Zhang Z M 2001 *Chin. Phys.* **10** 874
- [3] Zhang D H, Wang Q P and Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒, 王卿璞, 薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
- [4] Bagnall D M, Chen Y F and Zhu Z et al 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [5] Ohtomo A, Kawasaki M and Ohkubo I et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980
- [6] Zhao D X, Liu Y C, Shen D Z et al 2003 *J. Cryst. Growth* **249** 163
- [7] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T et al 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72**

2466

- [8] Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M et al 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2204
- [9] Zou L, Wang L, Huang J Y et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 (in Chinese) [邹璐, 汪雷, 黄靖云等 2003 物理学报 **52** 935]
- [10] Ogata K, Koike K, Tanite T et al 2003 *J. Cryst. Growth* **251** 623
- [11] Park W I, Yi G C and Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022
- [12] Segnit E R and Holland A E 1965 *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 412
- [13] Kang J H, Park Y R and Kim K J 2000 *Solid State Commun.* **115** 127
- [14] Choooun S, Vispute R D and Yong W et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529

Structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering^{*}

Zhang Xi-Jian Ma Hong-Lei[†] Wang Qing-Pu Ma Jin Zong Fu-Jian Xiao Hong-Di Ji Feng

(*School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 15 October 2004 ; revised manuscript received 10 January 2005)

Abstract

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films ($0 \leq x \leq 0.30$) have been prepared on sapphire substrates by radio frequency magnetron sputtering at a substrate temperature of 80°C . Optical and structural properties of the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films were studied using transmittance and x-ray diffraction (XRD) spectra. XRD patterns indicate that the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films have hexagonal wurtzite single-phase structure of ZnO and a preferred orientation with the c -axis perpendicular to the substrates without any significant formation of a separated MgO phase. The c -axis lattice constant of the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films decreases gradually with increasing Mg content. Sharp absorption edge appeared in the transmittance spectra of the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films, the fundamental band gap of the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films were estimated, which increases almost linearly from 3.32 eV at $x = 0$ to 3.96 eV at $x = 0.30$.

Keywords : $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films, radio frequency magnetron sputtering, Mg contents

PACC : 6855, 8115C, 7840K

^{*} Project supported by the Doctoral Program Foundation of State Education Ministry of China (Grant No. 20020422056).

[†] E-mail : hlma@sdu.edu.cn