

氧化处理的蓝宝石基片上沉积的 ZnO/MgO 多量子阱的结构及光学性质研究^{*}

栾田宝 刘 明 鲍善永 张庆瑜[†]

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2009 年 6 月 1 日收到; 2009 年 6 月 30 日收到修改稿)

采用射频反应磁控溅射的方法, 在经过氧化处理的 Al_2O_3 (0001) 基片上制备了具有良好调制结构的 ZnO/MgO 多层膜量子阱. 利用 X 射线反射率测量、X 射线衍射分析、电子探针显微分析、原子力显微镜、透射光谱以及光致发光光谱等表征技术, 研究了 ZnO/MgO 多量子阱的结构、表面形貌和光致发光等特性. XRD 以及 ϕ 扫描的结果表明多层膜样品具有高 c 轴择优取向并且与蓝宝石基片有良好的外延关系. 通过 X 射线反射率测量的结果得到多量子阱的调制周期, 结合电子探针测得的 Zn/Mg 原子比求出了阱层的宽度在 8.38 nm 至 21.78 nm 之间. 原子力显微镜测量结果表明样品的表面均方根粗糙度随调制周期的减小而从 6.4 nm 增加到 21.2 nm. 低温光致发光光谱显示紫外发光峰对应于束缚激子的辐射复合, 拟合给出激子激活能约 30 meV, 并且在阱宽较小的样品中观测到了量子限域的斯塔克效应对应的发光峰.

关键词: ZnO/MgO, 多量子阱, 反应磁控溅射, 变温光谱

PACC: 7280E, 6855, 7855E

1. 引 言

ZnO 具有纤锌矿晶体结构, 禁带宽度为 3.37 eV, 具有较大的激子束缚能 (约 60 meV), 理论上能实现室温下受激辐射. 因此, ZnO 被认为是未来紫外光发射器件的理想材料. 自从 1997 年 Tang 等人^[1]报道了 ZnO 薄膜的光抽运近紫外受激发射现象以来, ZnO 再次成为当今半导体材料研究领域的热点. 此后短短几年间, 人们探索了多种 ZnO 薄膜的制备工艺, 对 ZnO 薄膜的结构和性能作了大量的研究, 取得了较大的进展.

多量子阱作为一维人工超晶格结构, 由于量子限域效应的存在, 不仅可以通过阱层和垒层的变化调节禁带宽度, 改变发射光的波长, 而且可以显著降低电子-声子及电子与其他势阱中载流子的相互作用, 从而提高激子密度及复合发光效率. 在 ZnO 多量子阱的研究方面, Ohtomo 等人^[2]首先利用激光分子束外延方法, 在蓝宝石 (0001) 基片上制成了 ZnO/(Mg,Zn)O 超晶格, 观察到了量子限域效应;

随后, Makino 等人^[3-6]利用同样的方法, 在与 ZnO 晶格匹配的 ScAlMgO_4 基片上生长出质量较好的 ZnO/(Mg,Zn)O 多量子阱, 观察到了室温激子发光, 并分析了多量子阱的阱宽、温度以及 Stark 效应和 Franz-Keldish 效应等对激子复合过程的影响; 近年来, 人们又研究了不同基片、不同过渡层上生长的 ZnO 多量子阱的结构及发光特性^[7-9], 以及 ZnO 多量子阱的热稳定性^[10].

当使用晶格匹配的衬底 ScAlMgO_4 时, ZnO 多量子阱的结构和光学性质比使用蓝宝石衬底时有了很大的改善. 但是 ScAlMgO_4 衬底比较缺乏和昂贵, 因此改善在蓝宝石衬底上生长高质量 ZnO 量子阱的方法是非常必要的. 我们以前的研究表明, 经过氧化处理的蓝宝石基片上磁控溅射生长的 ZnO 薄膜的表面粗糙度较未氧化处理的蓝宝石基片上沉积的 ZnO 薄膜有显著的降低^[11]. 基于该实验结果, 本文采用射频磁控溅射的方法在氧化处理的蓝宝石衬底上沉积了 ZnO/MgO 多量子阱, 测量了样品的调制周期结构, 观察了室温光致发光光谱及量子限域效应, 并研究了量子阱的低温激子特性.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10774018)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB616902) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

2. 实验方法

ZnO/MgO 多量子阱是在 JGP450 型超高真空磁控溅射设备上,利用射频反应磁控溅射方法制备的.实验中用金属 Zn 和金属 Mg 作为溅射靶,直径均为 60 mm,厚度为 3 mm,纯度优于 99.99%.基片采用厚度为 3 mm,10 mm×10 mm 的(0001)取向的蓝宝石单晶基片.溅射前对蓝宝石基片进行清洗处理:将基片依次放入丙酮、乙醇和去离子水中,分别用超声波清洗 5min;用干燥 N₂ 气吹干后,快速放入真空室进行基片处理.蓝宝石基片的处理方法为:在 40 Pa 的氧气环境下,退火 4 h,退火温度为 750℃.在样品的制备过程中,基片在两个溅射靶之间交替停留进行沉积,基片与靶的距离为 60 mm,设定基片温度为 750℃.薄膜沉积过程中使用的 Ar 和 O₂ 气体纯度均为 99.999%,Ar 和 O₂ 的表观质量流量分别为 30 sccm 和 7.5sccm,工作气压为 0.1 Pa.4 个样品具有不同的周期数和沉积时间,依次为(周期数/阱层沉积时间):1[#](36/150 s),2[#](45/120 s),3[#](60/90 s)和 4[#](90/60 s),其中阱层和垒层沉积时间相同.在沉积多层膜结构之前,在蓝宝石衬底上高温(750℃)沉积了 MgO 过渡层.

ZnO/MgO 多量子阱的周期性结构通过 X 射线反射(XRR)和 X 射线衍射(XRD)方法来确定,X 射线源为 CuKα 辐射,波长 λ = 0.15418 nm;样品的 Zn/Mg 含量比例用 EPMA-1600 型电子探针(EPMA)进行测量,为了使成分分析的结果更加可靠,在样品的表面沉积了金属银层;多量子阱的透射光谱是在 Lambda 35 UV/VIS 光谱仪上完成的;表面形貌分析是在 Digital IIa 型原子力显微镜(AFM)上完成的,分析采用接触式模式,所选取的扫描范

围分别为 2 μm×2 μm;多量子阱的光致发光(PL)光谱测量采用波长 325 nm,功率 30 mW 的 He-Cd 激光器作为激发源,低温 PL 光谱采用液氮制冷机,温度测量范围为 40 K 至室温.

3. 结果及分析

3.1. 结构表征及形貌分析

图 1(a)是 4 个样品的 XRD 谱,在所测角度范围内只有 ZnO(002)及(004)衍射峰,表明样品均具有高 c 轴取向.同时我们对样品进行了 XRD φ 扫描,测量结果表明 ZnO 多层膜与蓝宝石基片之间有较好的外延关系.图 1(b)是 3[#]样品的 φ 扫描谱,根据 φ 扫描的结果可以确定薄膜和基片之间的外延关系为:ZnO(001) // Al₂O₃(001) 和 ZnO[100] // Al₂O₃[110](或表示为 ZnO(0001) // Al₂O₃(0001) 和 ZnO[10 $\bar{1}$ 0] // Al₂O₃[11 $\bar{2}$ 0]).这一结果与蓝宝石基片上直接生长 ZnO 的结果^[12]是一致的,说明经过氧化处理的蓝宝石基片有利于 ZnO 量子阱的外延生长.

XRR 测量结果显示 4 个样品均具有良好的调制周期结构.图 2(a)是 3[#]样品的 XRR 谱,从图中可以看到 4 个明显的 Bragg 衍射峰.根据 XRR 的运动学理论,超晶格的调制周期可以采用修正的 Bragg 公式^[13]来计算:

$$\sin^2\theta = (n\lambda/2L)^2 + \sin^2\theta_c, \tag{1}$$

其中,n 是衍射级数,λ 是 X 射线的波长,L 是调制周期,θ_c 是临界反射角.通过线性拟合可以求出该样品的调制周期.

同时,我们还可以根据精细的 XRD 谱来计算多

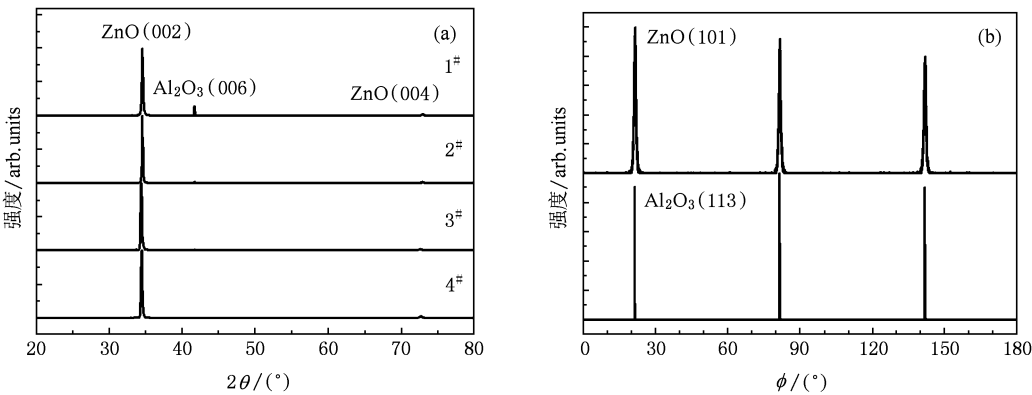


图1 (a) 4 个样品的 XRDθ-2θ 扫描结果;(b) 3[#]样品的 XRDφ 扫描结果

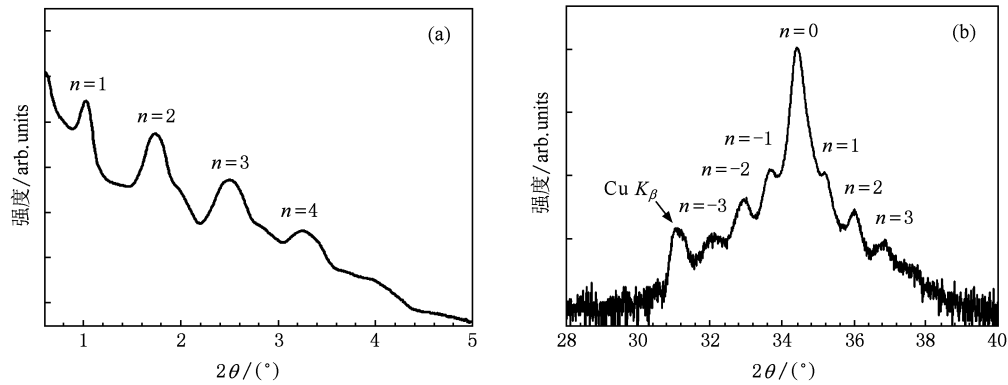


图2 (a) 3[#]样品的 XRR 谱;(b) 3[#]样品的精细 XRD 谱

层膜的调制周期. 当多层膜在衬底上以外延方式生长时,衍射峰周围会出现多级卫星峰, m 级卫星峰的位置由下式给出:

$$\sin\theta_{\pm} = \sin\theta_{\text{B}} \pm m\lambda/2L,$$

(2)

测量结果显示 4 个样品的 ZnO(002)衍射峰周围均有多级卫星峰,表明多层膜样品具有良好的调制周期结构. 图 2(b)是 3[#]样品的精细 XRD 谱(强度取对数),可以看到三级卫星峰(位于 31°的峰来自于 CuK_β($\lambda = 0.13922$ nm)衍射),根据(2)式通过线性拟合可以得到其调制周期. 表 1 给出了 XRR 和 XRD 确定的调制周期,可以看出两种方法所确定的结果符合得很好.

为了进一步确定 ZnO/MgO 多量子阱中 ZnO 阱层的宽度,我们利用电子探针(EPMA)对样品进行了成分分析,根据多量子阱中 Mg/Zn 的原子比例估算出阱层(ZnO 层)的宽度. 计算结果在表 1 中给出(其中阱宽由 XRR 得出的调制周期来计算得出). 由于界面处存在一定的扩散,实际的阱宽要略小于计算值.

表 1 两种方法测量的 ZnO/MgO 多量子阱的调制周期及阱宽

	$L/\text{nm}^{\text{a)}}$	$L/\text{nm}^{\text{b)}}$	$L_{\text{w}}/\text{nm}^{\text{b)}}$	Mg/Zn
1 [#]	23.29	23.02	21.78	0.056
2 [#]	18.71	19.21	18.19	0.055
3 [#]	11.39	11.11	10.34	0.073
4 [#]	9.51	8.93	8.38	0.064

a) XRD 的结果;b) XRR 的结果.

图 3 给出了不同调制周期的 ZnO/MgO 多层膜的原子力显微镜扫描结果,其中扫描范围为 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$,纵坐标的刻度为 75 nm/div. 可以发现对于不同的调制周期,薄膜的微观表面形貌存在明显差

异,说明调制周期对多量子阱的生长行为影响很大. 从薄膜的表面均方根粗糙度(RMS)随调制周期的变化可以看出,样品的粗糙度随调制周期的减小而增大(由 6.4 nm 增加到 21.2 nm),我们认为多层膜样品的粗糙度比较大可能是由于基片与 MgO 过渡层以及 MgO 与 ZnO 之间存在较大的晶格失配度. 蓝宝石基片经过氧化处理有利于多量子阱的生长,但仍不能消除与 ZnO 的晶格失配.

3.2. 光学性质研究

图 4(a)给出了 4 个样品的透过率 T ,可以看到在 380—1100 nm 内,样品均具有较高的透过率(85%—92%),表明所沉积的多层膜在可见光波段具有较好的透明度. 多量子阱的吸收边随阱宽减小而向短波方向偏移,光学带隙 E_{g} 可以从透射谱数据拟合给出. 图 4(a)插图是样品的光学带隙随阱宽的变化曲线,可以看出光学带隙随阱宽的减小而增加. 室温 PL 光谱测量表明,多量子阱的发光峰位存在蓝移现象. 图 4(b)是阱宽为 18.19 nm 样品的室温 PL 光谱,插图是 4 个样品的发光峰位 E_{peak} 随阱宽 L_{w} 的变化关系曲线,可以看出与光学带隙随阱宽的变化趋势一致. 由于 4 个多量子阱样品的阱宽均比较大,量子限域效应比较弱,随着阱宽的减小,发光峰蓝移不太明显(仅约 20 meV).

为了研究多量子阱在低温下的激子发光特性,我们对 2[#]($L_{\text{w}} = 18.19$ nm)样品和 4[#]($L_{\text{w}} = 8.38$ nm)样品进行了变温 PL 光谱的测量,结果如图 5 所示. 从图中可以看出,在低温下主峰均位于 3.35 eV 附近,根据峰位随温度的变化,我们认为该峰对应于束缚激子(BX)的辐射复合. 随着温度的升高,发光强度逐渐减弱. PL 强度随温度升高而降低的过程

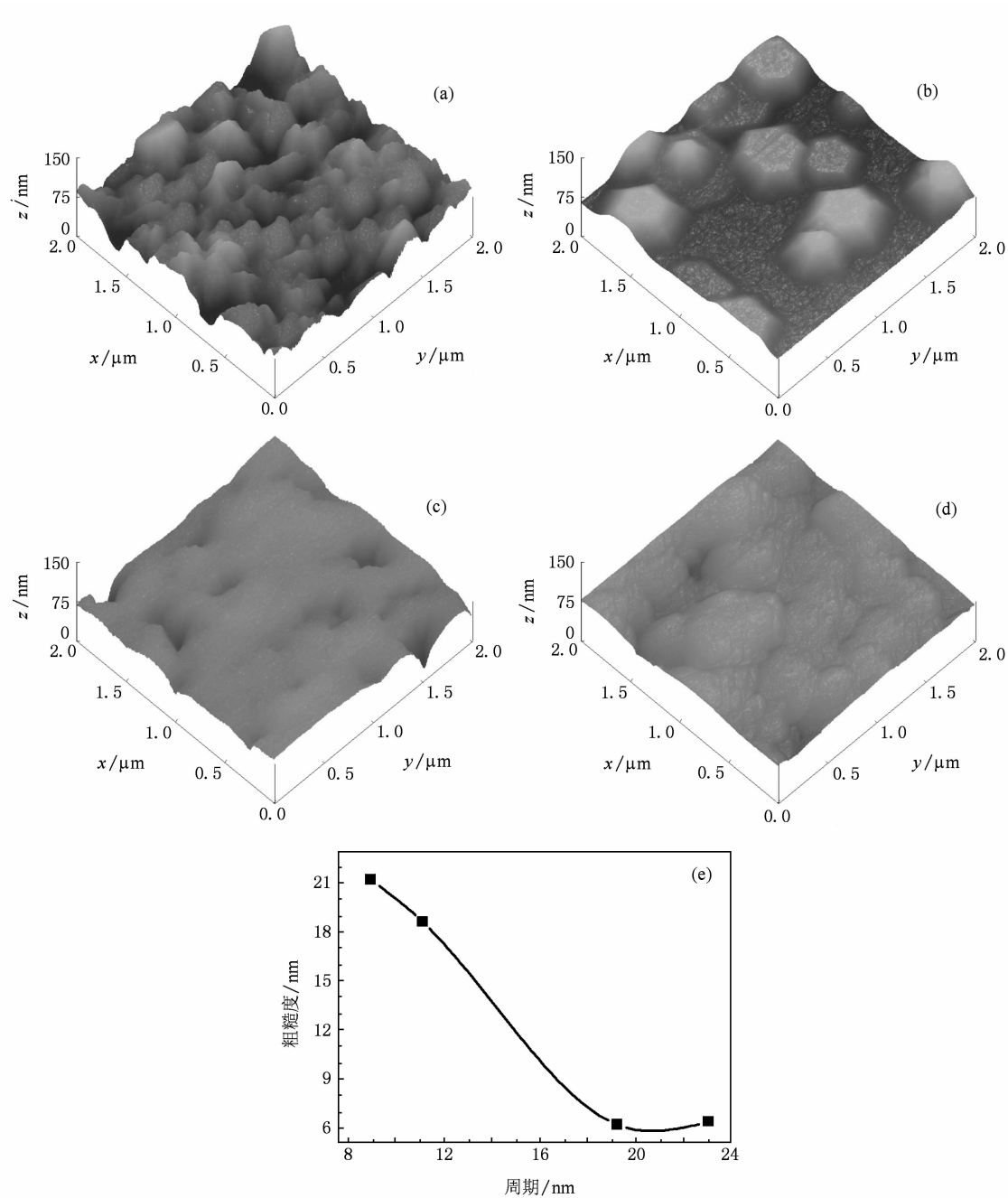


图3 (a) — (d) 样品的 AFM 扫描结果(图(a) — (d) 调制周期分别为 8.93 nm, 11.11 nm, 19.21 nm 和 23.02 nm); (e) RMS 随调制周期的变化关系

可以近似用单激活能公式表示^[14]为

$$I(T) = I_0/[1 + a\exp(-E_a/kT)], \quad (3)$$

其中, I_0 是 0K 时的强度, E_a 是激活能, k 是 Boltzman 常数. 根据上式, 我们对 4[#] 样品的发光强度随温度的变化关系进行了拟合, 结果如图 6 所示, 拟合结果给出束缚激子的激活能 E_a 为 28 meV, 略大于 ZnO 体材料的束缚激子的结合能 (10—20 meV)^[15], 这是量子限域效应的结果.

对于 4[#] 样品, 在主峰的低能端还有一个位于 3.31 eV 的峰, 我们认为是量子限域的斯塔克效应 (QCS) 的结果. QCS 效应在阱宽大于 4 nm 的 ZnO 多量子阱中比较常见^[16], 由于自发极化或压电极化而产生内电场, 内电场使电子空穴对分离, 从而使发光峰红移. 2[#] 样品的变温光谱中没有观测到 QCS 对应的峰, 可能的原因是该样品阱宽较大, 而内电场近似的正比于几何因子 $L_B/(L_W + L_B)$ ^[17], 所以内

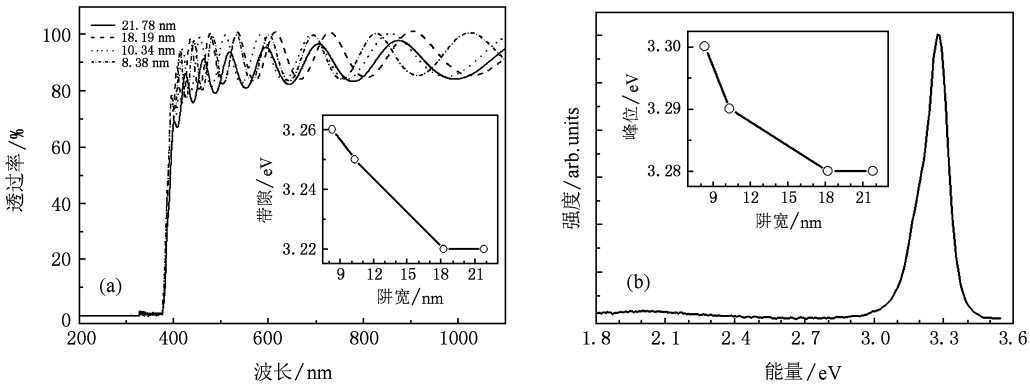


图 4 (a) ZnO/MgO 多量子阱的透射光谱,插图为光学带隙随阱宽的变化曲线;(b) 2[#]样品的室温 PL 光谱,插图为 PL 峰位随阱宽的变化曲线

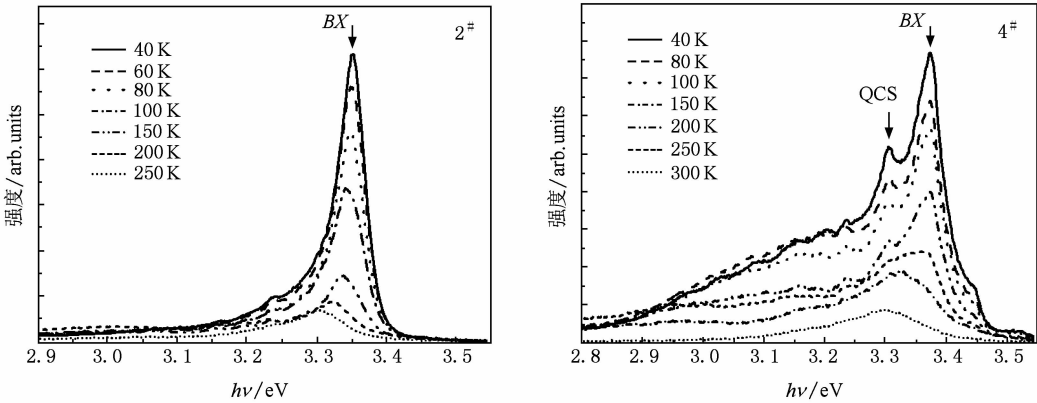


图 5 2[#]和 4[#]样品的低温 PL 光谱

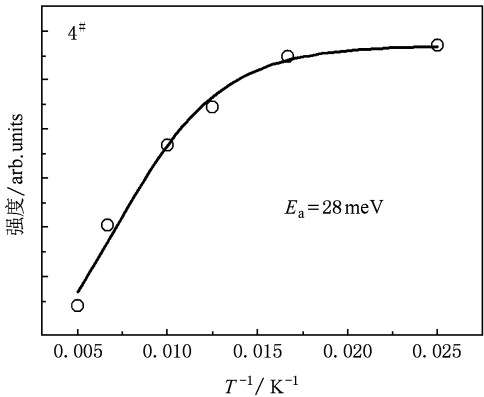


图 6 2[#]和 4[#]样品的发光强度与温度的拟合曲线

电场较小,使 QCS 效应不明显。

4. 结 论

1. XRD以及 ϕ 扫描的结果表明所制备的多层

膜样品具有高 c 轴取向并且与蓝宝石基片有良好的外延关系;XRR 测量结果均出现了明显的 Bragg 衍射峰,表明样品具有良好的调制周期结构,说明经过氧化处理的蓝宝石基片有利于生长 ZnO 多层膜量子阱样品。

2. AFM 测量显示多层膜的 RMS 在 6.4 nm 到 21.2 nm 之间,表明蓝宝石基片经过氧化处理仍不能消除与 ZnO 之间较大的晶格失配度。

3. 在可见及红外光范围内,样品均具有较高的透过率(85%—92%)。随着 ZnO 阱层宽的减小,光学禁带宽度从 3.22 eV 蓝移至 3.26 eV,与室温 PL 峰位随阱宽的变化趋势一致。

4. 低温光致发光光谱表明紫外发光峰对应于束缚激子的辐射复合,并且在阱宽 8.38 nm 的样品的低温光谱中观测到量子限域的斯塔克效应(QCS)对应的发光峰。

[1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270

[2] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, Koinuma H, Yasuda T, Segawa Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980

[3] Makino T, Chia C H, Tuan N T, Sun H D, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tamura K, Koinuma H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 975

[4] Chia C H, Makino T, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tamura K, Koinuma H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3650

[5] Makino T, Tuan N T, Sun H D, Chia C H, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tomura K, Suemoto T, Akiyama H, Baba M, Saito S, Tomita T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1979

[6] Makino T, Tamura K, Chia C H, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2355

[7] Zhu J J, Kuznetsov A Y, Han M S, Park Y S, Ahn H K, Ju J W, Lee I H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 21909

[8] Gu X Q, Zhu L P, Ye Z Z, He H P, Zhang Y Z, Huang F, Qiu M X, Zeng Y J, Liu F, Jaeger W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 022103

[9] Xin P, Sun C W, Qin F W, Wen S P, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 (in Chinese) [辛 萍、孙成伟、秦福文、文胜平、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082]

[10] Thompson A V, Boutwell C, Mares J W, Schoenfeld W V, Osinsky A, Hertog B, Xie J Q, Pearton S J, Norton D P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 201921

[11] Liu M, Liu Z W, GU J F, Qin F W, Ma C Y, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1133 (in Chinese) [刘 明、刘志文、谷建峰、秦福文、马春雨、张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1133]

[12] Chen Y, Bagnall D M, Koh H, Park K, Hirage K, Zhu Z, Yao T 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912

[13] Yashar P C, Sproul W D 1999 *Vacuum* **55** 179

[14] Leroux M, Grandjean N, Beaumont B, Nataf G, Semond F, Massies J, Gibart P 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3721

[15] Meyer B K, Alves H, Hofmann D M, Kriegseis W, Forster D, Bertram F, Christen J, Hoffmann A, Straßburg M, Dworzak M, Haboeck U, Rodina A V 2004 *Phys. Status. Solidi B* **241** 231

[16] Zhang B P, Liu B L, Yu J Z, Wang Q M, Liu C Y, Liu Y C, Segawa Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 132113

[17] Leroux M, Grandjean N, Massies J, Gil B, Lefebvre P, Bigenwald P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 1496

Structure and optical properties of ZnO/MgO multi-quantum wells deposited on oxidated sapphire substrate^{*}

Luan Tian-Bao Liu Ming Bao Shan-Yong Zhang Qing-Yu[†]

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 1 June 2009; revised manuscript received 30 June 2009)

Abstract

ZnO/MgO multi-quantum wells with modulation structure are grown on oxidated Al_2O_3 (0001) substrates using radio-frequency reactive magnetron sputtering method. X-ray reflectivity and X-ray diffraction measurement, electronic probe, atom force microscopy, transmission spectrum and PL spectrum are used to characterize the samples. The XRD scan and phi-scan results show the films are highly (001) textured and have epitaxial relationship with the substrates. The width of quantum well is determined to be between 8.38 nm and 21.78 nm by XRR and EPMA. The AFM results show that the RMS roughness of the MQWs increases from 6.4 nm to 21.2 nm with the decrease of period of modulation. Low temperature PL spectrum shows the peak can be assigned to the radiative recombination of bound excitons, and the activation energy is estimated to be about 30 meV. The emission due to spatially separated carriers caused by quantum-confined Stark effect is also found in the spectrum of sample with smaller well width.

Keywords: ZnO/MgO, multi-quantum wells, reactive magnetron sputtering, low temperature spectrum

PACC: 7280E, 6855, 7855E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774018) and the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2007CB616902).

[†] Corresponding author. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn