

文章编号: 1000-7032(2014)05-0526-05

II-VI 比对分子束外延生长的 ZnO/ZnMgO 超晶格的相结构调控

王 浩, 詹华瀚*, 陈晓航, 周颖慧, 王惠琼, 康俊勇

(厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

摘要: 在 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 中 $x=0.4\sim 0.6$ 仍为一个岩盐矿和纤锌矿共存的结构, 影响了其晶格质量。本文利用等离子体辅助的分子束外延设备在 c 面蓝宝石衬底上外延生长了 ZnO/ZnMgO 超晶格, 并改变其生长过程中的 II-VI 比, 利用原子力显微镜、X 射线衍射、透射谱和 X 射线光电子能谱对样品进行了表征分析。发现在较低氧分压下制备的样品结构以岩盐矿为主导, 而在较高氧分压下两相共存并以纤锌矿为主。这种相分离现象与裂解氧原子的密度有关。

关键词: MgZnO; ZnO; 超晶格; II-VI 比; 相分离

中图分类号: O484.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143505.0526

Phase Segregation of ZnO/ZnMgO Superlattice Affected by II-VI Ratio

WANG Hao, ZHAN Hua-han*, CHEN Xiao-hang, ZHOU Ying-hui,

WANG Hui-qiong, KANG Jun-yong

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

* Corresponding Author, E-mail: huahan@xmu.edu.cn

Abstract: ZnMgO alloy allows for tunable optoelectronic devices. However, the compositional range between ZnO and MgO is interrupted by a crystalline miscibility gap where the wurtzite crystal structure of ZnO is structurally incompatible with the rocksalt structure of MgO. In this article, ten periods of ZnO/ZnMgO superlattice were produced by plasma-assistant molecular beam epitaxy on c -plane sapphire substrate with different oxygen condition. It is found that the sample grown at lower oxygen flow and radio-frequency (RF) plasma power tends to form rocksalt phase. With the increase of oxygen flow and RF plasma power, wurtzite phase tends to dominate and phase segregation is enhanced. The phase transform affected by the oxygen atoms density is reasoned by the formation enthalpies of ZnO and MgO.

Key words: MgZnO; ZnO; superlattice; II-VI ratio; phase segregation

1 引 言

紫外探测器在生活、环境监测和军事等方面有广泛的应用。ZnO 因具有 3.37 eV 宽禁带

而在紫外波段具有重要应用。与 GaN 基材料相比, ZnO 基材料能够在较低的温度下生长, 具有激子束缚能大等优点。ZnO 与 MgO 形成混晶能对禁带宽度进行调控, 从而使 ZnO 基半导体材

收稿日期: 2014-01-07; 修订日期: 2014-01-27
基金项目: 国家自然科学基金(61076084)资助项目

料在深紫外区域具有广泛的应用前景。由于 MgO 和 ZnO 的晶格结构分别为立方岩盐矿和六方纤锌矿结构,当 Mg 摩尔分数在 0.4 ~ 0.6 范围内时, ZnMgO 材料存在相分离现象。利用分子束外延设备生长时, MgO 在 ZnO 中的固溶度可以达到 45% 左右^[1],但是超过这个范围即会发生相分离。为了解决这个难题,相对于直接生长 ZnMgO 薄膜, Fujita 等^[2-3]在 *c* 面蓝宝石和 *a* 面蓝宝石上生长 MgO/ZnO 超晶格,通过控制超晶格的厚度来获得等效 ZnMgO 合金并起到调控等效能带的作用。而且有人发现,通过改变氧流量和氧功率可以对分子束外延的 ZnMgO 薄膜的禁带宽度以及相的结构产生影响^[4]。此外,在脉冲激光沉积制备 ZnMgO 薄膜的过程中,氧压也对薄膜性质具有一定的影响^[5]。

本文通过外延 ZnO/ZnMgO 超晶格来研究 II-VI 比对于薄膜中相结构的转变的影响。发现在较低氧分压下制备的样品结构以岩盐矿为主导,而在较高氧分压下两相共存并以纤锌矿为主。这种相分离现象与裂解氧原子的密度有关。

2 实验

本工作利用 Omicron 公司生产的等离子体辅助超高真空分子束外延(PA-MBE)设备在 *c* 面蓝宝石上生长制备 10 周期高 Mg 组分 ZnO/ZnMgO 超晶格薄膜。将 *c* 面蓝宝石衬底分别在丙酮、乙醇和去离子水中超声波震动清洗各 3 遍,之后送入 MBE 腔体中。衬底先低温除气 1 h,随后高温退火 10 min。为了减少蓝宝石衬底和外延层之间的晶格常数的差异,先在 400 °C 下沉积几纳米厚的 Mg 薄层,然后在 450 °C 的生长温度下外延 10 个周期的 ZnO/ZnMgO 超晶格,其中垒层中的 Mg 组分控制在 66% 左右。ZnO 层的厚度约为 3 nm, ZnMgO 层的厚度约为 9 nm。在上述基础上,再通过改变 O 流量及等离子体激发功率来达到调控 II-VI 比的目的。样品 1 的 O 压为 1×10^{-3} Pa, O 功率为 200 W;而样品 2 的 O 压为 2×10^{-3} Pa, O 功率为 250 W。

利用荷兰 Philips 公司生产的 Panalytical Xpert Pro 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)对样品结构进行表征,所用 X 射线源为 Cu K α 射线,工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA。利用原子

力显微镜(AFM)对薄膜的表面形貌进行表征。利用美国 Varian 公司的 Cary 300 紫外-可见光光谱仪对 200 ~ 800 nm 的光的透射谱进行表征。利用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System 对样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)的表征,并以 C 1s 结合能为 284.6 eV 为基准进行结合能校正。

3 结果与讨论

不同 II-VI 比条件下生长的样品具有不同的形貌特征,如图 1 的 AFM 图所示。图 1(a) 中样品 1 的表面较为平整,颗粒较小。反之,图 1(b) 中样品 2 呈现较多的六角晶粒,表明纤锌矿六角结构的存在,较大的颗粒也表明其结晶度较高。样品 2 在生长过程中具有较高的氧比例,通过第一性原理计算^[6]可知,富氧情况会造成 ZnO 或 Zn₁O₃ 团簇在到达样品表面时扩散势垒很大,导致其表面迁移率很低,易于形成三维岛状生长模式。因此,样品 2 的形貌比样品 1 更加粗糙,且具有明显的六角颗粒形状。

图 2 为两个样品的 XRD 谱。两个样品均出现了相分离的结果,而样品 2 的相分离程度要大

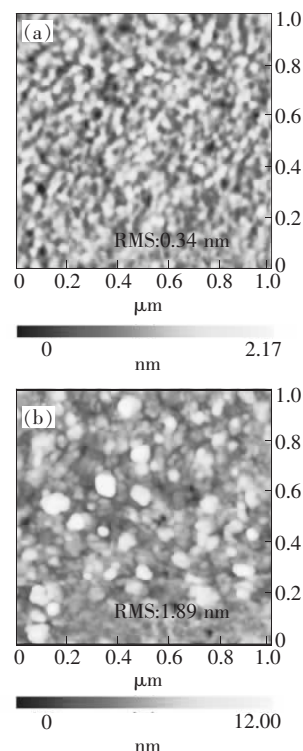


图 1 样品 1(a) 和样品 2(b) 的 AFM 图像

Fig. 1 Morphology of sample 1 (a) and sample 2 (b) scanned by AFM

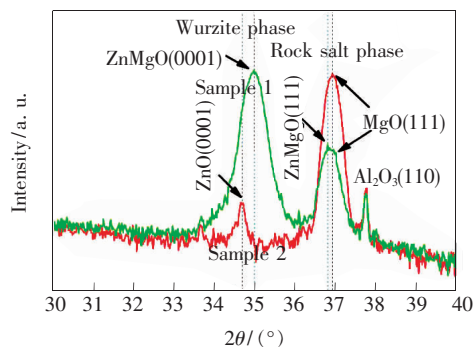


图 2 样品 1 和样品 2 的 XRD 的 θ - 2θ 扫描谱

Fig. 2 XRD θ - 2θ spectra of sample 1 and sample 2

于样品 1。衬底峰 $\text{Al}_2\text{O}_3(002)$ 主要位于 41.6° ，由于峰强太高而未作图显示。 θ - 2θ 扫描会产生一系列衬底小峰，在此范围内有 $\text{Al}_2\text{O}_3(110)$ ，并以此为基准。样品 1 主要以岩盐矿为主，衍射峰在 36.9° ，为 $\text{MgO}(111)$ 峰位，而纤锌矿峰位明显被抑制。样品 2 主要以纤锌矿为主，衍射峰在 34.9° ，为 $\text{ZnMgO}(0001)$ 峰位；岩盐矿衍射峰主要位于 36.8° ，为 $\text{ZnMgO}(111)$ ，同时在 36.9° 有个肩峰，为 $\text{MgO}(111)$ 。由此可以判断，图 1(b) 中样品 2 的六角颗粒确实为纤锌矿 ZnMgO ，并且其岩盐矿结构明显存在两个衍射峰：一个为 $\text{MgO}(111)$ 的峰，位于 36.9° ；另一个峰向小角度偏移，为 $\text{RS-ZnMgO}(111)$ 的峰，表明在样品 2 中 Zn 和 Mg 互融的程度要高于样品 1。Boutwell 等^[4]发现：固定氧气流量而逐渐增大氧等离子体的激发功率，会使岩盐矿 ZnMgO 的禁带宽度由 5.85 eV 逐渐降低至 5.2 eV ，表明 Mg 的等效摩尔比率逐渐减少，Zn 的摩尔比率逐渐增多；而继续增大氧等离子体激发功率，最终会导致岩盐矿 ZnMgO 发生相分离，出现纤锌矿结构。反观我们的样品，样品 1 的主要峰位为 $\text{MgO}(111)$ ，而样品 2 则多了纤锌矿 $\text{ZnMgO}(0001)$ 以及岩盐矿 $\text{ZnMgO}(111)$ 的峰。因此，增大氧气流量和激发功率将会造成如下影响：提高 Zn 在整个薄膜生长中的晶格占据比率，而且在富氧条件下，表面吸附原子及团簇迁移率低，从而促进了局域纤锌矿结构的形成，产生并加剧了相分离程度。

在透射谱的测量中，我们利用衬底的透射谱作为 100% 透射。利用台阶仪，得到样品 1 和样品 2 的大致厚度为 143 nm 和 174 nm 。从图 3 可以看出，样品 1 在 270 nm 附近有一个吸收边，与 XRD 结果一致，主要存在禁带宽度较大的岩盐矿

结构。而样品 2 在 380 nm 附近有一个吸收边，这是由于存在纤锌矿 ZnO 的结构相。然而两个样品在 200 nm 附近仍有部分光可以通过，由于 MgO 的禁带宽度为 7.8 eV ，所以极有可能是由于岩盐矿的 MgO 存在从而导致了光在 200 nm 下依旧有很大程度的透射。透射谱的结果与 XRD 的结果比较符合，充分显示了样品 1 和样品 2 中薄膜的相结构的改变。此处并未观察到多层结构的震荡现象，可能是因为高温下 Mg 的扩散比较显著，导致了层与层之间的界面不明显，更趋向于含量周期性变化的三元混晶。

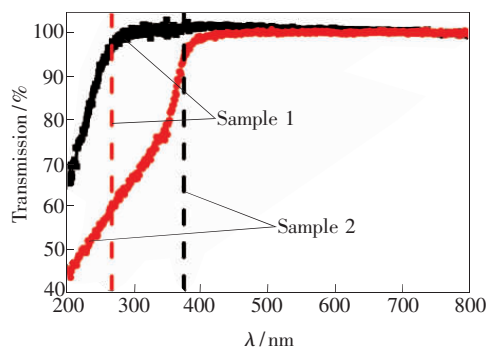


图 3 样品 1 和样品 2 在 $200\sim 800\text{ nm}$ 范围内的透射谱
Fig. 3 Transmission spectra of sample 1 and sample 2 from 200 to 800 nm

为了进一步研究这种现象的根源，我们对样品进行了 X 射线光电子能谱分析。图 4 所示为样品 1 和样品 2 的 XPS 结果，可以用下面的公式来近似得到 Mg 的组分：

$$X_{\text{Mg}} = \frac{I_{\text{Mg}2\text{p}}/F_{\text{Mg}2\text{p}}}{I_{\text{Mg}2\text{p}}/F_{\text{Mg}2\text{p}} + I_{\text{Zn}2\text{p}_3}/F_{\text{Zn}2\text{p}_3}}, \quad (1)$$

其中 I 为 XPS 峰的积分强度， F 表示灵敏因子 ($F_{\text{Mg}2\text{p}}=0.07$, $F_{\text{Zn}2\text{p}_3}=5.3$ ^[7])。利用 Auger Scan 3.21 软件对数据进行拟合分析，得到样品 1 的 Mg 组分为 56.2% ，样品 2 的 Mg 组分为 64.6% 。虽然样品 2 中纤锌矿结构占主导，但是其 Mg 组分并不比样品 1 中的小，说明在此结构中并非由于 Zn 和 Mg 组分的多寡而导致纤锌矿占主导的现象，因而推断为两方面的原因：(1) 在 ZnMgO 层中产生了相分离，并且在随后的 ZnO 层中继承下来；(2) 在 ZnO 层的生长中，由于 ZnO 趋向于纤锌矿结构，而在岩盐矿的 ZnMgO 的结构基础上形成了纤锌矿结构。这两种机制可能是共存的。我们在实验中只改变了 O 的流量与功率，功率与裂解氧分子的裂解率有关，因此大的流量和功率产生高

的裂解 O 原子的密度。在高的裂解 O 原子密度存在的情况下,纤锌矿 ZnO 的结构相变为主导。

其形成原因可以从 ZnO 和 MgO 的形成焓角度得到合理的解释: ZnO 的形成焓为 $-348 \text{ kJ/mol}^{[4]}$, MgO 的形成焓为 $-601 \text{ kJ/mol}^{[4]}$, 在能量角度上 MgO 远比 ZnO 易于形成。所以在裂解 O 原子密度较低的情况下, Mg 更易和 O 发生反应形成其最适存在的岩盐矿结构; 而在裂解氧原子密度较高的情况下, Zn 原子才有机会与 O 原子结合形成纤锌矿结构的 ZnO。那么无法与 O 原子结合的 Zn 原子存在于什么位置呢?

对于 XPS 谱峰位置(图 4)的细致观察发现: 样品 1 中 Zn $2p_{3/2}$ 的束缚能峰位由 1022 eV (ZnO 中 Zn $2p_{3/2}$ 标准峰位) 向高能量方向偏移了 7.8 eV 之多, 样品 2 中 Zn $2p_{3/2}$ 的峰位也偏移了 2.7 eV 。在纤锌矿结构中, 每 1 个原子与周围 4 个原子成键, 配位数为 4; 而在岩盐矿结构中, 每 1 个原子与周围 6 个原子成键, 配位数为 6。高的配位数会导致原子核周围电子云变稀疏, 从而增大芯态电子的束缚能, 使 XPS 相应谱峰位置产生高能方向的偏移。从 XPS 数据结果中可以发现, 两块样品中 Zn $2p_{3/2}$ 的峰位都有一个明显的向高能方向的偏移, 这可以归结为配位数的变化。通过 XRD 结果可知, 样品 1 中主要以岩盐矿结构为

主, 即 Zn 原子替代 Mg 原子占据岩盐矿的晶格位置, 从而具有了高的配位数, 导致样品 1 中 7.8 eV 的偏移量。样品 2 中有 2.7 eV 的偏移量, 明显少于样品 1, 可以从其纤锌矿结构占主导的事实中得到合理的解释。而样品 1 中 Mg $2p$ 的峰也发生了明显的偏移, 表明在样品 1 中的 Zn 原子并不仅仅只是替代了 Mg 在岩盐矿结构中的位置, 而且可能还占据了晶格的填隙位, 从而导致 Mg 原子周围配位数的增加。类似向高能方向偏移的结果也出现在 O $1s$ 峰位的变化(未列出)。Dutta 等^[8] 利用第一性原理方法计算发现: 在 ZnO 中的 Mg-Zn 替位可以显著降低 Zn_i 缺陷以及空位缺陷的形成能, 从而促进了 ZnO 中的 n 型导电性, 其中 Mg_{Zn} - Zn_i 缺陷复合体主要起源于 Mg-s、O-p 和 Zn-s、p 轨道的杂化。O $1s$ 、Zn $2p_{3/2}$ 和 Mg $2p$ 均发生向高能级方向的偏移可能由于 Mg-s、O-p 和 Zn-s、p 轨道的杂化导致的原子核周围电子密度的降低, 从而增大芯态电子束缚能。样品 2 并未出现该情况, 说明 Zn 填隙位缺陷浓度较样品 1 低。Liu 等^[9] 在 ZnMgO 生长过程中加入过量的 Zn, 从而得到 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子浓度。其过量的 Zn 原子主要存在于填隙位, 且 Zn_i 为 ZnO 中本征浅能级点缺陷, 其充分分离后就会产生如此高的载流子浓度。至此, 通过 XPS 的表征分析得出样

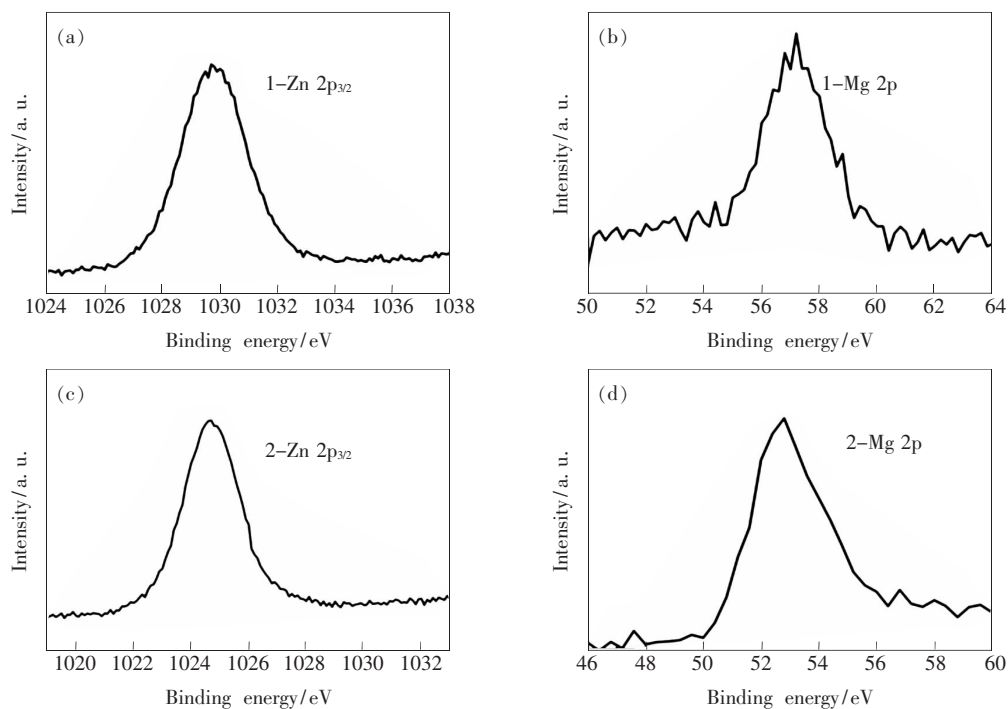


图 4 样品 1(a、b) 和样品 2(c、d) 的 Zn 和 Mg 元素的 XPS 谱

Fig. 4 Zn $2p_{3/2}$ spectra of sample 1 (a) and sample 2 (c), Mg $2p$ spectra of sample 1 (b) and sample 2 (d).

品 1 中可能存在大量的填隙 Zn 原子,从而间接减少了 Zn 占据晶格的几率,增多了 Mg 的相对百分比,从而使其在高 Mg 组分时适于形成岩盐矿,因而样品 1 在 XRD 结果中主要由岩盐矿结构主导。而样品的载流子浓度以及迁移率将会在接下来的工作中进展,以期具备良好的电学性质。

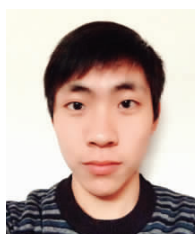
4 结 论

利用等离子体辅助的分子束外延设备在 c 面蓝宝石衬底上外延生长了 ZnO/ZnMgO 超晶格,并改变其生长过程中的 II-VI 比,制备了不同氧分压下的样品。低氧分压下制备的样品由岩盐矿结

构主导,纤锌矿结构基本被抑制;高氧分压下制备的样品由纤锌矿结构主导,但岩盐矿结构也不可忽略。相分离并非是由于 ZnMg 组分比发生改变而产生,而更可能是由于 ZnO 的形成焓较 MgO 的形成焓更高,从而在低的氧原子浓度下 Zn 无法与 O 结合,而主要集中于填隙位。高氧分压下制备的样品由于高的氧原子浓度产生了纤锌矿和岩盐矿共存的情况。这个工作在 ZnO/ZnMgO 超晶格构成 ZnMgO 准晶的相调控方面具有很大的意义,也在固定相结构 ZnMgO 薄膜的生长以及高载流子浓度岩盐矿 ZnMgO 的生长等方面提供了一定的参考。

参 考 文 献:

- [1] Koike K , Hama K , Nakashima I , *et al.* Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (111) - oriented Si substrate toward UV-detector applications [J] . *J. Cryst. Growth* , 2005 , 278 (1-4) : 288-292.
- [2] Fujita S , Tanaka H , Fujita S. MBE growth of wide band gap wurtzite MgZnO quasi-alloys with MgO/ZnO superlattices for deep ultraviolet optical functions [J] . *J. Cryst. Growth* , 2005 , 278 (1-4) : 264-267.
- [3] Tanaka H , Fujita S , Fujita S. Fabrication of wide-band-gap Mg_xZn_{1-x}O quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy [J] . *Appl. Phys. Lett.* , 2005 , 86 (19) : 192911-1-3.
- [4] Boutwell R C , Wei M , Schoenfeld W V. The effect of oxygen flow rate and radio frequency plasma power on cubic ZnMgO ultra-violet sensors grown by plasma-enhanced molecular beam epitaxy [J] . *Appl. Phys. Lett.* , 2013 , 103 (3) : 031114-1-3.
- [5] Han S , Shao Y K , Lu Y M , *et al.* Effect of oxygen pressure on preferred deposition orientations and optical properties of cubic MgZnO thin films on amorphous quartz substrate [J] . *J. Alloys Compd.* , 2013 , 559 : 209-213.
- [6] Jiang B , Zhang C , Jin C , *et al.* Kinetic-dynamic properties of different monomers and two-dimensional homoepitaxy growth on the Zn-polar (0001) ZnO surface [J] . *Cryst. Growth Des.* , 2012 , 12 (6) : 2850-2855.
- [7] Wagner C , Muilenberg G. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M] . Eden Prairie: Perkin Elmer , 1979 : 188.
- [8] Dutta R , Mandal N. Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects: A mechanism for enhanced n-type conductivity and photoluminescence [J] . *Appl. Phys. Lett.* , 2012 , 101 (4) : 042106-1-3.
- [9] Liu J , Shan C , Wang S , *et al.* Degenerated MgZnO films obtained by excessive zinc [J] . *J. Cryst. Growth* , 2012 , 347 (1) : 95-98.



王浩(1988 -) ,男,河北石家庄人,博士研究生,2011 年于厦门大学获得学士学位,主要从事分子束外延 ZnO 基薄膜方面的研究。
E-mail: 759699300@ qq. com



詹华瀚(1969 -) ,男,福建人,博士,副教授,1998 年于厦门大学获得博士学位,主要从事宽禁带半导体方面的研究。
E-mail: huahan@ xmu. edu. cn