

# 脉冲激光沉积法生长 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜\*

邹 璐 叶志镇 黄靖云 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 采用脉冲激光沉积法, 生长出没有组分偏析, 晶体质量好的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜( $x = 0.2$ )。研究了衬底温度对  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  薄膜晶体质量、晶粒度大小的影响, 发现最佳衬底温度为 650℃左右。对  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  薄膜进行了光致发光分析, 发现相对  $ZnO$  晶体有 0.4eV 的蓝移。

**关键词:**  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜; 合金; X 射线衍射; PL 谱

**PACC:** 6150C; 8110; 8120; 6855

中图分类号: TN 304.2<sup>1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)12-1291-04

## 1 引言

$ZnO$  是 II-VI 族化合物半导体材料, 其禁带宽度为 3.3eV<sup>[1]</sup>, 纤锌矿结构, 属于六方晶系, 晶格常数  $a = 0.325\text{nm}$ ,  $c = 0.521\text{nm}$ <sup>[2]</sup>。 $ZnO$  在很多领域有着广阔的应用前景<sup>[3~5]</sup>, 尤其是在光电子学等交叉学科领域中, 如压电换能器、显示器件、太阳能电池、气敏传感器、紫外探测器、激光器、光波导等。 $ZnO$  薄膜的优良光电性能主要来自于  $ZnO$  晶体的  $c$  轴择优取向。目前, 由于光泵浦  $ZnO$  紫外激射的发现和自形成谐振腔的获得, 使得利用  $ZnO$  制作紫外激光器的前途变得更加光明, 从而  $ZnO$  成为研究热点。若将  $ZnO$  与  $MgO$  形成合金  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , 由于  $MgO$  的禁带宽度为 7.7eV, 随着  $Mg$  含量的不同, 即  $x$  的不同,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  合金的禁带宽度也会随之变化。 $x$  从 0% 变到 40%, 禁带宽度则可以从 3.3eV 变到 4.0eV<sup>[6]</sup>, 制得的半导体激光器可以覆盖从蓝光到紫外光以外的区域。此外,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  还可以用于  $Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO$  超晶格、量子阱、异质结等, 具有重要的应用前景。

$ZnMgO$  薄膜的制备方法有很多种, 常用的有磁控溅射、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积

(PLD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)、溶胶-凝胶(SOL-GEL)等。其中 PLD 法具有衬底温度较低, 沉积参数易控, 易保持薄膜与靶成分一致, 薄膜成分均匀以及容易实现掺杂, 生长的薄膜质量较好等优点<sup>[7]</sup>, 并且, 由于 PLD 方法的沉积速率可以很好控制, 容易实现多层结构和超晶格。

许多研究小组进行了  $ZnMgO$  薄膜的研究<sup>[5~8]</sup>, 由于 Si 衬底有大的晶格失配, 并且容易使薄膜成三维岛状生长, 为了获得晶体质量较好的  $ZnMgO$  薄膜, 他们都是以蓝宝石或  $SCAlMgO_4$  (SCAM) 为衬底。而本文以  $\phi 7\text{mm}$  硅片为衬底, 用 PLD 方法, 得到晶体质量较好的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜。以 Si 为衬底可以将光电器件与传统硅平面工艺相结合, 具有重要意义。本文研究了不同的衬底温度对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜晶体质量的影响, 且进行了光致发光(PL) 谱测试, X 射线衍射(XRD) 和 PL 谱说明  $ZnMgO$  薄膜的晶体质量较好。

## 2 实验

实验装置主要由一台脉冲准分子激光器和一个沉积腔组成, 脉冲准分子激光器以 KrF 为工作气

\* 国家重大基础研究规划 973 资助项目(编号: G2000068306)

邹 璐 硕士研究生, 专业方向为化合物半导体。

2002-03-10 收到, 2002-04-24 定稿

©2002 中国电子学会

体, 激光波长为 248nm, 频率为 1.5Hz, 沉积腔连接一个机械泵和一个分子泵两级抽气系统. 实验用脉冲激光沉积方法在 p 型 Si 的(100)面沉积  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜. 衬底依次经过氨水、盐酸、氢氟酸清洗, 激光靶是  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  的陶瓷靶, 实验时靶和衬底旋转, 以保持薄膜的均匀性. 靶由高纯的 ZnO 粉末(99.99%)和高纯的 MgO 粉末(99.99%)以 4:1 的摩尔比配成, 即 MgO 的摩尔含量为 20%, 经过研磨、锻压、烧结而成. 实验时的沉积气氛为氧气气氛, 采用合适的氧压, 以保证薄膜的化学计量比. 本底的真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 沉积时间均为 30min, 衬底温度分别为 500、550、600、650 和 700°C, 对应的样品编号分别为 #1、#2、#3、#4 和 #5, 用 XRD 仪(Philip, CuK  $\lambda = 0.15409$  nm)来分析薄膜的晶体质量, 晶粒度大小. 在美国西北大学量子器件研究中心测量光致发光光谱, 分析薄膜的发光性能. 由于在沉积过程中各个成分的熔点, 饱和蒸气压不同, 薄膜的组分不一定与靶材完全一致, 故薄膜中 MgO 含量以  $x$  表示, 即为  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,  $x$  可以由实验所得的 PL 谱计算得到.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 衬底温度对薄膜晶体质量的影响

衬底温度是影响薄膜晶体质量的重要因素. 由于靶材中 MgO 的含量为 20%, 远远小于 MgO 在 ZnO 中的临界固溶度 36%, MgO 不会出现偏析, 此时衬底温度对薄膜组分的影响较小, 所以可以比较衬底温度对薄膜晶体质量的影响. 实验时保持氧压、脉冲频率和生长时间等参数不变, 以  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  陶瓷为靶, 在衬底温度分别为 500、550、600、650 和 700°C 时沉积薄膜, 制得样品 #1、#2、#3、#4 和 #5. 对 5 个样品进行 XRD 测试, 其中 #2、#3、#4 样品的结果如图 1、2、3 所示. 因为 MgO 热平衡时在 ZnO 中的固溶度为 4%<sup>[8]</sup>, 而在这 3 个图中都没有发现 MgO 的峰, 所以薄膜没有 MgO 的偏析, 处于亚稳定状态, Mg 在替代位置形成  $Zn_{1-x}Mg_xO$  合金.

图 1 是衬底温度为 550°C 时 #2 样品的 XRD 图, 可以看到, 除了择优生长的(002)峰之外, 还出现其他峰, 如在 36.2°、47.5°附近出现 ZnO 的(101)峰和(102)峰, (002)峰的强度比(101)峰和(102)峰强得多, 说明 ZnO 薄膜是 c 轴方向择优生长的, 但仍

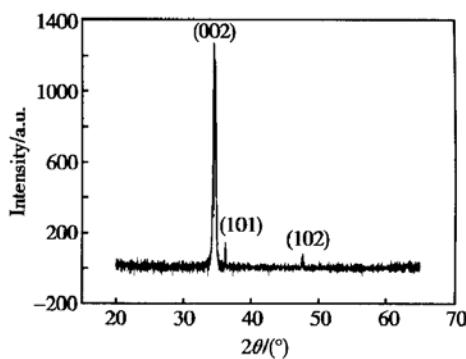


图 1 #2 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectrum of sample #2

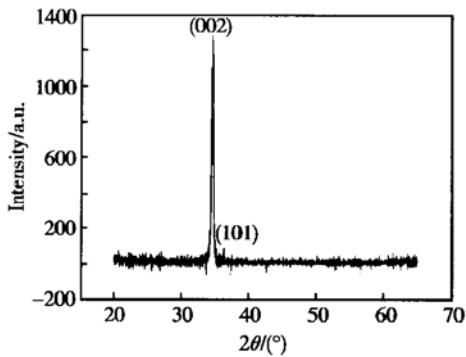


图 2 #3 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectrum of sample #3

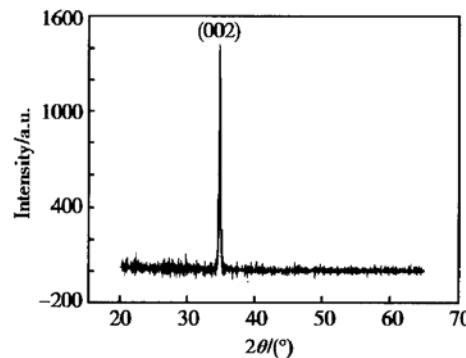


图 3 #4 样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectrum of sample #4

然存在其他生长方向, 此时(002)峰的半高宽为 0.376°. 图 2 是衬底温度为 600°C 时 #3 样品的 XRD 图, 由图 2 可以看到, 随着衬底温度升高, ZnO 出现(002)的强峰和(101)方向的小峰, 与图 1 比, (002)峰更加尖锐, 半高宽变得更窄, 为 0.298°, 显示了 c 轴择优取向的生长. 图 3 是衬底温度为 650°C 时 #3 样品的 XRD 图, 图中只有一个峰, 即(002)峰, 半高

宽也变得更窄, 为  $0.192^\circ$ , 晶粒尺寸也变得更大。由于脉冲激光沉积法生长的薄膜成分较为均匀, 可以由 XRD 计算薄膜的晶粒度尺寸。依据 5 个样品的 XRD 图, 得到不同衬底温度下(002)峰的半高宽和晶粒尺寸。图 4、5 的横坐标为衬底温度, 纵坐标分别为 XRD 测得的半高宽及晶粒尺寸。由图 4、5 可以看出, 随着衬底温度从  $500^\circ\text{C}$  升高到  $650^\circ\text{C}$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的半高宽越来越窄, 从  $0.376^\circ$  变为  $0.192^\circ$ ; 晶粒尺寸越来越大, 从  $118\text{nm}$  变为  $152\text{nm}$ 。以上表明薄膜的  $c$  轴择优取向, 晶体质量随衬底温

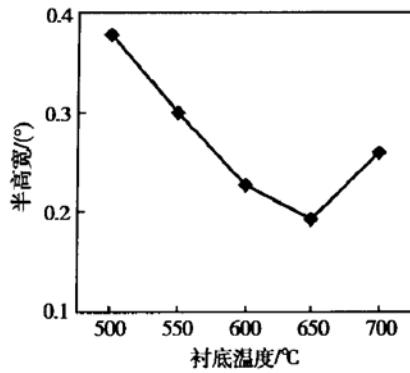


图 4 XRD 半高宽与衬底温度的关系

Fig. 4 Relationship between FWHM and substrate temperature

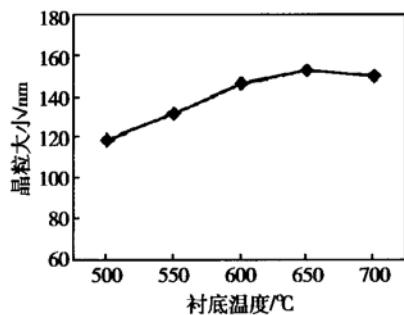


图 5 晶粒大小与衬底温度的关系

Fig. 5 Relationship between grain size and substrate temperature

度的升高得到改善。当衬底温度继续升高到  $700^\circ\text{C}$  时,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的晶粒尺寸略变小, 为  $149\text{nm}$ , 半高宽变大为  $0.260^\circ$ , 说明晶体质量反而下降。根据薄膜生长原理, 其生长过程包括原子在表面的输运过程和成核过程, 当衬底温度比较低时, 衬底上原子的能量比较低, 原子的扩散长度比较短, 不易扩散到合适的成核位置, 生长的薄膜易成为无择优取向

的多晶甚至非晶, 晶体质量较差。当衬底温度升高时, 扩散的原子可以获得足够的能量迁移至成核位置, 从而晶体质量得到改善。但当衬底温度过高时, 薄膜的晶体质量反而下降。这是由于成核过程存在分子的吸附和脱附, 若温度太高, 吸附的氧原子又重新脱附, 导致晶体引入大量缺陷, 薄膜晶体质量变差。在本实验中, 最佳的衬底温度为  $650^\circ\text{C}$ 。

### 3.2 光致发光光谱及其结果分析

为了进一步研究  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的性质, 特别是禁带宽度的变化, 我们挑选 XRD 测试结果较好的<sup>3</sup> 3 样品, 即衬底温度为  $600^\circ\text{C}$  时生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 对其做光致发光光谱分析。测试条件: 激光波长为  $325\text{nm}$ , 频率为  $400\text{Hz}$ , 激发功率为  $50\text{mW}$ , 测试结果如图 6 所示。由图 6 可以看到, 在波长  $330\text{nm}$  处(对应能量为  $3.70\text{eV}$ ), 有一尖锐的峰, 发射边很明显, 这对应于  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的带边发射峰。而  $ZnO$  薄膜 PL 谱的带边发射峰通常出现在波长为  $370\text{nm}$  附近(对应能量为  $3.30\text{eV}$ )。两

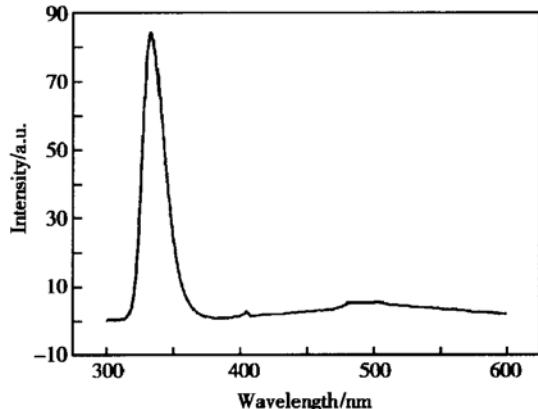


图 6  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜在室温下的光致发光光谱

Fig. 6 PL spectrum of  $Zn_xMg_{1-x}O$  thin film at room temperature

者相比较可以知道,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的带边发射峰发生了较大的蓝移。这是由于 Mg 的替代, 调节了薄膜的禁带宽度, 从而 PL 谱的带边发射峰发生了  $0.4\text{eV}$  的蓝移, 由此可以知道 Mg 的组分为  $19\% \sim 22\%$ 。PL 谱同时还可以反映薄膜的晶体质量和缺陷。质量不完善的晶体除本征峰外, 还会出现因杂质或缺陷而引入的峰。如  $ZnO$  的 PL 谱通常在  $480\sim 550\text{nm}$  出现缺陷峰, 这种黄绿光峰是由于薄膜中的缺陷氧空位引起的<sup>[9]</sup>。Otohomo<sup>[10, 11]</sup>等人的 PL 谱没有给出波长为  $480\sim 550\text{nm}$  时的情况, 其生长的

$Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜是否存在缺陷氧空位无法而知。而在图 6 中, 几乎没有出现 480~550nm 的峰, 由此可以知道我们生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜中氧空位缺陷很少, 薄膜几乎完全符合化学计量比, 说明  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的晶体质量相当好。

## 4 结论

将 MgO 掺入 ZnO 形成  $Zn_{1-x}Mg_xO$  合金薄膜, 随着成分的不同, 可以调节  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的禁带宽度。本文用脉冲激光沉积法, 在 Si 衬底上, 不同温度下生长  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜。通过 XRD 测试, 发现在衬底温度为 650°C 时生长的薄膜晶体质量最好; PL 谱表明, 通过 Mg 的加入,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的禁带宽度得到调整, 为 3.70eV, 比 ZnO 薄膜更宽。由 PL 谱的结果可以估算出 Mg 的组分为 19%~22%, 与靶材的组分相近。同时 PL 谱中未有明显的缺陷或杂质发射峰, 进一步验证了在 650°C 时生长的薄膜晶体质量很好。用 PLD 在 Si 上生长 c 轴择优取向的, 晶体质量完好的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 测得晶体半高宽仅为 0.192°, PL 光谱几乎没有缺陷发射峰。

通过 MgO 的加入, 调节了 ZnO 的禁带宽度, 为  $Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO$  超晶格, 紫外半导体激光器的实现

奠定了基础。

## 参考文献

- [1] Srikant V, Clarke D R. J Appl Phys, 1998, 83(10): 5447
- [2] King S L, Gardeniers J G E. Appl Surf Sci, 1996, 96~98: 811
- [3] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8): 1015 (in Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等。直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. 半导体学报, 2001, 22(8): 1015]
- [4] Kouji Omichi, Kazuhiko Kaiya, Naoyuki Takahashi, et al. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11: 262
- [5] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Appl Phys Lett, 1997, 70: 2230
- [6] Park W I, Yi Gyuchul, Jang H M. Appl Phys Lett, 2001, 79(13): 2022
- [7] Craciun V, Singh R K. Appl Surf Sci, 2000, 168: 239
- [8] Segnit E R, Holland A E. J Appl Phys, 1999, 75: 3327
- [9] Leiter F H, Alves H R, Hofstaetter A, et al. Phys Status Solidi B, 2001, R4~R5(1): 226
- [10] Ohtomo A, Kawasaki M, Sakurai Y, et al. Mater Sci Eng B, 1998, 56: 263
- [11] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75: 980

## Growth of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Films by Pulsed Laser Deposition\*

Zou Lu, Ye Zhizhen, Huang Jingyun and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** High quality  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films are grown on Si substrates by pulsed laser deposition (PLD), in which  $x = 0.2$ . No phase separation is observed. The effects of substrate temperature to the quality and grain size of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  crystal are discussed, and the most appropriate substrate temperature is 650°C. PL spectrum is also employed to study the optical and the defect properties of  $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$  thin film, and there is a blueshift of 0.4eV compared with ZnO.

**Key words:**  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin film; alloy; X-ray diffraction; PL spectrum

**PACC:** 6150C; 8110; 8120; 6855

**Article ID:** 0253-4177(2002)12-1291-04

\* Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Project (No. G2000068306)

Zou Lu Master, majored in compound semiconductors.

Received 10 March 2002, revised manuscript received 24 April 2002

© 2002 The Chinese Institute of Electronics