

MgZnO 和 ZnO 晶体薄膜紫外发光特性比较*

陈奶波¹⁾ 邱东江¹⁾ 吴惠桢^{1,2)} 张寒洁¹⁾ 鲍世宁¹⁾ 何丕模¹⁾

(¹⁾浙江大学物理系, 浙江, 杭州, 310027;

(²⁾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 用电子束蒸发反应沉积在 Si(111) 衬底上低温生长了立方 MgZnO 薄膜和高度 C-轴取向的 ZnO 薄膜. X-射线光电子能谱(XPS)结果表明, 立方 MgZnO 薄膜中的 Mg 含量比靶源中的高. 紫外光致荧光光谱(UVPL)测试显示, 与 ZnO 相比 MgZnO 的荧光峰从 393nm 蓝移至 373nm, 这可能与 MgZnO 的带隙变宽有关. 对 ZnO 薄膜的研究还发现, 生长过程中充 O₂ 与否对 ZnO 发光特性的影响显著, 不充 O₂ 时样品的紫外荧光峰较之充 O₂ 条件下制得的样品发生红移.

关键词 六方 ZnO 晶体薄膜, 立方 MgZnO 晶体薄膜, 紫外光致荧光光谱(UVPL), X-射线光电子能谱(XPS).

COMPARISON OF ULTRAVIOLET PHOTOLUMINESCENCE CHARACTERISTICS BETWEEN MgZnO AND ZnO THIN FILMS*

CHEN Nai-Bo¹⁾ QIU Dong-Jiang¹⁾ WU Hui-Zhen^{1,2)} ZHANG Han-Jie¹⁾
BAO Shi-Ning¹⁾ HE Pi-Mo¹⁾

(¹⁾ Department of physics, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

(²⁾ State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

Abstract Low temperature epitaxy of wurtzite ZnO and cubic MgZnO films is achieved on Si(111) by reactive electron beam evaporation. Mg content in MgZnO film is measured by X-ray photoelectron spectroscopy and is larger than that in the evaporation source. Ultraviolet photoluminescence (UVPL) measurements show the emission peak of ZnO is at 393nm, while the peak of MgZnO is at 373nm. It is found that the UVPL peak of ZnO film grown under no O₂ environment is red shifted compared with that of ZnO film grown in the reaction chamber with additional O₂.

Key words wurtzite ZnO film, cubic MgZnO film, UV - Photoluminescence, XPS.

引言

纤锌矿结构的 ZnO 是一种宽带隙 ($E_g = 3.37$ eV) 的光电子材料, 优良的光电、压电特性使其材料及低维结构能被用于制作蓝光/蓝绿光发光器件、非线性光学器件、紫外光探测器和太阳能电池的透明电极^[1,2]等. 随着 ZnO 薄膜的制备技术日益完善, 人们对 ZnO 薄膜的晶体结构以及生长特性、电学特性等方面的研究日臻成熟, 对 ZnO 薄膜的生长条件进行了优化, 并对其光学性质的影响也进行了探索^[3-5]. 我们利用电子束蒸发反应沉积 (EBERD)

方法, 在低衬底温度下, 于 Si(001)、蓝宝石 (sapphire) 衬底上制备得到高度 C-轴取向生长的 ZnO 晶体薄膜, 并对不同衬底材料及生长温度条件下获得的 ZnO 薄膜的表面形貌、晶体结构、光学特性造成的差异进行了讨论. 最近我们又在 Si 衬底上生长了 ZnO 量子点, 并对其光学特性进行了深入的分析^[6], 但对 ZnO 薄膜的发光机理仍缺乏深入细致的研究.

目前 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜作为一种新兴的光电材料, 引起人们的浓厚兴趣^[7-8]. $Mg_xZn_{1-x}O$ 三元合金是由 ZnO 与 MgO 按一定组分固溶而成, 当 MgO 组分较低时为六方结构, 晶格常数与 ZnO 接近, 当

* 国家自然科学基金(批准号 10174064)资助项目
稿件收到日期 2002-12-12, 修改稿收到日期 2003-06-04

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10174064)
Received 2002-12-12, revised 2003-06-04

MgO 组分较高时为立方结构,晶格常数与 MgO 接近,改变 Mg 含量可实现带隙连续可调,可作为 ZnO/Mg_xZn_{1-x}O 半导体量子阱及超晶格等结构的势垒层.

六方 MgZnO 晶体薄膜首先由 Ohtomo 等人在 1998 年采用脉冲激光沉积法(PLD)制备成功^[9]. 2002 年 5 月美国马里兰大学 Vispute 研究小组首次报道了利用 PLD 技术在白宝石衬底上成功生长立方 MgZnO 晶体薄膜^[8],但对其光学性质尚未有深刻的认识,且生长温度高(600℃). 我们在 Si 衬底上利用电子束蒸发反应沉积(EBERD)技术在低温(200℃)下生长了高质量的立方 Mg_xZn_{1-x}O 晶体薄膜,通过 X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)、紫外光致荧光谱(UVPL)等测试手段,研究了在最佳生长参数下获得的六方 ZnO 及立方 Mg_xZn_{1-x}O 晶体薄膜的光学性质差异,并就生长过程中充 O₂ 与否引起的 ZnO 薄膜紫外光致发光特性的改变进行了深入探讨.

1 实验方法

薄膜生长实验在 EBERD 系统中进行,衬底为镜面抛光的 Si(111)单晶片. 分别在充 O₂ 和不充 O₂ 的环境下生长 ZnO 薄膜,生长温度为 280℃,具体生长方法参见我们已经发表的文章^[3]. MgZnO 薄膜的制备以纯度为 99.9% 的 MgO 和 ZnO 粉末按一定的摩尔比混合、压制并高温烧结而成的 (MgO)_{0.18}(ZnO)_{0.82} 陶瓷为靶,反应室本底气压 6×10^{-3} Pa,生长过程中充入反应气体 O₂,氧分压 2×10^{-2} Pa,衬底温度 200℃,利用台阶仪测得其生长厚度是 0.

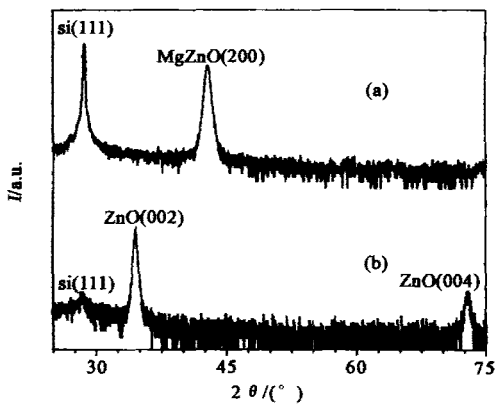


图1 Si(111)上生长的立方 MgZnO 和六方 ZnO 晶体薄膜的 XRD 摇摆曲线(a)立方 MgZnO 晶体薄膜(b)六方 ZnO 晶体薄膜

Fig.1 XRD rocking curve for cubic MgZnO and wurtzite ZnO crystal films grown on Si(111) (a)cubic MgZnO crystal film (b)wurtzite ZnO crystal film

88μm. 对各样品的 XRD 检测在 Philip X'Pert X-射线衍射仪上完成,XPS 测试在 EAC2000-125 分析器上进行,激发源 X 光为 Mg 靶($h\nu = 1253\text{eV}$),UVPL 谱测量在 RF-540 荧光分光光度计上完成.

2 结果与讨论

2.1 MgZnO 和 ZnO 薄膜的晶体结构特性

图 1(a)、(b)分别为充 O₂ 环境下生长的立方 MgZnO 和六方 ZnO 薄膜的 X-射线衍射(XRD)谱线. 除了 Si(111)衬底的衍射峰之外,图 1(a)中仅于 $2\theta = 42.9^\circ$ 处出现立方 MgZnO(200)晶面的衍射峰,图 1(b)中仅于 $2\theta = 34.5^\circ$ 和 72.6° 处观察到六方 ZnO(002)和(004)晶面的衍射峰,这说明立方 MgZnO 和六方 ZnO 薄膜有很好的晶面取向性. 由图 1(a)、(b)可见,Si(111)衬底衍射峰的相对强度很不一样,这一方面是因为 2 个样品的厚度不同(ZnO 薄膜化 MgZnO 薄膜更厚些),另一方面是由于 2 种薄膜的成分及晶体结构不同,它们对 X-射线的散射因子也会不同,而这很可能是导致 ZnO/Si(111)样品的衬底衍射峰相对较弱的主要原因. 由图 1(a)得到 MgZnO(200)面衍射峰的线宽为 0.48° ,它要比图 1(b)上 ZnO(002)面衍射峰的线宽(0.31°)宽,这说明在 ZnO 中掺入 Mg 而形成三元系 MgZnO 薄膜时薄膜的晶体质量有所下降. 但同时图 1(a)还表明,立方 MgZnO 与 MgO 之间的晶格失配非常小,表现为立方 MgZnO(200)晶面衍射角非常接近于立方 MgO(200)的衍射角. 这么小的晶格失配主要归因于 Mg²⁺ 与 Zn²⁺ 的离子半径(分别为 0.78\AA 和 0.83\AA)十分相近,因此 Zn 部分取代 MgO 中的 Mg 晶格位置后所形成 MgZnO 的晶格常数也就必然与 MgO 的非常接近. 立方 MgZnO 与 MgO 晶格失配小的特点对研制立方 Mg_xZn_{1-x}O/MgO 量子阱、超晶格结构是有利的. 且值得一提的是在 Si 衬底上沉积立方 MgZnO 薄膜时,不会出现如制备 ZnO 薄膜那样当膜比较厚时就容易开裂的现象.

2.2 MgZnO 薄膜的组分特性

为确认 Mg 和 Zn 在 MgZnO 薄膜中组分,以便比较 Mg 含量的高低对薄膜晶体结构以及光学性质的影响,我们对 Si(111)衬底上外延生长的 MgZnO 晶体薄膜表面进行了 XPS 测量,图 2 为该样品的 XPS 全谱线. 谱线上有位于 532.64eV 处以 Zn—O 和 Mg—O 成键形式存在的 O1s_{1/2} 峰以及 1024.16eV 对应的 Zn2p_{3/2} 峰,处于 52.6eV 处的 Mg2p_{1/2&3/2} 峰很弱,此外还有位于 288.5eV 处的在材料生长过程中

由生长室或靶源材料引入的 $C1s_{1/2}$ 峰,至于该峰附近的几个弱峰则是测试过程中由样品托本身引入的 Mo、Ni 等的特征峰. 比较 $Zn2p_{3/2}$ 、 $O1s_{1/2}$ 、 $C1s_{1/2}$ 、 $Mg2p_{1/2\&3/2}$ 相关各峰的标准值 1021.6eV、531eV、284.7eV、49.6&49.2eV,实验数据相比标准值有峰位向高能方向移动的现象,这可能是具有宽禁带的 MgZnO 薄膜电阻率高, XPS 测量过程中薄膜表面积聚了光电子的缘故. 与 $Zn2p_{3/2}$ 峰相比, $Mg2p_{1/2\&3/2}$ 峰弱,这是由于 $Mg2p_{1/2\&3/2}$ 的电离截面(0.0077)远小于 $Zn2p_{3/2}$ 的电离截面(0.6057),考虑电离截面对薄膜中 Mg、Zn 组分的影响,制备得到的 MgZnO 晶体薄膜中 Mg 的含量为 75at.%, 大大高于靶源中 Mg 的含量(18at.%),这一结果与 Ohtomo 等^[10]用 PLD 技术所获得的 MgZnO 晶体薄膜的结果相符合. 研究表明,在热平衡条件下 MgO 在 ZnO 中的固溶度仅为 4at.% 左右,但在偏离热平衡状态下这一固溶度将会提高,且偏离热平衡状态的程度越大, MgO 在 ZnO 中的固溶度越高. 由于我们采用 EBERD 方法制备的 MgZnO 薄膜中的 Mg 含量(75at.%)大大高于靶源中的 Mg 含量(18at.%),说明 EBERD 制备 MgZnO 薄膜是在远离热平衡的状态下进行的,属亚稳态过程. EBERD 过程的亚稳态生长特性跟其所采用的电子束能量极高(6k~8keV)有关. 另一方面,我们的研究还表明, MgZnO 薄膜中的 Mg 含量跟生长条件(如衬底温度等)紧密相关,生长条件不同,薄膜中的 Mg 含量也会有所不同.

2.3 MgZnO 和 ZnO 薄膜的发光特性

图 3(a)、(b)是在紫外光激发下,最佳生长温度条件时充 O_2 制备得到的立方 MgZnO 与六方 ZnO 晶体薄膜的 UVPL 谱. 在谱线(a)中,位于 393nm 处

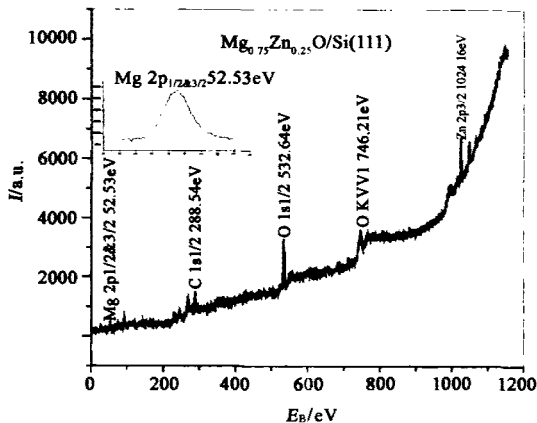


图 2 Si(111)上生长的立方 MgZnO 晶体薄膜的 XPS 谱
Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy of cubic MgZnO film grown on Si(111)

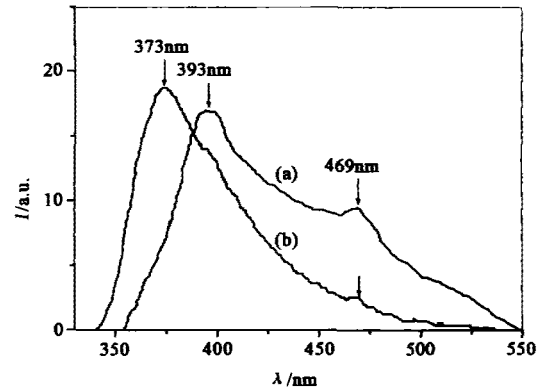


图 3 立方 MgZnO 和六方 ZnO 晶体薄膜的紫外光荧光光谱(a)六方 ZnO 晶体薄膜(b)立方 MgZnO 晶体薄膜
Fig. 3 Ultraviolet photoluminescence spectra of cubic MgZnO and wurtzite ZnO films (a) wurtzite ZnO crystal film (b) cubic MgZnO crystal film

的荧光峰是 ZnO 晶体薄膜的杂质能级发光峰,而在谱线(b)中, MgZnO 晶体薄膜的荧光峰则由于 Mg 的加入蓝移到了 373nm 附近. 结合紫外光致荧光激发光谱(UVPLE)的测量结果, MgZnO 的光学吸收边位于 4.2eV,因此该峰并非带-带复合能级发光峰,而是杂质能级发光峰. UVPLE 谱上显示,由于 MgO 的禁带宽度很大(7.7eV)^[10],薄膜中 MgO 含量的提高可使 MgZnO 晶体薄膜的禁带宽度增大,从而使光学吸收边对应的波长向短波方向移动. 紫外光致荧光光谱的积分强度计算表明, MgZnO 和 ZnO 晶体薄膜具有相近的发光效率,并不因为在 ZnO 中加入 Mg 后形成了立方 MgZnO 晶体薄膜而影响其发光效率,仅仅使荧光峰峰位蓝移. 而且立方 MgZnO 晶体薄膜是沿着(100)晶面生长的,这对于用自然解理方法来形成紫外光激光器的腔面是很有利的.

图 4(a)、(b)是在紫外光激发下 ZnO 薄膜的 UVPL 谱,分别对应充 O_2 和不充 O_2 所制备的样品. 从谱线上看,图 4(a)、(b)有相近的发光现象,但(a)中荧光峰出现在 393nm,而(b)中荧光峰峰位则红移至 418nm. ZnO 的禁带宽度是 3.37eV,对应的自由激子复合发光波长是 375nm(ZnO 自由激子的束缚能是 60meV),而 393nm 的发光波长对应的复合能量为 3.15eV,偏离导带底 220meV. 由此判断 393nm 的荧光峰与处于禁带中的杂质能级有关. 反应中氧压的高低直接影响 ZnO 薄膜的缺陷态(如氧空位 V_o 、氧填隙 O_i 、锌填隙 Zn_i 等)密度,不充 O_2 的情况下,由于沉积过程中 O 从样品表面脱附,使样品中 V_o 较多, V_o 在禁带中处于较浅的施主能级, V_o 浓度高就会使分立能级展宽成能带,由于带尾效应,

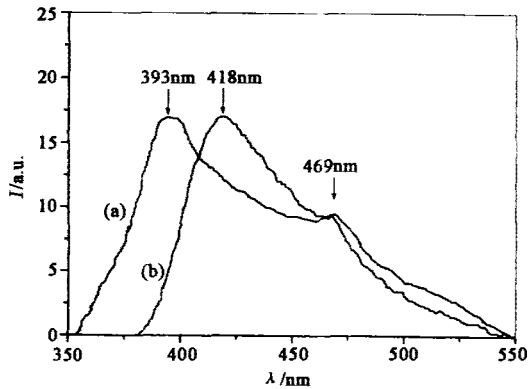


图4 Si(111)上生长的六方 ZnO 晶体薄膜紫外光致发光光谱(a)充 O₂ 条件下生长;(b)不充 O₂ 条件下生长

Fig. 4 Ultraviolet photoluminescence spectra of wurtzite ZnO crystal films grown on Si(111) (a) with extra O₂ added during growth (b) with out extra O₂ added during growth

减小复合发光的能量,相应的发光峰位红移至 418nm. 而充 O₂ 情况下,晶格中由于 O 脱附而形成的 V_o 密度减小,即施主含量少,但同时样品中可能会产生一定量的 O_i 杂质^[11]. 从 393nm 所对应的能量值分析,该荧光峰可能属于薄膜中填隙杂质能级引起的发光峰. 综合分析表明,生长过程中充入适量的 O₂ 有助于 ZnO 薄膜内部晶体结构的修复,降低与 V_o 相关的缺陷密度,改善薄膜的晶体质量,增强 ZnO 在紫外光波段的发光特性,应用于 ZnO 系列发光器件. 图 3、图 4 所示的紫外光致发光谱上均于 469nm 处有一较弱的蓝色荧光峰,不仅峰位比较一致,它在其它样品的测试中均存在,且峰位始终不变,这可能属于测试系统本身激发出的光. 另外,由图 3 和图 4 可见,ZnO 的紫外发光峰严重不对称(如图 4(a)、(b)所示);但对于 MgZnO(如图 3(b)),这一现象并不明显. MgZnO 与 ZnO 薄膜紫外发光峰不对称程度的差异,是因为 MgZnO 与 ZnO 的晶体结构不一样,使得其形成氧空位 V_o、氧填隙 O_i 和锌填隙 Zn_i 等缺陷的机理不一样,ZnO 的六方结构更易于形成一价氧空位 V_o. 强度相对较大的一价氧空位 V_o 的 PL 发光带(位于 500nm 附近)是造成 ZnO 薄膜的 UVPL 谱对称性差的主要原因^[12].

3 结论

EBERD 方法生长高质量的立方 MgZnO 和六方 ZnO 晶体薄膜. 立方 MgZnO 的形成是由于 Zn 部分取代了 MgO 中 Mg 的晶格位置. XPS 测试显示,MgZnO 薄膜中的 Mg 含量远高于靶材料中的 Mg 含量,

这主要跟 EBERD 成膜过程的远离平衡状态特性有关,同时还与生长条件(如衬底温度)有一定关系. UVPL 光谱检测表明,ZnO 薄膜的发光特性受氧空位这一点缺陷的影响较大,因而其 UVPL 光谱线的对称性较 MgZnO 薄膜的差;充 O₂ 与否,得到 ZnO 薄膜的氧空位密度不同,因而发光特性也不同. 对于 MgZnO 薄膜,随着薄膜中 Mg 含量的提高,薄膜的禁带宽度随之增大,紫外光波段的荧光峰峰位发生蓝移,但发光效率与 ZnO 薄膜很相近.

致谢 感谢浙江大学中心实验室为本论文提供 XPS 和紫外光致发光谱的测量.

REFERENCES

- [1] Koch M H, Timbrell P Y, Lamb R N. The influence of film crystallinity on the coupling efficiency of ZnO optical modulator waveguides. *Semicond. Sci. & Technol.*, 1995, **10**: 1523—1527
- [2] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17): 2230—2232
- [3] Wu H Z, He K M, Qiu D J, et al. Low temperature epitaxy of ZnO films on Si(001) and silica. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **217**: 131—137
- [4] Scheer R, Walter T, Schock H W, et al. CuInS₂ based thin film solar cell with 10.2% efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 3294—3296
- [5] Paraguy F D, Estrada W L, Acosta D R N. Nanostructure of ZnO thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, **318**: 117—119
- [6] Qiu D J, Wu H Z, Xu X L, et al. Comparisons of structural and optical properties of ZnO films grown on sapphire and Si(001). *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19**(11): 1714—1717
- [7] Wu H Z, Qiu D J, Cai Y J, et al. Optical studies of ZnO quantum dots grown on Si(001). *Journal of Crystal Growth*, 2002, **245**: 50—55
- [8] Choopun S, Vispute R D, Yang W, et al. Realization of band gap above 5.0eV in metastable cubic-phase Mg_xZn_{1-x}O alloy films. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(9): 1529—1531
- [9] Ohtomo A, Kaswasaki M, Koida T, et al. Mg_xZn_{1-x}O as a II—VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(19): 2466—2468
- [10] Takashi Minemoto, Takayuki Negami, Shiro Nishiwaki, et al. Preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, **372**: 173—176
- [11] Shailaja M, Kavita B, Bendre B S, et al. Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(5): 2861—2865
- [12] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7983—7990