

退火对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜特性的影响

董鑫¹, 朱慧超², 张宝林², 李香萍², 杜国同^{1,2}

(1. 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116023;

2. 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 采用 MOCVD 法在 *c* 面蓝宝石衬底上生长出了高质量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜. 研究了退火对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜各种特性的影响. 将样品分别在真空和氧气中退火 1 h. X 射线衍射研究发现, 在真空中, 尤其是在氧气中退火的样品的(002)峰均增强. 由原子力显微镜观察发现, 在真空中退火样品的表面与未退火样品的表面几乎相同, 而在氧气中退火后样品的表面变得光滑了很多. 从光致发光光谱中发现, 真空退火后的样品的紫外光谱峰显著增强, 而深能级发射峰几乎消失. 在氧气中退火后样品的紫外光谱峰减弱而深能级发射峰显著增强. 所以退火对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的各种性质具有重要的影响, 通过退火可调节 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的晶体质量与光学质量.

关键词 镁锌氧合金; 金属有机化合物气相沉积; X 射线衍射; 光致发光光谱; 原子力显微镜; 退火

中图分类号 O614.24⁺¹ **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)09-1613-04

在室温下 ZnO 具有较大的禁带宽度(3.37 eV)和激子束缚能(60 meV), 以及高 *c* 轴取向和纤锌矿结构. 因此, 作为一种比较特殊的半导体材料, ZnO 在制作紫外发射器件和紫外激光器件等领域具有广泛的应用前景. 近些年来, 对 ZnO 的研究受到了越来越多的关注. 由于镁离子的半径(0.057 nm)与锌离子的半径(0.060 nm)非常接近^[1,2], 所以 Mg^{2+} 能够部分地替代 ZnO 薄膜中 Zn^{2+} 的位置而形成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金材料, 且薄膜的位错很小(0.1%)^[3]. 由于 MgO 的禁带宽度较大(7.7 eV)^[4], 所以 MgO 的加入使得 $Mg_xZn_{1-x}O$ 的禁带宽度可以达到 3.3~4 eV^[5]. 与 ZnO 相似的是, 未经掺杂的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 由于偏离化学计量比而容易呈现 n 型的导电性^[6]. $Mg_xZn_{1-x}O$ 中的镁作为施主, 能够减小 $Mg_xZn_{1-x}O$ 中的马德隆能, 使获得 p 型的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 比 ZnO 更容易^[7,8]. 目前, $Mg_xZn_{1-x}O$ 已经成功地与 ZnO 制成了 $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ 异质结^[9] 和 $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ 量子阱^[10] 等.

退火是调节薄膜的晶体质量^[11]、电学特性^[12] 和光学特性^[13] 的一种常见的方法. 本文采用金属有机化合物气相沉积(MOCVD)法在 *c* 面蓝宝石衬底上生长出了高质量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 并对同条件下所生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 样品分别在氧气与真空中退火, 对其各种性质的变化进行了分析. 所获得的结果对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜质量的控制与提高具有重要的意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二乙基锌(DEZn)、二茂镁(cp_2Mg)和氧气被用作反应物. 生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的设备为自行设计加工的金属有机化合物气相沉积(MOCVD)系统.

选用的生长衬底为 *c* 面蓝宝石. 测试设备为 Cu $K\alpha$ 射线 Siemens D5005 型 X 射线衍射仪, 325 nm He-Cd 激光器, Dimension 3100 原子力显微镜和 Bio-Rad Microscience HL5500 霍尔测试仪.

1.2 实验过程

在 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜生长之前, 衬底分别用甲苯、丙酮、乙醇和去离子水在超声中处理 5 min, 然后

在 160 °C 下用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ (体积比 3:1) 的混合溶液煮 10 min 后, 在 700 °C 下预处理 20 min. 以纯度为 99.999% 的氩气作载气; 反应物由不同的喷枪注入到反应室内. 生长温度为 610 °C. 为提高薄膜的晶体质量, 在生长 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜之前, 首先在衬底上生长一层 20 nm 厚的 ZnO 作为缓冲层^[14]. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的生长时间为 20 min, 厚度约为 400 nm. 在此条件下, 通过光电子能谱(XPS)测得的 x 值为 0.12. 之后, 将不同的样品在 610 °C 下分别在真空和氧气中退火 1 h (公认的退火最佳时间). 采用 X 射线衍射(XRD)、光致发光光谱(PL)、原子力显微镜(AFM)和霍尔测试仪对各样品的晶体质量、光学性质、表面形貌和电学特性等进行了测试分析.

2 结果与讨论

在 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜中, 镁原子与氧原子基本按照化学计量比成键. 而对于氧原子与锌原子的成键, 却会存在着很多的缺陷, 如锌空位(V_{Zn})、氧空位(V_{O})、锌间隙(Zn_i), 氧间隙(O_i)和氧错位(O_{Zn})等. 这些因素能够在一定程度上影响 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的各种性质.

2.1 样品晶体质量的比较

图 1 是未退火与不同条件下退火样品的 XRD 谱. 由图 1 可见, 各个样品在 34.7° 处有明显的 (002) 衍射峰. 由于 MgO 的加入导致三元材料的 c 轴晶格常数减小^[15], 使得其 (002) 峰所在的角度比 ZnO 的 34.5° 略大. 真空退火后样品的 (002) 峰的强度比未退火样品峰的略高. 而经过氧气退火后, 样品的 (002) 峰强度显著增加. 其主要原因是氧气退火使晶体中的氧空位数目大量减少, 更多的锌原子能够与氧原子成键, 形成了 ZnO 晶体. 大量的单一取向的 ZnO 晶体的形成, 使薄膜整体的晶体质量提高. 但真空退火后, 氧空位的数目几乎没有变化, 所以没有出现更多的 ZnO 晶体, 导致晶体质量几乎不变.

另外, 在未退火与真空退火样品的衍射谱中并未发现其它的衍射峰, 薄膜为单晶结构. 而在氧气退火之后, 在 31.7° 和 36.5° 处分别出现了晶体的 (100) 衍射峰和 (101) 衍射峰. $\text{Mg}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{O}$ 变成了多晶结构. 其形成的主要原因是退火时所通入的氧气给 $\text{Mg}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{O}$ 薄膜中带入了杂质.

2.2 样品表面形貌的比较

图 2 为原子力显微镜所测得的 3 个 $\text{Mg}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{O}$ 样品的表面形态图. 由图 2 可见, 样品的表面形态与退火存在很密切的关系. 未退火样品的表面比较粗糙, 真空退火后的样品的表面的粗糙度略有降低, 而氧气退火后样品的晶粒尺寸明显变小, 晶粒数目增多, 大小均等, 且薄膜表面形态变得更加光

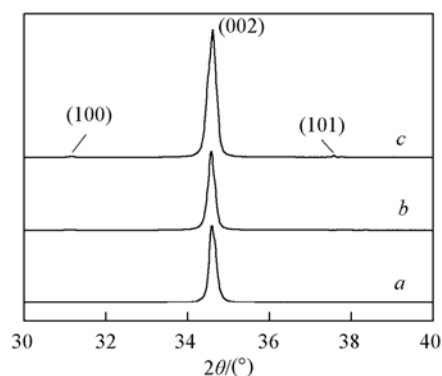


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{O}$ thin films as-grown(a), annealed in vacuum(b) and annealed in oxygen(c)

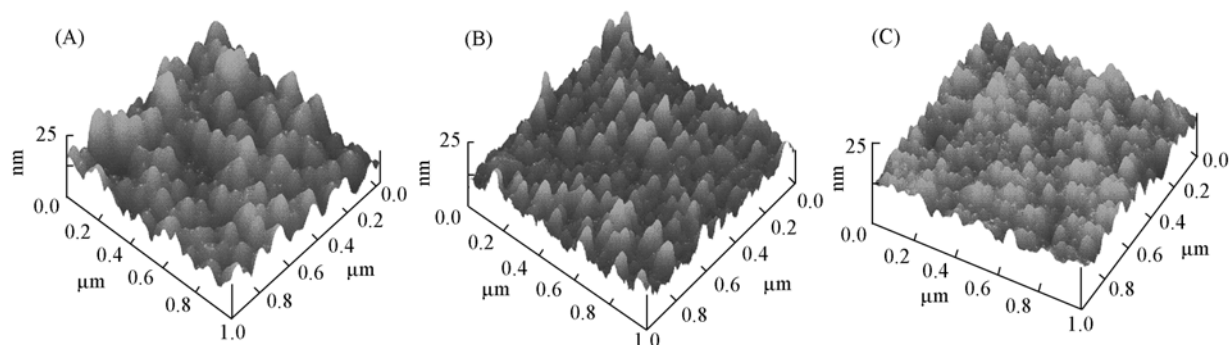


Fig. 2 AFM images of $\text{Mg}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{O}$ thin films as-grown(A), annealed in vacuum(B) and annealed in oxygen(C)

滑. 3 个样品的粗糙度分别为 30, 21 和 7 nm.

2.3 样品光致发光光谱的比较

将 3 个样品的 PL 光谱(图 3)进行比较可以发现, 3 个样品中的主要发光峰均为 375 nm 处的近带边发射(NBE)峰和 480 nm 附近的深能级发射(DLE)峰. 导致深能级发射峰存在的主要原因是薄膜中大量存在的本征缺陷与镁原子的加入产生的镁间隙. 真空退火样品的 NBE 峰强度比未退火样品的峰强度有了大幅度的增强, 并且其 DLE 峰强度明显降低, 甚至消失. 相反, 氧气退火后的样品的 NBE 峰强度明显减小, 而 DLE 峰强度明显增加. 其主要原因是 NBE 峰强度主要受到氧空位的影响, 而 DLE 峰强度主要受到锌空位影响的^[16]. 真空中退火实际上是缺氧退火, 会使 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 晶体中的氧空位略微增加, 锌空位略微减少, 从而使得 NBE 峰强度增加, DLE 峰强度减小. 而氧气中退火是富氧退火, 氧空位数目大量减弱, 从而使两个发光峰的强度变化正好相反. 且氧气中所携带的杂质也是形成 DLE 峰的主要原因之一.

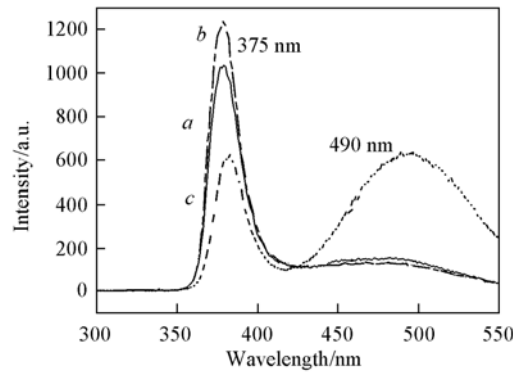


Fig. 3 Room temperature PL spectra of $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ thin films as-grown(a), annealed in vacuum(b) and annealed in oxygen(c)

2.4 霍尔性质的比较

表 1 列出了 3 个样品的电阻率、迁移率与载流子浓度. 从表 1 中可发现, 未退火样品的电阻率很低, 载流子浓度较大, 呈 n 型. 薄膜中主要起导电作用的是没有和氧原子成键的锌原子. 氮气退火后的样品的电阻率由 $0.314 \Omega \cdot \text{cm}$ 略微降低到 $0.304 \Omega \cdot \text{cm}$. 载流子浓度也几乎未变, 这说明氮气退火对 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 薄膜的结构未产生较大的影响. 而氧气退火后, 薄膜的电阻率急剧上升至 $6.72 \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度也降低到 10^{17} 数量级. 这主要是因为氧气退火使薄膜中的氧空位大量减少, 大量的锌与氧成键. 由于起导电作用的未成键锌大量减少, 且 ZnO 在低压下不导电, 所以薄膜的电阻率产生了急剧的增加. 所以, 特定条件下的退火能够改变 $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ 薄膜的电学性质.

Table 1 Resistivities, carrier mobilities and carrier concentrations of the three $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ samples

Sample	Resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	Mobility/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	10^{18} Carrier concentration/ cm^{-3}
As-grown	0.314	6.69	-2.970
Annealed in vacuum	0.304	8.69	-2.380
Annealed in oxygen	6.720	6.06	-0.153

3 结 论

在 c 面蓝宝石衬底上通过 MOCVD 法生长了高质量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜. 对未退火、经过真空退火和经氧气退火后的样品的特性进行了测试与分析, 研究表明, 真空退火后的样品, 其晶体质量及发光质量都得到了提高, 电阻率与载流子浓度变化不大. 而氧气退火后的样品, 晶体质量显著提高, 而发光质量明显降低, 其电阻率急剧增加, 载流子浓度相应降低. 采用退火的方法可以有效地影响 $Mg_xZn_{1-x}O$ 材料的各种性质, 这对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 材料质量的控制与提高有着重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Ohtomo A., Kawasaki M., Masubuchi K., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **72**: 2466—2468
- [2] Ohtomo A., Kawasaki M., Ohkubo I., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 1999, **75**: 980—982
- [3] Lambrecht W. R. L., Limpijumngong S., Segall B.. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. [J], 1999, **4S1**: G6.8
- [4] Takashi Minemoto, Takayuki Negami, Shiro Nishiwaki, *et al.*. Thin Solid Films [J], 2000, **372**: 173—176
- [5] Ohtomo A., Shiroki R., Ohkubo I., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 1999, **75**: 4088—4090
- [6] Lin B., Fu Z., Jia Y.. Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**: 943—945

- [7] Yamamoto Y. , Katayama-Yoshida H. . Jpn. J. Appl. Phys. [J], 1999, **38**: L166—L169
- [8] Joseph M. , Tabata H. , Kawai T. . Jpn. J. Appl. Phys. [J], 1999, **38**: L1205—L1207
- [9] Ip K. , Heo Y. W. , Norton D. P. , *et al.* . Applied Physics Letters[J], 2004, **85**: 1169—1171
- [10] Makino T. , Segawa Y. , Kawasaki M. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **78**: 1237—1239
- [11] Bae S. H. , Lee S. Y. , Kim H. Y. , Im S. Opt. Mater. [J], 2001, **17**: 327—330
- [12] Garces N. Y. , Giles N. C. , Halliburton L. E. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **80**: 1334—1336
- [13] Chen Ji, Fujita Toshiaki. Jpn. J. Appl. Phys. [J], 2002, Part 2, **42(2B)**: L203—L205
- [14] Dong Xin, Liu Da-li, Du Guo-tong, *et al.* . Chem. Res. Chinese Universities[J], 2005, **21(5)**: 583—586
- [15] Park W. I. , Gyu-Chui, Jang H. M. . Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**: 2022—2024
- [16] WANG Jin-Zhong(王金忠). Studies of Growth, Annealing and Doping of ZnO Thin Films Grown by MOCVD[D], Changchun: Jilin University, 2002

Effect of Anneal on the Properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Thin Films Deposited by Metal-organic Chemical Vapor Deposition

DONG Xin¹, ZHU Hui-Chao², ZHANG Bao-Lin², LI Xiang-Ping², DU Guo-Tong^{1,2*}

(1. School of Physics and Optoelectronics Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract High-quality $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films were grown at 610 °C on *c*-sapphire substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). To research the effect of anneal on the characteristics of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ were annealed in vacuum and oxygen for 1 h, respectively. We can find the (002) peaks of the samples which were annealed in vacuum and oxygen are both enhanced, especially in oxygen measured by XRD. From the PL spectrum, the UV emission peak of the sample annealed in vacuum increase clearly and deep-level emission peak minish. The UV emission of the sample annealed in oxygen weakened and the deep-level emission peak enhanced remarkably due to the concentration of vacancy oxygen. It is shown that anneal can regulate the crystal, optical and electrical qualities of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ film.

Keywords $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; MOCVD; XRD; PL; AFM; Annealing

(Ed. : S, I)