

# Investigation of Cubic $Zn_xMg_{1-x}O$ Films Grown by Molecular Beam Epitaxy

Xiaodan Wang, Hua Zhou\*, Wei Geng, Yukun Kang, Xiaohang Chen\*, Huiqiong Wang, Yinghui Zhou, Huahan Zhan, Junyong Kang

Key Laboratory of Semiconductors and Applications of Fujian Province, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen Fujian  
Email: [zhouhua3612@163.com](mailto:zhouhua3612@163.com), [chenxh@xmu.edu.cn](mailto:chenxh@xmu.edu.cn)

Received: Apr. 20<sup>th</sup>, 2015; accepted: May 6<sup>th</sup>, 2015; published: May 12<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

The cubic  $Zn_xMg_{1-x}O$  films are prepared epitaxially on cubic MgO(100) substrates by Molecular Beam Epitaxy (MBE). The crystal structure is determined by Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) which indicates that the phase of the film is cubic structure, consistent with the observation of the X-ray diffraction (XRD) results. The electronic structure is studied by X-ray Absorption Spectroscopy (XAS); the band-gap structure is demonstrated by transmission spectroscopy. It is indicated that the value of  $x$  in  $Zn_xMg_{1-x}O$  films is about 0.58.

## Keywords

$Zn_xMg_{1-x}O$  Film, MgO Substrate, Cubic Structure

# 用分子束外延法生长的立方相 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜的性质研究

王小丹, 周 华\*, 耿 伟, 康煜堃, 陈晓航\*, 王惠琼, 周颖慧, 詹华瀚, 康俊勇

厦门大学物理系, 福建省半导体材料及应用实验室, 福建 厦门  
Email: [zhouhua3612@163.com](mailto:zhouhua3612@163.com), [chenxh@xmu.edu.cn](mailto:chenxh@xmu.edu.cn)

\*通讯作者。

收稿日期：2015年4月20日；录用日期：2015年5月6日；发布日期：2015年5月12日

## 摘要

通过分子束外延(MBE)的技术,在富镁条件下于立方结构的MgO(100)衬底上外延生长立方相的 $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜。用反射高能电子衍射(RHEED)和X射线衍射(XRD)的方法研究了薄膜的晶体结构,结果表明,薄膜结构为四方相。用硬X射线吸收谱(XAS)的方法研究薄膜的电子结构,用透射谱的方法研究了薄膜的带隙结构;研究表明, $Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜中 $x$ 的值约为0.58。

## 关键词

$Zn_xMg_{1-x}O$ 薄膜, MgO衬底, 立方结构

## 1. 引言

作为 II-VI 族化合物半导体成员之一的 ZnO, 是一种直接带隙半导体材料, 有着独特的性质和优点, 如室温下禁带宽度为 3.37 eV、室温下激子束缚能为 60 meV、1975°C 的高熔点、高的化学稳定性、强的抗辐射能力、无毒无害等等。由于禁带宽度宽, ZnO 在光电器件特别是紫外光电器件如紫外探测器的领域具有很大的应用前景, 而掺 Mg 的 ZnO 可以制成可调带隙的  $Zn_xMg_{1-x}O$  宽禁带混晶材料, 可用于波长更短的紫外探测器。有广阔应用前景, 因此近年来关于  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜的应用特别是在深紫外发光器件与探测器件领域的应用引起了广泛的研究兴趣[1]-[3]。

Yang [4]等人曾提到, 通过 Mg 的掺杂, 可以得到带隙可调的  $Zn_xMg_{1-x}O$ , 带隙宽度可以从晶体为六方相时的 3.3 eV 到晶体为立方相时的 7.8 eV, 而这种混晶结构内部具体原子排布一直都是研究它的电子结构的难点。本文采用 MBE 法在 MgO(100)衬底上制备了立方结构的带隙约 5.44 eV 的  $Zn_xMg_{1-x}O$  混晶薄膜, 着重用具有谱独特优点的硬 X 射线吸收来研究薄膜的晶体结构。

## 2. 实验部分

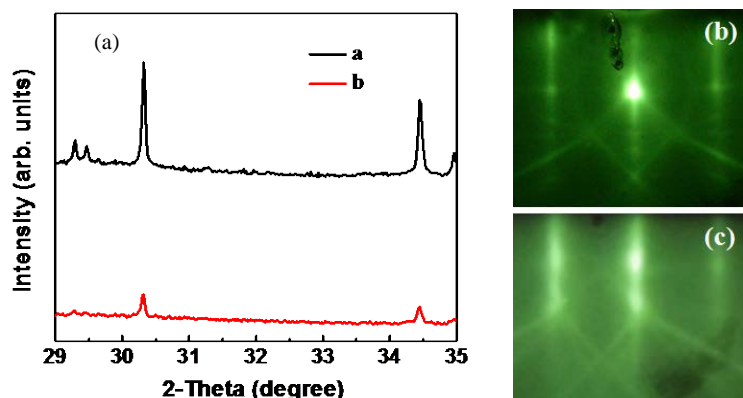
本实验采用 Omicron 公司生产的超高真空(Ultra-High Vacuum, UHV)分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)设备在 MgO (100)衬底上外延生长  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜。MgO 衬底的长为 5 mm, 宽为 5 mm, 高为 0.5 mm, 在实验之前依次用酒精和丙酮对其进行了超声清洗。实验过程分两部分, 第一部分是退火过程, 第二部分是生长过程。退火过程中,  $O_2$  气压为  $5 \times 10^{-5}$  mbar, 退火温度为 480°C,  $O_2$  等离子体源的功率为 250 W, 退火时间为 1 h; 生长过程中,  $O_2$  气压为  $1 \times 10^{-5}$  mbar, 退火温度为 390°C, 锌源温度为 340°C, 镁源温度为 360°C,  $O_2$  等离子体源的功率为 180 W, 生长时间为 1 h。

采用荷兰 Philips 公司生产的 Panalytical X'Pert Pro 型粉末 X 射线衍射仪研究薄膜的晶体结构, 其中辐射源采用的是 Cu-K $\alpha$ , 波长  $\lambda = 0.154$  nm。采用上海同步辐射光源的硬 X 射线微聚焦及应用(微束)光束线站(BL15U 线站)获取 Zn-K 边的硬 X 射线吸收谱(XAFS), 研究薄膜的电子结构。采用瓦里安(Varian)的 Cary 300 型号的紫外-可见分光光度计测试薄膜的透射谱, 研究薄膜的带隙结构。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 薄膜的晶体结构分析

图 1(a)为  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜样品(黑色曲线 a)和 MgO (100)衬底(红色曲线 b)的 XRD 图谱。从图中可以

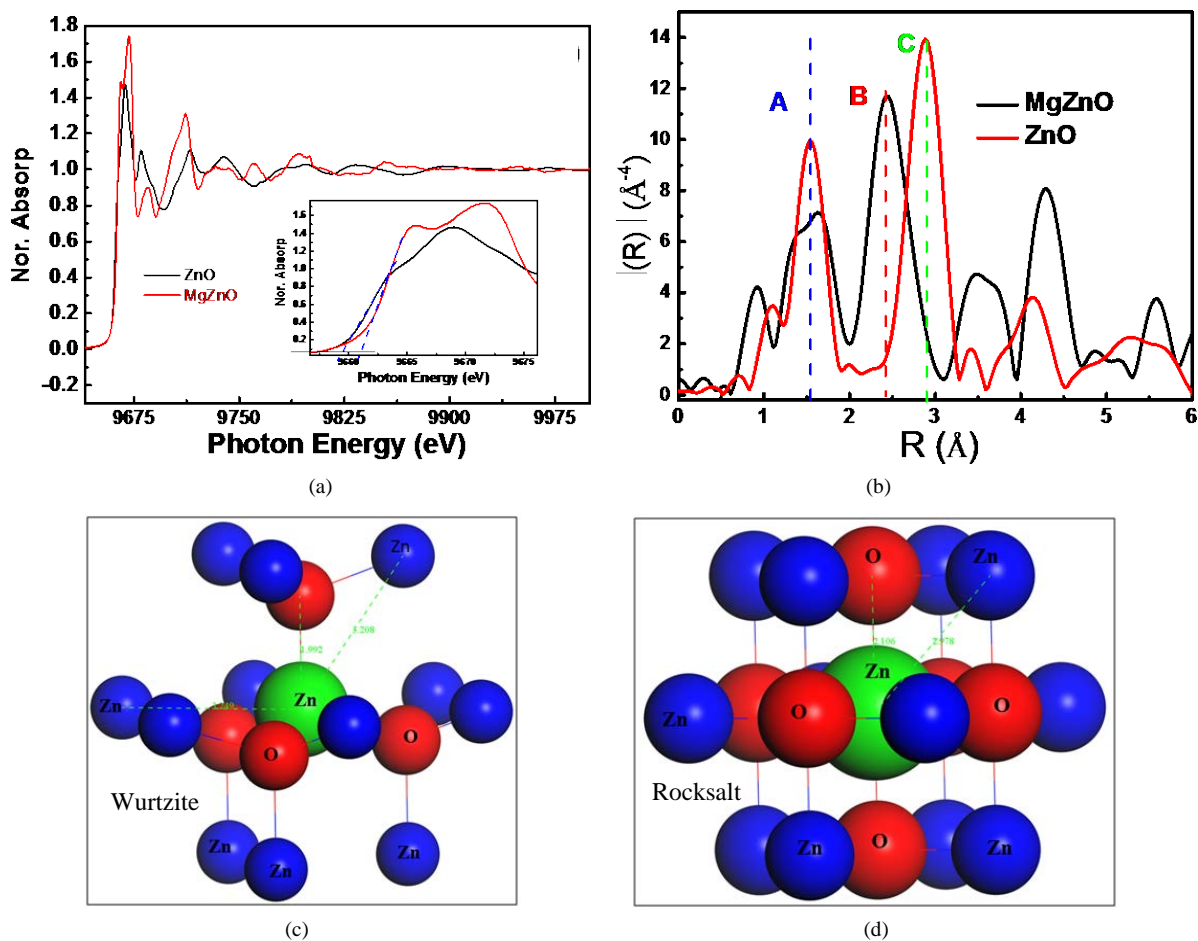


**Figure 1.** (a) XRD results of  $Zn_xMg_{1-x}O$  film (line b) and MgO (100) substrate (line a); (b) and (c) RHEED patterns from substrate after annealing  
**图 1.** (a)是  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜(曲线 b)和衬底 MgO (100) (曲线 a)的 XRD 结果; (b)和(c)是来自退火后衬底和薄膜的 RHEED 图

看到, 薄膜与衬底的衍射峰位近乎相同, 没有在  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜样品的 XRD 图谱中发现六角相的峰位。因此, 我们认为  $Zn_xMg_{1-x}O$  混晶薄膜很好的延续了 MgO(100)衬底的立方结构。图 1(b)和图 1(c)分别是来自退火后衬底 MgO 和来自薄膜  $Zn_xMg_{1-x}O$  的 RHEED 图, 可以看到, 薄膜的 RHEED 图案几乎和退火后 MgO 基底的 RHEED 图案完全相同, 这也就说明了外延的薄膜保持着衬底的立方结构。

### 3.2. 薄膜的电子结构分析

图 2 为  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜样品以及用作对比的 ZnO 薄膜样品的 Zn-K 边的硬 X 射线吸收谱的结果。(a) 中黑线和红线分别为 ZnO 薄膜和  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜的吸收谱线, 内插图是 XAS 图谱中 9640 eV 到 9720 eV 区域的放大图像。在硬 X 射线吸收谱中, 有个  $E_0$  (起跳点) 的值, 可以反映物质能带结构中导带的情况。从图中可以看到  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜与 ZnO 薄膜的 Zn-K 边 XAS 图谱有很大区别的, ZnO 的  $E_0$  值约为 9659.5 eV,  $Zn_xMg_{1-x}O$  的  $E_0$  值约为 9661 eV, 如图 2(a) 中内插图蓝色虚线所示。这说明  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜的导带相比 ZnO 的导带要高 1.5 eV 左右。另外, 在内插图中可以清晰的看到, 在 9660 eV 至 9675 eV 范围的谱线中, ZnO 薄膜只有一个明显的峰, 峰位位于 9669 eV 左右, 而  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜却有两个明显的峰, 峰位分别位于 9665 eV 左右和 9671 eV 左右, 这说明  $Zn_xMg_{1-x}O$  与 ZnO 电子结构明显不同。图 2(b) 是与图 2(a) 相对应的 R 空间的谱线。在理想的六方结构的 ZnO 晶体结构中, 以 Zn 原子为中心, 其第一配位键(与最近邻原子 O 原子之间的键) Zn-O 键的键长约为 1.97 Å, 配位数为 4; 第二配位键(与次近邻原子 Zn 原子之间的键) Zn-Zn 键的键长约为 3.21 Å, 配位数为 12。在理想的立方结构的 MgO 晶体中, 以金属原子 Mg 原子为中心, 其第一配位键(与最近邻原子 O 原子之间的键) Mg-O 键键长约为 2.10 Å, 配位数为 6; 第二配位键(与次近邻原子 Mg 原子之间的键) Mg-Mg 键的键长约为 2.978 Å, 配位数为 12, 如图 2(c)、图 2(d) 所示, 绿色表示散射中心 Zn 原子, 红色表示第一配位的 O 原子, 蓝色表示第二配位的 Zn (或者 Mg) 原子。图 2(b) 中, 有三条虚线分别表示几个峰的位置, 其中蓝色的 A 线位于 1.5 Å 左右, 红色的 B 线位于 2.4 Å 左右, 绿色的 C 线位于 2.88 Å 左右。硬 X 射线吸收谱中, 峰位可以反映中心原子与周围原子之间键长的信息, 峰的振幅可以反映中心原子的配位数的信息, 而且反映的是局域结构的平均效果的信息。明显的,  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜(黑色谱线)和 ZnO 薄膜(红色谱线)的 Zn-K 边的 XAS 中的第一个明显的峰位都是在蓝色的虚线 A 所代表的位置, 为 1.5 Å 左右, 这反映的是  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜种的第一配位键 Zn-O 键与 ZnO 薄膜中的第一配位键 Zn-O 键的信息, 这说明  $Zn_xMg_{1-x}O$  与 ZnO 薄膜中 Zn 原子与最近邻的 O 原子之间的键长是相近的。对比理想的 MgO 与 ZnO 晶体结构可知立方结构中 Mg-O 键和六角结构中的



**Figure 2.** (a) Zn K-edge XAS results of  $Zn_xMg_{1-x}O$  film and ZnO film (inset: amplified near edge XAS spectra); (b) The corresponding XAS results in R space; (c) The atomic model of wurtzite ZnO; (d) The atomic model of rocksalt ZnO

**图 2.** (a)  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜以及 ZnO 薄膜的 Zn K 边的硬 X 射线吸收谱(XAS)结果(内插图: 近边 XAS 谱的放大图); (b) 相应的 R 空间中的 XAS 结果; (c) 纤锌矿 ZnO 结构的原子模型图; (d) 岩盐矿 ZnO 结构的原子模型图

Zn-O 键键长是相近的, 为  $2 \text{ \AA}$  左右。之所以 XAS 中得到的是  $1.5 \text{ \AA}$  左右, 是因为通过硬 X 射线吸收谱得到的键长跟实际键长存在一个相位差。对于 ZnO 薄膜来说, 与 Zn 原子最近邻的 O 原子一共有 4 个, 对于  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜来说, 假如 Mg 原子的位置上全都替代成了 Zn 原子, 与 Zn 原子最近邻的 O 应该有 6 个, 这样的话原本应该是代表  $Zn_xMg_{1-x}O$  的黑色的峰的振幅更大, 而实际上我们看到的情况是相反的, 是 ZnO 的峰振幅更大。这表明  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜中并不是所有的立方 MgO 结构中的 Mg 原子位置都被替代为了 Zn 原子, 而是只有部分 Mg 原子的位置被替代为了 Zn 原子, 因此从平均效果来看,  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜中 Zn 原子的最近邻 O 原子的数量就要比 ZnO 中的少, 也就解释了谱图中  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜的峰振幅较小。图 2(b) 中红色的谱线第二个明显的峰(虚线 C 位置, 约为  $2.88 \text{ \AA}$ )反映的是六方 ZnO 结构中 Zn 原子与最近邻的 Zn 原子之间的键长以及配位数的信息, 如图 2(c) 中原子模型所表述的。黑色的谱线第二个明显的峰(虚线 B 位置, 约为  $2.4 \text{ \AA}$ )反映的是立方  $Zn_xMg_{1-x}O$  结构中 Zn 原子与最近邻的 Zn 原子之间的键长以及配位数的信息。对比振幅, 同样的, ZnO 中 Zn 原子周围最近邻的 Zn 原子有 12 个, 原本应该等于立方结构中(MgO 中所有 Mg 原子位置都为 Zn 原子的情况)的 12 个, 而实际谱线与此相反, 这也是因为  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜中的 Zn 原子周围的最近邻 Zn 原子数量比 ZnO 中的少。对于反映键长信息的峰位,  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜中的峰位(约为  $2.4 \text{ \AA}$ )要比 ZnO 薄膜种的峰位( $2.88 \text{ \AA}$ )小, 因为在理想结构中, 六方 ZnO

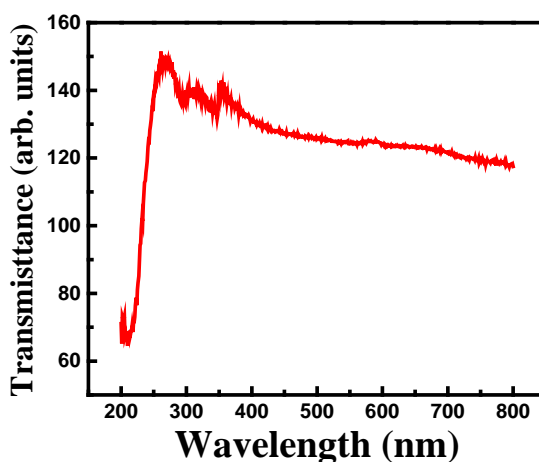


Figure 3. The transmission spectroscopy of  $Zn_xMg_{1-x}O$  film

图 3.  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜样品的透射图谱

中 Zn 原子与最近邻 Zn 原子之间的键长为 3.21 Å, 大于立方 MgO 结构中的金属原子的第二配位键长 2.97 Å。图 2(c)和图 2(d)的原子模型可以清楚地看到键长和配位数的差异。

### 3.3. 薄膜的带隙结构分析

图 3 给出了  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜样品的透射图谱, 从图中可以得到薄膜的吸收边在 228 nm 左右, 对应着 5.44 eV, 这说明了  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜的带隙宽度约为 5.44 eV。研究表明[5], 当  $Zn_xMg_{1-x}O$  的带隙宽度处于 5.4 eV 到 5.7 eV 之间的范围时, 其结构相为立方相, 因此我们认为生长的  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜是立方结构的。Wang [6]等人的研究中有一个关于  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜带隙与 Mg 和 O 之间含量比例的关系图, 其中 5.44 eV 的带隙对应的混晶中的 x 为 0.58。

## 4. 总结

用 MBE 法制备了  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜并对其晶体结构、电子结构以及带隙结构进行了研究。结果表明, 所制备的  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜晶体为立方结构, 带隙约为 5.44 eV, 其中 x 的值约为 0.58。XAS 研究发现, 制备的立方相的  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜的电子结构与 ZnO 薄膜的电子结构有很大差异, 其导带约比 ZnO 的导带高 1.5 eV 左右。制备出的带隙宽度为 5.44 eV 的  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜可以用于短波长紫外探测器领域, 具有广阔的应用前景。

## 致 谢

感谢中央高校基本科研业务费(基金号: 2013SH001)的资助和上海光源吸收谱线站(BL14W)的支持。

## 参考文献 (References)

- [1] Hou, N.Y., Mei, Z.X., Liang, H.L., et al. (2013) Dual-band  $Zn_xMg_{1-x}O$  ultraviolet photodetector integrated with Si. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 153510.
- [2] Bergman, L., Morrison, J.L., Chen, X.B., et al. (2006) Ultraviolet photoluminescence and Raman properties of  $Zn_xMg_{1-x}O$  nanopowders. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 023103.
- [3] Fujita, S., Tanaka, H., et al. (2005) MBE growth of wide band gap wurtzite  $Zn_xMg_{1-x}O$  quasi-alloys with MgO/ZnO superlattices for deep ultraviolet optical functions. *Journal of Crystal Growth*, **278**, 264-267.
- [4] Yang, W., Vispute, R.D., Choopun, S., Sharma, R.P., Venkatesan, T. and Shen, H. (2001) Ultraviolet photoconductive

detector based on epitaxial  $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$  thin films. *Applied Physics Letters*, **78**, 2787-2789.

- [5] 胡居广, 刁雄辉, 李学金, 林晓东, 李佑国, 刘毅, 龙井华, 李启文 (2011) 基于 PLD 法制备的  $Zn_xMg_{1-x}O$  薄膜紫外传感器的研究. *传感技术学报*, **24**, 330-335.
- [6] Wang, X., Saito, K., Tanaka, T., Nishio, M. and Guo, Q. (2015) Lower temperature growth of single phase  $Zn_xMg_{1-x}O$  films in All Mg content range. *Journal of Alloys and Compounds*, **627**, 383-387.