

文章编号: 1000-7032(2009)04-0559-03

# Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜的生长及其光学性能

宁 丹, 刘成有\*

(通化师范学院 物理系, 吉林 通化 134002)

**摘要:** 利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)法在蓝宝石(1120)衬底上生长高质量的 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金薄膜, 实验研究了各种不同 Mg 组分对样品光学性能的影响。通过光致发光荧光衰减特性对激子发光寿命的研究表明, 激子的寿命随 Mg 组分的增加而增加, 当 Mg 组分达到 50% 时, 激子的寿命为 872 ps。

**关键词:** 金属有机化学气相沉积(MOCVD); Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 合金; 寿命

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55.Et

**PACC:** 7855D

**文献标识码:** A

## 1 引 言

ZnO 是一种宽禁带直接带隙的半导体材料, 室温下禁带宽度 3.37 eV, 激子束缚能 60 meV, 由于其大的禁带宽度、优良的光电、压电特性及其良好的热学、力学特性, 使得该材料近年来备受人们的关注。室温下 ZnO 薄膜及其量子阱结构的受激辐射已有多篇报道<sup>[1,2]</sup>, 预计该材料将在紫外蓝绿光发光器件、紫外探测、太阳能电池和透明电极等领域有着广泛的应用。为了提高 ZnO 的发光效率以及根据需要调整材料的禁带宽度, 人们通过掺杂的方式对 ZnO 的光电特性进行了研究<sup>[3-5]</sup>。由于 Zn<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 具有较为接近的离子半径, 所以当 Mg 取代 Zn 的位置时, 即使 Mg 组分达到 36% 也没有引起 ZnO 的相结构变化, 但禁带宽度确可调整到 4.0 eV, 所以 Mg 掺杂引起 ZnO 各种光电性能的变化是人们关注的热点。

本文报道了利用 MOCVD 方法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1120) 衬底上生长 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.5) 薄膜的实验研究, 特别是我们利用时间分辨的方法测定了激子寿命, 实验结果证明: 激子寿命随 Mg 组分增加而增加。

## 2 实 验

我们的 MOCVD 系统已在其他文献中给出介绍<sup>[6]</sup>, 醋酸锌 [Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]、[Mg(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>],

(MeCp)<sub>2</sub>Mg] 和氧气作为生长源, N<sub>2</sub> 作为载体, 氧气压强保持在 800 Pa, 流量为 10 sccm, N<sub>2</sub> 的流量要根据不同的 Mg 组分进行调整, 生长舱温度同样根据不同的生长温度进行调整。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底经有机溶剂超声清洗后用 N<sub>2</sub> 吹干放入生长舱。首先让生长舱充入 N<sub>2</sub>, 随着 N<sub>2</sub> 的流动逐渐增加生长舱温度, 达到预期的生长温度后保持稳态并将 O<sub>2</sub> 导入生长舱。薄膜的沉积时间为 50 min。样品的结构特征由 X 射线衍射(XRD) 进行分析, 室温下我们测定了样品的透射及光致发光(PL) 谱, 在 77 K 温度下, 我们利用光致发光的荧光衰减特性研究了激子的寿命随 Mg 组分的变化情况。

## 3 结果与讨论

图 1 给出了几种不同组分情况下 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜的透射谱, 可以看到所有的样品在可见光区都有较高的透射率, 随着 Mg 组分的增加, 薄膜的光学透射边出现蓝移, 这说明 Mg 的添加加宽了 ZnO 的价带。

假设样品的吸收系数 α 与透射率 T 关系为 α ∝ (-lnT), 由 [(-lnT)/(hν)]<sup>2</sup> 与光子能量的关系, 我们得到图 2 所示的实验曲线。

由此可估算出对于几种不同 Mg 组分的样品其价带宽度大约为 3.30 eV (x=0), 3.45 eV (x=0.07), 3.56 eV (x=0.13), 3.79 eV (x=0.24), 3.94 eV (x=0.38) and 4.02 eV (x=0.50)。这

收稿日期: 2009-01-08; 修订日期: 2009-06-19

基金项目: 吉林省科学技术厅科技发展项目(200705C01)资助

作者简介: 宁丹(1966-), 女, 吉林通化人, 主要从事半导体发光材料的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: cyliu20032003@yahoo.com.cn

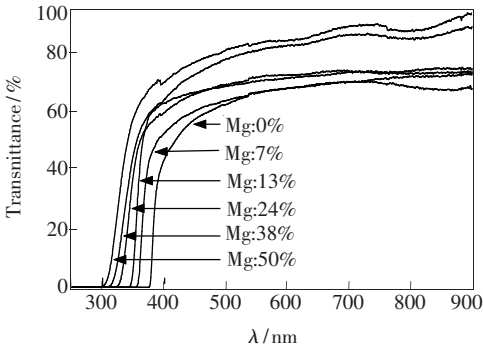


图 1 室温下  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金薄膜的透射光谱

Fig. 1 Room temperature transmission spectra of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin film

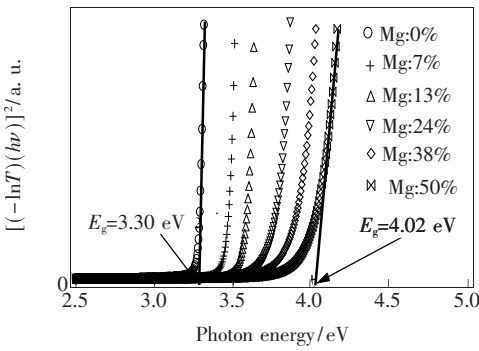


图 2  $Mg_xZn_{1-x}$  薄膜的吸收系数与光子能量的关系

Fig. 2 Relationship between absorption coefficient and photon energy for  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin film

一结果说明,  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金薄膜的价带得到了调整。

样品的结构特征由 XRD 评价, 结果如图 3 所示。对所有的样品, 我们仅观察了六角相  $Mg_xZn_{1-x}O(002)$  一个衍射峰, 即使 Mg 组分增加到 50%, 我们也没有观察到立方相 MgO 的存在, 说明样品具有单相纤锌矿结构。随着 Mg 组分的增加, 衍射峰向大角度方向偏移。

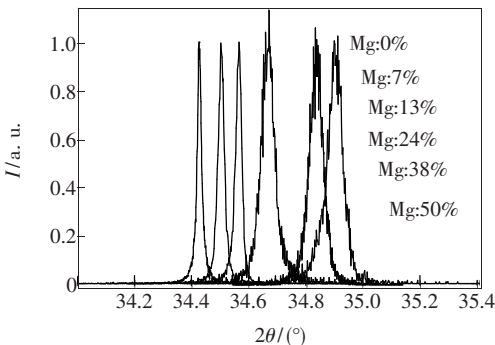


图 3  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD spectra of  $Mg_xZn_{1-x}O$  films with different Mg content. The curves were normalized for clarity

此外, 晶格衍射理论指出,  $c$  轴的平均长度可表示为

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3(a/c)^2}(h^2 + hk + k^2) + l^2}$$

其中:  $\lambda$  是 X 射线波长 ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),  $\theta$  是布拉格衍射角,  $h$ ,  $k$  和  $l$  为密勒指数。由此计算出 ZnO 与  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  薄膜的  $c$  轴长度比为 0.98, 这一结果说明 ZnO 晶格中部分 Zn 离子被离子半径较小的 Mg 所代替。由图可见, 衍射峰的半峰全宽 (FWHM) 分别为  $0.017(x=0)$ ,  $0.024(x=0.07)$ ,  $0.028(x=0.13)$ ,  $0.043(x=0.24)$ ,  $0.052(x=0.38)$  和  $0.056(x=0.50)$ 。说明样品具有较高的结晶质量。

图 4 给出了室温下样品的光致发射光谱, 我们看到随着 Mg 组分的增加, 发射光谱的峰值向高能方向移动, 当 Mg 组分增加到 50% 时, 发射光谱的峰值位于  $3.51 \text{ eV}$ , 高于 ZnO 约  $0.27 \text{ eV}$ , 这说明掺杂后 ZnO 的价带发生了较大的改变。

图 5 给出了  $77 \text{ K}$  下样品的激子发射的衰减

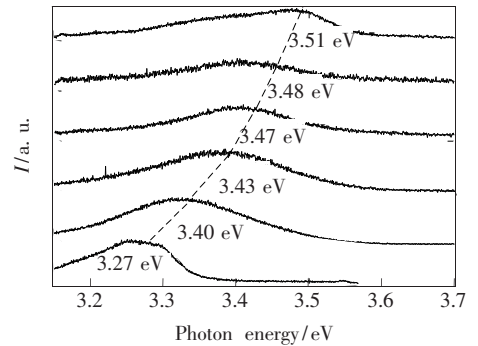


图 4 室温下  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金薄膜的光致发光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra for ZnO and  $Mg_xZn_{1-x}O$  films at room temperature

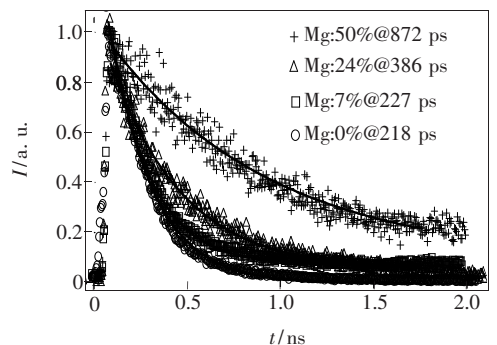


图 5  $77 \text{ K}$  下  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜样品的荧光衰减曲线

Fig. 5 Fluorescence decay curves of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin film measured at  $77 \text{ K}$ . The curves were fitted by single exponential decay.

曲线,由单指数拟合可得到激子的寿命随 Mg 组分的变化情况,对 ZnO 薄膜寿命为 218 ps,而对  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  薄膜激子寿命增加到 872 ps。这一结果正是由于大量的 Mg 离子取代 Zn 离子所至。

## 4 结 论

利用 MOCVD 方法在蓝宝石(1120)衬底上生

长高质量的  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金薄膜,实验研究了样品的结构及发光特性,利用荧光衰减特性测定了样品激子发光寿命随 Mg 组分的变化情况,结果表明:激子的寿命随 Mg 组分的增加而增加,当 Mg 组分达到 50% 时,激子的寿命为 872 ps。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, *et al.* *Proceedings of 23rd International Conference on Physics of Semiconductors* [C]. Singapore: World Scientific, 1996, 2:1453.
- [ 2 ] Zhang B P, Binh N T, Wakatsuki K, *et al.* Growth of ZnO/MgZnO quantum wells on sapphire substrates and observation of the two-dimensional confinement effect [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(3):032105-1-3.
- [ 3 ] Nakamura S. *The Blue Laser Diode* [M]. New York: Springer, 1997.
- [ 4 ] Wiesmann D, Brener I, Pfeiffer L, *et al.* Gain spectra and stimulated emission on epitaxial(In,Al) GaN thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(22):3384-3386.
- [ 5 ] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, *et al.*  $Mg_xZn_{1-x}O$  as a II-IV widegap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(19):2466-2468.
- [ 6 ] Liu C Y, Zhang B P, Binh N T. Temperature-dependence of structural and optical properties of ZnO films on Si substrates by MOCVD [J]. *J. Crystal Growth*, 2006, **290**(2):314-318.

# Structural and Optical Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ Films

NING Dan, LIU Cheng-you

(Department of Physics, Tonghua Normal College, Tonghua 134002, China)

**Abstract:**  $Mg_xZn_{1-x}O$  films were deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) on sapphire substrate (1120). Optical properties were investigated at different Mg concentration. The photoluminescence decay curves of the films with different Mg contents at 77 K were carried out. It was found that exciton lifetimes of the films become longer with increasing Mg content. For a film with Mg concentration of 50%, the exciton lifetime is 872 ps.

**Key words:** metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD);  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy; lifetime

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Et

**PACC:** 7855D

**Document code:** A