

文章编号: 1000-324X(2006)04-0993-06

退火对立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的结构和光学性质影响

陈乃波¹, 吴惠桢^{2,3}, 徐天宁², 余萍²

(1. 浙江工业大学之江学院理学系, 杭州 310024; 2. 浙江大学物理系, 杭州 310027; 3. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 在蓝宝石 (0001) 衬底上低温生长立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x > 0.5$) 晶体薄膜, 用 X 射线衍射 (XRD) 和透射光谱分析高温退火对薄膜的结构和光学性质的影响. 结果表明: 对 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜, 在 900°C 的退火温度下, (0002) 衍射峰以及透射光谱上双吸收边的出现均表明有六方结构从其立方结构中分离出来; 但对于 Mg 含量高于 55% 的样品, 即使经历了 1000°C 的高温退火, 也不会有任何相分裂现象出现. 而电学测试结果表明, 高温下热稳定性良好的立方相 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 晶体薄膜还能用于金属 - 绝缘体 - 半导体的绝缘层, 并且漏电流小. 由此可以判断, $x \geq 0.55$ 的超饱和 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜具有稳定的立方相晶体结构和优良的光学、电学性质, 因而是制作高质量的光电子器件和量子阱激光器的理想材料.

关键词: 立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜; 退火; 晶体结构; 光学性质; 电学性质

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

1 引言

$Mg_xZn_{1-x}O$ 是由 ZnO、MgO 按一定组分固溶而成的新型 II-VI 族半导体光电子材料, 通常, 晶格中 Mg 含量的不同将使 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜呈现出两种不同的点阵结构, 分别是与 ZnO ($a=3.25\text{\AA}$, $c=5.21\text{\AA}$) 一致的六方纤锌矿结构, 以及与 MgO ($a=4.21\text{\AA}$) 一致的立方 NaCl 型结构. 近年来, 随着 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜制备工艺的成熟, 其优良的材料特性已引起人们的广泛关注, 包括其较广的生长温度范围 (室温 $\sim 750^\circ\text{C}$)^[1], 较宽的带隙调整范围 ($3.3\sim 7.7\text{eV}$)^[1~3], 折射率随薄膜中的 Mg 含量连续可调的特性^[4], 以及薄膜晶体结构随 Mg 含量的增加呈现由六方相到立方相的演变过程^[5]. 目前, $Mg_xZn_{1-x}O$ 已被用于研制紫外探测器、ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ 量子阱、异质结及其超晶格结构^[6~8], 而这也为今后进一步研制 $Mg_xZn_{1-x}O$ 基光电子器件和量子阱激光器打下了基础.

我们知道, MgO 在 MgO-ZnO 系统中的热力学固溶度仅为 $4\text{mol}\%$ ^[9], 因此, Mg 含量超过 4% 的薄膜即可被视为是超饱和的, 属于亚稳态晶体结构的材料体系. 而事实上, 亚稳态结构及其稳定程度将直接影响 $Mg_xZn_{1-x}O$ 基光电子器件、激光器的研制和应用, 因为退火引起的相分离将改变薄膜原有的禁带宽度大小, 而禁带宽度值往往又是与光电子器件的工作

收稿日期: 2005-08-09, 收到修改稿日期: 2005-10-17

基金项目: 国家自然科学基金 (10174064); 浙江省教育厅科研项目 (20051437)

作者简介: 陈乃波 (1979-), 女, 硕士, 助教. E-mail: cnb02@163.com

波长有着很强的关联性. 因此, 深入研究超饱和的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜材料的热稳定性具有重要的研究价值. 目前, Ohtomo 等人^[10] 已采用退火实验对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 六方相晶体结构的热稳定性进行了研究, 并发现, 利用激光分子束外延 (L-MBE) 生长得到的六方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜, 当 Mg 含量超过 15% 时, 850°C 的退火温度即可导致薄膜中类 MgO 的立方结构出现. 相比之下, 对于新兴的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜而言, 迄今国际上仍未就其热稳定性展开过系统的研究. 尽管目前中科院上海微系统与信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室已研制成功了将立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜作为绝缘层的金属 - 绝缘体 - 半导体 (MIS) 器件结构^[11], 但要真正实现立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜在微电子器件中的应用, 其高温下的热稳定性显得尤为重要, 因为 Si 基微电子器件的研制过程中往往包含着对材料的高温处理过程, 比如在对 Si 进行离子注入时, 缓冲层就必须经受 900°C 的高温退火处理. 为此, 本文采用高温退火技术, 围绕不同组分的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜在不同退火温度下的结构和光学性质展开了研究.

2 实验方法

采用电子束蒸发反应沉积 (REBED) 技术, 在蓝宝石 (0001) 衬底上低温生长立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜. 所有样品均在 250°C 生长, 氧压 $2.67 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 生长过程中工作气压保持在 $4.67 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 薄膜生长速率约为 $25 \text{nm}/\text{min}$. 每个样品均在不同的温度 ($500 \sim 1000^\circ\text{C}$) 下退火 1h, 且在实验过程中充入了氧气作为保护气体. 薄膜中的 Mg 含量通过感应耦合等离子体 - 原子发射光谱 (ICP-AES) 分析确定, D/max-ra X 射线衍射仪测试薄膜的晶体结构, 而薄膜在 $190 \sim 900 \text{nm}$ 波长范围内的透射光谱则由 Shimadzu UV-240 分光光度计测试, 其中系统光斑大小为 $1.5 \text{mm} \times 10 \text{mm}$. 电流 - 电压 ($I-V$)、电容 - 电压 ($C-V$) 特性分别由 HP4156A 半导体参数分析仪、HP4280A 阻抗分析仪测量.

3 结果和讨论

3.1 蓝宝石衬底上生长的样品退火前后的晶体结构比较

图 1 为蓝宝石衬底上生长的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0.53$ 、 0.55 、 0.74 、 0.90) 晶体薄膜的 X 射线衍射图谱, (a) 图显示了各样品退火前的晶体结构, (b) 图则显示了各样品在经过 900°C 退火后的晶体结构, 观察图 1(a), 位于 $2\theta \approx 36.7^\circ$ 、 42.7° 和 78.4° 的 (111)、(200) 和 (222) 衍射峰表明, 样品在退火之前均呈单一的立方结构, 不存在特征衍射峰位于 $2\theta \approx 34.4^\circ$ 的六方结构. 各衍射峰的半高宽 (FWHM) 均随着薄膜中的 Mg 含量从 53% 增加到 90% 而逐渐减小, 例如 (111) 衍射峰的半高宽即由 0.36° 逐渐下降至 0.28° , 可见 Mg 含量的增加将有助于改善立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜晶体结构的质量. 另一方面, 立方相 MgZnO 衍射峰的峰位还随着薄膜中 Mg 含量的增加逐渐向大的衍射角移动, 这是因为立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜是由 Zn 部分取代立方相 MgO 晶格中的 Mg 而形成的, 且 Zn^{2+} 的离子半径 (0.74\AA) 略大于 Mg^{2+} 的离子半径 (0.66\AA), 当 Mg 含量增加 (即 Zn 取代减少) 时, 其晶格常数相应减小, 从而使得衍射角逐渐增大. 但与 Si 衬底上生长的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜仅存在单一的 MgZnO(200) 衍射峰相比^[12], 蓝宝石衬底上生长的样品取向性较复杂, 这可能与立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜和六方相蓝宝石衬底不同的晶体结构, 以及两者之间较大的晶格失配有关.

在此基础上, 对所有样品进行高温退火处理, 用以研究立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的热稳定性, 退火温度从 500°C 升至 900°C . XRD 测试结果显示, 500 和 750°C 的退火温度并不影响样品的立方相晶体结构, 但继续升高温度至 900°C 时, 不同 Mg 含量的晶体薄膜则呈现出不同的热稳定性. 图 1(b) 中, 除了原有的 (111)、(200) 和 (222) 衍射峰之外, 900°C 退火使得 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜在 $2\theta \approx 34.7^\circ$ 和 72.9° 附近出现了新的衍射峰, 分别对应于六方

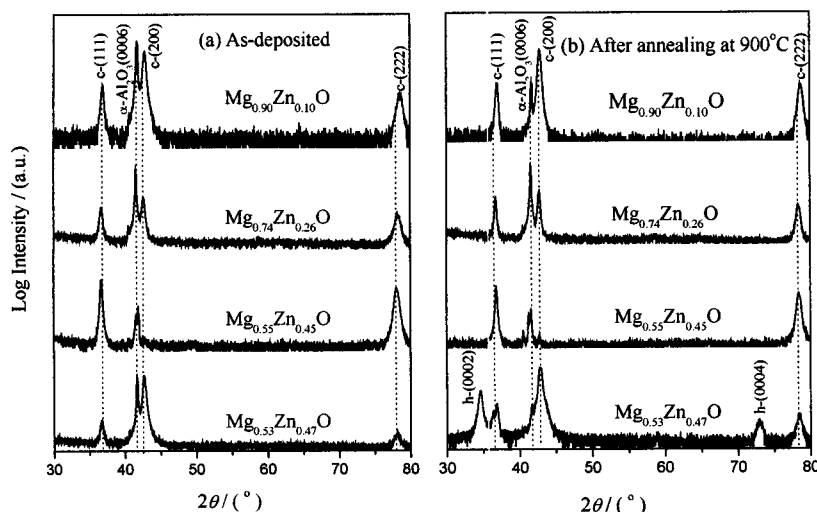


图 1 蓝宝石衬底上生长的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0.53$ 、 0.55 、 0.74 、 0.90) 晶体薄膜退火前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ films ($x = 0.53, 0.55, 0.74$ and 0.90) grown on sapphire (a) For the as-deposited films; (b) For the films after annealing at 900°C

相 $MgZnO(0002)$ 和 (0004) 晶面衍射. 而这两种不同晶体结构的衍射峰共存的现象正意味着相分离的开始, 表明 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜的立方相晶体结构在高温下具有不稳定性. 相比之下, 对于具有较高 Mg 含量的其他三个样品 ($x=0.55$ 、 0.74 、 0.90), 900°C 退火仅改变了各衍射峰的强度和线宽, 但没有引起第二种晶体结构的出现, 即使将退火温度继续升高至 1000°C , 仍无法探测出 $MgZnO$ 的六方结构.

3.2 蓝宝石衬底上生长的样品退火前后的透射光谱比较

图 2 为室温下测得的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的紫外 - 可见透射光谱, (a) 图给出了 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜的透射光谱随退火温度升高的演变情况. 当退火温度低于 750°C 时, 其晶体结构比较稳定, 位于 210nm 附近的光学吸收边仅有微小的移动; 但在 900°C 的退火温度下, 其光学吸收边的突变则突显了晶体结构的两相分离, 350nm 附近新出现的光学吸收边即对应了 $MgZnO$ 的六方结构, 理论拟合^[3] 得到两条吸收边对应的能量分别是 5.12 和 3.63eV . 但这一现象又有别于图 2(b)、(c)、(d) 中给出的其他 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 ($x=0.55$ 、 0.74 、 0.90) 的测试结果. 在 (b) 图中, 可以观察到, 尽管 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜的光学吸收边随着退火温度的升高逐渐向短波方向移动, 禁带宽度也相应由 5.22eV 增大到了 5.82eV , 但其始终保持着稳定的立方结构. 至于其光学带隙的移动可归因于薄膜中 Mg/Zn 比率的增加, 因为 ZnO 的蒸气压通常高于 MgO 的蒸气压, 退火温度的升高使得薄膜表面 Zn 相关粒子的脱附率也显著提高, 并最终导致了薄膜中 Mg 含量的增加. 类似地, 图 2(c)、(d) 也表明,

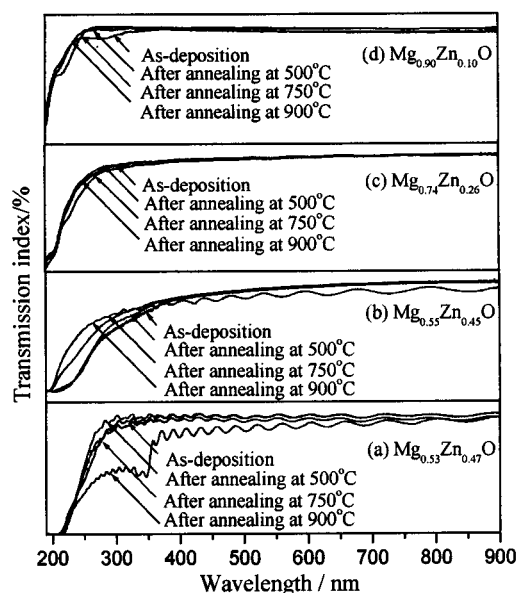


图2 蓝宝石衬底上生长的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x=0.53$ 、 0.55 、 0.74 、 0.90) 晶体薄膜退火前后的透射光谱

Fig. 2 Transmittance spectra of cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ films annealed at various temperatures together with the as-deposited films

(a) For $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$; (b) For $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$;
(c) For $Mg_{0.74}Zn_{0.26}O$; (d) For $Mg_{0.90}Zn_{0.10}O$

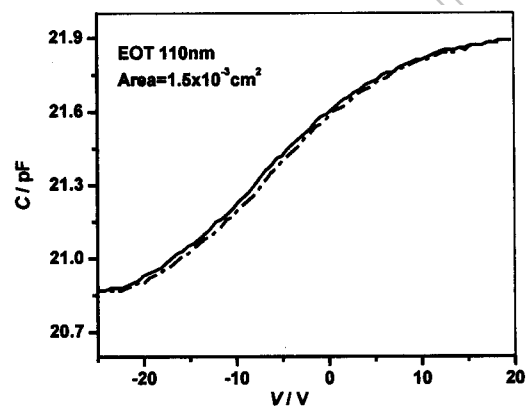


图3 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ MIS 结构在高频 (1MHz) 下的电容 - 电压特性

Fig. 3 High frequency (1MHz) C - V characteristic for the $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ MIS structure

经历高温退火后,各样品均保持着稳定的立方相晶体结构.由此可见,从透射光谱上观察到的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的相稳定性与 XRD 测试结果是一致的,即相分裂行为仅仅出现在对 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜进行 900°C 高温退火的情况下.究其原因,我们认为,高温下新的六方结构的出现与立方相 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜退火前的亚稳态结构密不可分,而且由于 Zn 相关粒子在高温下的活性较大,因此,经过 900°C 退火后它们会迁移并聚集到薄膜表面,进而导致 ZnO 六方结构从 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜的立方结构中分离出来.而事实上,高温下薄膜表面锌含量升高的现象在图 2(b) 中同样存在,例如 900°C 退火后 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜透射光谱上出现的干涉峰,正是由于薄膜表面锌含量升高,引起样品与衬底之间的折射率差值增大而造成的,只是相对亚稳态的 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜而言,此刻聚积在稳定的立方 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜表面的 Zn 相关粒子量少,且不足以形成新的六方结构.鉴于此,我们认为,蓝宝石衬底上生长的超饱和立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x \geq 0.55$) 晶体薄膜具有优良的热稳定性.

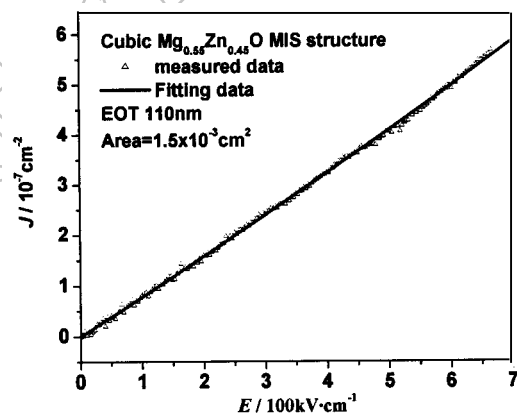


图4 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ MIS 结构的漏电流与电场之间的关系

Fig. 4 Leakage current density *versus* electrical field for the $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ MIS structure

The dotted line is the measured data and the solid line is the fitting

3.3 立方 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜在 MIS 结构中的应用

基于较高组分的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜所具有的结构热稳定性, 禁带宽度 $>5.0eV$ 的 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜已作为绝缘介质层在 MIS 器件结构中得到了成功应用. 电学测试结果表明, 经历高温的 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜使 MIS 结构呈现出优良的 $I-V$ 和 $C-V$ 特性. 图 3 给出了高频 (1MHz) 下 MIS 结构典型的 $C-V$ 特性曲线, 在升、降压过程中其平带漂移量很小, 且与传统的 MIS 器件结构以 SiO_2 作为栅氧化层相比, 以立方相 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 薄膜作为绝缘层的 MIS 结构, 其活动电荷密度仅为 $5.57 \times 10^{10} cm^{-2}$, 因而能有效降低过渡界面处的缺陷和界面态密度, 达到减小隧穿电流的目的. 图 4 为 $Al/300nm Mg_{0.55}Zn_{0.45}O/65nm SiO_2/n^+Si$ 结构的 $I-V$ 特性曲线. 在 $700kV/cm$ 的电场中, 等效氧化厚度为 $110nm$ 的样品, 其漏电流密度为 $5.0 \times 10^{-7} A/cm^2$, 远小于 $65nm SiO_2/n^+Si$ 结构的漏电流密度 ($\sim 10^{-3} A/cm^2$), 可见 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 起到了抑制栅漏电流的作用. 因此, 高温下热稳定性良好的立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜, 有可能成为一种理想的高介电常数材料应用于 Si 基集成电路.

4 结论

采用低温物理沉积技术, 在蓝宝石 (0001) 衬底上生长立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜, 薄膜的热稳定性通过充氧环境下的高温退火实验得到. 对于 $Mg_{0.53}Zn_{0.47}O$ 薄膜, $900^\circ C$ 退火可以使六方结构从其立方结构中分离出来, 且光学吸收边的分裂与相变直接相关; 但对于 Mg 含量高于 55% 的样品, 即使经历了 $1000^\circ C$ 的高温退火, 也不会有任何六方结构出现. 由此可以判断, $750^\circ C$ 以下的退火温度不会对立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜结构和光学性质产生显著的影响, 而且对于 $x \geq 0.55$ 的超饱和 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜而言, 即使是在 $1000^\circ C$ 的高温下, 它仍具有稳定的立方相晶体结构和优良的光学性质. 电学测试结果表明, 高温下热稳定性良好的立方相 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 晶体薄膜还能用于金属-绝缘体-半导体的绝缘层, 并且漏电流小, 有可能应用于 Si 基集成电路.

参考文献

- [1] Choopun S, Vispute R D, Yang W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80(9)**: 1529-1531.
- [2] Ohtomo A, Kawasaki M, Koïda T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72(9)**: 2466-2468.
- [3] Chen N B, Wu H Z, Qiu D J, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**: 2973-2980.
- [4] Teng C W, Muth J F, Ozgur U, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76(8)**: 979-981.
- [5] Takeuchi I, Yang W, Chang K S, et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94(11)**: 7336-7340.
- [6] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75(7)**: 980-982.
- [7] Makino T, Chia C H, Nguen T Tuan, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77(7)**: 975-977.
- [8] Sun H D, Makino T, Tuan N T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77(26)**: 4250-4252.
- [9] Sarver J F, Fred L Katnack, Hummel F A. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**: 960.
- [10] Ohtomo A, Shiraki T, Ohkubo I, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75(26)**: 4088-4090.
- [11] Liang J, Wu H Z, Lao Y F, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21(6)**: 1135-1138.
- [12] Qiu D J, Wu H Z, Chen N B, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **20(4)**: 582-584.

Effects of Post-annealing Treatment on the Structural and Optical Properties of Cubic $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Thin Films Grown on Sapphire

CHEN Nai-Bo¹, WU Hui-Zhen^{2,3}, XU Tian-Ning², YU Ping²

(1. Department of Science, Zhijiang College of Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310024, China; 2. Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 3. State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, CAS, Shanghai 200050, China)

Abstract: Single cubic-phase $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x > 0.5$) alloy films were synthesized on *c*-plane sapphire substrates by low temperature physical deposition. The effects of the post-annealing treatment on the structural properties of the films were investigated by the measurements of XRD and transmission spectra. Hexagonal-phase (wurtzite) MgZnO was observed segregating from the cubic-phase $\text{Mg}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{O}$ film after annealing at 900°C , while no secondary phase was seen in the samples with Mg fraction exceeding 0.55. Electrical measurement indicates that cubic-phase $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ films can be used in metal-insulator-silicon (MIS) structures as insulators with low leakage current densities. It could be concluded that the cubic-phase $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films with x exceeding 0.55 are stable enough to be applied in fabricating high quality optoelectronic devices.

Key words cubic $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films; anneal; crystal structure; optical property; electrical property