

退火温度对低温生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜光学性质的影响 *

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 12 月 16 日收到 2005 年 5 月 30 日收到修改稿)

用射频磁控溅射法在 80℃ 衬底温度下制备出 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.16$) 薄膜, 用 X 射线衍射 (XRD)、光致发光 (PL) 和透射谱研究了退火温度对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜结构和光学性质的影响。测量结果显示, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为单相六角纤锌矿结构, 并且具有沿 c 轴的择优取向。随着退火温度的升高 (002) XRD 峰强度、平均晶粒尺寸和紫外 PL 峰强度增大 (002) XRD 峰半高宽 (FWHM) 减小。结果证明, 用射频磁控溅射法通过适当控制退火温度可得到高质量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。

关键词: $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 射频磁控溅射, 退火

PACC: 6855, 8115C, 7855E

1. 引 言

近几年来, II-VI 族化合物半导体材料 ZnO 及其三元合金已引起人们的广泛关注^[1-2]。与 GaN 材料类似, ZnO 具有六角纤锌矿结构和室温宽度为 3.37eV 的直接带隙。ZnO 的一个显著特点是具有 60meV 的激子束缚能, 这使得在室温或更高的温度下, 激子能够存在并具有极高的稳定性^[3-6]。人们已经观测到 ZnO 材料在室温下的自发辐射和受激辐射^[7]。

在光电子器件制备中, 调制各组成层的光学常数和带隙宽度而又保持晶格常数彼此接近对于构建异质结、量子阱及超晶格是非常重要的。目前较普遍地认为 $Mg_xZn_{1-x}O$ 是与 ZnO 构建异质结、量子阱和超晶格的理想三元合金体系^[8]。这是由于 Mg^{2+} 半径 (0.057nm) 与 Zn^{2+} 半径 (0.060nm) 相近, Mg^{2+} 替代晶格中的 Zn^{2+} 后不会引起晶格常数明显变化^[9], 从而可以保证器件各组成层的晶格匹配。Ohtomo 等人已经报道, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的带隙可以通过改变 Mg 含量从 3.3eV 增加到 4.0eV, 而 c 轴晶格常数的变化仅为

0.9%^[10]。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, 也可以直接作紫外发光材料。

目前报道的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜基本上是采用金属有机物化学气相外延 (MOVPE)^[11]、分子束外延 (MBE)^[8] 和脉冲激光淀积 (PLD)^[10] 等方法制备的, 且薄膜生长时的衬底温度极高 (500—700℃)。本文采用射频磁控溅射的方法在 80℃ 衬底温度下生长出 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 系统地研究了退火温度对薄膜结构和光学性质的影响。

2. 实 验

实验设备是一台 JPCF-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。硅和蓝宝石衬底用标准的半导体清洗方法清洗。溅射靶材是 $Mg_xZn_{1-x}O$ 陶瓷靶, 由纯度 99.99% 的 ZnO 粉末和纯度 99.99% 的 MgO 粉末混合, 经研磨、锻压和烧结而成。陶瓷靶中的 Mg 含量为 16mol%。实验中采用氩气 (99.999%) 和氧气 (99.999%) 的混合物作为溅射气体。衬底和靶间的

* 教育部博士点基金(批准号 20020422056)资助的课题。

† E-mail: jhma@sdu.edu.cn

距离为 5cm. 背景真空中为 2.0×10^{-3} Pa , 氩气分压为 1.0Pa , 氧气分压为 1.0Pa , 生长温度为 80°C , 溅射功率为 200W , 生长时间为 30min. 制备的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜分别在 200 , 400 , 600 和 800°C 下空气中退火 2h.

所得样品结构特性的测定使用 Rigaku D/MAX- γ B 型 X 射线衍射仪 , 衍射仪采用 $Cu K\alpha$ 射线 , 波长为 0.15405nm , 仪器扫描速度为 4°/min , 电压为 40kV , 电流为 100mA. 用 FLS920 型光致发光谱仪测量了样品的光致发光(PL)谱 , 激发光源的波长为 225nm. 用 TV-1900 UV 双光束分光光度计测量样品的室温光透射谱 .

3. 结果和讨论

图 1 给出了硅衬底上未退火(a)和分别在(b)200 , (c)400 , (d)600 , (e)800°C 下退火的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜 XRD 谱 . 如图 1 所示 , 所有样品的 θ — 2θ 扫描数据都出现强的(002) XRD 峰 . 这表明所有 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜都具有单相六角纤锌矿结构 , 没有形成任何明显的 MgO 分离相 , 并具有一个沿 c 轴的择优取向 . 随着退火温度的升高 (002) XRD 峰强度显著增强 , 半高宽(FWHM)由 0.84° 减小到 0.38° , 表明退火温度的升高明显地改进了 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的结晶质量 . 然而当退火温度升高时 (002) XRD 峰的衍射角由 34.02° 增加到 34.62° , 表明 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的 c 轴晶格常数减小 . 由下式计算出相应的 c 轴晶格常数^[12] :

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

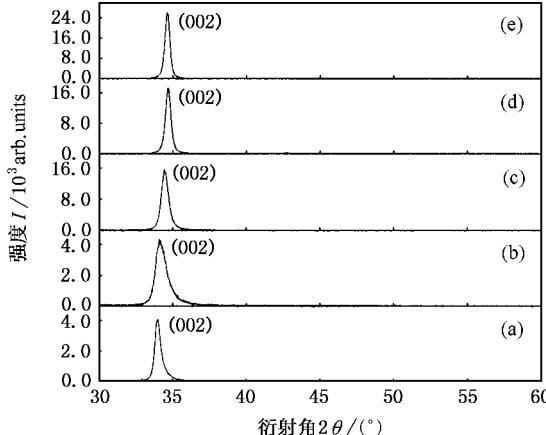


图 1 未退火(a)和分别在(b)200 , (c)400 , (d)600 , (e)800°C 温度下退火的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的 XRD 谱

计算结果表明 , 与未退火的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜相比 , 在 800°C 下退火的样品 c 轴晶格常数减小了 1.7% . 众所周知 , 在 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜中 Mg 含量的增加导致薄膜带隙宽度的增加和 c 轴晶格常数的减小^[11] . 然而 , 光致发光(PL)和透射谱的测量结果没有发现退火温度的升高导致带隙宽度的变化 , 排除了 Mg 含量的增加引起 c 轴晶格常数减小的可能性 . 因此 , 引起 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜 c 轴晶格常数减小的另一种可能的原因是退火温度升高导致 c 轴晶格常数减小 .

根据(002) XRD 峰的 FWHM 值(扣除测试仪器影响)利用 Scherrer 公式^[13]

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

估算出未退火和在 200 , 400 , 600 , 800°C 下退火的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜平均晶粒尺寸由 18nm 增大到 83nm. 图 2 给出了 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的平均晶粒尺寸对退火温度的依赖关系 . 可以看到 , 随着退火温度的升高 , $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的平均晶粒尺寸几乎线性地增加到 83nm.

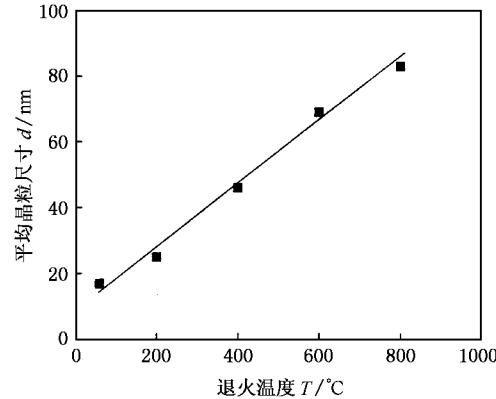


图 2 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜的平均晶粒尺寸对退火温度的依赖关系

在 400 , 600 , 800°C 下退火的硅衬底上 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜室温 PL 谱示于图 3 , 而未退火和 200°C 下退火的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜没有明显的 PL 峰 . 由图 3 可以看出 400°C 以上退火的薄膜都只有一个位于 369 nm 来源于激子近带边发射的光致发光峰 , 没有发现与 Zn 间隙或 O 空位有联系的任何发光峰 , 这表明其深能级发射(ZnO 中的绿光带)受到抑制^[14] . 众所周知 , 在 ZnO 和它的合金中 , 大的激子束缚能导致室温下高的激子热稳定性^[15,16] . 因此 , 在我们的 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 薄膜中观察到的室温 PL 峰主要起因于激子辐射复合^[14,17] . 而且还可以看到 , 紫外 PL 峰强

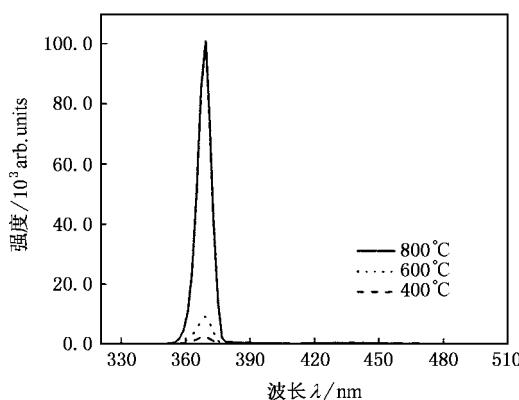


图3 分别在 400, 600 和 800℃ 温度下退火 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的室温 PL 谱

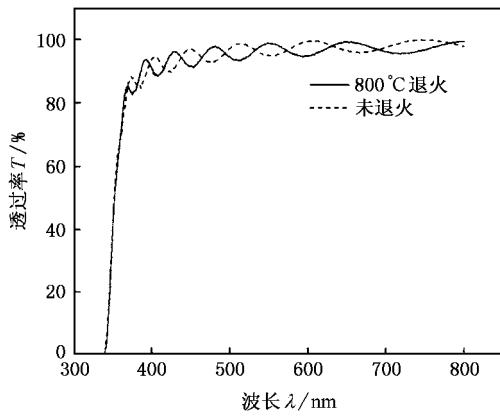


图4 未退火和在 800℃ 下退火的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的室温透射谱

度随退火温度的升高而增大,特别是在 800℃ 下退火后,发光峰强度显著增强。上述结果也表明随着退火温度的升高, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的质量得到明显的改善。PL 峰还显示出一个向吸收边低能端的 Stokes

移动。在合金半导体中因为载流子受到与替位元素局部浓度和/或分布相关的影响,所以常常观察到 PL 峰的 Stokes 移动。由于在 ZnO 中激子的 Bohr 半径很小(1.8 nm),激子对局部不均匀性更敏感,因此 ZnO 比 III-V 族半导体 Stokes 移动效应更大^[10]。另外,在 800℃ 下退火的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜紫外近带边发射峰的 FWHM 约为 70 meV,可以与用 MBE 外延生长的 ZnO 薄膜发光峰 FWHM(~110 meV) 相媲美^[4]。紫外近带边发射峰 FWHM 的改进与在结构研究中观察到的择优取向和晶粒增大是一致的。

蓝宝石衬底上未退火和在 800℃ 下退火的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的室温透射谱示于图 4。由图 4 可以看到,两种 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的室温透射谱在 400 到 800 nm 可见光区内是高度透明的,在紫外区有一个锐利的吸收边。在 800℃ 下退火后吸收边几乎没有变化,表明 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的带隙宽度与退火温度无关,这与 PL 谱观察到的结果一致。

4. 结 论

采用射频磁控溅射法分别在硅和蓝宝石衬底上制备出 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.16$) 薄膜,用 X 射线衍射、光致发光和室温光透射谱研究了退火温度对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜结构和光学性质的影响。测量结果表明, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜具有单相六角纤锌矿结构和沿 c 轴的择优取向;随着退火温度的升高(002)XRD 峰强度、晶粒平均尺寸和紫外 PL 峰强度增大, (002)XRD 峰 FWHM 减小,薄膜结晶质量明显改善。由此可见,通过控制退火温度用射频磁控溅射法制备高质量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜是可行的。

[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, Zhang Z M 2001 *Chin. Phys.* **10** 874

[3] Zhang D H, Wang Q P, 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] Chen Y F, Bagnall D M, Koh H et al 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912

[5] Chen Y F, Bagnall D, Yao T 2000 *Mater. Sci. Engng. B* **75** 190

[6] Kong Y C, Yu D P, Zhang B et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 407

[7] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z et al 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70**

[8] Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M et al 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2204

[9] Zhao D X, Liu Y C, Shen D Z et al 2003 *J. Cryst. Growth* **249** 163

[10] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T et al 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466

[11] Park W I, Yi G C, Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022

[12] Li J H, Zhang X T, Liu Y C et al 2003 *Chem. J. Chin. Univ.* **24** 1830

[13] Cullity B D 1978 *Elements of X-Ray Diffraction* (MA: Addison-Wesley, Reading) p102

- [14] Kumano H , Ashrafi A A , Ueta A *et al* 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 280
- [15] Zhang X T , Xiao Z Y , Zhang W L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力 等 2003 物理学报 **52** 740]
- [16] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 (in Chinese) [方泽波、龚恒翔、刘雪芹 等 2003 物理学报 **52** 1748]
- [17] Kawasaki M , Ohtomo A , Yu P *et al* 1998 *Mater. Sci. Engng. B* **56** 239

Effect of annealing on optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films deposited at low temperature^{*}

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 16 December 2004 ; revised manuscript received 30 May 2005)

Abstract

$Mg_xZn_{1-x}O$ films ($x = 0.16$) have been prepared at 80°C by radio frequency magnetron sputtering. The effect of the annealing temperature on the structure and optical properties of the films are studied using XRD , photoluminescence and the transmittance spectra. The results indicate that the thin films have hexagonal wurtzite single phase structure and a preferred orientation with the c axis perpendicular to the substrate. With increasing annealing temperature the intensities of the XRD (002) peaks increase , the grain size and intensity of the UV photoluminescence peaks also increase , while the FWHM of (002) peaks decreases , which demonstrates that high quality $Mg_xZn_{1-x}O$ films deposited by RF magnetron sputtering can be obtained by properly controlling the annealing temperature .

Keywords : $Mg_xZn_{1-x}O$ films , RF magnetron sputtering , annealing

PACC : 6855 , 8115C , 7855E

* Project supported by the Doctoral Program Foundation of State Education Department (Grant No. 20020422056).

† E-mail 3hlma@sdu.edu.cn