

# MgZnO 薄膜的制备及其折射率研究

张锡健<sup>1</sup> 袁慧敏<sup>2</sup> 王 统<sup>1</sup> 王卿璞<sup>1\*</sup> 马洪磊<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 山东大学物理学院, 山东 济南 250100; <sup>2</sup> 山东教育学院物理科学与技术系, 山东 济南 250013)

**摘要** 采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备出具有沿  $c$  轴择优取向的多晶 MgZnO 薄膜, 通过 X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 分析表明, MgZnO 多晶薄膜为单相六角纤锌矿结构。TEM 图像还显示出 MgZnO 薄膜的多晶层状生长趋势。在 MgZnO 薄膜的光透射谱中出现陡峭的吸收边, 由透射谱估算出 MgZnO 薄膜的带隙宽度为 3.66 eV。由透射谱数据计算出 MgZnO 薄膜的折射率并拟合出折射率的一阶塞耳迈耶尔 (Sellmeier) 色散方程, 薄膜的折射率随波长增加而减小。由色散方程计算 632.8 nm 波长时薄膜的折射率并与实验测试值比较, 两者相差仅为 1.6%。

**关键词** 薄膜; 宽禁带半导体; 折射率; 射频磁控溅射

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s2.0006

## Fabrication and Refractive Indices of MgZnO Thin Films

Zhang Xijian<sup>1</sup> Yuan Huimin<sup>2</sup> Wang Tong<sup>1</sup> Wang Qingpu<sup>1</sup> Ma Honglei<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Physics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China  
<sup>2</sup> Department of Physical Science and Technology, Shandong Institute of Education,  
Jinan, Shandong 250013, China

**Abstract** MgZnO thin films with a preferred orientation with the  $c$  axis perpendicular to the substrates was prepared on quartz substrates by radio frequency magnetron sputtering. The analysis of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) indicated that the MgZnO polycrystalline films had hexagonal wurtzite single-phase structure. The TEM image of MgZnO polycrystalline film showed the tendency of layer growth. Sharp absorption edge appeared in the transmittance spectrum of the MgZnO film, the fundamental band gap of the MgZnO film was estimated to be 3.66 eV. The first-order Sellmeier dispersion relationship of MgZnO thin film was achieved by calculating of transmittance spectrum. With the increasing of wavelength, the refractive index decreased. The difference was only 1.6% between the values obtained by calculating and testing.

**Key words** thin film; wide band gap semiconductor; refractive index; radio frequency magnetron sputtering

## 1 引 言

近年来由于短波长光电器件存在着广阔的潜在应用前景, 宽带隙半导体材料引起人们的关注<sup>[1~5]</sup>。ZnO 为直接带隙半导体材料, 带隙宽度为 3.3 eV, 在室温下激子结合能高 (约 60 MeV), 受激发射阈值低<sup>[6]</sup>。现已实现了室温下 ZnO 薄膜由激子复合产生的受激发射<sup>[7]</sup>。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。目

前较普遍地认为 MgZnO 是与 ZnO 构建有效异质结的理想三元体系<sup>[8]</sup>。这是由于  $Mg^{2+}$  (0.057 nm) 半径与  $Zn^{2+}$  (0.060 nm) 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<sup>[9]</sup>。Ohtomo 等<sup>[10]</sup>已经报道, MgZnO 的基本带隙可以通过改变 Mg 含量从 3.3 eV 增加到 3.99 eV, 而晶格常数的变化仅为 1%。由此可见, MgZnO 薄膜既可以作 ZnO/MgZnO 量子阱和超晶格器件的势垒层, 也可以直接作为紫外发光材料。

**基金项目:** 国家基础科学人才培养基金 (J0730318) 资助课题。

**作者简介:** 张锡健 (1978—), 男, 博士, 讲师, 主要从事宽禁带半导体材料方面的研究。E-mail: zhangxijian@sdu.edu.cn

\* **通讯联系人。** E-mail: wangqingpu@sdu.edu.cn

折射率是 MgZnO 薄膜的基本光学参数,对于设计和制备 ZnO/MgZnO 光波导等光电器件非常重要。常用的折射率测试方法繁琐或只能测试单一波长折射率(如 362.8 nm),本文由透射谱数据计算获得 MgZnO 薄膜的折射率并拟合出折射率随波长变化的一阶 Sellmeier 色散方程,方法简便且精确度高。

## 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泵组成的两级抽气系统。射频电源的晶控频率为 13.56 MHz。溅射靶是 MgZnO 陶瓷靶,靶由质量分数为 99.99% 的 ZnO 粉末和质量分数为 99.99% 的 MgO 粉末混和,经研磨、锻压、烧结而成。陶瓷靶中的 Mg 的摩尔分数为 23%。实验中采用氩气(体积分数为 99.999%)和氧气(体积分数为 99.999%)的混合物作为溅射气体。衬底和靶间距离为 5 cm,本底真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa,溅射时氩气和氧气分压强分别保持为 0.5 Pa。衬底温度为 60 °C,溅射功率为 200 W,溅射时间为 60 min。

薄膜的结构使用 Rigaku D/MAX- $\gamma$ B 型 X 射线衍射仪(CuK $\alpha$  射线,波长为 0.15405 nm)和 Philips Tecnai 20 U-twin 型透射电镜来测试的。用 TV1900 型双光束紫外可见分光光度计测量样品的室温光透射谱。

## 3 结果与讨论

图 1 是在石英衬底上生长的 MgZnO 和 ZnO 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱。在 XRD 谱中只有(002)衍射峰,说明 MgZnO 薄膜具有和 ZnO 薄膜相似的单相六角纤锌矿结构,并且具有沿垂直于衬底的 *c* 轴的择优取向。与 ZnO 相比,MgZnO 薄膜的(002)衍射峰向大角度方向略有移动,说明 Mg 的

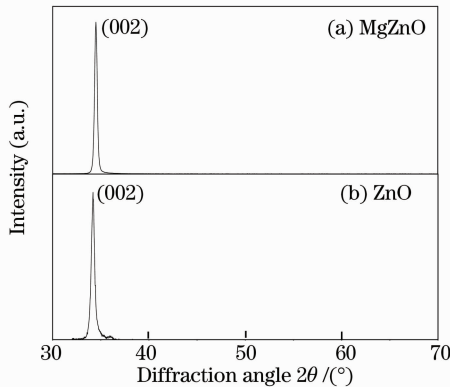


图 1 MgZnO 和 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of MgZnO and ZnO thin films

掺入使薄膜的 *c* 轴晶格常数略有减小。这对于制备 ZnO/MgZnO 异质结非常有利。在 MgZnO 薄膜的 XRD 谱中没用出现任何 MgO 的分离相。根据热力学理论,由等热条件下的 ZnO-MgO 准二元相图知道,Mg 的摩尔分数超过 4% 时,MgZnO 薄膜处于亚稳态<sup>[10]</sup>。制备的薄膜中 Mg 的摩尔分数为 23%,远远大于 4%,所以制备的薄膜必然处于亚稳态。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。

图 2 所示为 MgZnO 薄膜的透射电镜(TEM)图像,透射电镜的入射电子束平行于 MgZnO 薄膜的(0001)晶向。从薄膜边缘的 TEM 照片可以看出 MgZnO 薄膜由致密的多晶颗粒组成,薄膜沿垂直衬底方向择优生长,这与 XRD 的测试结果一致。

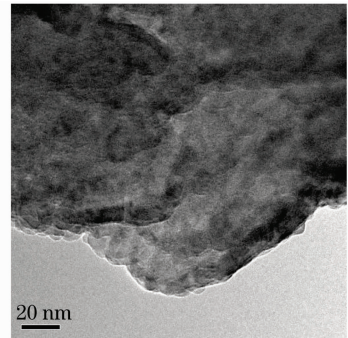


图 2 MgZnO 薄膜的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of MgZnO thin film

图 3 为 MgZnO 薄膜的室温透射谱。可以看到在 400~800 nm 的区域内具有高透射率,在紫外区有一个陡峭的吸收边。吸收边的存在表明 ZnO 与 MgO 形成固溶体以后还保持着基本带隙跃迁的特性。由

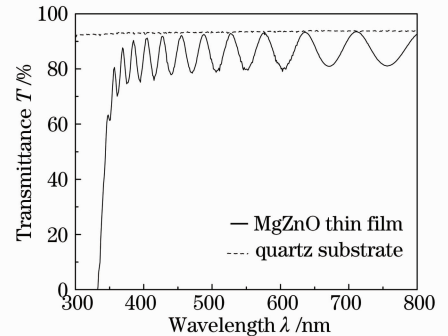


图 3 MgZnO 薄膜和石英衬底的透射谱

Fig. 3 Transmission spectra of MgZnO thin film and quartz substrate

吸收边计算得 MgZnO 薄膜禁带宽度为 3.66 eV。

MgZnO 薄膜的折射率  $n$  可以通过透射谱数据计算获得<sup>[11]</sup>。对于透射谱中干涉条纹的基本方程是

$$n = m\lambda_m/2d. \quad (1)$$

级数  $m$  在峰位是整数,在谷位是半整数。 $\lambda_m$  是级数  $m$  对应的波长, $d$  是薄膜厚度。折射率的初始估计值( $n_1$ ) (列于表 1 中)由(2)式计算<sup>[11]</sup>

$$n_1 = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}}, \quad (2)$$

表 1 MgZnO 薄膜的折射率数据

Table 1 Data of refractive indices for MgZnO thin film

$\lambda_m/\text{nm}$	$T_{\max}$	$T_{\min}$	$s$	$n_1$	$m$	$d/\text{nm}$	$n$
636	0.9326	0.8026	1.44	1.8649	9	1535	1.866
603	0.9312	0.7980	1.45	1.8841	9.5	1520	1.867
576	0.9300	0.7974	1.45	1.8833	10	1529	1.877
551	0.9292	0.7956	1.45	1.8868	10.5	1533	1.886
528	0.9284	0.7919	1.45	1.8959	11	1532	1.893
506	0.9267	0.7880	1.45	1.9037	11.5	1528	1.897
488	0.9251	0.7864	1.45	1.9050	12	1537	1.909
471	0.9233	0.7846	1.46	1.9154	12.5	1537	1.919
455	0.9213	0.7817	1.46	1.9197	13	1541	1.928

$m$  可以由 Swanepoel 建议的几何方法得到<sup>[11]</sup>。膜厚就可以由下式计算出

$$d = \frac{m\lambda_m}{2n_1}. \quad (5)$$

MgZnO 薄膜的平均厚度  $\bar{d} > 1534$  nm。使用这个平均厚度和干涉条纹的级数  $m$  就可以更精确的计算 MgZnO 薄膜的折射率

$$n = \frac{m\lambda_m}{2\bar{d}}. \quad (6)$$

使用(6)式计算出 MgZnO 薄膜的折射率,列于表 1 中。根据一阶 Sellmeir 色散方程

$$n(\lambda)^2 = 1 + \frac{a\lambda^2}{\lambda^2 - b^2}. \quad (7)$$

用最小二乘法拟合出了薄膜的折射率随波长的变化关系,见图 4 中的实线。其中拟合参数  $a =$

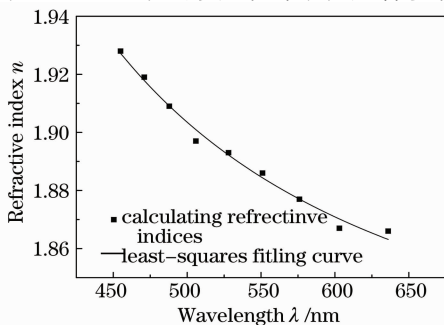


图 4 MgZnO 薄膜的折射率

Fig. 4 Refractive indices of MgZnO thin film

其中  $s$  是石英衬底的折射率,由下式计算

$$s = \frac{1}{T} + \sqrt{\frac{1}{T^2} - 1}. \quad (3)$$

(2)式中的  $N$  由下式给出

$$N = 2s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (4)$$

(3)式中的  $T$  是石英衬底的透射率,(4)式中的  $T_{\max}$  和  $T_{\min}$  分别是衍射条纹外廓对应的最大和最小透射率。

2.26 和  $b = 186.23$ 。可以看出拟合曲线与折射率数据吻合得很好。

通过棱镜耦合技术从实验上测量了 MgZnO 薄膜在 632.8 nm 的折射率。结果列于表 2 中,折射率的计算值  $n_{\text{cal}}$  与实验测量值  $n_{\text{exp}}$  的差别只有 1.6%。可以看出,采用的折射率计算方法简便且精确度高,这对于宽禁带半导体薄膜材料在光电器件中的应用研究提供了方便快捷的手段。

表 2 由计算和测量得到的波长为 632.8 nm 时的折射率

Table 2 Refractive indices achieved by calculating and experimenting at 632.8 nm

$n_{\text{cal}}$	$n_{\text{exp}}$	$\Delta n/n_{\text{exp}}$
1.86	1.89	1.6%

## 4 结 论

采用射频磁控溅射法在 60 °C 衬底温度下制备出 MgZnO 薄膜。MgZnO 多晶薄膜为六角纤锌矿结构,且具有沿  $c$  轴的择优取向。TEM 图像还显示出 MgZnO 薄膜的多晶层状生长趋势。在 MgZnO 薄膜的光透射谱中出现陡峭的吸收边,由透射谱估算出 MgZnO 薄膜的带隙宽度为 3.66 eV。由透射谱计算获得 MgZnO 薄膜折射率并拟合出折射率的一阶 Sellmeir 色散方程,薄膜的折射率由 427 nm 时的 1.949 减小到 636 nm 时的 1.866。折射率的计算值与实验测试值相差仅为 1.6%,所以文中的

折射率计算方法简便并且精确,为光电材料折射率的研究奠定了良好的基础。

### 参 考 文 献

- 1 Haruki Ryoken, Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi *et al.*. Structures and properties of (Zn, Mg)O films studied from the aspect of phase equilibria [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **287**(1): 134~138
- 2 X. Zhang, X. M. Li, T. L. Chen *et al.*. P-type conduction in wide-gap  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films grown by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(9): 092101-~3
- 3 Huang Taohua, Zhou Shengming, Teng Hao *et al.*. Structural and optical characteristics of ZnO films on  $LiGaO_2$  substrate [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1420~1424  
黄涛华, 周圣明, 滕浩等.  $LiGaO_2$  衬底上 ZnO 外延膜的结构与光学特性 [J]. 光学学报, 2008, **28**(7): 1420~1424
- 4 Zhang Fuchun, Zhang Zhiyong, Zhang Weihua *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of AZO (ZnO: Al) [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1025~1031  
张富春, 张志勇, 张威虎等. AZO(ZnO:Al)电子结构与光学性质的第一性原理计算 [J]. 光学学报, 2009, **29**(4): 1025~1031
- 5 Chen Jiangbo, Wang Li, Su Xueqiong *et al.*. Affect of ZnO thin film of pulsed laser deposition by substrate temperatures [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1539~1544  
陈江博, 王丽, 苏雪琼等. 基片温度对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜性质的影响 [J]. 中国激光, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 6 R. K. Thareja, H. Saxena, V. Narayanan. Laser-ablated ZnO for thin films of ZnO and  $Mg_xZn_{1-x}O$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**: 034908-1~10
- 7 D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu *et al.*. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17): 2230~2232
- 8 A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo *et al.*. Structure and optical properties of ZnO/ $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$  superlattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(7): 980~982
- 9 Dongxu Zhao, Yichun Liu, Dezhen Shen *et al.*. The dependence of emission spectra of rare earth ion on the band-gap energy of  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **249**(2): 163~166
- 10 A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida *et al.*.  $Mg_xZn_{1-x}O$  as a II-VI widegap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(19): 2466~2468
- 11 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**: 1214~1222