

文章编号:1007-2780(2014)03-0350-05

Mg 含量对 MgZnO 薄膜光学性质的影响

高丽丽^{1,2}, 徐莹², 张淼¹, 张跃林¹, 姚斌^{2*}

(1. 北华大学 物理学院, 吉林 吉林 132013; 2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要:利用射频磁控溅射技术,高纯的氩气作为溅射气体,分别选用不同 Mg 含量的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 陶瓷靶材,在石英衬底上生长六角纤锌矿结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜,并对薄膜进行了后期热退火处理。研究了 Mg 含量对 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜光学性质的影响。实验结果显示,随着 Mg 含量的增加,薄膜的带隙变宽;光致发光光谱中近带边发射中心蓝移,近带边紫外发射与可见光区深能级发射强度比值减小,发光质量下降;拉曼光谱仍然保持着 ZnO 的拉曼振动模式,但随着 Mg 含量的增加, E_2^{high} 振动峰逐渐展宽,峰型对称性变差。分析表明,随着 Mg 的合金化,薄膜中产生了更多的杂质缺陷,结晶质量下降。

关键词:射频磁控溅射;MgZnO 薄膜;Mg 含量;光学性能

中图分类号:O472 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142903.0350

Effects of Mg content on the optical properties of MgZnO films

GAO Li-li^{1,2}, XU Ying², ZHANG Miao¹, ZHANG Yue-lin¹, YAO Bin^{2*}

(1. College of Physics, Beihua University, Jilin 132013, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Using 99.99% pure argon as sputtering gas, MgZnO films with wurtzite structure were prepared on quartz substrate by radio frequency magnetron sputtering technique with MgZnO targets of different Mg content and then annealed under 10^{-4} Pa in a tube furnace. Effects of Mg content on the optical properties of these films were studied. The results indicated that, with the Mg content increasing, the band gap increased and the near-band-edge emission peaks occurred blue shift in room photoluminescence spectra, and the intensity ratio between the ultraviolet near-edge emission and the visible deep energy level emission was reduced, which was accompanied by the decline in the quality of luminescence lighting. Raman spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ agreed well with the wurtzite ZnO vibration modes, without any new bands arising from Mg substitution. The E_2^{high} Raman peaks were markedly broadened and the symmetry was altered upon Mg substitution. It indicated that the more compositional disorder defects were introduced in the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films with the increase of Mg content x , and the quality of crystal degraded.

Key words: radio frequency magnetron sputtering; thin MgZnO films; Mg content; optical properties

收稿日期:2014-03-01;修订日期:2014-04-15.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11274135);吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(No. 2013189)

* 通信联系人, E-mail: binyao@jlu.edu.cn

1 引言

MgZnO 合金材料同 ZnO 材料一起被看作是新一代的宽禁带半导体,近年来由于有望被制成高质量的紫外发光二极管(LED)和激光器(LD)等光电子器件而备受关注^[1-11]。MgZnO 材料在清晰大屏幕显示、探测器、固体白光照明、星际光通讯、导弹预警等方面都有着重要的应用,因此 MgZnO 材料的研制具有着广阔的前景和商业价值。众所周知, $Mg_xZn_{1-x}O$ 是 ZnO 和 MgO 的合金,因为 Mg 的离子半径约为 0.057 nm, Zn 的离子半径约为 0.060 nm,一定数量的 Mg 的合金化不会使 ZnO 的晶格发生太大的变化,但当镁含量增加到一定值后, $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金会由 ZnO 的六方纤锌矿结构转变为六方和立方结构共存,以至最终变为 MgO 的立方岩盐结构。同时, Mg 的合金化会使 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的禁带宽度有所增加,其禁带值随 Mg 含量在较大的范围内连续可调^[12-13]。另外, Mg 含量对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的电学性质也有着重要的影响, Li 研究组发现随着 Mg 含量的增加 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的导电类型发生转变^[14]。

本文将采用磁控溅射技术,生长不同 Mg 含量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜,系统地研究 Mg 含量对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜光学性质的影响,为利用 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金材料制备光电子器件提供一个参考。

2 实验

利用射频磁控溅射技术,高纯的氩气作为溅射气体,分别使用 ZnO、 $Mg_{0.04}Zn_{0.96}O$ 、 $Mg_{0.08}Zn_{0.92}O$ 、 $Mg_{0.32}Zn_{0.68}O$ 陶瓷靶材,在石英基片上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。实验过程中,先将生长室背底压强抽到 5.0×10^{-4} Pa,随后充入氩气,溅射时氩气压强保持为 1 Pa,基片温度为 500 °C,溅射入射功率为 100 W,反射功率为 0。溅射时间都为 1 h。原生样品随后在管式真空炉中热退火半小时,退火时压强为 10^{-4} Pa,退火温度为 600 °C。

采用 X 射线散射能谱(EDS)测量薄膜中 Mg 的组分,X 射线衍射谱(XRD)表征样品的结构,

日本(Shimadzu, Kyoto, Japan)UV-3101PC 型紫外可见分光光度计测定样品的吸收光谱,LABRAM-UV 紫外优化的微区拉曼光谱仪测试光致发光光谱。Raman 光谱是在室温下测得,激光器激发波长为 514.5 nm。

3 结果与分析

3.1 Mg 含量对 MgZnO 薄膜结构的影响

利用 X 射线能谱仪(EDS)分别测量退火后的 MgZnO 薄膜,其中 $Mg_{0.04}Zn_{0.96}O$ 靶材溅射所得的样品, Mg 与 Zn 的原子比是 6 : 94, 记作 $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$ 。 $Mg_{0.08}Zn_{0.92}O$ 靶材溅射所得的样品, Mg 与 Zn 的原子比是 13 : 87, 记作 $Mg_{0.13}Zn_{0.87}O$ 。 $Mg_{0.32}Zn_{0.68}O$ 靶材溅射所得的样品, Mg 与 Zn 的原子比是 38 : 62, 记作 $Mg_{0.38}Zn_{0.62}O$ 。这些样品的 XRD 测试结果如下图 1 所示。

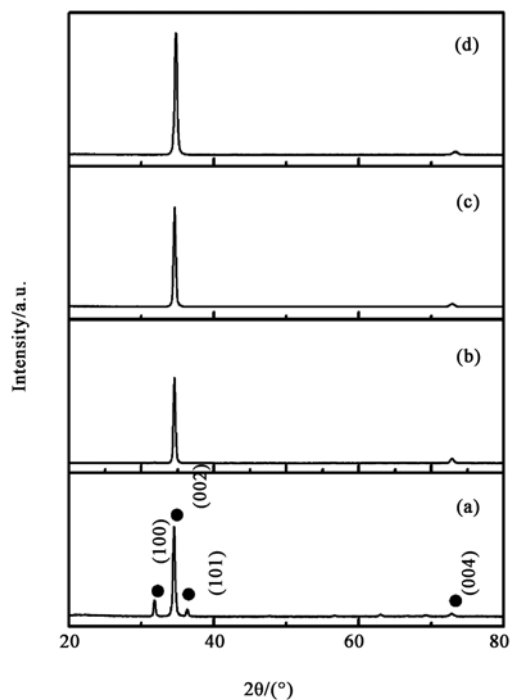


图1 退火后不同 Mg 含量的 MgZnO 合金薄膜的 X 射线衍射谱 (a) ZnO, (b) $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$, (c) $Mg_{0.13}Zn_{0.87}O$, (d) $Mg_{0.38}Zn_{0.62}O$

Fig. 1 XRD patterns of annealed $Mg_xZn_{1-x}O$ films:

由图 1 可见,所有 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜都保持 ZnO 的纤锌矿结构,并没有 MgO 等杂相出现, Mg 已经合金化到 ZnO 的晶格中。曲线 a 是 ZnO 的 XRD 图,具有较强的 (002) 和相对微弱的

(100)、(101)、(004)等衍射峰。曲线 b 是 $\text{Mg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{O}$ 的 XRD 图,与曲线 a 相比,(002)衍射峰增强,而(100)和(101)相对消失不见。曲线 c 与曲线 d 分别是 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.38}\text{Zn}_{0.62}\text{O}$ 的 XRD 图。对比曲线 a、b、c、d,随 Mg 含量的增加,MgZnO 薄膜沿(002)方向择优生长越来越好,强度越来越高。据文献[15],ZnO(002)晶面的表面能最低,生长速率最快,所以显示(002)方向择优取向。而同 Zn 相比,Mg 电负性较小,更易于与 O 成键,更利于(002)方向生长。各薄膜(002)衍射角的位置随 Mg 含量增加向大角度方向偏移,这是由于 Mg 比 Zn 的离子半径略小所致。

3.2 Mg 含量对 MgZnO 薄膜吸收光谱的影响

各样品的吸收光谱如下图 2 所示。

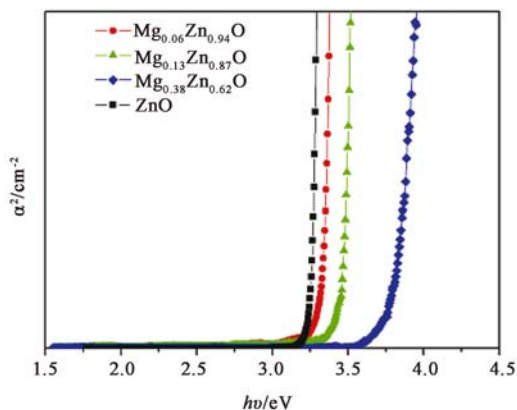


图 2 退火后不同 Mg 含量的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of annealed $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films

由上图可见,随着薄膜中 Mg 含量的增加, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的吸收边发生蓝移。根据绝缘体中光跃迁的推广理论:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

其中:A 是常数,可以计算出本实验中 ZnO 的带隙为 3.284 eV, $\text{Mg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{O}$ 的带隙是 3.359 eV, $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.38}\text{Zn}_{0.62}\text{O}$ 的带隙分别是 3.494 eV 和 3.878 eV。同时,由上图可见,随着 Mg 含量的增加,薄膜的吸收边变缓,这说明随着 Mg 的合金化,薄膜中形成了更多的缺陷。

3.3 Mg 含量对 MgZnO 薄膜光致发光光谱的影响

图 3 是各样品的室温光致发光光谱。

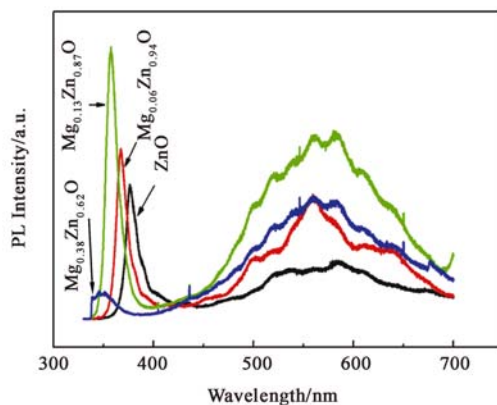


图 3 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜的室温 PL 谱

Fig. 3 Room photoluminescence spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films

由图 3 可见,所有 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的室温 PL 光谱都有两部分组成:源于自由激子复合发光的近带边紫外发射(NBE)^[16]和由本征缺陷引起的可见区的深能级发射(DL)^[17-19]。在图 3 中,近带边的紫外发光峰随着 Mg 含量的增加发生蓝移,发光中心从 378 nm 蓝移到 349 nm,这是由于 Mg 的合金化使薄膜的带隙变宽的原因所致。同时也可以看出,各紫外发光峰的半高宽随 Mg 含量增加而增宽。对于 ZnO 基材料深能级发射产生的原因争论已久。不过大多数文献都认为其与本征缺陷有关^[17-19]。由图 3 可见,随着 Mg 的合金化,MgZnO 可见光区发光较 ZnO 增强,这是由于薄膜中 Mg 替代 Zn 位后有更多的杂质缺陷产生的原因。虽然 $\text{Mg}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{O}$ 和 $\text{Mg}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{O}$ 的近带边发射也有所增强,但判断 ZnO 基材料发

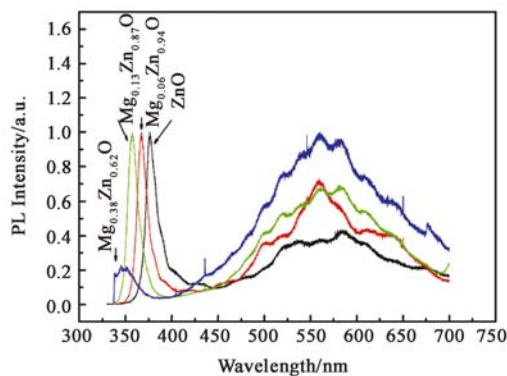


图 4 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜的室温 PL 归一化后的谱线

Fig. 4 Normalized room photoluminescence spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films

光质量好坏的标准通常是依据近带边发射(NBE)和深能级发射(DL)强度的比值大小。将图3的曲线归一化后的结果如图4所示。

由图4可见,随着Mg含量的增加, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的紫外发射与可见光区的强度比值逐渐减小,这说明Mg合金化的量值越大,引入的杂质缺陷越多,薄膜的发光质量越差。

3.4 Mg含量对MgZnO薄膜拉曼光谱的影响

ZnO属于 C_{6v}^4 空间群,在背散射条件下,具有完全 c 轴择优取向的ZnO,拉曼光谱中只会出现 E_2 和 A_1 纵向光学(LO)声子模。但实验中获得

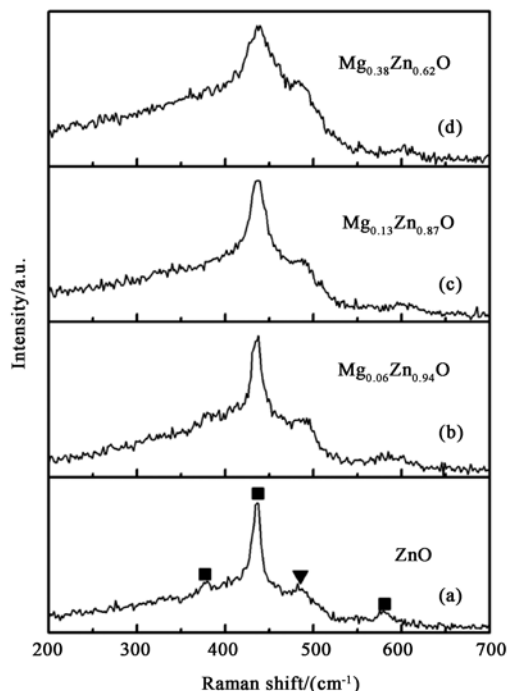


图5 归一化的MgZnO合金薄膜的室温Raman光谱

Fig.5 Normalized room Raman spectra of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films

因此对称性的破坏会使我们可能观察到ZnO其他的振动模。

我们对各样品进行了室温拉曼光谱的测试,测试结果如图5所示,曲线进行了归一化。

曲线(a)为ZnO的拉曼光谱,位于 377 cm^{-1} 左右的微弱振动峰,归因为 $A_1(\text{TO})$ 的一级声子散射^[20](ZnO的拉曼峰以■标记)。位于 436 cm^{-1} 左右的强振动峰归因为ZnO的特征振动峰 E_2^{high} ^[21],位于 488 cm^{-1} 左右的微弱振动峰是石英衬底的Raman峰(以▼符号标记)。位于 580 cm^{-1} 左右的微弱振动峰,属于 $A_1(\text{LO})+E_1(\text{LO})$ 混合振动模^[21]。对比b、c、d曲线, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的拉曼光谱仍保持着ZnO的振动模式,Mg的合金化并没有引入新的振动峰。但随着Mg含量的增加, E_2^{high} 振动峰的半高宽逐渐变宽,峰型的对称性变差,这表明薄膜的晶体质量在下降。由Raman光谱所得出的结论与PL光谱的结论相一致。

4 结 论

为了研究Mg含量对 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜光学性能的影响,本文利用磁控溅射设备制备了不同Mg含量的MgZnO薄膜。通过对薄膜的吸收光谱、光致发光光谱以及拉曼光谱的测试,结果显示,随着薄膜中Mg含量的增加,薄膜的吸收边变缓,带隙变宽,PL光谱中近带边发射的发光中心发生蓝移,发光质量变差,拉曼光谱中位于 436 cm^{-1} 左右的特征振动峰 E_2^{high} 逐渐展宽,这是由于Mg合金化所引起的结构的无序性和晶格的畸变所致。

参 考 文 献:

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(17): 2230-2232.
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(25): 3270-3272.
- [3] 范希武. 宽带II-VI族半导体及其低维度结构的生长和光学性质研究进展[J]. *发光学报*, 2002, 23(4): 317-329.
Fan X W. Research progress on growth and optical properties of wide band gap II-VI compound semiconductors and its low dimensional structure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2002, 23(4): 317-329. (in Chinese)
- [4] 苏晶, 刘玉荣, 莫昌文, 等. ZnO基薄膜晶体管有源层制备技术的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2013, 28(3): 315-322.

- Su J, Liu Y R, Mo C W, *et al.* Research Development on preparation technologies of active layer preparation of ZnO-based thin film [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 315-322. (in Chinese)
- [5] 申德振, 梅增霞, 梁会力, 等. 氧化锌基材料、异质结构及光电器件[J]. *发光学报*, 2014, 35(1): 1-60.
- Shen D Z, Mei Z X, Liang H L, *et al.* ZnO-based material, heterojunction and photo-electronic device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(1): 1-60. (in Chinese)
- [6] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, *et al.* Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(1): 42-46.
- [7] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, 80(1-3): 83-87.
- [8] 庞海霞, 刘长珍, 谢安, 等. 热处理温度对片状 ZnO 晶体结构和光学性质的影响 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(2): 158-162.
- Pang H X, Liu C Z, Xie A, *et al.* Effect of annealing temperature on structure and optical properties of sheet-like ZnO crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(2): 158-162. (in Chinese)
- [9] Shao-Tzu Lien, Hsin-Chieh Li, Yao-Jhen Yang, *et al.* Atmospheric pressure plasma jet annealed ZnO films for mgzno/zno heterojunctions [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, 46(7): 075202.
- [10] Mohanta S K, Nakamura A, Temmyo J. Synthesis and characterization of N, in Co-doped MgZnO films using remote-plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 375: 1-5.
- [11] Jui-Fen Chien, Huan-Yu Shih, Hua-Yang Liao. P-type conductivity of MgZnO:(N;Ga) thin films prepared by remote plasma in-situ atomic layer doping [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(11): R249-R253.
- [12] Ohtomo A, Kawasaki M, T Koida, *et al.* $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI wide gap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19): 2466-2468.
- [13] Choopun S, Vispute R D, Yang W, *et al.* Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(9): 1529-1531.
- [14] Li Y F, Yao B, Lu Y M, *et al.* Realization of p-type conduction in undoped $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films by controlling Mg content [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(2): 232115.
- [15] 王伟娜, 方庆清, 周军, 等. 制备工艺对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜结构及光学性能的影响 [J]. *物理学报*, 2009, 58(5): 3461-3467.
- Wang W N, Fang Q Q, Zhou J, *et al.* Influence of fabrication technique on structure and photoluminescence of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(5): 3461-3467. (in Chinese)
- [16] Cho S, Ma J, Kim Y, *et al.* Photoluminescence and ultraviolet lasing of Polycrystalline ZnO thin films Prepared by the oxidation of the metallic Zn [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(18): 2761-2763.
- [17] Reynolds D C, Look D C, Jogni B, *et al.* Similarities in the bandage and deep-center photoluminescence of ZnO and GaN [J]. *Solid State Commun.*, 1997, 101(9): 643-646.
- [18] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. *J. Appl. Phys.* 1996, 79(10): 7983-7990.
- [19] Bylander E G. Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc Oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, 49(3): 1188-1195.
- [20] Calleja J M, Cardona M. Resonant raman scattering in ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, 16(8): 3753-3761.
- [21] Decremps F, Pellicer-Porres J, Saitta A M, *et al.* High-pressure Raman spectroscopy study of Wurtzite ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(9): 092101.

作者简介: 高丽丽(1972—), 女, 吉林人, 博士, 副教授, 主要从事半导体光电材料的制备、性能表征和应用等方面的研究。

E-mail: gaolili000@sina.com