

文章编号: 1005—0523—(2007)02—0154—04

衬底温度对 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜表面形貌的影响

余 萍

(华东交通大学 基础科学学院物理系 江西南昌 330013)

摘要:采用低温物理沉积技术在二氧化硅衬底($\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$)生长出了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜.用原子力显微镜(AFM)测得不同衬底温度下晶体薄膜的表面平整性,根据测得的数据资料分析衬底温度对薄膜表面粗糙度的影响,发现在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时生长得到的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜具有最好的平整性,这也和以前生长的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜分析结果一致.

关 键 词:低温物理沉积; $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜;表面形貌
中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

1 引言

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金是由 ZnO 和 MgO 按一定组分固溶而成的,它有两种不同的晶体结构:与 ZnO 一致的六方纤锌矿结构和与 MgO 一致的立方 NaCl 结构.早在 1998 年, Ohtomo 小组首先报导了在白宝石衬底上用脉冲激光沉积(PLD)和激光—分子束外延(L—MBE)生长了六方的 MgZnO 晶体薄膜^[1],后来在 2002 年 Choopun 研究小组和 Narayan 研究小组差不多同时在白宝石和 MgO 衬底上用 PLD 方法生长了立方的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜^[2,3],在 2003 年,吴惠桢小组在 $\text{Si}(111)$ 衬底上低温生长了宽禁带立方 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜^[4]. 无论是六方还是立方 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 与 ZnO 、 MgO 相比有一些新的物理特性.例如,六方的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶格常数非常接近 ZnO ^[1,2],禁带宽度比 ZnO 大,而且可调,可用来制作真空紫外探测器、发光器件和 $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 多量子阱结构等.已有的研究表明立方相 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 MgO 晶格失配非常小^[4],禁带宽度可以通过改变 Mg 的组分在 $5.0\sim 6.7\text{ eV}$ 范围内改变^[2,5],且在 $400\sim 900\text{ nm}$ 波长范围内光吸收很小^[5].但迄今为止关于衬底温度对 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 表面形貌的影响很少有具体

报道,本文利用低温物理沉积技术在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上生长了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜,分析了温度对 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜的表面形貌的影响.

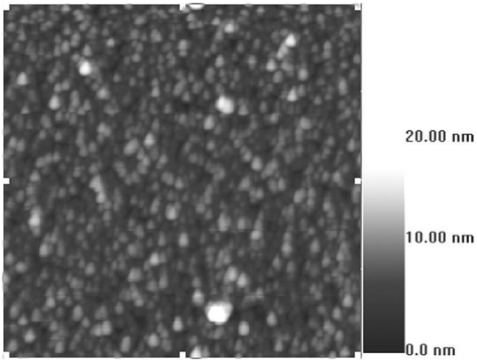
2 实验方法

我们采用低温物理沉积技术(REBE)分别在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上生长了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜,该生长技术已在文献^[6]中进行了具体介绍.不同之处在于对衬底的清洁处理,衬底在生长之前都先用去离子水超声清洗三次,然后将 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 在去离子水中水浴 10 分钟, $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 可以直接水浴是因为 Si 在高温氧化前已经过有机溶剂清洗和沸腾的硫酸溶液腐蚀,这就使得由表面高温氧化得到的 SiO_2 层很干净.靶源材料采用 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 陶瓷片,它由 MgO 和 ZnO 粉末(纯度都为 99.99%)按一定质量比混合、压制、烧结而成.样品生长时的衬底温度分别在 250 、 300 、 400 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$,生长时间都为 1 小时.用 Z-AFM- II 型原子力显微镜(AFM)测得薄膜的表面形貌,分析不同衬底温度下薄膜的表面平整性,研究温度对表面形貌的影响.

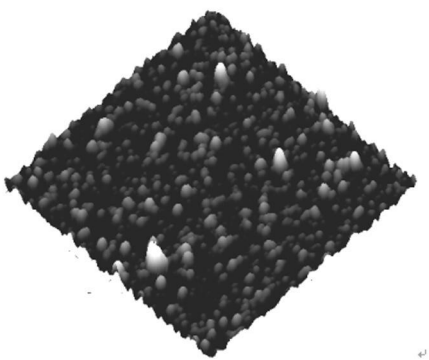
3 结果和讨论

原子力显微镜(AFM)用来研究晶体薄膜表面的平整性,图 1 是在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上生长的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的二维和对应的三维 AFM 图,扫描面积相同均为 $6\times6\mu\text{m}$. 对各样品进行编号,250℃衬底温度生长薄膜为 1# 号样品,以下依次类推 300、400 和 500℃衬底温度生长薄膜分别为 2#、3# 和 4# 号样品. 由图 1 可见 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜具有类岛状的生长特性,所有衬底温度下的样品从二维图看上去晶粒致密,薄膜的表面平整性看不出很大的差别.

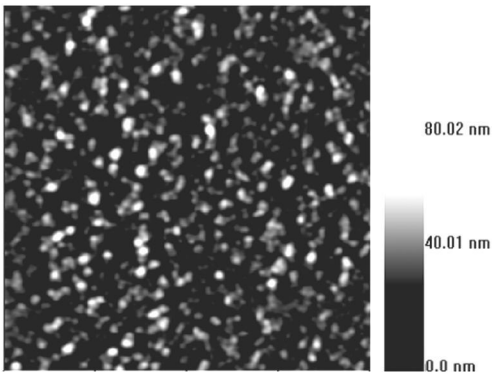
为了更明确知道薄膜表面质量好坏对其粗糙度进行分析,给出二维对应的三维 AFM 图,如表 1 所示给出了不同衬底温度下的平均粗糙度(R_{ms}),对于表面形貌质量的一个关键参数是 R_{ms} ,250℃衬底温度下生长的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的平均表面粗糙度分仅为 1.852 nm,对比于其他衬底此温度下的 5.726 nm、6.647 nm 和 3.822 nm 都要小很多;进一步,不同衬底温度下的平均粗糙度和最大粗糙度比值分别为 9.314%、10.998%、13.893% 和 12.720%,因此在 250℃衬底温度下生长得到的立方 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 晶体薄膜表面平整性最好,表面平整性直接关系薄膜质



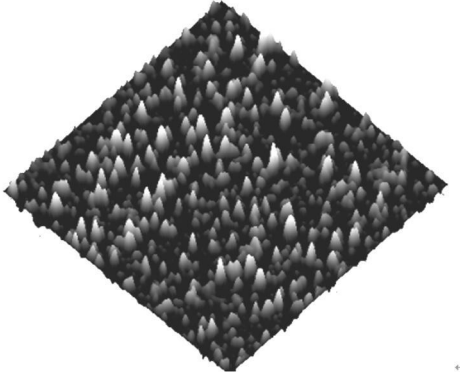
1# 二维 AFM 图



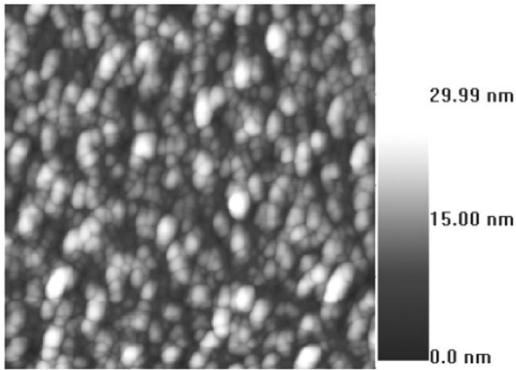
1# 三维 AFM 图



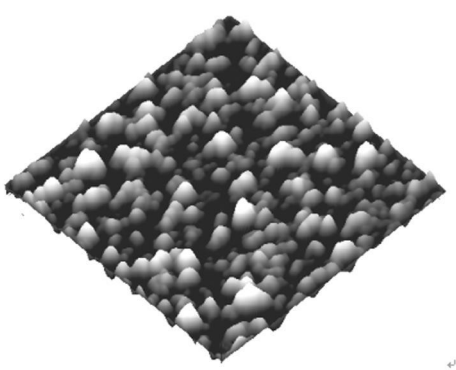
2# 二维 AFM 图



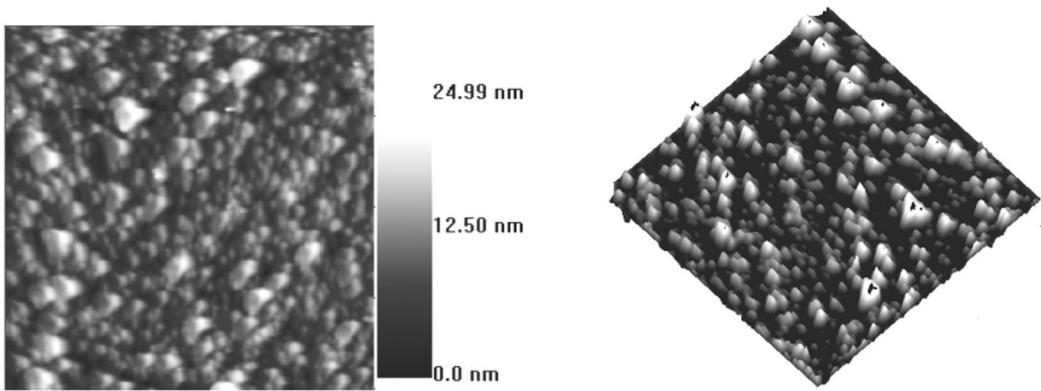
2# 三维 AFM 图



3# 二维 AFM 图



3# 三维 AFM 图



4# 二维 AFM 图
4# 三维 AFM 图
图 1 不同衬底温度下生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜的二维和三维 AFM 图
AFM image of cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with the different substrate temperature

表 1 不同衬底温度下生长得到的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的粗糙度参数比较

生长温度(T_s) 单位: $^{\circ}C$	最小粗糙度(R_a) 单位: nm	最大粗糙度(R_{max}) 单位: nm	平均粗糙度(R_{ms}) 单位: nm	表面积误差 (SAD) %
250(1#号样品)	1.399	19.885	1.852	0.028%
300(2#号样品)	4.373	52.063	5.726	0.785%
400(3#号样品)	5.226	47.845	6.647	0.454%
500(4#号样品)	2.965	30.048	3.822	0.207%

量,从而 250 $^{\circ}C$ 生长温度下具有好的薄膜质量,这也和我们以前的研究结果一致^[4].关于薄膜表面形貌的各种具体参数分析如表 1 所示,从表中直观的看到各种参数比较.

另外从薄膜的三维 AFM 形貌我们发现, $Mg_xZn_{1-x}O$ 的岛状结构大致上有二种尺寸,分别称为大尺寸和小尺寸.出现这种情况这可能是由于不定形的 SiO_2 与 $Mg_xZn_{1-x}O$ 之间的晶体结构差异容易导致 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜按 Volmer-Weber 模式^[7]即岛状模式生长容易产生一种所谓的“成熟化(ripening)”^[8]现象,成熟化也称粗晶化.由图 1 三维的 AFM 图可见 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜 250 $^{\circ}C$ 衬底温度下的岛状结构尺寸均匀性要比其他衬底温度下的好,大小尺寸不明显;然而随衬底温度升高,这种大小尺寸结构非常明显,在 300 $^{\circ}C$ 时我们可以很清楚的看见大小两种尺寸,但这个时候还没有连在一起,各自独立分布.当温度升高到 400 $^{\circ}C$ 时,成熟化现象更明显,这些岛状结构有的已经合在一起,形成更大的岛,因此可以说这种成熟化直接受温度影响,然而到 500 $^{\circ}C$ 时成发现熟化现象又有所减弱,可能这种成熟化基本现象已趋于稳定.

在衬底温度过低或过高情况下,薄膜表面将变

得粗糙,这是因为衬底温度制约着沉积到衬底表面的 MgO 、 ZnO 分子的扩散行为.根据薄膜生长的 V-W 模式(成核理论),对于一个完善的异质外延成核,必须满足表面扩散条件^[9],因此衬底温度有一个下限,当低于此下限时,外来分子或原子即使具有较高能量(被 6.0KeV 的高能电子束蒸发或溅射产生的 MgO 、 ZnO 粒子确实具有较高能量)也容易被衬底迅速“冷却”,使其表面扩散长度大为减少而不能迁移到合适的成核位置,这样获得的薄膜表面粗糙,结构通常呈多晶或非晶.但温度太高又会使沉积到衬底表面的 MgO 、 ZnO 粒子的吸附寿命缩短;尤其是对于 ZnO 分子来说,由于其蒸气压比 MgO 的大,并且随着温度升高 ZnO 蒸气压的增大速率也比 MgO 的大,因此衬底温度升高容易造成 ZnO 脱附速率加快,导致外延层晶粒的致密性差.小岛具有较高局域蒸气压,因此产生浓度梯度,引起扩散.当岛变小后,梯度消失,成熟化过程停止.这也体现了 REBE 这种生长的优势,在较低的衬底温度下就能得到质量好的晶体薄膜.

4 结论

利用 REBE 技术在衬底上生长了 $SiO_2/Si(100)$

生长出了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 晶体薄膜. 通过比较不同衬底温度生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的表面形貌, $250^{\circ}C$ 生长温度下 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜平均表面粗糙度分仅为 1.852 nm , 而且岛状结构尺寸比较均匀, 从而具有好的薄膜质量. 另一方面, 薄膜外延层都呈现岛状结构的生长特性, 在 SiO_2 衬底上 Mg_xZn_{1-x} 外延层的生长经历了一个“成熟化”过程, 导致其岛状结构有大小两种不同尺寸; “成熟化”过程的存在是因为不定形的 SiO_2 衬底与立方 Mg_xZn_{1-x} 属于不同晶体结构, 薄膜外延层按 V—W 模式生长. 温度越高成熟化现象越明显, 然后在 $500^{\circ}C$ 高温又有所减弱, 这可能是成熟化已经趋于稳定.

参考文献:

[1] A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, Y. Segawa, $Mg_xZn_{1-x}O$ as A Widegap Semiconductor Alloy [J]. Appl. Phys. Lett., 1998, (72); 2466—2468.
[2] S. Choojun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, Realization of Gap Above 5.0 eV in Metastable Cubic—Phase $Mg_xZn_{1-x}O$ [J]. Appl. Phys. Lett, 2002, (80); 1529—

1531.
[3] J. Narayan, A. K. Sharma, A. Kvit, C. Jin, J. F. Muth, O. W. Holand, Novel Cubic $Zn_xMg_{1-x}O$ Epitaxial Heterostructures on Si (100) Substrates[J]. Solid State Communication, 2002, (121); 9.
[4] QIU Dongjiang (邱东江), WU Huizhen (吴惠楨), CHEN Naibo (陈奶波)等, Cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ Films Grown on Si (111) [J]. 无机材料学报, 2003, (18); 1385—1389.
[5] N. B. Chen, H. Z. Wu, D. J. Qiu, T. N. Xu, J. Chen, W. Z. Shen, Temperature—Dependent Optical Properties of Hexagonal and Cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ Thin—Film Alloys[J]. J. Phys. Condense. Matter, 2004, (16); 2973—2978.
[6] D. J. Qiu, H. Z. Wu, N. B. Chen, T. N. Xu, Characterizations of Cubic $ZnMgO$ Films Grown on Si (111) at Low Substrate Temperature[J]. Chinese. Phys. Lett., 2003, (20); 582—585.
[7] X. Xu, P. M. Duxbury, et al, Coalescence and Percolation in Metal Films[J]. Phys. Rev. B, 1991, (44); 13163—13167.
[8] Max G. Lagally, et al, Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces[J]. NATO ASI Series B., Physics Vol. 239, Plenum Press, New York, 1990
[9] 薛增泉, 吴全德, 李浩, 薄膜物理[M]. 电子工业出版社, 1991, p116

Substrate Temperature Dependent Morphological Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ Thin Films

YU Ping

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films were grown on $SiO_2/Si(100)$ using reactive electron beam evaporation technology at low temperature. Atomic force microscopy (AFM) measurement results showed that it was a pillar—like property to $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films growth, and a ripening was suffered during $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films growth with the substrate temperature higher. So $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films growth take on good quality with the $250^{\circ}C$ temperature, this is consistent with the present analysis result.

Key words: REBE; $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films; surface morphology