

Structural Properties of ZnO Thin Films Grown on MgO(110) Substrates by Molecular Beam Epitaxy

Xuebin Yuan*, Wei Geng, Xiaodan Wang, Hua Zhou

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

Email: *ht1994@126.com

Received: Apr. 28th, 2019; accepted: May 13th, 2019; published: May 20th, 2019

Abstract

In this work, the coupling between hexagonal ZnO thin film and cubic MgO substrate was studied. ZnO films were deposited on MgO(110) substrates using oxygen plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE). Their surface morphology was probed by atomic force microscopy (AFM). Ultra-violet-visible spectroscopy (UV-VIS) was carried out to study the optical properties and X-ray diffraction (XRD)-pole figures were depicted to investigate the growth characteristics and interfacial structures. Our work shows that the film growth was found to follow a three-dimensional growth mode and the surface morphologies could be monitored by the oxygen pressure in different growth conditions. Indeed, under various oxygen partial pressures, the deposited ZnO films have shown different orientations. Due to the large lattice mismatch between the film and the substrate, a relatively flat ($10\bar{1}3$) oriented film was grown at 240°C, 1.0×10^{-3} Pa instead of the usual c-axis preferred orientation.

Keywords

Zinc Oxide, Magnesium Oxide, AFM, XRD-Pole Figures

MgO(110)上ZnO薄膜的外延生长及其结构特性

袁学斌*, 耿伟, 王小丹, 周华

厦门大学物理系, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 福建 厦门

Email: *ht1994@126.com

收稿日期: 2019年4月28日; 录用日期: 2019年5月13日; 发布日期: 2019年5月20日

*通讯作者。

摘要

本文着重研究六方ZnO薄膜和立方MgO衬底之间的耦合,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)表征其表面形貌,并采用紫外可见光谱(UV-VIS)研究了其光学性质,X射线衍射(XRD)用于研究生长特性和界面结构。我们的工作表明,薄膜以三维模式生长,表面平整度受到生长氧分压的影响,并且氧分压的改变会导致ZnO薄膜的生长取向的改变。由于薄膜与衬底间晶格失配较大,在240℃, 1.0×10^{-3} Pa的条件下生长出了较为平整的(10 $\bar{1}$ 3)取向的薄膜,而不是通常的c轴择优取向。

关键词

氧化锌, 氧化镁, AFM, XRD-极图

Copyright © 2019 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

1. 引言

近年来,人工智能技术的发展推动了半导体产业的进步,现代电子器件的性能和功能不断提高以满足人们对时代发展的需求。新型器件的研究成为了研究者们所追求的新方向[1] [2],而新型器件的性质和功能往往取决于材料间的耦合,利用材料的独特性质增强新器件的功能,一定程度上说,对于器件的研究开发就是对材料耦合界面的研究开发。在传统的相干耦合中,内部场[3] [4]往往会引起斯托克斯效应或斯塔克效应,例如在Al₂O₃(0002)上生长的GaN膜会沿生长方向出现内场,这严重影响薄膜的量子效率。而结合不同结构的相材料例如P. Waltereit等人[5]在具有立方相的(001) LiAlO₂衬底上制备具有六方相的高质量GaN膜时,可以避免这种效果,在LiGaO₂和LaAlO₃衬底[6] [7]上生长时,也可以得到类似的结果。这激发了研究人员在许多独特材料中制造各种组合,与GaN材料特性相似,ZnO作为第三代宽禁带半导体具有诸多优点,例如更宽的带隙(~3.4 eV) [8],更高的自由激子束缚能(~60 meV),优异的压电系数[9],材料环保性好等。而MgO作为典型的立方材料,是很多材料的良好衬底,H. Zhou等人在MgO [10] [11]等立方相衬底上制备了具有各种生长取向的ZnO薄膜。然而,ZnO薄膜在这类组合中具有因为较大的失配和相结构不对称性而出现极其复杂的生长行为,很容易受到基底和制备条件的影响而产生不同的生长取向。因此,如何精确控制这些薄膜生长是一个巨大的挑战。

2. 实验方法

ZnO薄膜的生长主要通过Omicron公司制造的超高真空分子束外延(UHV-MBE)和扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscopy, SPM)的联合系统完成,生长所用衬底为合肥科晶材料技术有限公司生产的MgO(110),衬底粗糙度小于0.5 nm。通过原子力显微镜(AFM,日本精工株式会社 SPA-400)表征其表面形貌,并采用紫外可见光谱(UV-VIS,美国PerkinElmer LAMBDA 750)研究了其光学性质,X射线衍射(XRD,荷兰Philips PANalytical X Pert PRO)用于研究生长特性和界面结构。这项工作旨在丰富对六方相和立方相之间耦合的理解,为在立方相衬底上制备ZnO薄膜提供参考。用分子束外延方法时,由于在蒸

发过程中, 衬底和薄膜表面受残余气体分子或原子的轰击次数较少, 大约 10^{13} 次/ $\text{cm}^2\cdot\text{s}$, 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 $0.1\sim 10$ 个单原子层/s, 容易得到光滑均匀的表面和界面; 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。首先将 MgO(110) 衬底分别在丙酮和乙醇中各超声波清洗三次以去除表面杂质, 每次为 5 分钟, 之后使用去离子水洗去酒精并使用干燥氮气吹干。然后引入 MBE 生长室(超高真空环境, 基础气压为 10^{-7} Pa), 为了获得理想的原子表面, MgO(110)衬底在生长前需要在 500°C 下高温退火一小时, 退火时射频等离子体源的功率设定为 250 W, 氧分压保持在 5.0×10^{-3} Pa, 退火处理使得衬底表面更加平整易于 ZnO 薄膜生长。为了探究氧分压对所生长 ZnO 薄膜的影响, 在保证其他条件不变的情况下, 使五组样品的氧分压分别保持在 0.6×10^{-3} Pa, 1.0×10^{-3} Pa, 1.5×10^{-3} Pa, 2.0×10^{-3} Pa 和 5.0×10^{-3} Pa, 依照氧分压由低到高分别命名为样品 a、样品 b、样品 c、样品 d 和样品 e。生长时使束源炉的锌源温度(纯度 99.999%)保持在 340°C , 衬底温度 240°C , 等离子体源功率为 180 W, 生长时间设定为 1 小时。

3. 实验结果与讨论

图 1 为在 MgO(110)衬底上外延 ZnO 薄膜的 AFM 测试表征结果。从图中可以看出样品在氧压为 0.6×10^{-3} Pa 图 1(a)和 1.0×10^{-3} Pa 图 1(b)时明显比其他富氧环境下生长的样品表面颗粒更小; 1.5×10^{-3} Pa 图 1(c)的样品 c 较图 1(a), 图 1(b)有着更小的晶粒, 但同时也存在的较大的晶粒; 氧压为 2.0×10^{-3} Pa 图 1(d)和 5.0×10^{-3} Pa 图 1(e)的样品表面以大晶粒为主, 均匀性明显比图 1(a), 图 1(b), 图 1(c)要差, 但 5.0×10^{-3} Pa 图 1(e)的均匀性要好于 2.0×10^{-3} Pa 的样品 d。图 1(f)显示了生长氧压为 1.0×10^{-3} Pa 时的三维表面结构图, 所生长的 ZnO 薄膜呈现三维的锥形岛状生长, 虽然不是最佳的二维层状生长模式, 但表面较为平整, 结晶质量较高。

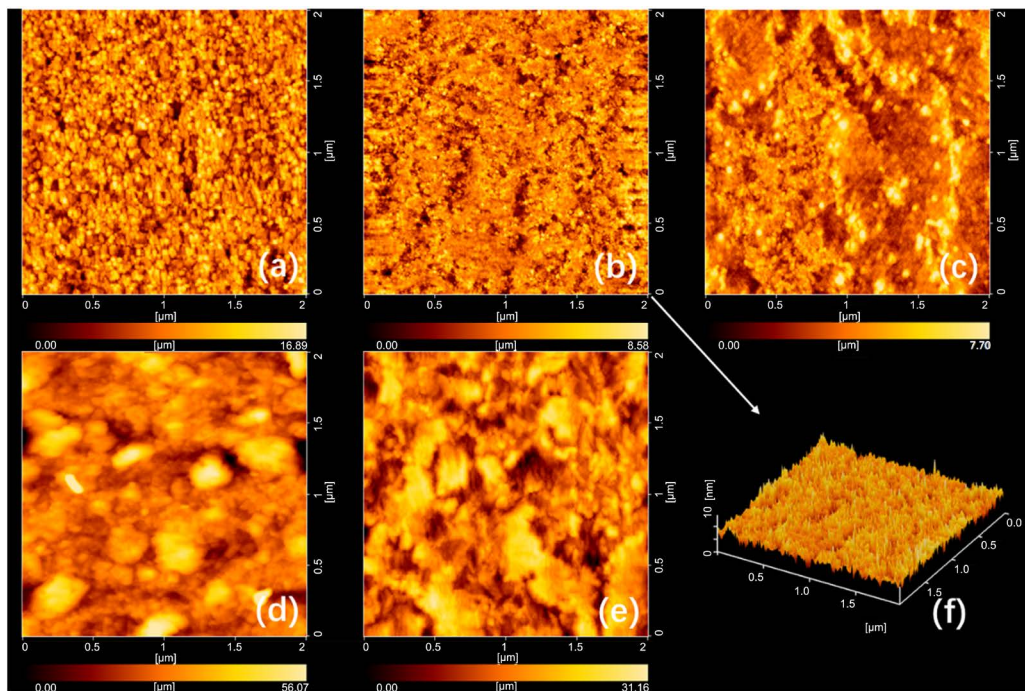


Figure 1. AFM results for ZnO films with growth pressure of (a) 0.6×10^{-3} Pa; (b) 1.0×10^{-3} Pa; (c) 1.5×10^{-3} Pa; (d) 2.0×10^{-3} Pa; (e) 5.0×10^{-3} Pa; (f) 3D AFM view of ZnO with the growth pressure of 1.0×10^{-3} Pa

图 1. 生长氧分压分别为(a) 0.6×10^{-3} Pa; (b) 1.0×10^{-3} Pa; (c) 1.5×10^{-3} Pa; (d) 2.0×10^{-3} Pa; (e) 5.0×10^{-3} Pa 五个样品的 AFM 测试结果; (f)生长氧分压为 1.0×10^{-3} Pa 的 ZnO 薄膜的三维形貌

图 2(a)~(e)为 AFM 的一维横截面图, 可以看出, 五个样品均有比较多的沟壑产生, 样品 a 的深度约为 10 nm, 样品 b 和样品 c 的深度约为 5 nm, 样品 d 的深度约为 60 nm, 样品 e 的深度约为 20 nm, 这可能是由于低温生长, 分子自由能较小, 位错多, 从而产生了沟渠与孔洞。从图中可以看出, 样品的表面一维横截面起伏会随着氧压的变化而改变, 随氧分压升高会先减小后增大然后又减小。氧压从 0.6×10^{-3} Pa 升高到 1.5×10^{-3} Pa 时, 高度起伏逐渐降低, 而氧压高于 1.5×10^{-3} Pa 时, 薄膜表面的高度起伏会急剧增大, 而当氧压进一步增大达到 5.0×10^{-3} Pa 时, 高度起伏反而减小, 但仍然比低氧压环境的样品要大。图 2(f)为 ZnO 薄膜的均方根粗糙度(RMS)随生长氧压的变化情况, 五个样品的 RMS 分别为: 2.682 nm/1.209 nm/1.225 nm/8.340 nm/5.145 nm。可以看出随着氧压的变化, ZnO 薄膜的表面粗糙度是先减小后增大的, 在氧压为 1.0×10^{-3} Pa 时薄膜的平整度最佳, 而不是氧压越高平整度越高。 1.5×10^{-3} Pa 是一个转折点, 氧压高于 1.5×10^{-3} Pa 时, 薄膜的均方根粗糙度(RMS)明显上升, 当氧压为 2.0×10^{-3} Pa 时 ZnO 薄膜的粗糙度最大, 不同的氧压对生长情况影响明显, 其中在氧压为 1.0×10^{-3} Pa 时, 样品表面原子排列均匀且原子尺寸较小。

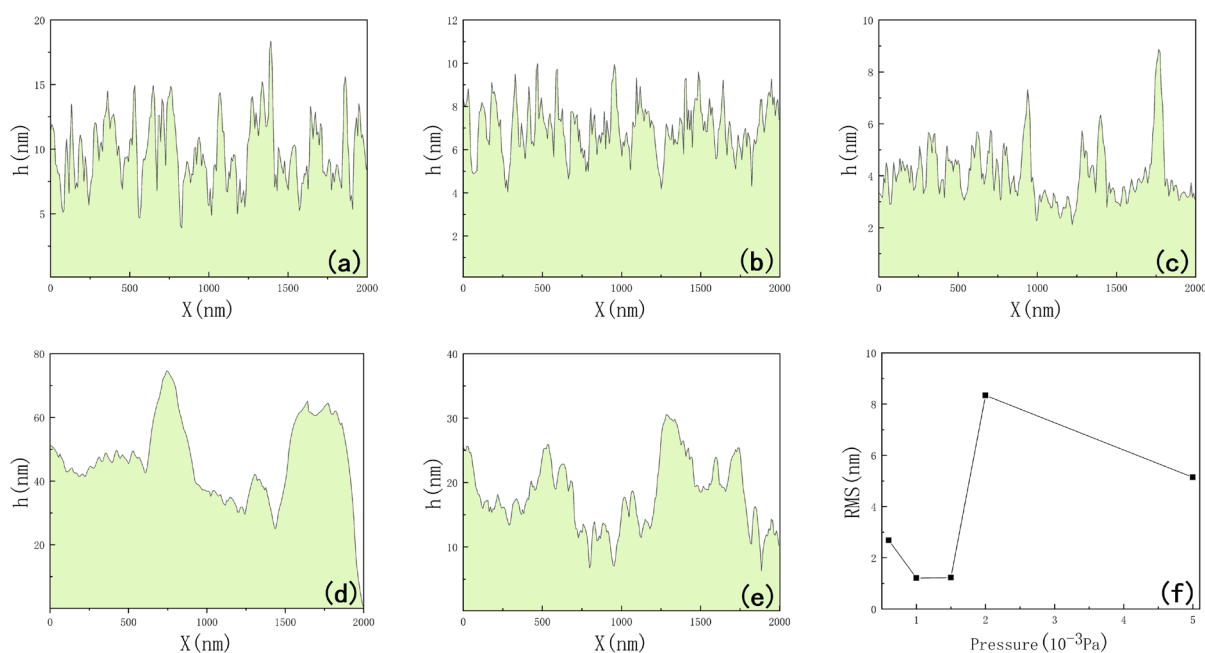


Figure 2. One-dimensional cross-sectional view for ZnO films with growth pressure of (a) 0.6×10^{-3} Pa; (b) 1.0×10^{-3} Pa; (c) 1.5×10^{-3} Pa; (d) 2.0×10^{-3} Pa; (e) 5.0×10^{-3} Pa; (f) RMS with different growth pressures

图 2. 生长氧分压分别为(a) 0.6×10^{-3} Pa; (b) 1.0×10^{-3} Pa; (c) 1.5×10^{-3} Pa; (d) 2.0×10^{-3} Pa; (e) 5.0×10^{-3} Pa 的 AFM 一维横截面图; (f)不同生长氧分压对应的 RMS 变化情况

由于衬底 MgO 是立方相结构, 而且 ZnO 与 MgO 存在很大的晶格失配, 所以外延出来的 ZnO 薄膜在异质界面处会存在很大的应力, 为了将应力减少到最小, 生长出的薄膜容易出现多个取向。图 3 展示了在 MgO(110)衬底上外延 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图。从 XRD 图中我们很容易看出, 只改变生长氧分压这一个条件, 而其他条件相同的话, 薄膜生长取向随着氧分压的变化而变化。在氧分压比较低的情况下 (0.6×10^{-3} Pa 和 1.0×10^{-3} Pa), 薄膜在 $2\theta = 62.5^\circ$ 附近有明显的衍射峰, 由于衬底 MgO(110)的峰位 ($2\theta = 62.302^\circ$) 与 ZnO($10\bar{1}3$)的峰位 ($2\theta = 62.852^\circ$) 太过接近, 所以我们仅能通过峰的相对位置判断 ZnO($10\bar{1}3$)峰的强度, 在氧分压 1.0×10^{-3} Pa 条件下生长的样品 b 的薄膜峰的 2θ 更接近 62.852° , 可以推测此时薄膜主要沿着 ZnO($10\bar{1}3$)方向 ($2\theta = 62.852^\circ$) 生长。随着生长氧分压的增加, 1.5×10^{-3} Pa

和 2.0×10^{-3} Pa 的样品在 $2\theta = 56.6^\circ$ 附近可以看到 $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 的衍射峰明显增强, 此时薄膜主要沿着 $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 方向 ($2\theta = 66.592^\circ$) 生长, 而 62° 附近的峰值减弱, 半高宽明显增大, 表明样品的结晶质量要差于低氧压下生长的样品。当氧分压升高到 5.0×10^{-3} Pa 时, $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ 和 $\text{ZnO}(10\bar{1}3)$ 两组取向同时存在。值得注意的是, 样品 c 和样品 d 在 $2\theta = 61^\circ$ 附近均出现了一个小峰, 这是立方相 $\text{ZnO}(220)$ 的衍射峰, 表明在相应的氧分压下, 所生长的薄膜存在立方相结构的 ZnO 。据我们所知, MgO 晶体表面 Mg 原子的吸附能很小 (~ 0.45 eV) [12], 因此, 在 ZnO/MgO 界面处不可避免地会出现扩散, 改变了界面处 ZnO 薄膜的结构, 其详细机理还有待进一步研究。

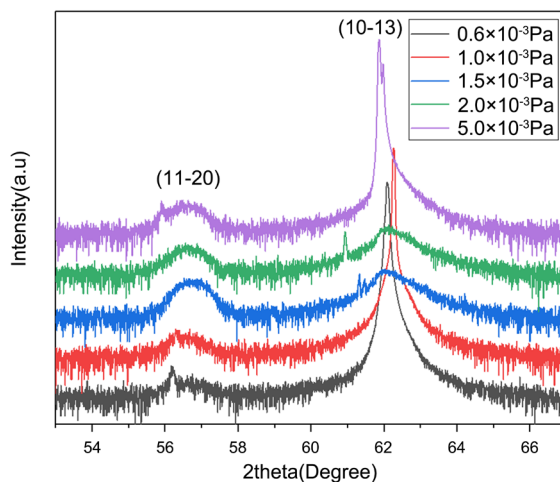


Figure 3. XRD results for ZnO films with different growth pressure
图 3. 不同氧分压下生长的 ZnO 薄膜的 XRD 结果

图 4 显示了不同氧分压下生长的 ZnO 薄膜的吸光度分析。 ZnO 的主要吸收边在 360 至 400 nm 之间。我们可以观察到随着生长气压的增加, 吸光度也增加, 但当氧分压为 1.0×10^{-3} Pa 时, 吸收减少。可能的解释是通过形态转换减少了吸收。显然, 氧分压为 5.0×10^{-3} Pa 时制备的氧化锌薄膜具有最佳的吸收性能。

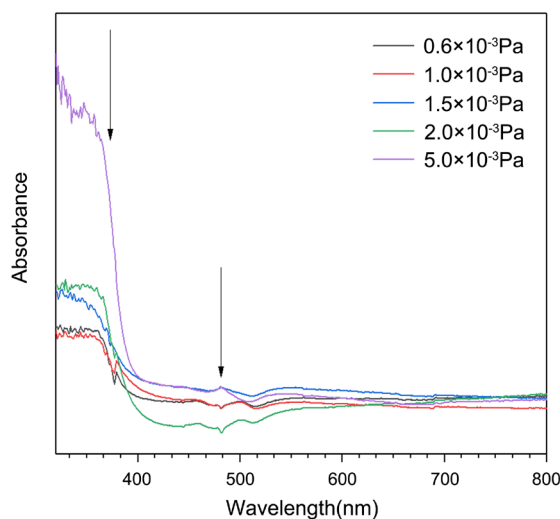


Figure 4. UV-Vis results for ZnO films with different growth pressure
图 4. 不同氧分压下生长的 ZnO 薄膜的 UV-Vis 结果

由图 2 可知, 在氧压为 1.0×10^{-3} Pa 时, 所生长的 ZnO 薄膜的 RMS 值最小, 因此我们对生长氧分压为 1.0×10^{-3} Pa 的样品 b 做了 XRD 极图扫描, 表征了 ZnO(103)面, 如图 5 所示。做极图扫描实验时, 选定所要探测的反射峰的 2 theta 角度, 逐步改变 ψ 角和 φ 角的值, 进行空间立体扫描, 可在二维的极射赤面投影图中表示晶体在三维空间中的取向分布。

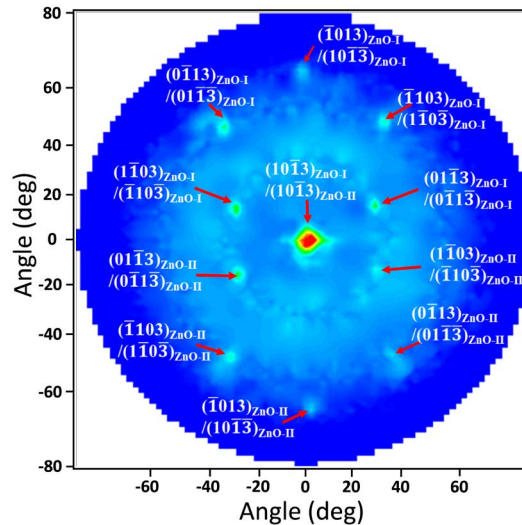


Figure 5. XRD pole figures from the (103) reflections of the ZnO film
图 5. ZnO 薄膜的 XRD 极射赤面投影图

(103)平面的极图显示了 11 个衍射斑点, 如图 3 中的红色箭头所示, 除中心处 $(10\bar{1}3)$ 的极点外, 其余 10 个极点呈对称结构, 表明 ZnO 薄膜中存在两组对称的结构。中心处的 $(10\bar{1}3)$ 极点表明薄膜沿 $(10\bar{1}3)$ 面生长, 而不是通常情况下的 (0002) 面。

假设图 5 中 φ 约等于 25° 的极点来自 $(0\bar{1}\bar{1}\bar{3})_{ZnO-I} / (0\bar{1}\bar{1}\bar{3})_{ZnO-I}$ 平面的衍射, 并且 φ 约等于 205° 的极点来自 $(0\bar{1}\bar{1}\bar{3})_{ZnO-II} / (0\bar{1}\bar{1}\bar{3})_{ZnO-II}$ 平面的衍射。根据 $(103)ZnO$ 极图的分析(表 1), 图 5 中 $56^\circ, 90^\circ, 124^\circ, 155^\circ, 234.4^\circ, 269.8^\circ, 303.5^\circ, 334^\circ$ 的其他极点分别来自于 $(\bar{1}10\bar{3})_{ZnO-I} / (1\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-I}, (\bar{1}0\bar{1}3)_{ZnO-I} / (10\bar{1}3)_{ZnO-I}, (0\bar{1}\bar{1}3)_{ZnO-I} / (0\bar{1}\bar{1}3)_{ZnO-I}, (1\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-I} / (\bar{1}\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-I}, (\bar{1}\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-II} / (1\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-II}, (\bar{1}0\bar{1}3)_{ZnO-II} / (10\bar{1}3)_{ZnO-II}, (0\bar{1}\bar{1}3)_{ZnO-II} / (0\bar{1}\bar{1}3)_{ZnO-II}, (1\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-II} / (\bar{1}\bar{1}0\bar{3})_{ZnO-II}$ 各面的衍射。

Table 1. Detail results of the pole figure along (103) ZnO ($2\theta = 62.91^\circ$)

表 1. XRD 极射图的详细结果

Direction	Zone	$\Psi/^\circ$	$\varphi/^\circ$
103	Zone 1	0	0
	Zone 2	30.428	25
	Zone 3	54.070	56
	Zone 4	63.317	90
	Zone 5	54.070	124
	Zone 6	30.428	155
	Zone 7	30.428	204.5
	Zone 8	54.070	234.4
	Zone 9	63.317	269.8
	Zone 10	54.070	303.5
	Zone 11	30.428	334

4. 结论和展望

我们考察了 ZnO 薄膜在 MgO(110)衬底上的生长行为,发现生长氧分压对 ZnO 薄膜的表面平整度有一定的影响:在 240°C 的温度条件下,会随着氧分压的升高而更加平整,超过 1.5×10^{-3} Pa 时,会随着氧分压的升高而越来越粗糙,在 2.0×10^{-3} Pa 薄膜表面均方根粗糙度可达 8.34 nm。但薄膜的光学特性受生长氧分压的影响较小,在 5.0×10^{-3} Pa 时,制备的 ZnO 薄膜吸光度有明显增强,具有最佳的吸收性能。通过 XRD 观察薄膜取向的改变,通过分析发现,在氧分压比较低的情况下(0.6×10^{-3} Pa 和 1.0×10^{-3} Pa)薄膜主要沿着 ZnO(10 $\bar{1}$ 3)方向(2 theta = 62.852°)生长。随着生长氧分压的增加, 1.5×10^{-3} Pa 和 2.0×10^{-3} Pa 的样品主要沿着 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)方向(2 theta = 66.592°)生长,而当氧分压升高到 5.0×10^{-3} Pa 时,ZnO(10 $\bar{1}$ 3)和 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)两组取向同时存在。XRD-极图结果表明,由于薄膜与衬底间具有高的晶格失配,改变了 ZnO 的 c 轴择优取向,在 240°C, 1.0×10^{-3} Pa 的条件下生长出了较为平整的(10 $\bar{1}$ 3)取向的薄膜。此外,XRD 结果表明,所生长的 ZnO 薄膜出现了立方相结构,生长氧分压可能是影响这一现象的重要因素之一。

致 谢

感谢台湾高雄中山大学提供仪器设备供本文章做极图测试。

参考文献

- [1] Eom, C.-B. and Trolier-Mckinstry, S. (2012) Thin-Film Piezoelectric MEMS. *MRS Bulletin*, **37**, 1007-1017. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.273>
- [2] Dubourdieu, C., Bruley, J., Arruda, T.M., et al. (2013) Switching of Ferroelectric Polarization in Epitaxial BaTiO(3) Films on Silicon without a Conducting Bottom Electrode. *Nature Nanotechnology*, **8**, 748-754. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.192>
- [3] Scholz, F. (2012) Semipolar GaN Grown on Foreign Substrates: A Review. *Semiconductor Science and Technology*, **27**. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/2/024002>
- [4] Farrell, R.M., Young, E.C., Wu, F., et al. (2012) Materials and Growth Issues for High-Performance Nonpolar and Semipolar Light-Emitting Devices. *Semiconductor Science and Technology*, **27**. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/2/024001>
- [5] Waltereit, P., Brandt, O., Trampert, A., et al. (2000) Nitride Semiconductors Free of Electrostatic Fields for Efficient White Light-Emitting Diodes. *Nature*, **406**, 865-868. <https://doi.org/10.1038/35022529>
- [6] Li, G. and Yang, H. (2011) Epitaxial Growth of High Quality Nonpolar InN Films on LiGaO₂ Substrates. *Crystal Growth & Design*, **11**, 664-667. <https://doi.org/10.1021/cg1007473>
- [7] Li, G.Q. and Shih, S.J. (2010) Epitaxial Growth and Characterization of Nonpolar M-Plane GaN on LaAlO(3) Substrate. IEEE, New York.
- [8] Ozgur, U., Alivov, Y.I., Liu, C., et al. (2005) A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, **98**, 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [9] Wang, Z.L. and Song, J.H. (2006) Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, **312**, 242-246. <https://doi.org/10.1126/science.1124005>
- [10] CAGIN, E., YANG, J., WANG, W., et al. (2008) Growth and Structural Properties of M-Plane ZnO on MgO (001) by Molecular Beam Epitaxy. *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID 233505. <https://doi.org/10.1063/1.2940305>
- [11] Zhou, H., Wu, L., Wang, H.-Q., et al. (2017) Interfaces between Hexagonal and Cubic Oxides and Their Structure Alternatives. *Nature Communications*, **8**, Article Number: 1474. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01655-5>
- [12] Geneste, G., Morillo, J. and Finocchi, F. (2005) Adsorption and Diffusion of Mg, O, and O₂ on the MgO(001) Flat Surface. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, Article ID 174707. <https://doi.org/10.1063/1.1886734>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org