

利用 ICP 法测定 ZnMgO 薄膜的 Mg 组分

延凤平^{1)†} 简水生¹⁾ 尾形健一³⁾ 小池一步²⁾ 佐佐诚彦^{2)‡} 井上正崇^{2)‡} 矢野满明^{2)‡}

1) 北京交通大学光波技术研究所, 北京 100044)

2) New Material Research Center, Osaka Institute of Technology, Osaka, Japan)

3) Bio Venture Center, Osaka Institute of Technology, Osaka, Japan)

(2005 年 10 月 13 日收到, 2006 年 1 月 12 日收到修改稿)

利用电感耦合等离子体(ICP)装置对分子束外延(MBE)法在 Sapphire 衬底上生长的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 Mg 组分进行了测试. 经理论分析, 得到使用 1 次和 2 次检量式所确定的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中的 Mg 组分的差异. 将采用 1 次检量式的 ICP 测定与 EPMA 测定结果进行对照, 表明当 Mg 组分 $x \leq 0.5$ 时二者的测试结果相当一致, 由此证明 ICP 测试结果的正确性.

关键词: ZnMgO 薄膜, Mg 组分, 分子束外延(MBE), 电感耦合等离子体(ICP)

PACC: 7360F, 5275R

1. 引 言

随着 DVD 存储器、紫外传感器、彩色场致发光, 非视线通信等领域的发展, 用于制作蓝色及紫外固态激光器、发光二极管和光检测器等半导体材料成为新型半导体材料研究领域的重要内容. 经过长期的探索, 人们首先发现的紫外激光物质是 GaN, 而 ZnO 具有与 GaN 相似的紫外发光特征, 并且具有比 GaN 更优异的发光特性(因为在室温下, ZnO 的激子束缚能为 60meV, 而 GaN 为 26meV), 因而基于 ZnO 紫外激光器的研究就十分引人注目. ZnO 是一种具有广阔应用前景的透明晶体材料. 如掺 Al 的 ZnO 透明薄膜具有良好的导电特性, 因而可作为透明电极来使用. 掺 Mg 元素后构成 ZnMgO 薄膜材料, 不仅可作为制作透明晶体管和紫外线传感器的材料使用, 而且还有望用于制作人体生理机能指标传感器的核心部件^[1-6].

ZnO 与 MgO 晶体具有相近的晶格常数和键长度, 并且二者的禁带宽度相差又比较大(室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.36eV, MgO 的禁带宽度为 8.4eV), 因而二者比较容易形成固溶体即形成禁带宽度随 Mg 组分而变化的 ZnMgO 晶体. 也就是说, 容易制作

出工作于紫外光波长区域的适合于任意波长的光电子材料. 但是, 由于 ZnO 晶体是 Wurtzite 结构, MgO 晶体是 rocksalt 结构, 因而当 Mg 掺杂量超过一定量时会产生相分离. 因此, 如何控制生长条件, 使在不产生相分离的条件下, 尽量提高 Mg 的掺杂量就成为 ZnMgO 晶体研究的重要课题. 另一方面, 如何快速准确地测定 ZnMgO 薄膜中的 Mg 组分, 进一步如何控制生长条件, 以得到所需的 Mg 组分的 ZnMgO 薄膜, 也成为 ZnMgO 晶体研究的重要课题^[7].

本文利用电感耦合等离子体(ICP)装置对分子束外延(MBE)法在 Sapphire 衬底上生长的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 Mg 组分进行了测试. 经理论分析, 给出分别使用 1 次和 2 次检量式所确定的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜 Mg 组分的差异, 以及采用 1 次检量式的 ICP 测定与电子探针微分析(EPMA)测定的对照结果.

2. ZnMgO 薄膜的生长

ZnMgO 薄膜是在 Epiquest 超高真空度(约 10^{-8} Pa)环境的 MBE 装置中生长的. 其中参与化学反应过程的锌、镁和氧气等原料的纯度分别为 7N (99.99999%) 4N 和 6N. 为了增强参与氧化反应过

† E-mail: fpyan@center.njtu.edu.cn

程中的氧原子的活性,本装置中将高纯度的氧气首先通过射频(频率为 13.56MHz)形成的等离子体环境,并且调整微波的功率来改变等离子体的强度,使通过等离子体环境的氧气全部变成氧基(O^*),然后将 O^* 注入生长反应的腔体.在薄膜生长之前,需要将 Sapphire 衬底(A面)做严格的清洗.首先将衬底浸入 10%的 HF 溶液中腐蚀 5min,再用去离子水清洗衬底表面的杂质,然后将衬底浸入 160℃的 $H_2SO_4:H_3PO_4=3:1$ 的溶液中腐蚀 10min,再用去离子水清洗衬底表面的杂质.如图 1 所示,表面严格清洗的 Sapphire 衬底(A面)分别经过 10min 的 O^* 照射及 700℃下的退火处理后,将衬底温度降低到 500℃,直接生长 ZnMgO 薄膜.在生长过程中,严格控制生长参数,使氧气流量为 0.4ccm,射频功率为 350W,Zn 坩埚的温度为 358℃,此时在衬底表面附近测得的 Zn 分子束气压为 3.1×10^{-4} Pa.也就是说,在薄膜生长过程中,使 Zn 的供给量保持一定,只改变 Mg 的供给量,从而形成所需 Mg 组分的 ZnMgO 薄膜.在这里,选择 SEC-32(最大流量为 5ccm)作为氧气的质量流量计,选择 Eiko engineering ER-1000 作为 O^* 源.

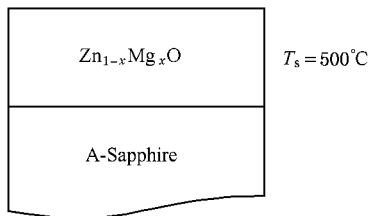


图 1 ZnMgO 薄膜结构示意图

子体的功率和频率是固定的,因此作用到衬底表面附近可以和 Zn,Mg 分子反应的 O^* 数量就是确定的,亦即可以和 O^* 反应形成 ZnO 或 MgO 的有效的 Zn 或 Mg 分子的数量是确定的.在这种情况下,即使有过量的 Zn 或 Mg 分子到达衬底表面附近,但多余的 Zn 或 Mg 分子由于不能与 O^* 反应而被蒸发.也就是说,存在一定的 Zn 及 Mg 分子束气压,当 Zn 或 Mg 的分子束气压超过这个值时,上述条件下的 ZnO 和 MgO 的生长速率将保持不变.图 2 所示为 ZnO 及 MgO 的生长速度随 Zn 及 Mg 的分子束气压而变化的关系曲线.从图中可以看出,在同样的分子束气压下,MgO 的生长速度显著大于 ZnO 的生长速度,这是由于 Mg 的附着系数显著大于 Zn 的附着系数.当 Zn 分子束气压高于 2.5×10^{-3} Pa 时,ZnO 的生长速度保持不变,这说明此时具有与 O^* 反应的能力的 Zn 分子数已经超过 O^* 的数量,而真正参与反应的 Zn 分子数由 O^* 的数量决定.因此,在本实验中,设定 Zn 分子束气压为 3.1×10^{-4} Pa,控制 Mg 分子束气压从而生长出所需要 Mg 组分的 ZnMgO 薄膜.

表 1,2 所示为在上述条件下 MBE 生长的两组典型的 ZnMgO 薄膜样品.表中第二、三行分别为 Mg 坩埚温度和在衬底表面附近测得的 Mg 分子束气压.

表 1 ZnMgO 薄膜生长参数(样品组 1)

样品编号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Mg 坩埚温度/℃	337	332	324	308	295
Mg 分子束气压/ 10^{-5} Pa	0.551	0.435	0.284	0.152	0.088

表 2 ZnMgO 薄膜生长参数(样品组 2)

样品编号	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
Mg 坩埚温度/℃	355	350	344	339	327
Mg 分子束气压/ 10^{-5} Pa	1.365	0.932	0.761	0.595	0.330

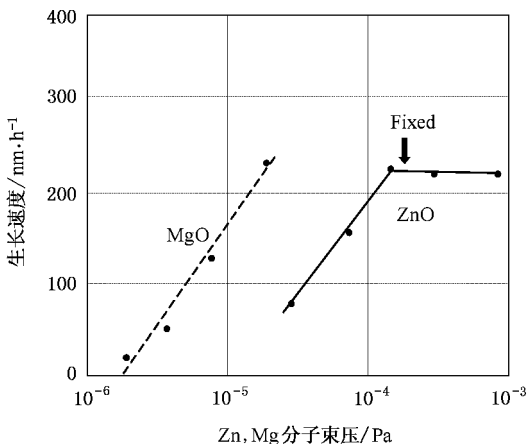


图 2 生长速度随 Zn 及 Mg 分子束气压而变化的关系曲线

3. Mg 组分的测定

在利用 ICP 装置对薄膜中 Mg 的组分进行测定之前,首先将重量已知的高纯度 Zn 和 Mg 先后溶于 10%的 HCl 溶液中,形成 Zn,Mg 元素重量密度可知的标准试液.如此反复,形成一组 Zn,Mg 重量浓度不同的标准试液.对此标准试液实施 ICP 测试,分别得到 Zn,Mg 重量浓度与确定波长上的火焰发光强度的数值.实施最小二乘法进行数值拟合,分别

由于在薄膜生长过程中氧气的流量、射频等离

形成 Zn、Mg 元素的 1 次和 2 次检量式。其次将被测薄膜样品的一半(另一半留作 EPMA 测试用)溶于 10% 的 HCl 中,形成待测试液。对于待测试液进行测试,并通过检量式的计算,得出其中 Mg 的重量百分比。于是,被测试液中 Mg 的摩尔百分比,即 Mg 组分 x 可计算如下:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{P_{Zn}}{P_{Mg}} \times \frac{24.305}{65.39}} \quad (1)$$

在这里, P_{Zn} 及 P_{Mg} 分别表示被测试液中 Zn 和 Mg 的重量百分比。

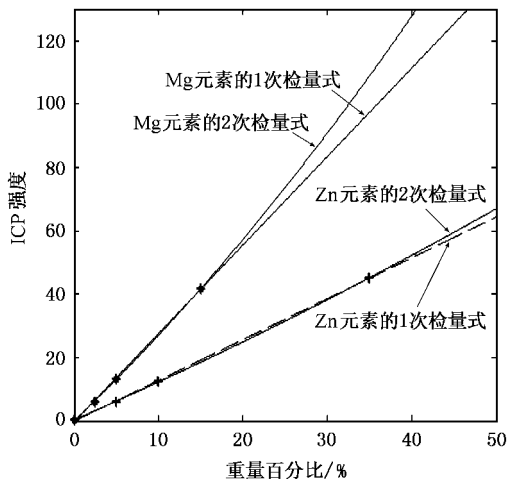


图 3 对应于 1、2 次检量式 ICP 强度与 Zn、Mg 重量百分比之间的关系

ICP 测试,分别得到 Zn、Mg 的 ICP 谱强度。依据测得的 ICP 谱强度,对 Zn、Mg 分别进行 1 次和 2 次最小二乘拟合,得到的检量式如图 3 所示。其中,横轴为重量百分比,纵轴为 ICP 谱强度。

对于两组待测试液中的各个样品,分别实施 ICP 测试得到 Zn、Mg 的 ICP 谱强度。根据拟合所得到的 Zn、Mg 的 1 次和 2 次检量式,分别进行计算,得出被测样品在 1 次检量式下的 Mg 组分 x 以及 1 次和 2 次检量式下的 Mg 组分差 Δx ,结果如表 3、4 所示。将 Δx 与样品中 Zn 的 ICP 谱强度关系作图,结果如图 4 所示。由图 4 和表 3、4 可知,分别根据 Zn、Mg 的 1 次和 2 次检量式计算得到的 Mg 组分差 Δx 在 1% 以内,说明这两种算法的差异甚微。因此在实际使用过程中通常可以采用较为简单的 1 次拟合检量式进行计算。

表 3 根据 1、2 次检量式计算所得的 Mg 组分差(样品组 1)

样品编号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Zn 的 ICP 谱强度	21.79	25.88	32.35	34.39	35.66
Mg 的 ICP 谱强度	2.30	1.97	1.47	0.85	0.57
x	0.3635	0.2886	0.1894	0.1025	0.0603
Δx	0.0025	0.0022	0.0026	0.0059	0.0077

表 4 根据 1、2 次检量式计算所得的 Mg 组分差(样品组 2)

样品编号	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
Zn 的 ICP 谱强度	3.68	14.31	17.76	20.49	27.51
Mg 的 ICP 谱强度	4.97	3.96	3.19	2.43	1.50
x	0.8878	0.6088	0.4991	0.3921	0.2196
Δx	-0.0071	0.0015	0.0015	0.0025	0.0042

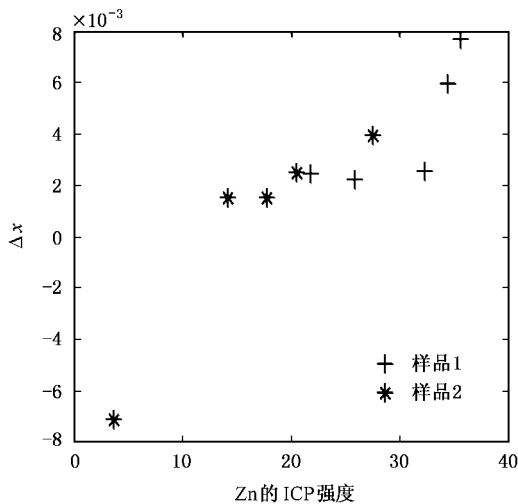


图 4 对应于 1、2 次检量式 Mg 组分差与 Zn 的 ICP 谱强度之间的关系

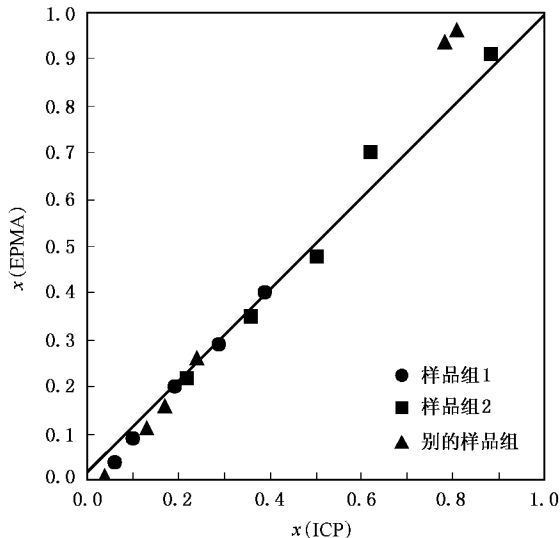


图 5 ICP 与 EPMA 测量结果的比较

配制 Zn 和 Mg 的重量百分比分别为 0.0、5.0、10.0、35.0 和 0.0、2.5、5.0、15.0 的标准试液,并进行

为了检验 ICP 测试结果的正确性,将 Zn, Mg 在 1 次拟合检量式下计算所得的值与同一样品 EPMA 测试所得的值进行对照,结果如图 5 所示^[8,9]. 图中,横轴和纵轴分别表示 ICP 和 EPMA 测试得到的被测样品中 Mg 组分 x , 三角符号所表示的是本文中给出的样品组 1、2 以外别的样品组的测试结果. 由图可知,当 Mg 组分 $x \leq 0.5$ 时,二者的测试结果相当一致. 但是,当 Mg 组分 $x > 0.5$ 时,二者的测试结果存在较大的差异. 而且这种差异会随着 x 的增大而增大. 根据我们对样品实施 XRD(X 射线衍射)测定的结果,当薄膜中的 Mg 组分 x 大于 0.22 时,在测试谱中出现了明显的 MgO 峰,表明发生了相分离. 也就是说,当 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中的 Mg 组分 x 超过 0.22 时,薄膜不再是固溶体,而是 ZnO, MgO 和 ZnMgO 的混合物. 这种情况下,薄膜不同位置的 Mg 组分 x 是不同的. 进行 EPMA 测试时,我们发现在薄膜不同取样点所测得的 Mg 组分 x 有差别,而且随着 x 的增大,这种差别将会增大. 而 ICP 测试得到的结果是整个被测薄膜中 Mg 组分 x 的平均值,

因此当被测薄膜中的 Mg 组分 $x > 0.5$ 时,ICP 与 EPMA 的测试结果存在较大的差异. 另外,我们认为当被测样品中的 Mg 组分 x 超过 0.7 时,ICP 和 EPMA 测试将分别进入非线性响应区域,因此所测得的结果就会存在较大的差异.

4. 结 论

本文利用电感耦合等离子体(ICP)装置对分子束外延(MBE)法在 Sapphire 衬底上生长的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 Mg 组分进行了测试. 理论分析和实验结果证明,使用 1 次和 2 次检量式所确定的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜 Mg 组分的差异在 1% 以内,因此在实际使用过程中可以采用较为简单的 1 次拟合检量式进行计算. 通过将 1 次检量式的 ICP 测定结果与 EPMA 测定结果进行对照,说明当 Mg 组分 $x \leq 0.5$ 时,二者的测试值相当一致,表明 ICP 测试的结果是正确的.

- [1] Tanite T, Komuro T, Koike K, Sasa S, Inoue M, Yano M 2002 *The 63rd Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics* (24-27 September 2002, Niigata, Japan)
- [2] Koike K, Tanite T, Komuro T, Sasa S, Inoue M, Yano M 2002 *The 49th Autumn Meeting of the Japanese Society of Applied Physics* (21-25 March 2002, Tokyo, Japan)
- [3] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [4] Guo X X, Zhu M F, Liu J L, Han Y Q, Xu H Z, Dong B Z 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1542 (in Chinese) [郭晓旭、朱美芳、刘金龙、韩一琴、许怀哲、董宝中 1998 物理学报 **47** 1542]
- [5] Liu Y F, Hang J M, Zhang G L, Wang L J, Chan G L, Li X M, Feng W R, Fang S H, Liu C Z, Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.*

54 1301 (in Chinese) [刘元富、韩建民、张谷令、王久丽、陈光良、李雪明、冯文然、范松华、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 1301]

- [6] Gu W C, Shen D J, Wang Y L, Chen G L, Feng W R, Zhang G L, Liu C Z, Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3263 (in Chinese) [顾伟超、沈德久、王玉林、陈光良、冯文然、张谷令、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 3263]
- [7] Teng C W, Muth J F, Ozgur U, Bergmann M J, Everitt H O, Sharma A K, Jin C, Narayan J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 979
- [8] Kinouchi S 2001 *Electron Probe Microanalysis* (Tokyo: Tokyo Gijyutssyoin Press) p 86 (in Japanese)
- [9] Yan F P, Jian S S, Ogata K, Koike K, Sasa S, Inoue M, Yano M 2004 *Sci. in Chin. Series. E* **47** 166

Measurement of Mg content in $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by inductively coupled plasma method

Yan Feng-Ping^{1,2)†} Jian Shui-Sheng¹⁾ Ogata K³⁾ Koike K²⁾ Sasa S^{2,3)} Inoue M^{2,3)} Yano M^{2,3)}

1) *Institute of lightwave Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*

2) *New Material Research Center, Osaka Institute of Technology, Osaka, Japan*

3) *Bio Venture Center Osaka Institute of Technology, Osaka, Japan*

(Received 13 October 2005 ; revised manuscript received 12 January 2006)

Abstract

Mg contents of $Zn_{1-x}Mg_xO$ film grown on A-sapphire substrates by molecular beam epitaxy were measured by inductively coupled plasma (ICP) method. Through theoretical analysis, an expression for the difference of Mg content in $Zn_{1-x}Mg_xO$ film calculated by simple and quadratic inspection formula was given. By comparing the measured results of the ICP with electron probe microanalysis (EPMA), the consistency of ICP with simple inspection formula and EPMA was deduced when Mg content in the samples is less than 0.5, thus the correctness of the data measured by ICP was validated.

Keywords : ZnMgO film, Mg content, molecular beam epitaxy (MBE), inductively coupled plasma (ICP)

PACC : 7360F, 5275R

† E-mail : fpyan@center.njtu.edu.cn