

白宝石衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的 结构和光学性能^{*}

陈奶波¹⁾ 吴惠楨¹⁾²⁾ 邱东江¹⁾

¹⁾ 浙江大学物理系, 杭州 310028)

²⁾ 信息功能材料国家重点实验室, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(2003 年 4 月 23 日收到, 2003 年 6 月 28 日收到修改稿)

在白宝石(sapphire)衬底上低温外延生长出了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜. x 射线衍射(XRD)及能量色散 x 射线(EDX)分析表明, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的晶体结构依赖于薄膜中 Mg 的组分 x . 随着 Mg 组分的增大, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的结构从与 ZnO 晶体一致的六方结构转变为与 MgO 晶体一致的立方结构. 对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的紫外透射光谱及紫外光致荧光光谱(UVPL)的分析表明, 随着 Mg 组分的增大, 光学吸收边产生明显的蓝移, 表明 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的带隙增大, 且带隙连续可调. 吸收光谱和 XRD 测量显示, 带隙高达 5.65eV 的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜与 MgO 之间的晶格失配仅为 0.16%.

关键词: 电子束蒸发反应, $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜, 结构和光学性能

PACC: 8115G, 7865, 6855

1. 引 言

ZnO 晶体薄膜是一种宽带隙(室温下 3.37eV)半导体光电子材料, 具有低介电常数、大光电耦合系数、高化学稳定性及优良的光电、压电特性, 在非线性光学器件^[1]、发光器件^[2-4]、表面声波器件^[5]及太阳能电池^[6]等领域有重要应用. 而 $Mg_xZn_{1-x}O$ 三元合金薄膜则是一种基于 ZnO, MgO 系列材料的新的光电子功能信息材料, 与 ZnO, MgO 相比具有新的物理特性和新的应用前景. 例如, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的光学带隙随薄膜中 Mg 含量的改变连续可调; 其晶体结构也随 Mg 含量的改变呈现出与 ZnO 一致的六方结构或与 MgO 一致的立方结构, 且晶格常数分别与 ZnO 或 MgO 的十分相近, 适合于制作 $Mg_xZn_{1-x}O$ 基半导体异质结构器件, 如六方 ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ 和立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ /MgO 多量子阱结构器件. $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜及其异质结构的制备技术主要有脉冲激光沉积(PLD)^[7-9]和激光分子束外延(L-MBE)^[10], 但它们都需要在较高的衬底温度(600—750℃)下才能制

备出高质量的六方或立方相的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜. 另据作者所知, 我国在立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜研究领域仍属空白. 本文首次采用电子束反应蒸发沉积技术在白宝石衬底上低温(250℃)外延生长了六方和立方相的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜, 研究了不同结构的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的形成机理及其光学性能.

2. 实 验

实验在电子束反应蒸发沉积系统中进行, 该技术已在文献[11]中作了详细介绍. 靶材由纯度为 99.9% 的 MgO 和 ZnO 粉末按一定的摩尔比混合、压制并高温烧结而成, 其组分分别为 $(MgO)_{0.04}(ZnO)_{0.96}$, $(MgO)_{0.1}(ZnO)_{0.9}$, $(MgO)_{0.18}(ZnO)_{0.82}$. 外延生长过程中充入 O_2 作为反应气体, 氧压为 2×10^{-2} Pa. 通过在 Si 和玻璃基底上采用不同的生长温度制备薄膜的方法, 已对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的生长参数进行了优化, 在 200—250℃ 的生长温度下均可获得高质量的晶体薄膜. 在这里白宝石衬底的温度是 250℃, 所生长的薄膜厚度为 300nm. 用 Philips X'Pert

* 国家自然科学基金(批准号:10174064)、上海应用材料研究与发展基金(批准号:AM-基金 No.0214)资助的课题.

† E-mail: hzwu@emb.zju.edu.cn

x 射线衍射仪测定薄膜的晶体结构, NORAN D-6193 能量色散 x 射线 (EDX) 能谱仪测定薄膜中 Mg 和 Zn 的组分, RF-540 荧光分光光度计测定薄膜的紫外光致荧光光谱, 并用 Shimadzu UV-240 紫外-可见透射光谱仪测量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的光透过率和吸收边。

3. 结果与讨论

在白宝石衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜光亮透明, 与白宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜相比^[12], $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的透明性更好. 利用扫描电子显微镜观察各样品的表面形貌, 白宝石衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜晶粒致密, 表面均匀, 平整度很高, 没有发现如 Si 衬底上生长得到的 ZnO 薄膜那样当厚度超过数百纳米就会出现表面开裂的现象. 这可能是 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg-O 离子键弹性较大, 从而使薄膜的柔性增强的缘故^[7].

图 1(a) 所示为采用 Mg 组分为 18 at.% 的 $(MgO)_{0.18}(ZnO)_{0.82}$ 靶源所制备的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 x 射线衍射曲线. 为突出立方与六方相薄膜在晶体结构上的差异, 图 1(c) 给出了六方 ZnO 薄膜的 XRD 结果以供比较. 六方 ZnO 具有沿(0001)晶面的择优取向性. 在图 1(a) 上除白宝石衬底峰外仅有立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的(111)(222)衍射峰, 没有出现六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的(0002)峰 (这与 Choopun 等人^[8]利用 PLD 法得到的结果是一致的), 且立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的这两个衍射峰与立方 MgO 的(111)(222)衍射峰位很接近. 进一步的研究还发现, 随着 Mg 组分的增大, 立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的(111)(222)峰逐渐增强. 此外, 图 1(a) 上立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的(111)晶面的线宽 (FWHM) 仅为 0.22° , 说明其有好的晶体质量. 但该线宽 (0.22°) 与白宝石衬底上生长的 ZnO(0002)晶面的线宽 (0.19°)^[12] 相比较, 后者的线宽更窄, 这是因为 ZnO 和白宝石衬底具有相同的六方相晶体结构, 而立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶体结构则与白宝石的不同, 因而会在膜层与衬底的界面处产生应变, 当薄膜厚度增大, 应变发生弛豫, 位错的产生导致了立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的(111)晶面衍射峰的展宽. 根据立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的衍射峰位 ($2\theta = 36.9^\circ$) 得到立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶格常数为 $a = 0.42180\text{nm}$, 它与立方 MgO 的晶格常数 (0.42112nm) 相比, 晶格失配仅为 0.16% . 这使得在白宝石衬底上生长高质量的

立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ /MgO 异质结构成为可能.

图 1(b) 给出的是选用 Mg 组分为 4 at.% 的 $(MgO)_{0.04}(ZnO)_{0.96}$ 的靶源, 在相同生长条件下所得样品的 XRD 结果. 可见除了立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的衍射峰外, 还存在六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ (0002) 晶面的衍射峰 ($2\theta = 34.9^\circ$). 我们认为六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的形成是薄膜中 Mg 部分取代了 ZnO 中 Zn 的晶格位置的缘故. 由于 Mg^{2+} 离子半径 (0.078nm) 比 Zn^{2+} (0.083nm) 的小, Mg 部分取代 ZnO 中 Zn 的晶格位置使得所形成的六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶格常数比 ZnO 的小, 晶面间距变小, 根据布拉格公式知六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ (0002) 晶面的衍射角将比 ZnO(0002) 晶面的大, 这与图 1(b)(c) 的测量结果相符. 此时薄膜既有六方结构又含有立方结构的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶粒, 这一现象在 Vispute 小组的 PLD 方法获得的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜中也存在^[8].

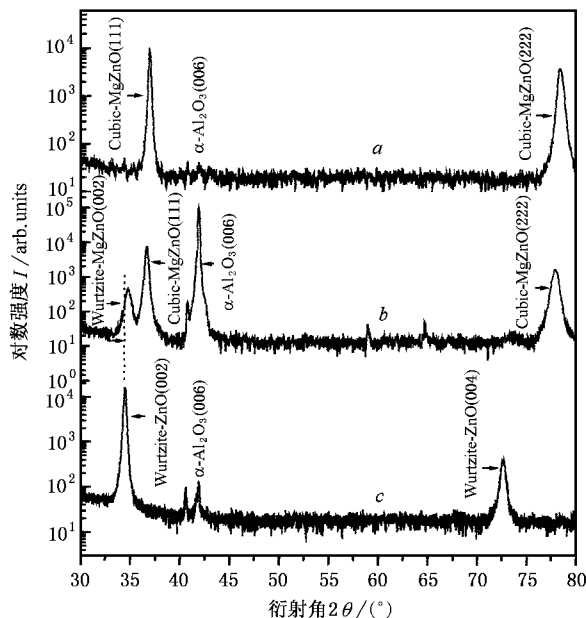


图 1 sapphire 衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的 x 射线衍射摇摆曲线 a 为立方 $Mg_xZn_{1-x}O$; b 为六方-立方 $Mg_xZn_{1-x}O$; c 为六方 ZnO

当靶源中 MgO 含量高于 10 at.% 时, Zn 则部分取代了立方相 MgO 中 Mg 的晶格位置, 图 1(a) 所示是用 Mg 组分为 18 at.% 的 $(MgO)_{0.18}(ZnO)_{0.82}$ 靶源在白宝石上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 XRD 测试结果, 可见没有六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 衍射峰的存在, 此时得到的是沿(111)晶面取向的立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜. 另外, 随着靶源 MgO 含量由 4 at.% 增加到 18 at.% 立

方 $Mg_xZn_{1-x}O$ (111) 晶面衍射峰线宽则从 0.3° 减小至 0.22° , 相应地晶粒尺寸由 101.6nm 增大到了 258.7nm . 说明随着立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 Mg 含量的增加, 薄膜的晶体质量得到提高.

$Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg 组分是通过电子能量色散 x 射线 (EDX) 测量来确定. 由于 sapphire 衬底的绝缘性, 受电子束轰击时易造成电荷积聚, 因而利用 EDX 检测该衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg, Zn 组分时会产生较大偏差. 为此通过检测相同条件下 Si 衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 Mg, Zn 组分, 来说明 Mg 组分的改变对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体结构的影响. 结果表明, 随着靶源 Mg 含量的提高 (分别为 4 at.%, 10 at.%, 18 at.%) 所制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 Mg 含量随之提高, 并且薄膜中的 Mg 含量要比相应靶源中的 Mg 含量高. 结合 XRD 和 EDX 的测量表明, 随着 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 Mg 组分的增加, 立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ (111) 晶面间距随之减小, 晶格常数依次为 0.42551nm , 0.42422nm , 0.42180nm , 这与立方 MgO 的晶格常数 (0.42112nm) 相比, 晶格失配度分别仅为 1.04%, 0.74%, 0.16%. 说明立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶格常数随薄膜中 Mg 含量的增大呈现线性减小的趋势, 并逐渐接近 MgO 的晶格常数值.

图 2 是 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的紫外—可见透射光谱, 在可见光区的光透过率很高, 在 95% 以上. 比较用不同 Mg 含量的靶源生长得到的各样品的光学吸收边, 发现随着 Mg 含量的增大, 吸收边逐渐蓝移. 由于 MgO 的带隙为 7.7eV ^[13], 而 ZnO 的为 3.37eV , 因此改变 Mg 的比例可以较大范围的调节 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的带隙. 图 2(b) 对应于 Mg 含量 4 at. %

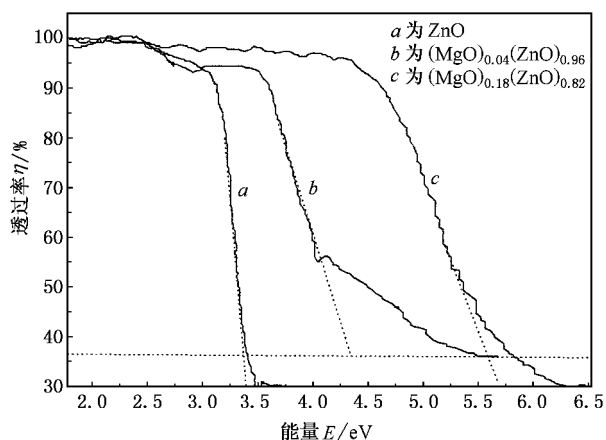


图 2 sapphire 衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的紫外透射光谱

的靶源所制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 可见在图 2(b) 的紫外波段存在两个吸收边, 结合该样品的 XRD 谱线, 我们认为这是 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜具有立方、六方相混晶结构的表现. 位于 4.3eV 处的吸收边对应六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的吸收, 位于 5.5eV 处的吸收边对应于立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的吸收. 说明采用 Mg 含量为 4 at. % 靶源时, 得到的是具有六方和立方混合晶相结构的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜. 这一现象在用 PLD 所制备的立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的透射光谱上也同样存在^[8].

图 3 为用不同 Mg 含量的靶源生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的紫外光致发光 (UVPL) 图谱, 激发波长为 260nm . 实验发现当靶源中的 MgO 含量高于 10 at. % 时, 各个样品的发光特性很相似, 发光峰位在同一波长. 在 XRD 及透射光谱上也观察到了类似的现象, 即在更高的 Mg 含量下立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ (111) 晶面的衍射峰位及吸收边位置均不再移动, 表明 Mg 在 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的含量达到了饱和. 与二元系 ZnO 薄膜的光致发光谱相比, 图中所示 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的发光峰均有不同程度的蓝移, 可见随着薄膜中 Mg 含量的增加薄膜的带隙得到展宽; 当靶源中的 Mg 含量达 18 at. % 时, 荧光峰由 399nm 蓝移至 332nm 处, 且发光强度提高了 1.75 倍, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的这一特性将有助于拓展紫外发光器件的研制领域. 图 3(c) 中荧光峰出现在 332nm 处, 对应的能量值为 3.73eV , 与图 2(c) 的吸收边所对应的带隙 5.65eV 相比, 小 1.92eV , 说明该峰既非带—带跃迁峰, 也非激子发光峰, 可能是薄膜中的杂质或缺陷能级引起的发光峰. 相同条件下, 图 3(b) 薄膜中的 Mg 含量低, XRD 测量表明该 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜既有立方结构又

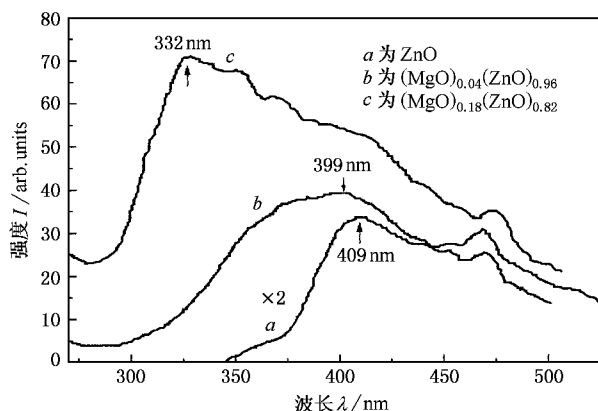


图 3 sapphire 衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的紫外光致发光谱

有六方结构,在 399nm 附近宽而平坦的峰位很可能正是由这两种不同结构的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体发光叠加的结果.

4. 结 论

采用电子束反应蒸发技术在白宝石衬底上低温生长了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜.薄膜表面平整,可见光透过率高.紫外—可见透射光谱及 XRD 分析表明,随着薄膜中 Mg 组分的增大, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的晶体

结构由六方、立方相共存结构转变到单纯的立方相结构, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的光学带隙相对于 ZnO 带隙的蓝移量逐渐增大,且立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶格常数与 MgO 的晶格常数进一步接近,这有助于立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ /MgO 异质结构的制备.本文在白宝石衬底上制得的立方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜具有沿(111)晶面择优生长的特点,这在国内尚属首次,其光学特性也与以往利用 MBE,PLD 等方法生长的六方 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜不同,它为研制新型紫外发光器件开辟了新途径.

- [1] Koch M H , Timbrell P Y and Lamb R N 1995 *Semicond . Sci . Technol .* **10** 1523
- [2] Vanheusden K , Seager C H , Wairen W L , Tallant D R , Caruso J , Hampden-Smith M J and Kodas T T 1997 *J . Lumin .* **75** 11
- [3] Yang Z K , Yu P , Wong G L , Kawasaki M , Ohtomo A , Koinuma H and Segawa Y 1997 *Solid State Commun .* **103** 459
- [4] Wu H Z , Xu X L , Qiu D J , He K M and Shou X 2000 *Chin . Phys . Lett .* **17** 694
- [5] Scheer R , Walter T , Schock H W , Fearheiley M L and Lewerenz H J 1993 *Appl . Phys . Lett .* **63** 3294
- [6] Bagnall D M , Chen Y E , Zhu Z and Yao T 1997 *Appl . Phys . Lett .* **70** 2230
- [7] Ohtomo A , Kawasaki M , Koida T , Masubuchi K and Koinuma H *et al* 1998 *Appl . Phys . Lett .* **72** 2466
- [8] Choojun S , Vispute R D , Yang W , Sharma R P , Venkatesan T and Shen H 2002 *Appl . Phys . Lett .* **80** 1529
- [9] Zou L , Wang L , Huang J Y , Zhao B H and Ye Z Z 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 935 (in Chinese) [邹 璐、汪 雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935]
- [10] Sun H D , Makino T , Tuan N T and Segawa Y 2000 *Appl . Phys . Lett .* **77** 4250
- [11] Qiu D J , Wu H Z , Chen N B and Xu T N 2003 *Chin . Phys . Lett .* **20** 582
- [12] Qiu D J , Wu H Z , Xu X L and Chen N B 2002 *Chin . Phys . Lett .* **19** 1714
- [13] Jin B J , Im S and Lee Y 2000 *Thin Solid Films* **366** 107

Structural and optical studies of $Mg_xZn_{1-x}O$ films grown on sapphire^{*}

Chen Nai-Bo¹⁾ Wu Hui-Zhen^{1,2)†} Qiu Dong-Jiang¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

²⁾ State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 23 April 2003; revised manuscript received 28 June 2003)

Abstract

Low-temperature epitaxy of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films is achieved on sapphire substrates by the reactive electron beam evaporation. X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive x-ray (EDX) analyses of the films demonstrate that the structure of $Mg_xZn_{1-x}O$ depends upon the concentration of Mg in the films. With the increase of Mg concentration, the structure of $Mg_xZn_{1-x}O$ changes from the wurtzite crystal structure of ZnO to the cubic one with lattice constant similar to that of MgO. By the measurements of UV-visible transmission and ultraviolet photoluminescence spectra of the $Mg_xZn_{1-x}O$ films, it is found that the absorption band edge of $Mg_xZn_{1-x}O$ is blue shifted obviously with the increase of Mg concentration, indicating the absorption band edge of $Mg_xZn_{1-x}O$ becomes wider. However, the lattice mismatch between cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ film and MgO is small (0.16%).

Keywords: reactive e-beam evaporation, $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films, structural and optical properties

PACC: 8115G, 7865, 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174064) and the Shanghai-Applied Materials Foundation (AM-Foundation No.0214).

[†] Email: hzhu@emb.zju.edu.cn