

# Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 薄膜的低压 MOCVD 生长与性质\*

刘伟 顾书林 叶建东 朱顺明 秦锋 周昕 刘松民 胡立群 张荣 施毅 郑有焯

(南京大学物理系, 南京 210093)

**摘要:** 利用低压金属有机物气相沉积(LP-MOCVD)技术,采用两步生长法,在(0001)蓝宝石衬底上获得了纤锌矿结构的Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O合金单晶薄膜.实验发现随着Mg原子的增多,ZnMgO的晶格常数逐渐减小.X射线衍射谱中未出现除(0002)峰之外的其他峰位,表明该合金薄膜具有很强的择优取向和较好的晶体质量.室温透射谱与光致发光谱显示,其吸收边或带边发光峰随Mg原子浓度的增加首先出现红移然后出现蓝移.该反常现象与ZnMgO薄膜中产生的杂质缺陷的行为有关.研究表明在MOCVD生长ZnMgO合金薄膜过程中,必须优化与控制反应条件,以抑制杂质缺陷的产生.

**关键词:** 锌镁氧合金; 低压金属有机物气相沉积; X射线衍射; 透射谱; 光致发光谱

**PACC:** 6855; 8115H

**中图分类号:** TN304.054

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2004)07-0809-05

## 1 引言

ZnO是直接带隙半导体材料,在室温下带隙宽度为3.37eV,与GaN相近,而且具有更高的激子束缚能(60meV)和熔点,其机电耦合性能也十分的优异<sup>[1-6]</sup>.此外,ZnO薄膜的外延生长温度比较低,有利于降低设备成本,抑制固相外扩散,提高晶体质量,也易于实施掺杂.因此,ZnO作为一种新型的光电材料,在紫外探测器,发光二极管(LEDs)等领域有着巨大的潜力<sup>[5,7]</sup>.ZnO在紫外电子光学中的应用,关键在于异质结构和量子阱的生长.ZnO薄膜中掺入Mg,形成ZnMgO合金,能有效地调节禁带宽度,可以由原来的3.3eV增加至4.0eV<sup>[8]</sup>.ZnO/Zn-MgO异质结使得ZnO的广泛应用成为可能.

对Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O的研究现在主要集中于采用脉冲激光沉积(PLD)<sup>[3]</sup>和激光分子束外延(L-MBE)技术在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)衬底上生长<sup>[5,9,10]</sup>.而用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术的相对较少.虽然Mg在合金中热力学稳定的固溶比为4%,但是目前已经可以用PLD技术生长出含Mg高达36%的

Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O的合金<sup>[11]</sup>.因此,适当的生长条件和设备是可以生长出高组分Mg的亚稳态材料的.MOCVD在宽带隙材料生长中有其独特的优势,它易于通过改变气体流量制备界面陡峭的异质结或多层不同组分的化合物<sup>[12]</sup>,易于控制速度和掺杂,适合各种半导体异质结外延材料的生长,可以大面积、高速率、低成本、均匀生长出高质量的薄膜.

本文利用低压MOCVD方法生长出较高质量的Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O合金薄膜,并通过多种实验手段对合金薄膜进行了测试和性质分析.

## 2 实验

本实验所采用的薄膜生长技术是低压金属有机化学气相沉积(LP-MOCVD).生长中,采用二乙基锌(DEZn)为Zn源,二茂镁(Cp<sub>2</sub>Mg)为Mg源,O<sub>2</sub>为氧源,反应载气为高纯Ar.为了克服材料生长初期成核对材料生长以及结构性质的影响,本实验采用两步生长法.首先在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)衬底上生长一层低温ZnO薄膜,生长温度为350℃,厚度约为5nm,接着升温到550℃,通过改变气路中Zn源和Mg源载气

\* 国家重点基础研究专项(批准号:G001CB3095),国家自然科学基金(批准号:60276011,60390073)和国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA311060)资助项目

2003-06-12收到,2003-11-09定稿

流量,来控制材料中的 Zn/Mg 比,继续生长 20min. 样品生长过程中 Ar 气总流量和氧气分压保持不变,以避免由于氧气分压不同而引起材料结构与质量的变化,并保证整个过程在富氧条件下进行. 因为二茂镁  $Cp_2Mg$  的蒸气压很小,所以在实验中提高了 Mg 源和相应输气管道的温度,同时采用较低的 Mg 源载气压力以增大 Mg 在反应中的流量. 该系列样品的晶体结构质量和光学性质分别采用 X 射线衍射 (XRD)、光致发光谱 (PL)、透射谱进行分析. PL 谱所采用的激发光源为 He-Cd 激光器,激发波长为 325nm,波长分辨率为 0.5nm. 光透射谱测量中,氙弧灯作为光源,用波长分辨率为 2nm 的单色仪及其光探测器来检测样品的透射谱,扫描范围从 200nm 到 600nm.

### 3 结果与讨论

图 1 是分别采用两步生长法得到的 ZnO 和 Zn-MgO 合金的 XRD 图,可以很明显的看出,样品中只有 ZnO 或  $Zn_{1-x}Mg_xO$  (0002) 晶面的衍射峰,没有 Mg (111) 峰和其他峰位,说明这种方法得到的 ZnMgO

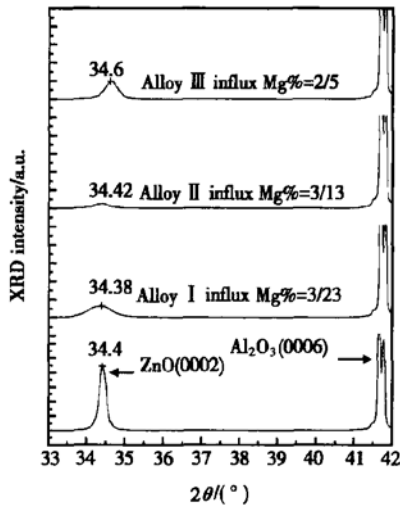


图1 蓝宝石衬底上生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of the ZnMgO samples on sapphire

合金是纤锌矿结构,且具有强烈的  $c$  轴取向的生长特性. 根据布拉格反射公式  $2d\sin\theta = n\lambda$  计算 ZnO 的晶格常数,其中  $\lambda$  为 X 射线的激发波长,我们采用的是  $CuK\alpha 1$  靶,  $\lambda = 1.5405nm$ . 晶格常数  $c$  和两倍衍射角  $2\theta$  具体数值见表 1. 将这些数据以反应气氛中 Mg

的流量为  $x$  轴变量作图,它们之间的变化关系如图 2 所示.

表 1  $Zn_{1-x}Mg_xO$  样品的衍射角和晶格常数数值

Table 1 Diffractive angle and lattice constant of different alloy samples

样品编号	1	2	3	4
反应气中 Mg 的含量	0	3/23	3/13	2/5
$2\theta/(^\circ)$	34.4	34.38	34.42	34.6
晶格常数 $c/nm$	0.527	0.527	0.526	0.524

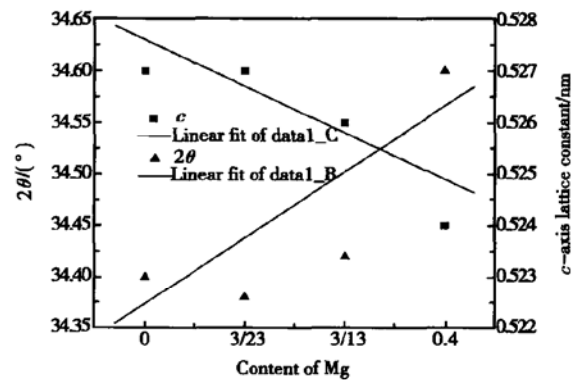


图2 衍射角、晶格常数与 Mg 流量的关系图

Fig. 2 XRD and lattice constant as the function of various Mg flow rate

随着 Mg 原子浓度的增加,合金的晶格常数在减小,这是因为  $Zn^{+2}$  的离子半径为 0.057nm,而  $Mg^{+2}$  的离子半径为 0.060nm<sup>[13]</sup>,当  $Mg^{+2}$  代替晶格中的  $Zn^{+2}$  时,晶体的晶格常数自然会减少. ZnO 的晶格常数标准值为 0.5206nm<sup>[14]</sup>,与我们的 ZnO 样品并不完全一致,这可能与薄膜中的应力和材料质量有关. 而较低掺杂样品的晶格常数低于 ZnO 样品,估计应与实验中 Mg 原子掺杂所引入的杂质缺陷导致材料质量下降有关.

对不同组分的 ZnMgO 样品的光致发光谱进行的研究表明 Mg 原子浓度的变化会导致 ZnMgO 薄膜的光学性质发生相应改变. 但实验发现退火前样品由于 Mg 原子掺杂引起材料质量下降,导致带边发射峰很弱,而带内发射较强. 而在退火后, ZnMgO 薄膜样品则出现了明显的光致发光峰,其室温 PL 谱 (如图 3 所示),在 360~380nm 处有明显的带边发光峰,但峰位并不随着 Mg 源流量的加大而线性变化. 从图中可以看出,在低 Mg 源流量时带边出现了红移,然后随着流量的增大向短波长方向移动. 一般认

为,引起带边移动的因素可能与 Mg 原子在 ZnMgO 中所占的位置有关. 一方面,如果 Mg 原子占据在 Zn 的晶格位置,改变了晶体结构和相应的能带结构,从而使带隙增大,带边出现蓝移<sup>[8]</sup>;另一方面,掺杂 Mg 原子处于间隙态,将可能引入位于导带底和价带顶的缺陷能级,从而导致禁带宽度变窄,带边发生红移<sup>[15,16]</sup>. 在 MOCVD 生长过程中, Mg 流量的变化导致缺陷性质的变化,样品的晶体质量已受到一定影响,因此不能与理论变化规律完全吻合. 同时,其他实验表明退火也将导致 ZnMgO 亚稳态结构发生改变,从而使带边发射峰位与样品组分出现一定的差异,具体结果将另外发表.

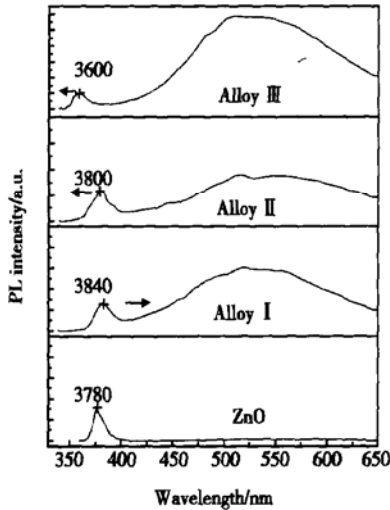


图 3 室温下样品的光致发光谱  
Fig. 3 Photoluminescence spectra of the ZnO films at room temperature

从图 3 可看出, ZnMgO 样品的光致发光谱中还有一个显著的特点,即除了带边发射峰外,它们的带内发射峰都较强. 这可能与间隙态原子有关, Mg 原子的掺入在 ZnMgO 合金中导致了填隙态 Mg 或 Zn 原子和氧空位的出现,从而在禁带中引入了杂质深能级,引发带内辐射<sup>[17]</sup>.

我们通过透射谱,对样品的光学性质作进一步研究,如图 4 所示. 在图 4 中, 340~ 380nm 处存在陡峭的吸收边,透射率急剧增大. 当波长小于 350nm 时,透射率基本保持不变,此为强吸收区. 吸收率的显著增大,反映出 ZnO 和 ZnMgO 合金的本征吸收为电子的直接跃迁过程,说明它属于直接带隙的半导体材料<sup>[18]</sup>. 透射谱的变化规律与 PL 谱的一致,吸收边先出现短暂红移,而后蓝移. 吸收边可以大致反

映材料禁带宽度的变化,进一步证实了以上分析. 材料的禁带宽度并不是简单地随着 Mg 的含量线性变化,它还受到由于掺 Mg 所诱发的晶体缺陷的影响. 另外,比较 ZnO 和 ZnMgO (Alloy III) 的带边低能端,发现掺入 Mg 原子后,晶体在这个范围内吸收相对减少. 这可能由于原来 ZnO 合金中的一些缺陷被 Mg 原子所填充,改变了性质,降低了这个波段的吸收. 但是这个现象并不表明合金的带内吸收相比于 ZnO 有所减弱,从上文中的 PL 谱可以清晰地看到由合金的带内能级所产生的黄带还是十分明显的.

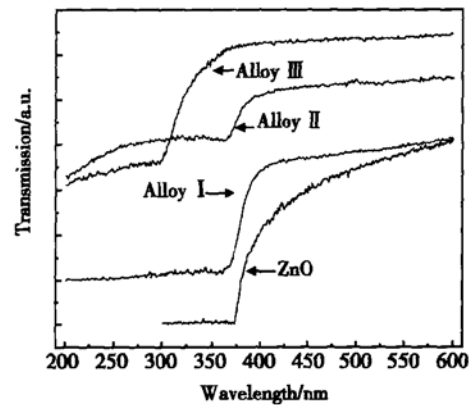


图 4 室温下样品的透射谱  
Fig. 4 Transmission spectra of the ZnMgO films at room temperature

我们对 Mg 含量最高的样品 (Alloy III) 作进一步分析. 由于合金薄膜生长在透明的蓝宝石衬底上,反射率很小,近似忽略,直接由透射谱分析样品的吸收情况,如图 5 所示.

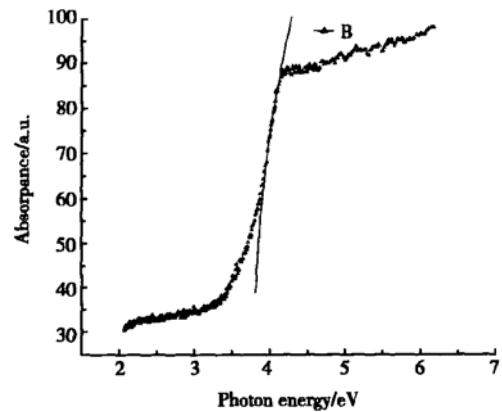


图 5 室温下样品的吸收拟合曲线  
Fig. 5 Simulative curve of absorption spectrum at room temperature

根据吸收系数公式<sup>[16, 18]</sup>

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_{\text{opt}})^{\frac{1}{2}} + \alpha_0$$

其中  $\alpha$  为吸收系数, 与频率有关;  $h\nu$  为光子能量;  $E_{\text{opt}}$  为室温下 ZnO 的光学带隙;  $A$  是与材料有关的系数, 对于直接带隙半导体, 一般为常数;  $\alpha_0$  为一定值, 因为实际情况下, 小于光学带隙时仍有一定的吸收, 并且其强度基本不变. 通过程序进行拟合, 可以求出该样品的带隙宽度为 3.80eV, 与 ZnO 单晶的 3.37eV 有了明显提高. 利用公式<sup>[19]</sup>

$E_g(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) = 3.32 + 2.00x$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ )  
算出  $x = (3.80 - 3.32) / 2 = 0.24$ . 这与俄歇电子能谱(AES)技术测出的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  样品中 Mg 含量为 0.28 的结果基本一致.

## 4 结论

采用 LP-MOCVD 技术, 在蓝宝石衬底上用两步法成功地生长出高组分的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  合金. 合金薄膜的光学性质不仅受到 Mg 含量的影响, 还受 Mg 原子所占位置的影响, 在低组分时表现的尤为明显. 合金薄膜保持了纤锌矿结构, 最大 Mg 含量为 28%. 通过 Mg 的加入, 成功地调节了 ZnO 的禁带宽度. 研究表明在 Mg 原子的掺入控制中, 如何抑制填隙态原子及控制氧空位的产生以提高材料质量和光学性质是 MOCVD 生长高质量合金薄膜和异质结构的关键因素.

## 参考文献

- [ 1 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optical pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 2230
- [ 2 ] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3270
- [ 3 ] Wang Zhijian, Zhang Haiming, Wang Zhujin, et al. Structure and strong ultraviolet emission characteristics of amorphous ZnO films grown by electrophoretic deposition. *J Mater Res*, 2003, 18(1): 151
- [ 4 ] Zou Lu, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Growth of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  films by pulsed laser deposition. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(12): 1291 (in Chinese) [ 邹璐, 叶志镇, 黄靖云, 等. 脉冲激光沉积生长  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  薄膜. *半导体学报*, 2002, 23(12): 1291 ]
- [ 5 ] Lü Jianguo, Ye Zhizhen, Zhang Yinzhun, et al. ZnO films synthesized by solid-source chemical vapor deposition with  $c$ -axis parallel to substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24: 1
- [ 6 ] Wang Qingpu, Zhang Deheng, Xue Zhongying. Photoluminescence of ZnO films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24: 157 (in Chinese) [ 王卿璞, 张德恒, 薛忠营. 射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光. *半导体学报*, 2003, 24: 157 ]
- [ 7 ] Liang S, Sheng H, Huo Z, et al. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J Cryst Growth*, 2001, 225: 110
- [ 8 ] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, et al. Optical and structural properties of epitaxial  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloy. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 3327
- [ 9 ] Ohtomo A, Tamura K, Saikusa K, et al. Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched  $\text{ScAlMgO}_4(0001)$  substrates. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2635
- [ 10 ] Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, et al. Band gap engineering on  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  and  $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  ternary alloy films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1237
- [ 11 ] Park W I, Yi Gyu Chui, Jang H M. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}(0 \leq x \leq 0.49)$  thin film. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2022
- [ 12 ] Wu Ziqin, Wang Bing. *Film growth*. Beijing: Science Press, 2000: 335 [ 吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2000: 335 ]
- [ 13 ] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al.  $\text{ZnMgO}$  as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2466
- [ 14 ] Vispute R D, Talyansky V, Choopun S, et al. Heteroepitaxy of ZnO on GaN its implication for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 348
- [ 15 ] Ye Jiandong, Gu Shulin, Zhu Shunming, et al. The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD. *J Cryst Growth*, 2002, 243: 156
- [ 16 ] Shen Xuechu. *Optical properties of semiconductors*. Beijing: Science Press, 1992: 45 [ 沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1992: 45 ]
- [ 17 ] Ye Jiandong, Gu Shulin, Zhu Shunming, et al. The influence of anneal technique on the properties of high-quality ZnO films. *High Technology Letters*, 2002, 12: 45 (in Chinese) [ 叶建东, 顾书林, 朱顺明, 等. 高质量 ZnO 薄膜的退火性质研究. *高技术通讯*, 2002, 12: 45 ]
- [ 18 ] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics*. Beijing: National Defence Industry Press 1994: 260 [ 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 北京: 国防工业出版社, 1994: 260 ]
- [ 19 ] Chen J, Shen W Z, Chen N B, et al. The study of composition non-uniformity in ternary  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  thin films. *J Phys Condens Matter*, 2003, 15: 475

## LP-MOCVD Growth and Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Thin Film\*

Liu Wei, Gu Shulin, Ye Jiandong, Zhu Shunming, Qin Feng, Zhou Xin, Liu Songmin,  
Hu Liqun, Zhang Rong, Shi Yi and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:**  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films are epitaxially grown on  $Al_2O_3(0001)$  substrates using metal organic chemical vapor deposition. It was found that a thin ZnO buffer layer is needed to achieve wurtzite-type  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film on sapphire. By increasing the content of Mg in the film, the  $c$ -axis constant of film decreases. Furthermore, no significant phase separation is observed by X-ray diffraction measurements, which demonstrates good quality of the film. The abnormal shift of curve in the transmission spectroscopy for  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film at room temperature (first red shift, then blue shift) is due to the property of the defects in alloy films. The study indicates that, in the growing of ZnMgO alloy by MOCVD, growth condition should be optimized in order to avoid defects.

**Key words:**  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ; LP-MOCVD; X-ray diffraction; photoluminescence; transmittance

**PACC:** 6855; 8115H

**Article ID:** 0253-4177(2004)07-0809-05

---

\* Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Project of China(No. G001CB3095), National Natural Science Foundation of China (Nos. 60276011 and No. 60390073) and High Technology Research & Development Program of China (No. 2002AA311060)