

# 分子束外延法在 Sapphire 衬底上生长的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜折射率及厚度的测试\*

延凤平<sup>1,2)</sup> 郑 凯<sup>1)</sup> 王 琳<sup>1)</sup> 李一凡<sup>1)</sup> 龚桃荣<sup>1)</sup> 简水生<sup>1)</sup>  
尾形健一<sup>3)</sup> 小池一步<sup>2)</sup> 佐佐诚彦<sup>2,3)</sup> 井上正崇<sup>2,3)</sup> 矢野满明<sup>2,3)</sup>

1) 北京交通大学光波技术研究所, 北京 100044)

2) New Material Research Center, Osaka Institute of Technology)

3) Bio Venture Center, Osaka Institute of Technology)

(2006 年 9 月 27 日收到, 2006 年 11 月 21 日收到修改稿)

利用偏振光椭圆率测量仪对分子束外延(MBE)法在 Sapphire 衬底上生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的薄膜折射率和厚度进行了测试. 结合 ICP 法测得的薄膜中的 Mg 组成量, 经数值拟合, 导出表征薄膜厚度与薄膜生长条件、薄膜折射率与薄膜中的 Mg 组成量之间关系的曲线, 为 MBE 法在 Sapphire 衬底上生长  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜时控制薄膜厚度以及在制作  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的波导时控制薄膜的折射率提供了理论依据.

关键词:  $ZnMgO$  薄膜, 偏振光椭圆率测量仪, 折射率, 分子束外延(MBE)

PACC: 7360F, 0760F, 0630C

## 1. 引 言

随着对用于蓝色及紫外固态激光器, 发光二极管和光检测器等半导体材料研究的深入, 作为一种新型的紫外半导体材料,  $ZnO$ ,  $ZnMgO$  越来越受到人们的关注. 与人们最初发现的紫外激光物质 GaN 相比,  $ZnO$  具有与 GaN 相似的紫外发光特征, 并且具有比 GaN 亮的发光特性(因为在室温下,  $ZnO$  的激励束缚能为 60 meV, 而 GaN 为 26 meV), 因而基于  $ZnO$  紫外激光器的研究就十分引人注目<sup>[1-4]</sup>.  $ZnO$  是一种具有广阔应用前景的透明晶体材料. 如掺 Al 的  $ZnO$  透明薄膜具有良好的导电特性, 因而可作为透明电极来使用. 掺 Mg 元素后构成  $ZnMgO$  薄膜材料, 不仅可作为制作透明晶体管和紫外线传感器的材料使用, 而且还有望用于制作人体生理机能指标传感器的核心部件<sup>[5-7]</sup>.

$ZnO$  与  $MgO$  晶体具有相近的晶格常数和结合长度, 并且二者的禁带宽度相差又比较大(室温下  $ZnO$  的禁带宽度为 3.36 eV,  $MgO$  的禁带宽度为 8.4 eV), 因而二者比较容易混合(即在  $ZnO$  中掺

$Mg$ ) 构成禁带宽度随 Mg 组成量而变化的  $ZnMgO$  晶体, 也就是说, 容易制作出工作于紫外光波长区域的适合于任意波长的光电子材料. 同时, 由于  $ZnO$  晶体是 Wurtzite 结构,  $MgO$  晶体是 Rocksalt 结构, 因而当 Mg 在  $Zn_{1-x}Mg_xO$  中所占的比例  $x$  超过 0.22 时会产生相分离. 因此, 如何控制生长条件, 使在不产生相分离的条件下, 尽可能提高 Mg 的掺杂量, 从而制造出可工作于很宽波长范围内的  $ZnMgO$  薄膜半导体材料就成为  $ZnMgO$  晶体研究领域的重要课题. 而在制作半导体器件时, 对  $ZnMgO$  折射率的精确控制就显得非常重要. 在一定波长的激光作用下,  $ZnO$  由于具有双折射性, 其对 o 光和 e 光体现出各自确定的折射率, 而  $MgO$  不具有双折射性, 体现出一种固定的折射率. 因而可以认为,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜同样具有双折射性, 其对 o 光和 e 光体现出的折射率应该分别介于  $MgO$  与  $ZnO$  的 o 光和 e 光的折射率之间, 并且随 Mg 的组成量  $x$  而变化. 因此, 如果准确测得  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的折射率, 也就可以得出薄膜中 Mg 的组成量. 反之亦然. 另一方面, 如何快速准确地测定  $ZnO$ ,  $ZnMgO$  薄膜的厚度, 以及  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的折射率, 进一步如何控制生长条件, 以

\* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 60337010)资助的课题.

得到所需的  $Mg$  组成量的  $ZnMgO$  薄膜,也成为  $ZnMgO$  晶体研究的重要课题<sup>[8-12]</sup>.

本文利用偏振光椭圆率测量仪(Ellipsometry)对分子束外延(MBE)法在 Sapphire 衬底上生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的薄膜折射率和厚度进行了测试.结合 ICP 法测得的薄膜中的  $Mg$  组成量,经数值拟合,导出表征薄膜厚度与薄膜生长条件、薄膜折射率与薄膜中的  $Mg$  组成量之间关系的曲线,为 MBE 法在 Sapphire 衬底上生长  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜时控制薄膜厚度以及在制作  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的波导时控制薄膜的折射率提供了理论依据.

## 2. $ZnMgO$ 薄膜的生长及 $Mg$ 组分测定

$ZnMgO$  薄膜是在 Epiquest 超高真空度( $\sim 10^{-8}$  Pa)环境的 MBE 装置中生长的.如图 1 所示,表面严格清洗的 Sapphire 衬底(A面)分别经过 10 min 的  $O^*$ (氧基)照射及  $700^\circ C$  下的退火处理后,将衬底温度降低到设定的温度,直接生长  $ZnMgO$  薄膜.在生长过程中,严格控制生长参数,使氧气流量为  $0.4$  ccm,射频功率为  $350$  W,  $Zn$  坩锅的温度为  $358^\circ C$ ,此时在衬底表面附近测得的  $Zn$  蒸气压强为  $3.1 \times 10^{-4}$  Pa.也就是说,在薄膜生长过程中,使  $Zn$  的供给量保持一定,只改变  $Mg$  的供给量,从而形成所需  $Mg$  组成量的  $ZnMgO$  薄膜.在这里,选择 SEC-320(最大流量为  $5$  ccm)作为氧气的质量流量计,选择 Eiko engineering ER-1000 作为氧基源.在功率一定,频率为  $13.56$  MHz 的射频作用下产生适合于薄膜生长的氧基分子束.

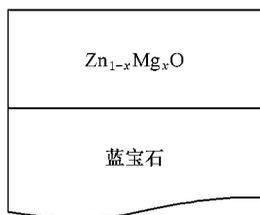


图 1  $ZnMgO$  薄膜组成示意图

采用 ICP 和 EPMA 法分别对上述过程生长的  $ZnMgO$  薄膜的  $Mg$  组分进行了测试.将重量已知的高纯度  $Zn, Mg$  先后溶于  $10\%$  的  $HCl$  溶液中,形成  $Zn, Mg$  元素重量密度可知的标准试液.如此反复,形成一组不同重量浓度的标准试液.对此标准试液实施 ICP 测试,分别针对  $Zn, Mg$  得出重量浓度与确

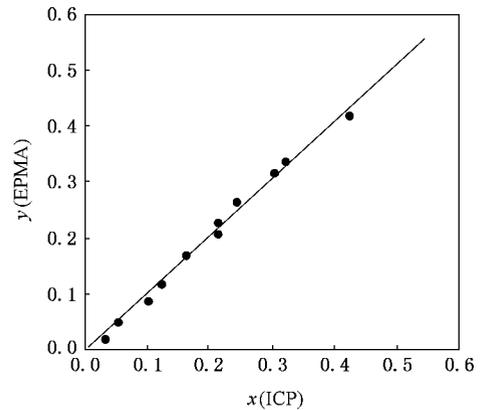


图 2 ICP 与 EPMA 测试结果对照

定波长上检测到的火焰发光强度的数值.实施最小二乘法进行数值拟合,分别形成  $Zn, Mg$  元素的检量线.其次将被测薄膜样品的一半(另一半留作 EPMA 测试用)溶于  $10\%$  的  $HCl$  中,形成待测试液.对于待测试液进行测试,并通过检量线的计算,得出其重量浓度.进一步运算,得出被测试液中  $Mg$  的摩尔浓度,即  $Mg$  组成量.

将留作 EPMA 测试用的样品去除薄膜表面的杂质后置入 EPMA 测试装置,经抽真空、液氮冷却特性 X 射线检测装置的前置放大器,在加速电压为  $10$  kV,激发电流为  $30 \mu A$ ,倍率为  $1000$  倍,特性 X 射线取出角度为  $45^\circ$  的条件下,调整锁死时间为  $17\%—20\%$ ,测试薄膜所含元素对应的特性 X 射线强度谱,其次在低能量校正下,实施 ZAF 补正,计算得出被测  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的  $Mg$  组成量  $x$ .

对薄膜分别实施 ICP 与 EPMA 测试的结果如图 2 所示.由图可知,当  $Mg$  组成量  $x \leq 0.5$  时,二者的测试结果相当一致<sup>[13,14]</sup>.

## 3. $ZnMgO$ 薄膜折射率及厚度的测定

本实验中使用日本 Mizojily 株式会社生产的 Ellipsometry 对  $ZnMgO$  薄膜样品进行折射率和厚度的测试.在测试前,首先要对被测样品表面进行清洁处理.将被测样品依次放入装有甲苯、丙酮、异丙醇的烧杯并在一定温度下采用超声波分别清洗  $5$  min 以去除薄膜表面的有机物、油渍和灰尘等杂质.

在测试过程中,首先根据薄膜衬底的类型选择在薄膜表面入射光的入射角度和起偏器的取向角

度. 对于 Si 那样类似金属的衬底, 薄膜表面入射光的入射角度设定为  $70^\circ$ , 起偏器的取向角度设定为  $45^\circ$ ; 对于 Sapphire 那样透明的衬底, 薄膜表面入射光的入射角度设定为  $65^\circ$ , 起偏器的取向角度设定为  $10^\circ$ .

图 3 所示为 Ellipsometry 构成示意图. 将被测样品放在测试台上, 调节入射光路上的光衰减片使一定强度的光入射到被测样品. 然后聚焦, 并根据所测样品的组成选择适当的程序. 根据所选程序的提示, 操作四分之一波片判别操作区域, 进行测试. 输入参数进行计算, 记录显示结果. 其中, 显示中的折射率即为被测样品的折射率. 参考膜厚测试仪所给出的数值进行计算, 以确定周期数, 并根据周期数、一个周期的厚度及余值计算出被测薄膜的厚度.

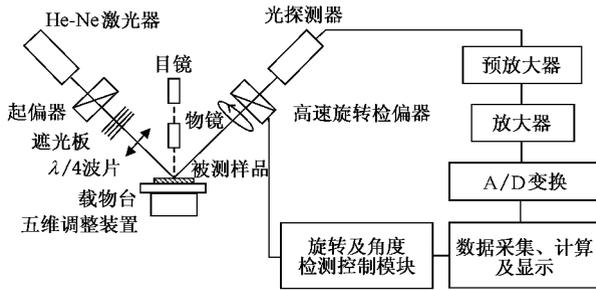


图 3 Ellipsometry 测试系统构成示意图

基于图 3, 透过检偏器后的相对光强  $I$  可表示为

$$I = K_0 + K_1 \cos(2\alpha) + K_2 \sin(2\alpha), \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为检偏器的偏振主轴与入射光偏振主轴的夹角,  $K_0, K_1, K_2$  为 Fourier 系数. 假定  $\alpha$  在  $0^\circ$ — $180^\circ$  之间等间隔取  $N$  个点, 则

$$K_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i, \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \cos(2\alpha_i), \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N I_i \sin(2\alpha_i), \quad (4)$$

$$\alpha_i = \frac{\pi}{N} \cdot i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5)$$

式中,  $I_i$  为在  $\alpha_i$  角度下测得的光强. 于是椭圆参数可表示为

$$\Psi = \arctg\left(\sqrt{\frac{K_0 + K_1}{K_0 - K_1}}\right) / \text{ctg}P, \quad (6)$$

$$\Delta = \arctg\left(\sqrt{\frac{K_0^2 - K_1^2 - K_2^2}{K_2^2}}\right). \quad (7)$$

对应的椭圆方程可表示为

$$\begin{aligned} \text{tg}\Psi \cdot \exp(i\Delta) &= \frac{R_p}{R_s} \\ &= f(N_{1o}, N_{1e}, N_{2o}, N_{2e}, \\ &N_o, \Phi_o, \lambda, d), \end{aligned} \quad (8)$$

式中,  $P$  为起偏器取向角,  $R_p, R_s$  分别为  $p, s$  光的 Fresnel 复反射系数,  $N_{1o}, N_{1e}, N_{2o}, N_{2e}$  分别为对应于  $o, e$  光的被测薄膜和衬底的复折射率,  $N_o, \Phi_o$  分别为环境媒质的折射率和入射角,  $\lambda$  为入射光在真空中的波长,  $d$  为被测薄膜的厚度.

由于测试结果具有周期性, 因此实际的薄膜厚度可表示为

$$y = a_0 + M \cdot x, \quad (9)$$

式中,  $a_0, x$  分别为 Ellipsometry 测试所得的薄膜厚度基准值和一个周期的薄膜厚度,  $M$  为周期数. 将  $y$  与膜厚探针测试仪所测得的数值进行比较, 选取使二者最接近的  $M$  作为周期数, 由此确定被测薄膜的准确厚度  $y$ .

图 4 所示为将利用 Ellipsometry 测得的薄膜折射率与文献 [15] 所给结果的对照. 其中, 横轴为由 ICP 所测得的薄膜中 Mg 的组成量, 纵轴为薄膜的折射率. “\*”表示用 Ellipsometry 自己测量所得的数据, 实线表示基于自测数据由最小二乘法拟合给出的曲线. “+”, “o”分别表示文献 [15] 中给出的“o”光和“e”光的测试数据, 虚线表示基于这些数据由最小二乘法拟合给出的曲线. 本文分析认为, 文献 [15] 所给出的数据是基于透过法利用棱镜耦合技术分别对于 o 光和 e 光测得的薄膜折射率, 是准确数据. 而

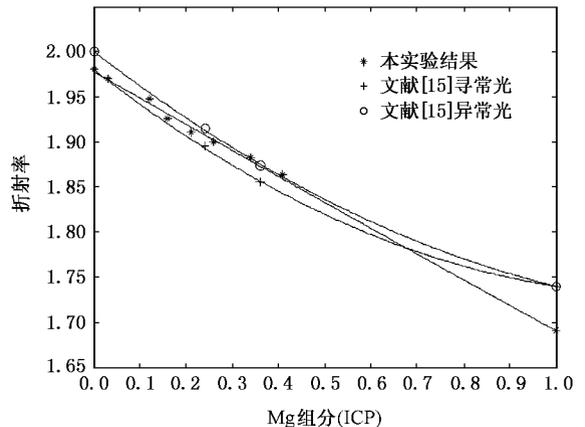


图 4  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜折射率随 Mg 组成量变化关系曲线

本实验中利用 Ellipsometry 所测得的数据没有区分  $o$  光和  $e$  光,是二者的合成值.当入射光的入射角度确定后,在被测薄膜中所经历的  $o$  光和  $e$  光合成方向与光路长度一致,因而所感受到的合成的折射率也应该一致.但是,由于这种方法测试简单,重复性好,在测试之前对设备进行详细的校准,采用校准后的设备对衬底 Sapphire 和 Si 测试的数据与标称值完全一致.同时,拟合结果表明  $ZnMgO$  薄膜的折射率随薄膜中 Mg 组分的减少呈线性减小趋势,这也是符合常识的.

固定 Zn 坩埚的温度为  $358^{\circ}\text{C}$ , Mg 坩埚的温度为  $317^{\circ}\text{C}$ ,衬底温度为  $500^{\circ}\text{C}$ ,射频功率为  $350\text{ W}$ ,在氧气流量分别为  $0.4\text{ ccm}$ ,  $0.8\text{ ccm}$ ,  $1.2\text{ ccm}$  的条件下,控制生长时间为  $2\text{ h}$ ,生成  $ZnMgO$  薄膜.图 5(a)所示为分别利用 Ellipsometry 与 ICP 测得的  $ZnMgO$  薄膜

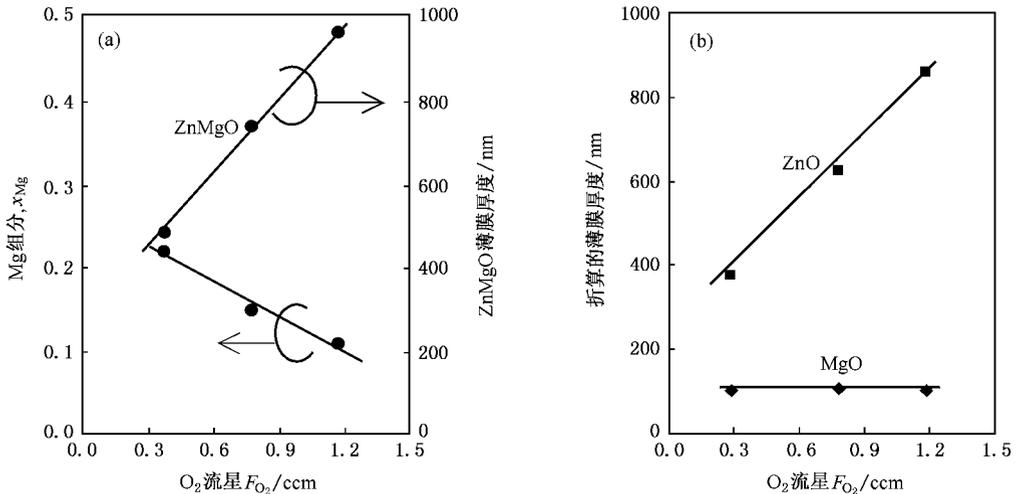


图 5  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜厚度与 Mg 组成量随  $O_2$  流量变化的关系曲线

## 4. 结 论

本文利用偏振光椭圆率测量仪(Ellipsometry)对分子束外延(MBE)法在 Sapphire 衬底上生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的厚度和折射率进行了测试.结合 ICP 法测得的薄膜中的 Mg 组成量,经数值拟合,导

厚度与其中的 Mg 组成量.由图可以看出,随着氧气流量的增大,生长速度接近线性增大, Mg 组成量接近线性减小.将  $ZnMgO$  薄膜按其厚度与 Mg 组成量换算成 ZnO 及 MgO 的厚度时,结果如图 5(b)所示.由图可知, MgO 的膜厚不随氧气流量的增大而改变,表明在这种生长条件下,薄膜中 Mg 的含有量保持一定, ZnO 的膜厚随氧气流量的增加而线性增大.表明在这种生长条件下,薄膜中 Zn 的含有量与氧气流量成比例.于是,当增大氧气流量时,薄膜中含有的 Zn 量也随之增大.这意味着进入生长环境中的 Zn 的量非常多,即薄膜生长处于 Zn 过剩状态.与此相反,薄膜中含有的 Mg 的量不随氧气流量的变化而改变,始终保持一个定值.这意味着进入生长环境中的 Mg 的量已全部存在于 Zn 薄膜中,也就是说, Mg 的附着系数大于 Zn 的附着系数.

出表征薄膜厚度与薄膜生长条件、薄膜折射率与薄膜中的 Mg 组成量之间关系的曲线.结果表明,随薄膜中 Mg 组分的减少,  $ZnMgO$  薄膜的折射率呈线性减小趋势.这为 MBE 法在 Sapphire 衬底上生长  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜时控制薄膜厚度以及在制作  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的波导时控制薄膜的折射率提供了理论依据.

[1] Tanite T, Komuro T, Koike K, Sasa S, Inoue M, Yano M 2002 *The 63rd Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics* (24-27 September 2002, Niigata, Japan)

[2] Mu Q Q, Liu Y J, Hu L F, Li D Y, Cao Z L, Li X 2006 *Acta*

*Phys. Sin.* **55** 1055 (in Chinese) [穆全全,刘永军,胡立发,李大禹,曹召良,宣 丽 2006 物理学报 **55** 1055]

[3] Lin Y Y, Mo D, Gong K C, Zhang G P 1993 *Chin. Phys.* **2** 816

[4] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50**

- 2208 (in Chinese) [ 林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208 ]
- [ 5 ] Koike K, Tanite T, Komuro T, Sasa S, Inoue M, Yano M 2002 *The 49th Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics* (21-25 March 2002, Tokyo, Japan)
- [ 6 ] Guo X X, Zhu M F, Liu J L, Han Y Q, Xu H Z, Dong B Z 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1542 (in Chinese) [ 郭晓旭、朱美芳、刘金龙、韩一琴、许怀哲、董宝中 1998 物理学报 **47** 1542 ]
- [ 7 ] Liu Y F, Hang J M, Zhang G L, Wang L J, Chen G L, Li X M, Feng W R, Fang S H, Liu C Z, Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1301 (in Chinese) [ 刘元富、韩建民、张谷令、王久丽、陈光良、李雪明、冯文然、范松华、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 1301 ]
- [ 8 ] Gu W C, Shen D J, Wang Y L, Chen G L, Feng W R, Zhang G L, Liu C Z, Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3263 (in Chinese) [ 顾伟超、沈德久、王玉林、陈光良、冯文然、张谷令、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 3263 ]
- [ 9 ] Yan F P, Jian S S, Ogata K, Koike K, Sasa S, Inoue M, Yano M 2004 *Sci. Chin. E* **47** 166
- [ 10 ] Zhang X J, Ma H L, Li Y X, Wang Q P, Ma J, Zong F J, Xiao H D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2385
- [ 11 ] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Wang Y X, Liu Y C, Zhang J Y, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [ 张喜田、肖芝燕、张伟力、高红、王玉玺、刘益春、张吉英、许武 2003 物理学报 **52** 740 ]
- [ 12 ] Yan F P, Jian S S, Ogata K, Koike K, Sasa S, Inoue M, Yano M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3013 (in Chinese) [ 延凤平、简水生、尾形健一、小池一步、佐佐诚彦、井上正崇、矢野满明 2006 物理学报 **55** 3013 ]
- [ 13 ] Wang Q X, Yang J R, Wei Y F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5814 (in Chinese) [ 王庆学、杨建荣、魏彦锋 2005 物理学报 **54** 5814 ]
- [ 14 ] Yan F P, Jian S S, Wang L, Ogata K, Koike K, Sasa S, Inoue M, Yano M 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 313
- [ 15 ] Teng C W, Muth J F, Ozgur U, Bergmann M J, Everitt H O, Sharma A K, Jin C, Narayan J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 979

## Measurement of thickness and refractive index of $Zn_{1-x}Mg_xO$ film grown on sapphire substrate by molecular beam epitaxy\*

Yan Feng-Ping<sup>1,2)</sup> Zheng Kai<sup>1)</sup> Wang Lin<sup>1)</sup> Li Yi-Fan<sup>1)</sup> Gong Tao-Rong<sup>1)</sup> Jian Shui-Sheng<sup>1)</sup>  
K. Ogata<sup>3)</sup> K. Koike<sup>2)</sup> S. Sasa<sup>2,3)</sup> M. Inoue<sup>2,3)</sup> M. Yano<sup>2,3)</sup>

1) *Institute of Lightwave Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*

2) *New Material Research Center, Osaka Institute of Technology*

3) *Bio Venture Center, Osaka Institute of Technology*

( Received 27 September 2006 ; revised manuscript received 21 November 2006 )

### Abstract

The thickness and refractive index of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film grown on A-sapphire substrate by molecular beam epitaxy were measured by ellipsometry. Combined with Mg content measured by inductively coupled plasma (ICP), the curves showing the relationships of thickness with film growth condition and the refractive index with the Mg content in the film were deduced by numerical analysis, which may serve as a theoretical basis for controlling the thickness and the refractive index in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film growth process.

**Keywords:** ZnMgO film, ellipsometry, refractive index, molecular beam epitaxy (MBE)

**PACC:** 7360F, 0760F, 0630C