

# Epitaxial Growth and Properties of ZnO/MgO(011)\*

Wei Geng, Huiqiong Wang<sup>#</sup>, Hua Zhou, Damin Du, Wencao Yang, Jiaqi Chen,  
Xiaohang Chen, Huahan Zhan, Junyong Kang

Key Laboratory of Semiconductors and Applications of Fujian Province, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen

<sup>#</sup>Email: hqwang@xmu.edu.cn

Received: Apr. 14<sup>th</sup>, 2013; revised: May 10<sup>th</sup>, 2013; accepted: May 17<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Wei Geng et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** In this work, the growth behaviors of ZnO thin films on MgO (011) substrates were studied. ZnO films were deposited on MgO(110) substrates using oxygen plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE). Their surface morphologies were probed by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Elemental constituents at different depths were also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the optical properties of the ZnO films were characterized by transmission spectra. The film growth was found to follow a three-dimensional growth mode and the surface morphologies could be monitored by substrate temperature. The characteristic band gap of ZnO was found for all the films and the value was little influenced by the substrate temperature. In addition, the evolution of the structure was examined by capturing in situ reflection high-energy electron diffraction (RHEED) patterns and ex situ AFM for different growth steps. During the growth of ZnO films, the Zn ions were found to diffuse into the MgO(110) substrate.

**Keywords:** Magnesium Oxide; Zinc Oxide; AFM; SEM; XPS

## ZnO/MgO(011)的异质外延与特性\*

耿伟, 王惠琼<sup>#</sup>, 周华, 杜达敏, 杨闻操, 陈嘉琪, 陈晓航, 詹华瀚, 康俊勇

厦门大学物理系福建省半导体材料及应用重点实验室, 厦门

<sup>#</sup>Email: hqwang@xmu.edu.cn

收稿日期: 2013年4月14日; 修回日期: 2013年5月10日; 录用日期: 2013年5月17日

**摘要:** 本文着重研究 ZnO 薄膜在 MgO(011)衬底上的生长行为。利用分子束外延法(MBE)在 MgO(110)衬底上生长 ZnO 薄膜, 通过原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)表征了其表面形貌, 利用 X 射线光电子能谱学(XPS)对薄膜的组分进行深度分层剖析, 并采用透射谱(XL)研究了其光学性质。结果显示, 薄膜以三维模式生长, 而且薄膜表面平整度受到衬底温度的影响; 而所生长的薄膜均显示了 ZnO 透射谱的特征峰, 特征峰的位置几乎不受衬底温度的影响。不同生长时间段的薄膜结构的演变过程也通过原位的反射高能电子衍射(RHEED)和原子力显微镜进行了考察。XPS 分层组分分析发现, 在 ZnO 薄膜生长过程中, Zn 离子会扩散到 MgO(110)衬底之中。

**关键词:** 氧化镁; 氧化锌; AFM; SEM; XPS

\*基金项目: 本课题得到国家自然科学基金(编号 11204253)、教育部博士点基金(编号 20100121120026)、厦门大学基础创新科研基金(中央高校基本科研业务费专项资金)(编号 CXB2011029)的资助。

<sup>#</sup>通讯作者。

## 1. 背景

近年来, ZnO 材料以其在短波长激光器、真空荧光显示器(或者场发射显示器)、大功率高频设备、太阳能电池以及表面声波器件等方面的广泛应用<sup>[1-5]</sup>, 吸引着越来越多的关注。ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 与同为宽禁带半导体的 GaN 相比, ZnO 具有更高的激子束缚能、更好的稳定性以及更低廉的制备成本, 使得人们越来越重视对氧化锌的研究。由于 ZnO 在室温下比较稳定的结构为六方纤锌矿, 现在高质量的 ZnO 薄膜经常生长在比较昂贵的六角形衬底上, 如氧化锌、氮化镓、蓝宝石等。而在实际应用时, 作为半导体的 ZnO 薄膜往往需要与具有其它结构的功能性材料集成在一起, 如具有立方钙钛矿结构的高介电材料。氧化镁具有最简单的岩盐矿立方结构, 可作为六方氧化锌与立方衬底集成的试金石。本课题组已经在 MgO(001)上用分子束外延方法成功生长了与体材料光电性质相近的六方纤锌矿 ZnO 薄膜<sup>[6]</sup>, 而且通过改变生长条件, 在同一个 MgO(001)衬底上实现了 ZnO(0001)极性面和 ZnO(10-10)非极性面的可控生长<sup>[7]</sup>。本文将侧重于报道以 MgO(011)面作为衬底外延生长 ZnO 薄膜的初步结果, 并且讨论影响薄膜质量的生长条件。由于 MgO(011)面和 ZnO 非极性面同为长方形结构, 以 MgO(011)面为衬底, 对于 ZnO 的非极性生长有一定的探索意义。在现有的文献中, 以 MgO(011)面作为衬底的研究主要集中在生长 FePt、NiO、CoNi 等与磁性相关的材料上, 并且以氧化镁作为衬底对样品的磁性有明显影响<sup>[8-10]</sup>。因此研究在 MgO(011)上 ZnO 薄膜的生长具有一定的科学意义和应用前景。

## 2. 实验方法

本文涉及的生长实验主要在一个配有原位反射高能电子衍射(RHEED)和扫描隧道显微镜(STM)的超高真空分子束外延系统(MBE)中进行。用分子束外延方法(MBE)生长薄膜时, 由于在蒸发过程中, 基体和薄膜表面受残余气体分子或原子的轰击次数较少, 大约 1013 次/cm<sup>2</sup>·s<sup>[11]</sup>, 因此, 杂质气体掺入到薄膜中的可能性较小; 而且 MBE 的生长速率慢, 一般为 0.1~10 个单原子层/s, 容易得到光滑均匀的表面和界面<sup>[12]</sup>; 可以比较精确地控制基底和源的温度, 更容易生长出

高质量的薄膜。在放入 MBE 生长腔之前, 单晶 MgO(011)衬底先后用丙酮和酒精在室温下用超声波清洗器交替清洗三遍去除上面的杂质, 每遍 5 分钟, 之后用去离子水清洗去除酒精, 再用干燥的氮气吹干。放入 MBE 生长腔之后, MgO(011)衬底先在温度为 400 °C, 氧偏压  $5.0 \times 10^{-5}$  mbar, 射频功率 250 W 的富氧条件下退火一个小时。生长 ZnO 薄膜时氧偏压为  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar, 射频功率为 180 W, 锌源(纯度为 99.9999%)的温度保持在 330 °C。对于本文所报道的 MgO(011)衬底上外延生长的一系列 ZnO 薄膜, 以上的生长条件都保持不变, 唯一变化的是衬底温度, 变化的范围从 240 °C 到 430 °C。我们通过一系列表面和界面表征技术对所生长的 ZnO 薄膜进行了结构和电子性质的研究。原位的 RHEED 探测了衬底和薄膜的表面结构; 异位的 X 射线衍射谱(XRD)检测了 ZnO 薄膜的取向。原子力显微镜(AFM)测量了 ZnO 薄膜的表面粗糙度; 扫描电镜(SEM)拍摄了 ZnO 薄膜的表面和截面形貌。我们还通过 X 射线光电子能谱(XPS)来观察 Zn 和 Mg 在生长过程中含量的变化情况, 并通过透射谱(XL)测试了 ZnO 薄膜的光学特性。

## 3. 实验结果和讨论

### 3.1. 生长温度对 ZnO 薄膜结构与性质的影响

图 1 为 MgO(011)衬底上外延 ZnO 薄膜的 AFM

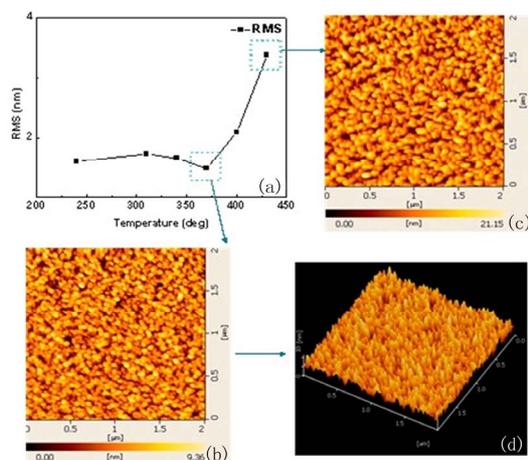


Figure 1. AFM results. (a) RMS with different growth temperatures; (b) and (c) AFM images with growth temperatures of 370 °C and 430 °C, respectively; (d) 3D AFM view of ZnO with the growth temperature of 370 °C

图 1. AFM 测试结果。(a) 不同生长温度对应的 RMS 的变化情况; (b) (c) 分别是生长温度为 370 °C 和 430 °C 的 AFM 扫描图像; (d) 生长温度为 370 °C 的 ZnO 薄膜的三维形貌

测试表征结果。图 1(a)为 ZnO 薄膜的均方根粗糙度(RMS)随生长时衬底温度的变化情况。可以看出衬底温度小于 370°时 ZnO 薄膜的 RMS 比较小,在所测试的温度点中衬底温度为 370°时薄膜的平整度最佳,而不是温度越高平整度越高,与理论计算吻合<sup>[13]</sup>;该温度点也成为一个转折点,因为高于该衬底温度时,薄膜的均方根粗糙度(RMS)明显上升,当衬底温度 430°C 时 ZnO 薄膜的粗糙度最大。图 1(b)和图 1(c)分别为衬底温度为 370°C(RMS 最小)时和 430°C(RMS 最大)时所对应的 AFM 测试结果。在这两种衬底温度下生长的 ZnO 颗粒形状有所不同。图 1(d)图显示了衬底温度为 370°C 时所生长的 ZnO 薄膜呈现三维的锥形岛状生长,而不是最佳的二维层状生长模式。

图 2 为衬底温度在 240°C 到 430°C 之间外延生长的 ZnO 薄膜的透射谱。从图中可以看出在 380 nm 左右,有明显的峰值出现,对应为 ZnO 的特征吸收边。并且随着衬底温度的变化,该特征峰的位置及其半高宽几乎不受影响。由此可见,衬底温度影响了薄膜的平整度,但对所生长的薄膜的浓度影响不大。

### 3.2. ZnO 薄膜的表面形貌随生长时间的演化过程

为了对 MgO(011)衬底上 ZnO 薄膜的生长机制进行一些初期探讨,我们研究了薄膜的表面结构随生长时间的变化情况。因温度为 370°C 时 ZnO 薄膜具有最小的 RMS 值,我们采用与之相同的实验条件,原位观测 ZnO 薄膜在分别生长 0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h 后得到的 RHEED 图,结果如图 3 所示。从(a)到(d)可以看出薄膜表面的平整度逐渐变好。(a)的 RHEED 图比较模糊,反映出薄膜初期生长时,在与衬底磨合的过程中呈现的不平整状态。从(a)到(b)到(c),RHEED 图样愈渐清晰,但呈明显的点状图像,说明薄膜为三维岛状结构。到(d)时,RHEED 图样出现环状,表示薄膜趋向平整化<sup>[14]</sup>。图 4 显示了不同生长时间段的 ZnO 薄膜的 AFM 测试结果,与 RHEED 结果基本一致。特别是(b)和(c)明显显示了三维的表面结构。而(d)图则相对比较平整。由薄膜生长<sup>[6]</sup>可知,由于生长过程中岛的形成,随着岛不断长大,岛间距离逐渐减小,最后相邻小岛可互相联结合并为一个大岛。在分子之间的相互作用力影响下,使得沟壑区域比平面出更容

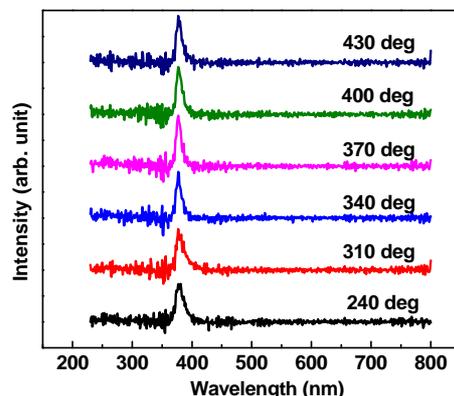


Figure 2. Transmission spectra of ZnO films  
图 2. 氧化锌薄膜的透射谱结果

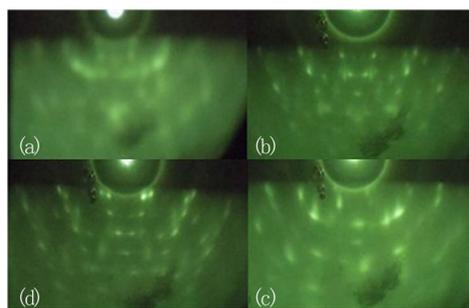


Figure 3. RHEED patterns for ZnO films with growth time of (a) 0.5 h; (b) 1.0 h; (c) 1.5 h; (d) 2.0 h  
图 3. 生长了(a) 0.5 h; (b) 1.0 h; (c) 1.5 h; (d) 2.0 h 的 RHEED 图

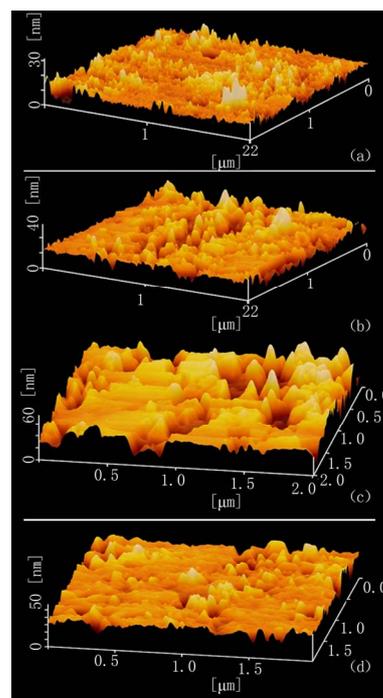


Figure 4. AFM for ZnO films with growth time of (a) 0.5 h; (b) 1.0 h; (c) 1.5 h; (d) 2.0 h  
图 4. (a) 生长了 0.5 h; (b) 生长了 1.0 h; (c) 生长了 1.5 h; (d) 生长了 2.0 h 的 ZnO 薄膜的 AFM 形貌图

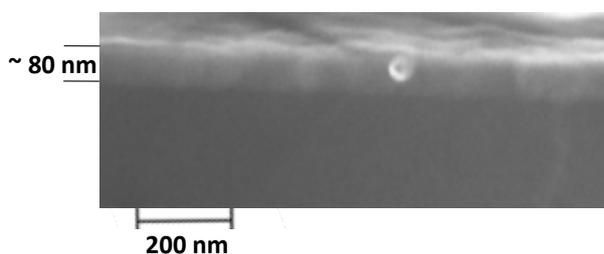


Figure 5. Cross-sectional SEM image of the ZnO film.  
图 5. ZnO 薄膜的截面 SEM 扫描形貌

易生长薄膜，因而随着生长过程的进行，薄膜表面会有一定程度的平整转化。

### 3.3. ZnO/MgO(011)界面分析

图 5 为 ZnO 薄膜的 SEM 图。ZnO 薄膜与 ZnO(011) 衬底的界面清晰可见。但薄膜的表面是不平整的，有一个个的岛状突起，比较不平整，这与 AFM 的测试结果相吻合，进一步证实了实验中的 ZnO 样品生长遵循了三维岛状生长模式。由于 MgO 和 ZnO 晶格失配，应力在生长过程中得不到释放，逐渐积累使生长样品表面变得粗糙。通过在 SEM 中标尺，粗略得知 ZnO 薄膜的厚度在 80 nm 左右。这一厚度参数为以下 XPS 实验结果的讨论提供了参考依据。

由图 1 得知，在衬底温度为 370°C 时，所生长的 ZnO 薄膜的 RMS 是最小的，因此我们对衬底温度为 370°C 的样品做了深度分层的 XPS 测试，如图 6 所示。图(a)为 Zn 元素(以 Zn 的 2p<sub>3/2</sub> XPS 峰为依照)在所生长的 ZnO 样品中的组分变化情况，从 0 nm 到 100 nm 表示从样品表面开始测量，0 nm 时由于表面其他元素的存在，Zn 元素没有显示达到最大。30 nm 到 100 nm 之间 Zn 元素一直在不断减小，在 100 nm 时还有一定的含量，含有 Zn 元素的材料层实际超过了 100 nm。图 6(b)为生长温度为 370°C 时 Mg 元素(以 Mg 的 2p<sub>1/2</sub> XPS 峰为依照)含量在样品中的变化情况，从 0 nm 到 100 nm 同样表示从样品表面开始测量，在 0 nm 到 80 nm 时 Mg 元素几乎没有，在深度为 80 nm 时开始出现 Mg 元素，说明不含 Mg 元素的薄膜层有 80 nm。而前面提到，由 SEM 界面图的结果可知，所生长的薄膜层大约为 80 nm 左右。因此，很有可能在薄膜生长的初期阶段，衬底被加热时，Zn 元素扩散到了 MgO 衬底中，因而形成了超过 100 nm 的含 Zn 的材料层。扩散的深度大约超过 20 nm。

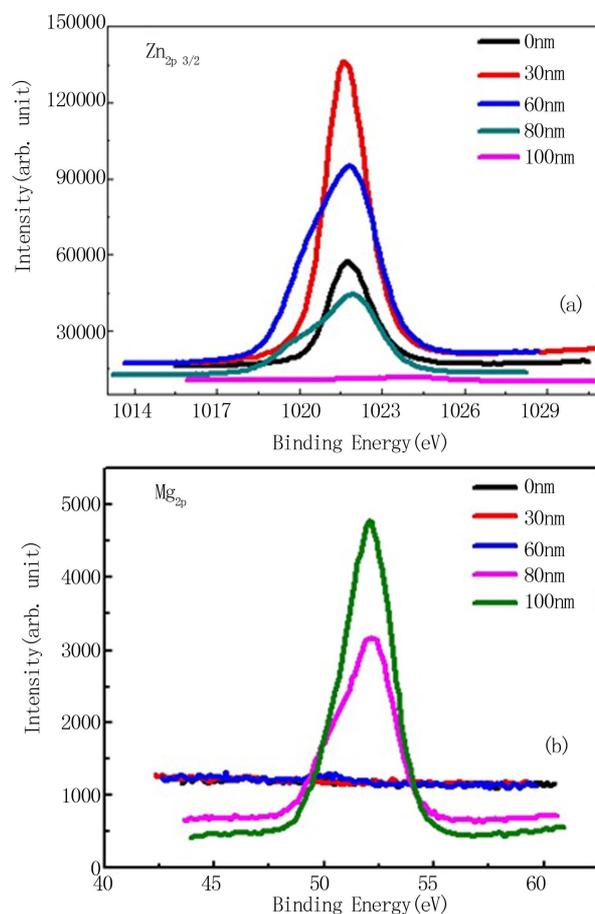


Figure 6. XPS results. Component changes of (a) Zn2p<sub>3/2</sub>; (b) Mg2p<sub>1/2</sub> at different depths for the ZnO film grown at the substrate temperature of 370°C  
图 6. XPS 结果。衬底温度为 370°C 时所生长的 ZnO 薄膜的不同深度下 (a) Zn2p<sub>3/2</sub> 和 (b) Mg2p<sub>1/2</sub> 含量变化情况

## 4. 结论和展望

我们考察了 ZnO 薄膜在 MgO(011) 衬底上的生长行为，发现生长温度对 ZnO 薄膜的表面平整度有一定的影响：在一定温度条件下，会随着温度的升高而更加平整，超过一定的温度，会随着温度的升高而越来越粗糙。但薄膜的光学特性受生长温度的影响较小。我们还通过不同生长时间段的 RHEED 和 AFM 结果，观测了薄膜表面渐趋平整的过程。也通过 XPS 分层组分分析发现，在约 80 nm 的 ZnO 薄膜生长过程中，Zn 离子渗透到衬底的深度达 20 nm 以上。

## 参考文献 (References)

- [1] S. Shionoya, W. M. Yen and H. Yamamoto. Phosphor handbook. Boca Raton: Taylor & Francis, 1999.

- [2] C. Xu, X. Sun. Field emission from one-dimensional nanostructured zinc oxide. *International Journal of Nanotechnology*, 2004, 1(4): 452-463.
- [3] M. W. Shin, R. J. Trew. GaN MESFETs for high-power and high-temperature microwave applications. *Electronics Letters*, 1995, 31(6): 498-500.
- [4] F. Hamdani, A. E. Botchkarev, H. Tang, W. Kim and H. Morkoç. Effect of buffer layer and substrate surface polarity on the growth by molecular beam epitaxy of GaN on ZnO. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(21): 3111-3113.
- [5] 冯怡, 袁忠勇. ZnO 纳米结构制备及其器件研究[J]. *中国科技论文在线*, 2009, 4(3): 157-168.
- [6] H. Zhou, H.-Q. Wang, L. J. Wu, L. H. Zhang, K. Kisslinger, Y. M. Zhu, X. H. Chen, H. H. Zhan and J. Y. Kang. Wurtzite ZnO(001) films grown on cubic MgO(001) with bulk-like opto-electronic properties. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(14): 141917 (1-3).
- [7] H. Zhou, H.-Q. Wang, X.-X. Liao, Y. F. Zhang, J.-C. Zheng, J.-O. Wang, E. Muhammed, H.-J. Qian, K. Ibrahim, X. H. Chen, H. H. Zhan and J. Y. Kang. Tailoring of polar and nonpolar ZnO planes on MgO(001) substrates through molecular beam epitaxy. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7 (1):184.
- [8] R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, D. J. Smith and M. R. McCartney. Magnetic anisotropy and microstructure in molecular beam epitaxial FePt(110)/MgO(110). *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(2): 934-939.
- [9] B. Warota, E. Snoecka, J. C. Ousseta, M. J. Casanovea, S. Dubourg and J. F. Bobob. Surface morphology of NiO layers on MgO(001), MgO(110) and MgO(111). *Applied Surface Science*, 2002, 188: 151-155.
- [10] M. Ohtake, Y. Nukaga, Y. Sato, F. Kirino and M. Futamoto. Epitaxial growth of fcc-Co<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> thin films on MgO(110) single-crystal substrates. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(12): 123921.
- [11] 吴自勤. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [12] A. Setiawan, T. Yao. ZnO layers grown by plasma-assisted MBE. Germany: VDM Verlag Dr. Müller AG & Co. KG, 2011.
- [13] 刘永利, 刘欢, 李蔚, 赵骞, 祁阳. 衬底温度对 ZnO 薄膜生长过程和微结构的影响[J]. *物理化学报*, 2013, 29(3): 631-638.
- [14] S. A. Chambers, Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surface Science Reports*, 2000, 39: 105.