

MOCVD 法制备 MgZnO 合金薄膜*

张源涛 朱慧超 崔勇国 张宝林 杨树人 杜国同

(吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子国家重点实验室, 长春 130023)

摘要: 采用金属有机化学气相沉积方法在 C 面蓝宝石衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金薄膜. c 轴取向的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜在 $600\sim 630^\circ\text{C}$ 温度下沉积. 通过 X 射线衍射和透射光谱研究了薄膜的结构和光学特性. 研究表明当 x 的取值小于等于 0.39 时, 合金薄膜保持 ZnO 的六角形纤锌矿结构, 没有观察到 MgO 分相, 此时薄膜的能带宽度可以在 $3.3\sim 3.95\text{eV}$ 之间调节.

关键词: 金属有机化学气相沉积; MgZnO 合金薄膜; II-VI 族半导体材料

PACC: 6855; 7840; 8115

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0102-04

1 引言

ZnO 是一种宽带隙半导体材料, 室温下它的带隙宽度为 3.37eV , 激子束缚能高达 60meV . 近年来, 由于 ZnO 在许多方面的潜在应用价值, 例如: 气体传感器、太阳能电池、光探测器、发光管等等, 而被广泛地研究. 特别是 1997 年日本和香港科学家首次实现了室温光泵浦条件下 ZnO 薄膜的紫外受激发射, 之后 ZnO 材料的研究已经成为国际光电子领域的研究热点. 但是在 ZnO 方面的研究工作还有很多问题等待解决, 对于 ZnO 基的紫外光电设备的应用来说, 异质结和量子阱的生长是一个关键问题, 它是与制备 p 型 ZnO 薄膜同等重要的一个研究方向. 要实现这一目的就必须找到相互间晶格常数匹配且带隙可调的半导体材料. 参照 GaN 和 ZnSe 的研究结果, 通过在 ZnO 晶格中引入适当浓度的 Mg^{2+} 离子, 而得到的三元材料 $MgZnO$ 不但具有与 ZnO 相似的六方结构和光学特性, 而且可以在一定范围内增大或者减少能带宽度. 目前, 制备三元材料 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的方法很多, 例如脉冲激光沉积 (PLD)^[1]、磁控溅射 (sputtering)^[2]、分子束外延

(MBE)^[3] 和金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[4] 等. 其中, MOCVD 法具有可以大面积生长, 原子组分容易控制和适于工业生产等优点, 因此 MOCVD 法是一种有前途的生长高质量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的外延技术. 我们采用 MOCVD 系统在 C 面蓝宝石衬底成功地制备了高质量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.39$) 薄膜.

2 实验

利用 MOCVD 系统在 C 面蓝宝石衬底上生长 $MgZnO$ 合金薄膜, 该系统采用无极变速高速旋转的衬底座, 旋转速度可在 $0\sim 1000\text{r/min}$ 内变化, 系统的真空度可以达到 10^{-3}Pa . 我们对原有的 ZnO-MOCVD 系统进行了改装, 在保持原有设备基础上, 新增加一条 Mg 源掺杂气路. 锌源和氧源依然采用二乙基锌 (DEZn) 和氧气 (O_2), 镁源则采用二茂镁 (Cp_2Mg), 氩气为载气. 在我们发表的文章^[5,6]中, 已经报道了反应室机构和制备 ZnO 薄膜的细节. 三元 $MgZnO$ 薄膜的生长温度在 $600\sim 630^\circ\text{C}$ 之间, 通过 Cp_2Mg 的氩气流量在 $0\sim 20\text{sccm}$ 之间变化, Mg 源瓶温度保持在 $50\sim 60^\circ\text{C}$. 通常 ZnO 薄膜的生长速

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2001AA311130) 和国家自然科学基金 (批准号: 60177007, 60176026) 资助项目

张源涛 男, 1976 年出生, 博士研究生, 现主要从事 ZnO 薄膜材料的生长及其器件研究.

杨树人 男, 1936 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事半导体材料研究.

杜国同 男, 1945 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事半导体材料和器件研究.

2004-10-21 收到, 2004-12-09 定稿

率大约 $1.5\mu\text{m}/\text{h}$,但是由于 Cp_2Mg 低的蒸气压导致 MgZnO 薄膜下降到大约 $0.6\sim 0.7\mu\text{m}/\text{h}$. 生长的样品采用 X 射线衍射测量其结晶情况,通过透射光谱测量分析其能带宽度,薄膜中 Mg 和 Zn 的含量采用 X 射线光电子能谱(XPS)测定(误差小于 1%).

3 结果与讨论

图 1 所示为不同 Mg 含量 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 XRD 谱.从图中可以看出,当 $x\leq 0.39$ 时只能观察到来自于 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的(002)衍射峰,而没有出现其他杂峰,这说明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜保持着 ZnO 的纤锌矿结构,没有 MgO 的分相出现.由于 Mg^{2+} 离子半径 (0.057nm) 比 Zn^{2+} 离子半径 (0.060nm) 略小,随着 Mg^{2+} 离子含量的增加,ZnO 晶格会发生微小的变化,在 XRD 谱上可以看到(002)衍射峰峰位向着大角度方向移动,这意味着 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜 c 轴的晶格常数逐渐减小.继续增加 Mg^{2+} 离子含量,当 x 值超过 0.39 时在 $2\theta=34.9^\circ$ 又出现一个新的衍射峰.经查表可知,此峰对应于 MgO 的(111)晶向的衍射峰.这说明当 Mg^{2+} 离子含量达到一定值时,只有一部分 Mg^{2+} 离子进入了 ZnO 的晶格,形成纤锌矿结构的晶粒,其余的 Mg^{2+} 离子则形成了立方相结构的 MgO,所以在 XRD 谱上出现了两个衍射峰.当 Mg^{2+} 离子的浓度远大于 Zn^{2+} 离子时,合金薄膜显现出单一的 MgO 立方相结构,而没有与 ZnO 有关的衍射峰.以上这些结构说明了 Mg^{2+} 离子的掺杂浓度在一定氛围内能保持 ZnO 的六方结构,超过这一限制就有 MgO 分相出现,甚至完全转化为立方相结构的 MgO.

室温下 ZnO 的能带宽度为 3.3eV ,而 MgO 则高达 7.7eV ,所以 Mg^{2+} 离子掺入 ZnO 形成的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜的能带宽度和 ZnO 相比应该有所变化.为了测得合金薄膜的能带宽度,首先测量了合金薄膜室温下的透射光谱,如图 2 所示,透射谱的测量范围在 $200\sim 800\text{nm}$ 之间.从图上可以看出,这些薄膜在可见区($400\sim 800\text{nm}$)有很高的透过率,并且在紫外区都有一个陡峭的吸收边,这个吸收边随着 Mg^{2+} 离子含量的增加逐渐蓝移. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜吸收边较之 ZnO 吸收边的蓝移说明了能带宽度的变化.

为了准确地测定 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜能带宽度的变化,我们采用绝缘体中的光跃迁推广理论进行计

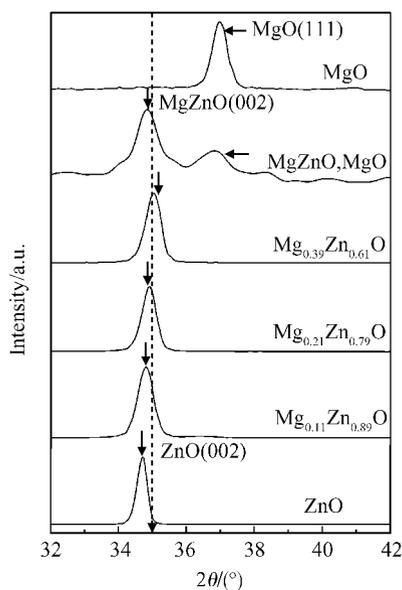


图 1 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films with different x

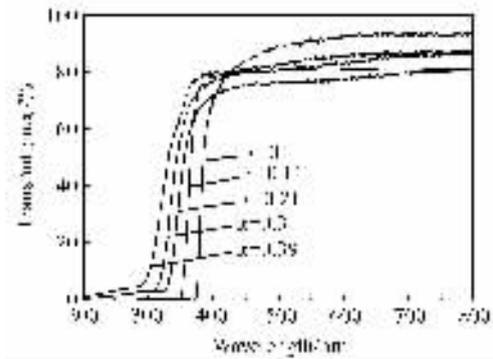


图 2 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的透射光谱

Fig. 2 Room temperature transmittance spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films

算.合金薄膜的吸收系数 α 满足下面的直接跃迁公式:

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$$

其中 E_g 是光学带宽; A 是一个常数.吸收系数 α 可以通过透射系数计算, α 和透射系数满足关系式:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d)$$

其中 T 是透射系数; R 是反射系数; d 是膜厚.根据 $\alpha^2 \propto h\nu$ 的函数关系作图(图 3 所示),线性部分外推到能量轴,交点即为 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的能带宽度.所得到的能带宽度随合金薄膜中 Mg^{2+} 离子含量变化如图 4 所示.从图中可以看出,随着合金薄膜中 Mg^{2+} 离子含量的增加,能带宽度几乎呈线性增

加. 保持纤锌矿结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜最大能带宽度为 3.95eV ($x=0.39$). 这一结构说明 Mg^{2+} 的掺入增加了薄膜的能带宽度. 由于 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜具有与 ZnO 相同的六角型晶体结构且具有更大的禁带宽度, 这就为制备 $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 超晶格打下了基础.

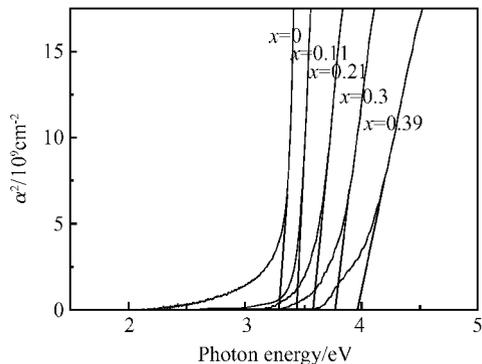


图 3 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜吸收系数平方 α^2 与光子能量的函数关系

Fig. 3 Squared absorption coefficient α^2 plots of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films as a function of photon energy

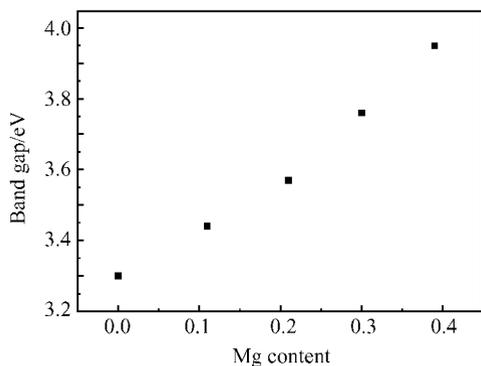


图 4 不同组分 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的能带宽度变化

Fig. 4 Variation of the band gap of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a function of Mg content

4 结论

我们采用 MOCVD 法成功地制备了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜, 并通过 X 射线衍射和透射光谱分析了薄膜的结构和光学特性. 结果表明, 当 $0 \leq x \leq 0.39$ 时, 合金薄膜能够保持 ZnO 的六角晶体结构, 超过这个限制就会出现 MgO 相分. 在这一范围内合金薄膜的能带宽度在 $3.3 \sim 3.95\text{eV}$ 之间变化.

参考文献

- [1] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, et al. Optical and structural properties of epitaxial $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(21): 3327
- [2] Minemoto T, Negami T, Nishiwaki S, et al. Preparation of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 173
- [3] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, et al. Thermal stability of supersaturate $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterointerfaces. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(26): 980
- [4] Muthukumar S, Zhong J, Chen Y, et al. Growth and structural analysis of metalorganic chemical vapor deposited (11 $\bar{2}$ 0) $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 0.33$) films on (01 $\bar{1}$ 2) R-plane Al_2O_3 substrates. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(5): 742
- [5] Wang X Q, Du G T, Gu C Z, et al. Two-step growth of ZnO thin films on diamond/Si by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition. *J Phys D: Appl Phys*, 2002, 35: L1
- [6] Wang X Q, Yang S R, Yang X T, et al. ZnO thin film grown on silicon by metal-organic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2002, 243: 13

MgZnO Alloy Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*

Zhang Yuantao, Zhu Huichao, Cui Yongguo, Zhang Baolin, Yang Shuren, and Du Guotong

(*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science
and Engineering, Jilin University, Changchun 130023, China*)

Abstract: High-quality $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films are successfully grown on C-plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition at $600\sim 630^\circ\text{C}$. The structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films are investigated using X-ray diffraction and the transmittance spectrum. The alloy thin films keep the wurtzite structure and MgO phase separation is not observed with Mg content up to 0.39. The optical bandgaps of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys ($0\leq x\leq 0.39$) range from 3.3 to 3.95eV.

Key words: metalorganic chemical vapor deposition; MgZnO alloy thin films; semiconducting II-VI materials

PACC: 6855; 7840; 8115

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0102-04

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China(No. 2002AA311130), and the National Natural Science Foundation of China(Nos. 60177007,60176026)

Zhang Yuantao male, was born in 1976, PhD candidate. He is engaged in research on growth of ZnO thin films and devices.

Yang Shuren male, was born in 1936, professor. He is engaged in research on semiconductor materials.

Du Guotong male, was born in 1945, professor. He is engaged in research on semiconductor materials and devices.

Received 21 October 2004, revised manuscript received 9 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics