

文章编号: 1000-324X(2006)01-0235-04

Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的结构特性研究

张锡健, 马洪磊, 王卿璞, 马 瑾

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

摘 要: 采用射频磁控溅射法在 80°C 衬底温度下制备了 Mg_xZn_{1-x}O ($x=0.23$) 薄膜, 用 X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、喇曼 (Raman) 光谱和原子力显微镜 (AFM) 研究了薄膜的结构特性. XRD 和 HRTEM 分析结果表明 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜为单相六角纤锌矿结构, 且具有沿 c 轴的择优取向, 晶格常数与 ZnO 晶体的近似相等. Raman 光谱不仅揭示 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜具有六角纤锌矿结构, 而且也表明 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的结晶质量比在相同条件下制备的 ZnO 薄膜好. AFM 图像则显示出 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜为多晶结构.

关 键 词: Mg_xZn_{1-x}O; 射频磁控溅射; 结构特性

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

近几年来, 由于对蓝光和紫外光等短波长发光器件的商业需求, II-VI 族化合物半导体材料 ZnO 及其三元合金引起人们的广泛关注^[1,2]. 与 GaN 材料类似, ZnO 具有六角纤锌矿结构和室温宽度为 3.37 eV 的直接带隙. ZnO 的一个显著特点是具有 60 meV 的激子束缚能, 这使得在室温或更高的温度下, 激子能够存在并具有极高的稳定性^[3]. 人们已经观测到 ZnO 材料在室温下的自发辐射和受激辐射^[4]. 在光电子器件制备中, 调制各组成层的光学常数和基本带隙宽度而又保持晶格常数彼此接近对于构建有效异质结是非常重要的^[5]. 目前较普遍地认为 Mg_xZn_{1-x}O 是与 ZnO 构建有效异质结的理想三元合金体系^[6]. 这是由于 Mg²⁺ (0.57 Å) 半径与 Zn²⁺ (0.60 Å) 半径相近, Mg 离子替代晶格中的 Zn 离子后不会引起晶格常数明显变化^[7]. Ohtomo 等人已经报道, Mg_xZn_{1-x}O 的带隙可以通过改变 Mg 含量从 3.3 增加到 4.0 eV, 而 c 轴晶格常数的变化仅为 0.9%^[5].

目前报道的 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜多数是采用脉冲激光淀积 (PLD)、分子束外延 (MBE) 和金属有机物气相外延 (MOVPE) 等方法制备的, 且薄膜生长时的衬底温度极高 (500~650°C)^[5,6,8]. 本文在 80°C 衬底温度下用射频磁控溅射法在硅衬底上制备出 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜, 较系统地研究了低温生长 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜的结构特性.

2 实验

实验设备主要是一台 JPGF-450 型射频磁控溅射仪, 其真空室连接一个由机械泵和分子

收稿日期: 2005-01-05, 收到修改稿日期: 2005-02-23

基金项目: 教育部博士点基金 (20020422056)

作者简介: 张锡健 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 马洪磊. E-mail: hlma@sdu.edu.cn

泵组成的两级抽气系统. 射频电源的晶控频率为 13.56MHz. 溅射靶是 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 陶瓷靶, 靶由纯度 99.99% 的 ZnO 粉末和纯度 99.99% 的 MgO 粉末混合, 经研磨、锻压、烧结而成. 陶瓷靶中的 Mg 含量为 23mol%. 实验中采用氩气 (99.999%) 和氧气 (99.999%) 的混合物作为溅射气体. 衬底和靶间距离为 5cm, 本底真空度为 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 溅射时氩气和氧气分压强分别保持为 1Pa. 衬底温度为 80°C , 溅射功率为 200W, 溅射时间为 30min.

薄膜的结构用 Rigaku D/MAX- γ B 型 X 射线衍射仪 (Cu 射线, 波长为 1.5405\AA) 和 Philips Tecnai 20 U-twin 型高分辨透射电镜测试. 喇曼散射测试用 Jasco Venturo-21 micro 喇曼谱仪, 532nm 的 Ar^+ 离子激光器作为光源, 测试模式为室温背散射几何配置模式. 薄膜的形貌结构用 di Dimension 3000 型原子力显微镜观察.

3 结果和讨论

3.1 X 射线衍射谱分析

图 1 是在相同生长条件下制备的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 ZnO 薄膜的 XRD 图谱, 只有 (002) 衍射峰, 说明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 ZnO 薄膜是单相六角纤锌矿结构, 并且具有一个沿垂直于衬底的 c 轴的择优取向. 在 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱中没有出现 MgO 的分离相. 根据热动力学

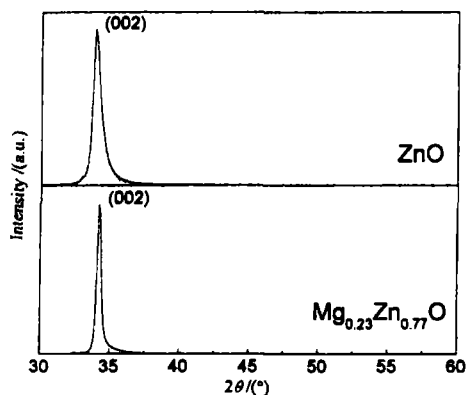


图 1 生长在硅衬底上的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and ZnO films deposited on silicon substrates

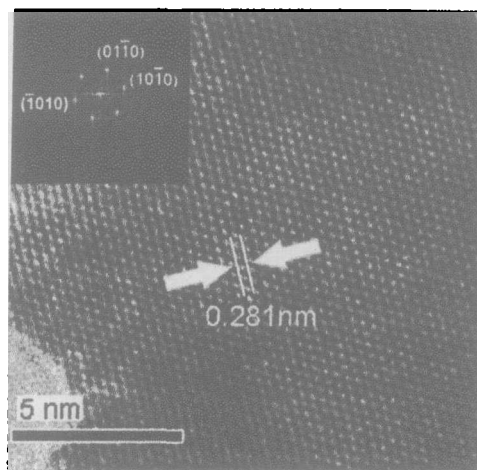


图 2 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 HRTEM 图像

Fig. 2 HRTEM image of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ film

理论, 由等热条件下的 ZnO - MgO 准二元相图可知, Mg 含量超过 4mol% 时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜处于亚稳态^[5]. 射频磁控溅射法可以制备亚稳相薄膜主要是因为溅射离子具有极高的能量, 使轰击出的靶材粒子在到达衬底表面时同样具有高的能量, 到达衬底表面后靶材粒子被迅速冷却, 结晶成膜. 这种生长过程的非平衡特性使我们可以制备热力学溶解度以上的固溶体薄膜. 与 ZnO 相比, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 (002)XRD 峰向大角度方向移动, 说明 Mg 的掺入使薄膜的 c 轴晶格常数减小 ($\text{Mg}_{0.23}\text{Zn}_{0.77}\text{O}$ 薄膜的 c 轴晶格常数比 ZnO 减小 0.9%). 由于 Mg^{2+} (0.57\AA) 半径与 Zn^{2+} (0.60\AA) 半径相似, Mg 替代六角晶格中 Zn 的位置后不会引起晶格常数显著改变^[7], 有利于 $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 异质结的制备. ZnO 和 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 (002)XRD 峰的半高宽分别为 0.57° 和 0.42° , 说明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 具有比 ZnO 薄膜更好的结晶

质量.

3.2 高分辨透射电镜分析

图 2 是 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的高分辨透射电镜图像, 左上角的插图为对应区域的选区电子衍射图像. 透射电镜的入射电子束平行于 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 (0001) 晶向. 图 2 中清晰的条纹图案说明在观测区域内没有缺陷. 由图 2 可以看出 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜是六角结构, 与 XRD 分析结果相符. 晶格面间距 d (图中白色箭头所示) 为 0.281 nm. 考虑到薄膜为六角结构, 由 $a = d / \cos(30^\circ)$ 可以计算出 a 轴晶格常数为 0.324 nm, 与 ZnO 晶体的 a 轴晶格常数相近 (0.325 nm).

3.3 Raman 光谱分析

ZnO 属于六方晶系纤锌矿结构晶体, 空间点群为 $C_{6v}(P6_3mc)$. 在典型 ZnO 的 Raman 谱中, 存在两个明显的特征峰, 位于 437cm^{-1} 最强的一个峰是众所周知的六角 ZnO 的 E_2 对称模, 相应于六角纤锌矿相特征; 位于 579cm^{-1} 的峰对应于六角 ZnO 的 $E_1(\text{LO})$ 振动模, 它的出现可以归因于氧空位和 / 或锌间隙 [9]. 图 3 为生长在硅衬底上的 ZnO 和 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的 Raman 谱, 与 PLD 法生长的 ZnO Raman 谱相似 [9]. 为了避开硅衬底位于 520cm^{-1} 的本征 Raman 峰, Raman 谱被分成两个区域 ($360\sim 500$, $550\sim 1600\text{cm}^{-1}$). 位于 1000cm^{-1} 的宽峰是硅衬底的另一个本征 Raman 峰. ZnO 和 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的 Raman 谱中都出现 E_2 振动模, 说明 ZnO 和 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜为纤锌矿结构. E_1 振动模只出现在 ZnO 薄膜的 Raman 光谱中, 说明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 具有比 ZnO 薄膜更好的结晶质量, 与 XRD 分析结果相符.

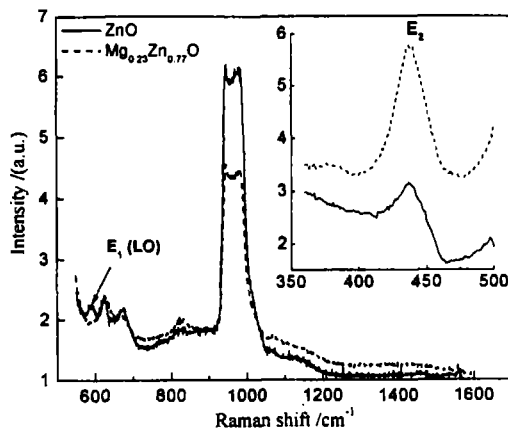


图 3 ZnO(实线) 和 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (虚线) 薄膜的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of ZnO (solid line) and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (dashed line) films

3.4 原子力显微镜分析

图 4 为 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的三维原子力显微镜图像. 可以看出 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜为多晶结构, 并具有沿垂直于衬底的 c 轴的择优取向. 薄膜表面粗糙度均方根为 2.702 nm, 平均晶粒尺寸约为 70 nm.

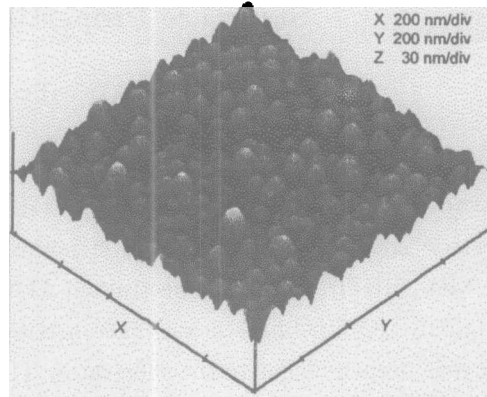


图 4 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的三维 AFM 图像 ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)

Fig. 4 AFM three-dimensional image of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ film ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)

4 结论

用射频磁控溅射法在硅衬底上制备了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜 ($x=0.23$)。用 XRD、HRTEM、Raman 谱和 AFM 研究了薄膜的结构特性。研究结果表明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜为单相六角纤锌矿结构, 具有沿 c 轴的择优取向以及与 ZnO 近似相等的晶格常数。XRD 和 Raman 谱还证明 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜具有比 ZnO 膜更好的结晶质量, 是制备 ZnO/ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 异质结的理想材料。

参考文献

- [1] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, et al. *Applied Physics Letters*, 2001, **78** (4): 407-409.
- [2] Muthukumar S, Zhong J, Chen Y, et al. *Applied Physics Letters*, 2003, **82** (5): 742-744.
- [3] Chen Y, Bagnall D M, Koh H, et al. *Journal of Applied Physics*, 1998, **84** (7): 3912-3918.
- [4] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. *Applied Physics Letters*, 1997, **70** (17): 2230-2232.
- [5] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al. *Applied Physics Letters*, 1998, **72** (19): 2466-2468.
- [6] Ohtomo A, Tamura K, Kawasaki M, et al. *Applied Physics Letters*, 2000, **77** (14): 2204-2206.
- [7] Zhao D X, Liu Y C, Shen D Z, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **234**: 427-430.
- [8] Park W I, Yi G C, Jang H M. *Applied Physics Letters*, 2001, **79** (13): 2022-2024.
- [9] Zeng J N, Low J K, Ren Z M, et al. *Applied Surface Science*, 2002, **197-198**: 362-367.

Structure Properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Films

ZHANG Xi-Jian, MA Hong-Lei, WANG Qing-Pu, MA Jin

(School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films ($x=0.23$) were prepared on silicon substrates by radio frequency magnetron sputtering at 80°C . The structure properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films were studied by using XRD, HRTEM, Raman spectra and AFM. The analyses of XRD and HRTEM indicate that the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films have hexagonal wurtzite single-phase structure and a preferred orientation with c axis perpendicular to the substrates. The lattice constants of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films are similar to those of ZnO films. Raman spectra of ZnO and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films reveal that the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films have not only hexagonal wurtzite structure, but also higher crystalline quality than ZnO films. AFM image indicates that the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films are polycrystalline.

Key words $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; radio frequency magnetron sputtering; structure properties