

文章编号:1004-4213(2010)01-0067-4

Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的结构及光学性能*

刘全生,张希艳[†],王玉霞,卢利平,孙海鹰,王晓春,柏朝晖,王能利,米晓云

(长春理工大学 光电功能材料教育部工程研究中心 长春 130022)

摘要:采用射频磁控溅射法在 Si(100)衬底上制备了 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜,研究了 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的结构和光学性能.结果表明,Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜呈六方纤锌矿结构,薄膜沿 c 方向取向生长,且 c 轴方向晶格增大 0.03 nm.薄膜呈现优异的半导体特性,激子吸收峰位于 297 nm,禁带宽度约为 4.3 eV.薄膜平均粒径约为 20 nm.薄膜在深紫外激发下的荧光发射位于 368 nm.

关键词: $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜;射频磁控溅射;硅衬底;紫外发光

中图分类号: TB43

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103901.0067

0 引言

ZnO 和 ZnO 基光电功能材料因其结构稳定、合成成本低等优点受到人们的广泛关注^[1-2]. $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜是一种 ZnO 基固溶合金膜,由于 Mg^{2+} (0.057 nm)和 Zn^{2+} (0.060 nm)的半径相近,在一定范围内容易相互取代形成固溶合金,且 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 相互取代对晶格常量影响较小.在 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中当 Mg 含量少时, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为 ZnO 的六方纤锌矿结构,当 Mg 含量高时, $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜为 MgO 的面心立方岩盐结构.室温下 ZnO 的禁带宽度约为 3.37 eV, MgO 的禁带宽度约为 7.78 eV,从而 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的禁带宽度理论上可以从 3.37 eV 到 7.78 eV 连续可调. $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜禁带宽度的可调性,使 $Mg_xZn_{1-x}O$ 光电功能薄膜光发射、光吸收和光电响应的光谱响应范围位于紫外和可见光区,受到人们的广泛关注^[3-4].成为制备紫外可见光发射器件和日盲区紫外光电探测等方面的最佳候选材料^[5-8].关于 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜主要有脉冲激光沉积、金属有机物化学气相沉积、溶胶凝胶和磁控溅射法^[9-10]等,其中脉冲激光沉积相对较为成熟.磁控溅射也是制备薄膜的一种常用方法,而采用磁控溅射法成功制备性能优异的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜并不多见.本文采用射频磁控溅射法在 Si(100)衬底上成功的制备了 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜,薄膜具有(0001)取向,研究了 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的晶体结构和光学性能.

1 实验

1.1 样品制备

实验过程中以 ZnO(99.99%)和 MgO(99.9%)作为原料,按照 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 的化学剂量比制备用于磁控溅射的混合靶,采用单面抛光 10 mm × 10 mm 的 Si(100)作为溅射用衬底,采用 Denton Vacuum LLC 的 Discovery 磁控溅射仪制备薄膜,靶与挡板之间的距离为 10 mm,靶与衬底间的距离为 80mm,溅射气体为 Ar 气,溅射前预抽真空未 2×10^{-6} mTorr,溅射时工作压力为 30 mTorr,溅射时气体流量为 19 sccm,溅射功率为 300 W,衬底温度为室温,溅射时衬底的转速为 25 rpm,在上述工艺条件下溅射 50 min 获得薄膜样品,通过电子能谱(Electron Spectroscopes, EDS)分析确定获得的样品为 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜.

1.2 性能分析

采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)对样品进行物相和结构分析, CuK_{α} 辐射($\lambda=0.15418$ nm),管压 40 kV,电流 20 mA.采用日本日立 S4200 型冷场发射高分辨率扫描电子显微镜(High Resolution Scanning Electron Microscope, HRSEM)观察样品表面微区形貌.采用日本岛津 RF-5301 型荧光分光光度计测量样品的光致发光光谱和激发光谱.采用英国 Oxford 大学 EDS 分析薄膜的组份,加速电压:15 kV,工作距离:15 mm.所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的组分及结构分析

图 1 给出 Si(100)衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的

* 国家自然科学基金(50772016)资助

[†] Tel:0431-85583147

Email:xiy Zhang@126.com

收稿日期:2009-03-04

修回日期:2009-05-04

EDS 图,测试时在薄膜样品上随机选取两点进行测试,各点的测试结果如表 1,表中 C_{Zn} 和 C_{Mg} 分别代表测试点的 Zn 和 Mg 的摩尔百分含量.结合图和表可以确定薄膜的组分为 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$.

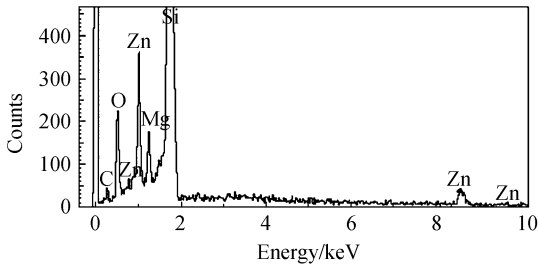


图 1 Si(100)衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 EDS 图

Fig. 1 EDS graph of $Mg_xZn_{1-x}O$ film on Si(100) substrate

表 1 Si(100)衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的 EDS 数据

Table 1 EDS data of $Mg_xZn_{1-x}O$ film on Si(100) substrate

| Measure points | $C_{Zn}/\%$ | $C_{Mg}/\%$ |
|----------------|-------------|-------------|
| A | 37.60 | 18.46 |
| B | 37.32 | 18.35 |

图 2 是 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的 XRD 图,由图可以看出在测试范围内仅有一个衍射

表 2 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的衍射数据

Table 2 Diffraction data of $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ film

| ZnO PDF(NO. 36-1451) $2\theta/(\circ)$ | Sample $2\theta/(\circ)$ | FWHM/ (\circ) | Diffraction surface | Interplanar spacing/nm | Average diameter/nm |
|--|--------------------------|-----------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 34.449 | 34.25 | 0.484 12 | (002) | 0.261 8 | 16.99 |

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$$D = K\lambda / (\beta\cos\theta) \quad (2)$$

式中, d 为晶面的面间距, θ 为布喇格角, n 为衍射级数, λ 为衍射所用 X 射线波长, K 为常量 0.89.

由表 2 可知 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜中(002)面的衍射峰位比 ZnO 的小 0.199° ,该衍射峰的峰值半高宽为

$0.484 12^\circ$,薄膜 c 轴方向晶面面间距为 0.261 8 nm,由此可以确定薄膜 c 方向的晶格常量为 0.523 6,比 ZnO 的 c 轴晶格常量(0.520 6 nm)大 0.03 nm.按照 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径大小关系, Mg 离子应该置换 Zn 离子,从而形成置换固溶体,其晶格常量应该减小,但事实上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的晶格常量反而增大了,分析认为是由于 Si 为面心立方结构而 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 为六方结构,在两者结合过程中晶格发生畸变,从而增加了 Mg-O 和 Zn-O 原子间的距离,导致晶格增大.薄膜的平均粒径约为 17 nm.

2.2 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的表面形貌

图 3 是 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的 SEM 图,由图可以看出, $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜粒径分布均匀,平均粒径约为 20 nm,与上述 XRD 的计算结果一致.

峰,峰值位于 34.25° ,通过与 PDF 卡(No. 36-1451)比较发现,该衍射峰对应于 ZnO 晶格(002)面的衍射,由此可以断定 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜为六方纤锌矿 ZnO 结构,且薄膜具有明显的 c 轴取向性,说明薄膜沿 c 轴定向生长.另外,该衍射峰位小于纯 ZnO 的衍射峰位,说明 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜中对应晶面的面间距增大.

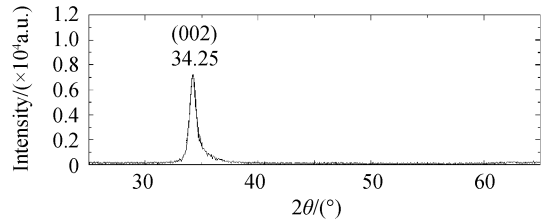


图 2 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ film on Si(100) substrate

根据图 2 中数据,采用高斯拟合方法计算了衍射峰的峰值半高宽 β ,按照衍射方程(1)和谢乐公式(2)分别计算了衍射面的面间距 d 和晶粒尺寸 D ,计算结果见表 2.

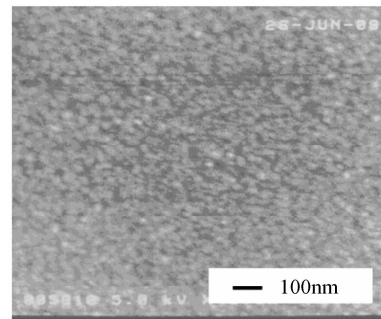


图 3 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM picture of $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ film on Si(100) substrate

2.3 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的吸收光谱与带隙

图 4 是 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的吸收光谱,其中 a 、 b 曲线分别对应于入射波长与吸收率的关系和入射波长光子能量与吸收率的关系.曲线 a 通过紫外可见分光光度计测试获得,曲线 b 通过是采用 Origin 软件将曲线 a 中的入射波长转变为其所对应的光子能量并结合测试的吸收率获得.由图可知, $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜样品具有清晰的半导体吸收边,曲线 a 中薄膜的吸收边始于 316 nm,在 297 nm 处存在一吸收峰,该峰为 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的激子吸收峰,由此可以说明该六方相

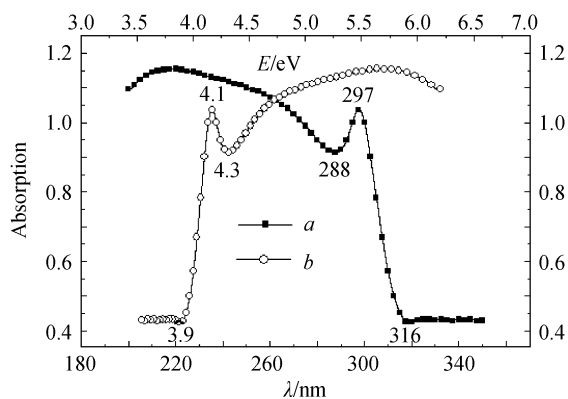


图4 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectra of $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ film on Si(100) substrate

$Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的带间吸收恰好位于日盲区,在光电应用领域具有重要的前景. 与之相对应的曲线 b ,可以看出该薄膜的激子吸收峰对应的能量为 4.1 eV,薄膜的禁带宽度约为 4.3 eV,Mg 的引入使 ZnO 禁带宽度变大.

2.4 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的荧光光谱

图 5 是 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的荧光光谱,激发波长为 220 nm. 由图可以看出, $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜仅包含峰值位于 368 nm 的近紫外发射,该荧光发射由 ZnO 引起. 在该薄膜中并没有观测到与 O 空位缺陷有关的深能级蓝、绿光发射,说明薄膜缺陷较少.

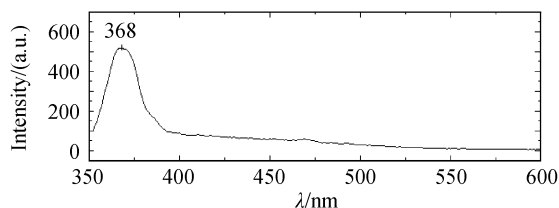


图5 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的荧光光谱
Fig. 5 Fluorescence spectrum of $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ film on Si(100) substrate

2.5 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的激发光谱

图 6 是 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的激发光谱,监测波长为 368 nm. 由图可以看出, $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的激发光谱范围较窄,仅有位于 220~260 nm 的紫外光可激发样品,且只有 220~

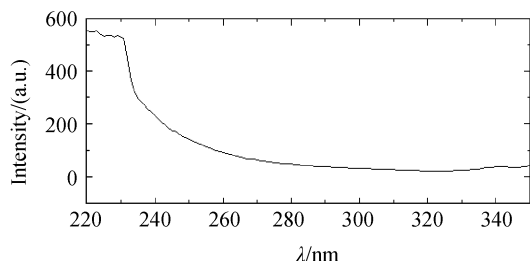


图6 Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜的激发光谱
Fig. 6 Excitation spectrum of $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ film on Si(100) substrate

230 nm 之间 10 nm 的区间激发较强,在 230 nm 之后呈指数形式递减,样品的激发对应于薄膜的带间跃迁.

3 结论

采用射频磁控溅射法在 Si(100)衬底上制备了 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜. 薄膜具有六方纤锌矿 ZnO 结构,由于晶格不匹配导致 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜 c 轴晶格常量增大 0.03 nm. Si(100)衬底上 $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜颗粒排列均匀,平均粒径约为 20 nm. $Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ 薄膜激子吸收峰位于 297 nm,薄膜的禁带宽度约为 4.3 eV,Mg 的引入使 ZnO 禁带宽度变大. 薄膜在深紫外激发的荧光发射位于 368 nm. 薄膜的吸收呈现优异的半导体特性,且吸收边恰好到达日盲区,实现了吸收边位于日盲区的六方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜,对于日盲区紫外探测具有重要意义.

参考文献

- [1] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, WANG Dong, *et al.* Annealing effect on ZnO thin films grown by laser-MBE[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5):996-1000.
杨晓东,张景文,王东,等. L-MBE 法生长 ZnO 薄膜的退火研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5):996-1000.
- [2] SONG Guo-li, SUN Kai-xia. Study on the visible emission mechanism of nanocrystalline ZnO thin films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3):389-393.
宋国利,孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜可见发射机制研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(3):389-393.
- [3] BERGMAN L, MORRISON J L, CHEN X B, *et al.* Ultraviolet photoluminescence and Raman properties of MgZnO nanopowders[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(2):23103-23106.
- [4] VASHAEI Z, MINEGISHI T, SUZUKI H, *et al.* Structural variation of cubic and hexagonal $Mg_xZn_{1-x}O$ layers grown on MgO(111)/c-sapphire[J]. *J Appl Phys*, 2005, **98**(5):54911-54913.
- [5] YANG W, HULLAVARAD S S, NAGARAJ B, *et al.* Compositionally-tuned epitaxial cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ on Si(100) for deep ultraviolet photodetectors[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(20):3424-3426.
- [6] YANG W R, VISPUTE D, CHOOPUN S, *et al.* Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**(18):2787-2789.
- [7] LIAN Jie, WANG Qing-pu, ZHAO Yi-kun, *et al.* Investigation on photoluminescence characteristics of $Mg_xZn_{1-x}O$ film on silicon substrate[J]. *Journal of Optoelectronics laser*, 2006, **17**(5):554-557.
连洁,王青圃,赵懿昆,等. Si 衬底上 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜发光特性的研究[J]. *光电子. 激光*, 2006, **17**(5):554-557.
- [8] CHEN Nai-bo, WU Hui-zhen, XU Tian-ning, *et al.* Effects of post-annealing treatment on the structural and optical properties of cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films grown on sapphire

- [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(4):993-998.
陈奶波, 吴惠楨, 徐天宁, 等. 退火对立方相 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的结构和光学性质影响[J]. *无机材料学报*, 2006, **21**(4):993-998.
- [9] PENG Xing-ping, WANG Zhi-guang, SONG Yin, *et al.* Structure and luminescence properties of ZnO films prepared by rf-reaction sputtering method[J]. *Science in China Series G*, 2007, **37**(2):218-222.
- 朋兴平, 王志光, 宋银, 等. 射频反应溅射制备的 ZnO 薄膜的结构和发光特性[J]. *中国科学 G 辑*, 2007, **37**(2):218-222.
- [10] JUNG E Y, LEE S G, SOHNA S H, *et al.* Electrical properties of plasma display panel with $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ protecting thin films deposited by a radio frequency magnetron sputtering method[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(15):1535031-1535033.

Structure and Optical Properties of $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ Film Deposited on Si(100) Substrate

LIU Quan-sheng, ZHANG Xi-yan, WANG Yu-xia, LU Li-ping, SUN Hai-ying,
WANG Xiao-chun, BAI Zhao-hui, WANG Neng-li, MI Xiao-yun
(Engineering Research Center of Optoelectronic Functional Materials of the Ministry of Education,
Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ film was prepared on silicon(100) substrate by RF magnetron sputtering (RFMS) method. Structure and optical properties of $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ film were studied. Result indicates that $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ film deposited on Si substrate is hexagonal wurtzite structure. The growth orientation of the film is along c axis and the lattice of c axis orientation increases 0.03 nm. The film is present superior semiconductor property. The absorption peak of exciton is at 297 nm and the band gap of film is about 4.3 eV. The average grain diameter is about 20 nm. The fluorescent emission peak is at 368 nm under deep-ultraviolet excitation.

Key words: $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ film; RFMS; Silicon substrate; Ultraviolet luminescence



LIU Quan-sheng was born in 1978. He works as a lecturer at School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology and his research interests focus on wide bandgap semiconductor material and luminescence material doped with rare earth.



ZHANG Xi-yan was born in 1957. She is a professor, works at School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology and her research interests focus on photo-electronic functional materials doped with rare earth ions.