

# 蓝宝石基片的处理方法对 ZnO 薄膜生长行为的影响\*

刘 明 刘志文 谷建峰 秦福文 马春雨 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)

(2007 年 3 月 14 日收到, 2007 年 6 月 13 日收到修改稿)

采用反应射频磁控溅射方法, 在经过不同方法处理的蓝宝石基片上, 在同一条件下沉积了 ZnO 薄膜. 利用原子力显微镜、X 射线衍射、反射式高能电子衍射等分析技术, 对基片和薄膜的结构、表面形貌进行了系统表征. 研究显示, 不同退火条件下的蓝宝石基片表面结构之间没有本质的差异, 均为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$  晶面, 但基片表面形貌的变化较大. 在不同方法处理的蓝宝石基片上生长的 ZnO 薄膜均具有高  $c$  轴取向的织构特征, 但薄膜的表面形貌差异较大. 基片经真空退火处理后, ZnO 薄膜的生长形貌与基片未处理时十分类似, 具有  $+c$  取向和  $-c$  取向两种外延岛特征. 基片经氮气环境退火后, ZnO 薄膜的生长形貌具有单一的  $-c$  取向向外延岛特征, 晶粒尺寸较大, 但薄膜表面粗糙度没有明显改善. 基片经氧气环境退火后, ZnO 薄膜的生长形貌仍为  $-c$  取向向外延岛特征, 薄膜表面粗糙度显著降低. 对于未处理、真空退火、氮气退火和氧气退火等方法处理的蓝宝石基片 ZnO 薄膜表面形貌的自仿射关联长度分别为 619, 840, 882 和 500 nm.

关键词: ZnO 薄膜, 反应磁控溅射, 基片处理, 形貌分析

PACC: 7280E, 6855, 6810J, 6116P

## 1. 引 言

氧化锌(ZnO)作为新一代 II-VI 族宽禁带半导体材料, 在表面声波器件、紫外探测、透明导电、平面显示等众多领域有着广泛的应用<sup>[1-5]</sup>. 最近, 有关 ZnO 室温光致发光<sup>[3, 6-10]</sup>和 p 型 ZnO 掺杂<sup>[11-13]</sup>的报道, 又重新燃起了 ZnO 研究的热潮<sup>[14, 15]</sup>. 经过各国学者的不断努力, 在制备高质量 ZnO 薄膜方面, 取得了一些有价值的研究成果, 但仍存在一些问题尚未得到很好的解决, 例如高质量 ZnO 薄膜的大面积生长和 p 型 ZnO 薄膜制备的稳定性问题等<sup>[16]</sup>. 基片处理是影响薄膜生长行为的重要因素, 决定着薄膜的结晶质量和物理性能. 在以往的研究中, 人们尝试了诸如基片表面氮化<sup>[17-19]</sup>, 引入各种过渡层<sup>[20-22]</sup>等方法, 探讨改善 ZnO 薄膜的质量, 但总体而言, 有关基片处理方法对 ZnO 薄膜生长行为影响方面的报道相对较少.

蓝宝石属于六方晶系, 与纤锌矿 ZnO 有着相似的晶体结构, 其晶格常数为  $a = 0.4754 \text{ nm}$ ,  $c = 1.299 \text{ nm}$ . 研究表明, 蓝宝石基片与面内旋转 30 度的 ZnO 晶格之间的失配度为 18.4%, 是用于 ZnO 薄膜生长的重要基片之一. 但是, 薄膜的生长行为不仅与膜基之间的晶格失配度有关. 从微观角度上看, 基片表面的微观状态也影响着异质外延薄膜的成核过程和生长行为. 特别是对 ZnO 这种具有极性的薄膜, 基片表面微观状态的细微差异将可能导致成核和生长行为的显著不同. 一般说来, 影响基片表面微观状态的因素很多, 如基片加工、薄膜生长过程中的基片加热过程等. 对于蓝宝石这种化合物基片, 其(001)晶面存在着 Al 和 O 两种不同的表面. 由于加工过程中存在的不确定性, 商业基片的表面一般不可能是理想的晶面, 存在着一定范围的偏差, 使得蓝宝石基片表面可能同时存在着 Al 和 O 两种不同的晶面. 这种直接加工后的基片表面状态是不稳定的, 将会受到薄膜生长中的一些初始过程的影响, 如基

\* 国家自然科学基金(批准号: 10605009)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

片加热过程、加热环境等.因此,研究基片表面状态的稳定性,探讨基片处理方法对薄膜生长行为的影响,对于改善 ZnO 薄膜的质量具有十分重要的价值.

本文采用反应射频磁控溅射方法,在经过不同方法处理的蓝宝石基片上,在同一条件下沉积了 ZnO 薄膜.利用原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)、反射式高能电子衍射(RHEED)、X 射线光电子能谱(XPS)等分析技术,对基片和薄膜的结构、表面形貌及基片表面的成分进行了系统表征,并利用一维功率谱密度(one-dimensional power spectrum density,1DPSD)分析技术对 ZnO 薄膜表面形貌进行了定量描述,进而探讨了基片处理方法对蓝宝石基片表面状态和 ZnO 薄膜生长行为的影响.

## 2. 实验方法

实验采用反应射频磁控溅射方法制备 ZnO 薄膜.实验中选择金属 Zn 作为溅射靶,溅射靶直径为 60 mm,厚 3 mm,纯度优于 99.99%.ZnO 薄膜的沉积基片采用厚度为 3 mm,10 mm×10 mm 的(001)取向的蓝宝石单晶基片.蓝宝石基片的清洗方法为将蓝宝石基片依次放入丙酮、乙醇和去离子水中,分别用超声波清洗 5 min;用干燥 N<sub>2</sub> 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分别为本底真空度为  $8 \times 10^{-4}$  Pa 的真空条件、40 Pa 的氮气环境和 40 Pa 的氧气环境下,退火 4 h.基片的退火温度为 750℃;在同一次实验中,在经过不同方法处理的蓝宝石基片上沉积 ZnO 薄膜,沉积温度为 750℃,沉积时间 2 h.ZnO 薄膜沉积过程中使用的 Ar 和 O<sub>2</sub> 气体纯度均为 99.999%,本底真空度为  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa.采用质量流量计控制溅射过程中的工作压力为 0.5 Pa,Ar 和 O<sub>2</sub> 的表观质量流量均为 20 sccm.蓝宝石基片与溅射靶之间的距离为 70 mm,溅射靶的射频输入功率为 80 W.在薄膜的制备过程中,样品台以 4.8°/s 的速度自转以保证沉积薄膜的均匀性.

ZnO 薄膜的 XRD 分析是在 D/MAX-2400 X 射线衍射仪上进行的,X 射线源为 CuK $\alpha$  辐射,波长  $\lambda = 0.15418$  nm.RHEED 分析是在真空度大于  $1 \times 10^{-3}$  Pa 下进行的,阳极加速电压为 19 kV.XPS 分析是在 VG ESCALAB MK2 型 X 射线光电子能谱仪上进行的,激发源为 AlK $\alpha$  辐射,能量为 1486.6 eV.表面形貌分析

是在 Digital IIa 型 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  $10 \times 10$ 、 $5 \times 5$ 、 $2 \times 2$ 、 $1 \times 1$  和  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ ,用于探讨不同扫描范围内的表面形貌.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 基片处理方法对基片表面形貌的影响

AFM 结果表明,不同处理方法对蓝宝石基片表面形貌有非常大的影响.图 1 给出了不同方法处理后蓝宝石基片的 AFM 图像.定量分析表明,未经处理的蓝宝石基片表面十分平滑,均方根表面粗糙度(RMS)在 0.05 nm 左右.同时,基片表面存在许多层状等间距条纹.对于不同的蓝宝石基片,条纹间距在 15—30 nm 之间.我们认为,这些等间距条纹可能是由于基片加工过程中因切片角度的偏差而形成的.根据蓝宝石 c 轴的层间距,可以估算此偏差为  $0.15^\circ$ — $0.30^\circ$ ,这与基片的 RMS 的测量结果是相吻合的.但是,我们注意到因加工偏差所形成的台阶并不是连续的,存在着大周期的波浪起伏,说明基片表面还存在表面台阶以外的其他不完整性.RHEED 分析显示,此时基片的表面结构为典型的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但 RHEED 衍射花样呈现斑点状,说明基片表面并不是完整的(001)晶面,与 AFM 分析的结果基本一致.

与未处理的基片表面明显不同,真空退火处理后的基片表面形成了尺寸不一的表面岛,且表面岛密度较大.表面岛的平均尺寸约为 80 nm,但表面岛之间的尺寸差异较大.表面岛高度在 3 nm 左右,基片的 RMS 在 1.5 nm 左右.这一结果证明了我们前面分析结论,即未经处理的蓝宝石基片表面是不稳定的.我们认为,这些表面岛的产生与退火过程中表面原子的扩散过程有关.由于基片加工过程中出现的表面不完整性,基片表面的部分表面原子可能存在着面内断键结构,使得这些表面原子具有较大的运动活性.在退火过程中,这些断键原子将在表面扩散、聚集,甚至脱附,从而形成表面岛.此时的 RHEED 与未处理的基片类似,但有微弱的衍射环出现,说明基片的表面结构仍然为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但出现了部分表面岛的面内取向是随机的.

从图 1(c) 的 AFM 形貌像中可以看到,蓝宝石基片在氮气环境中退火以后,基片的表面岛密度比真空退火处理后小得多.定量分析表明,此时基片的

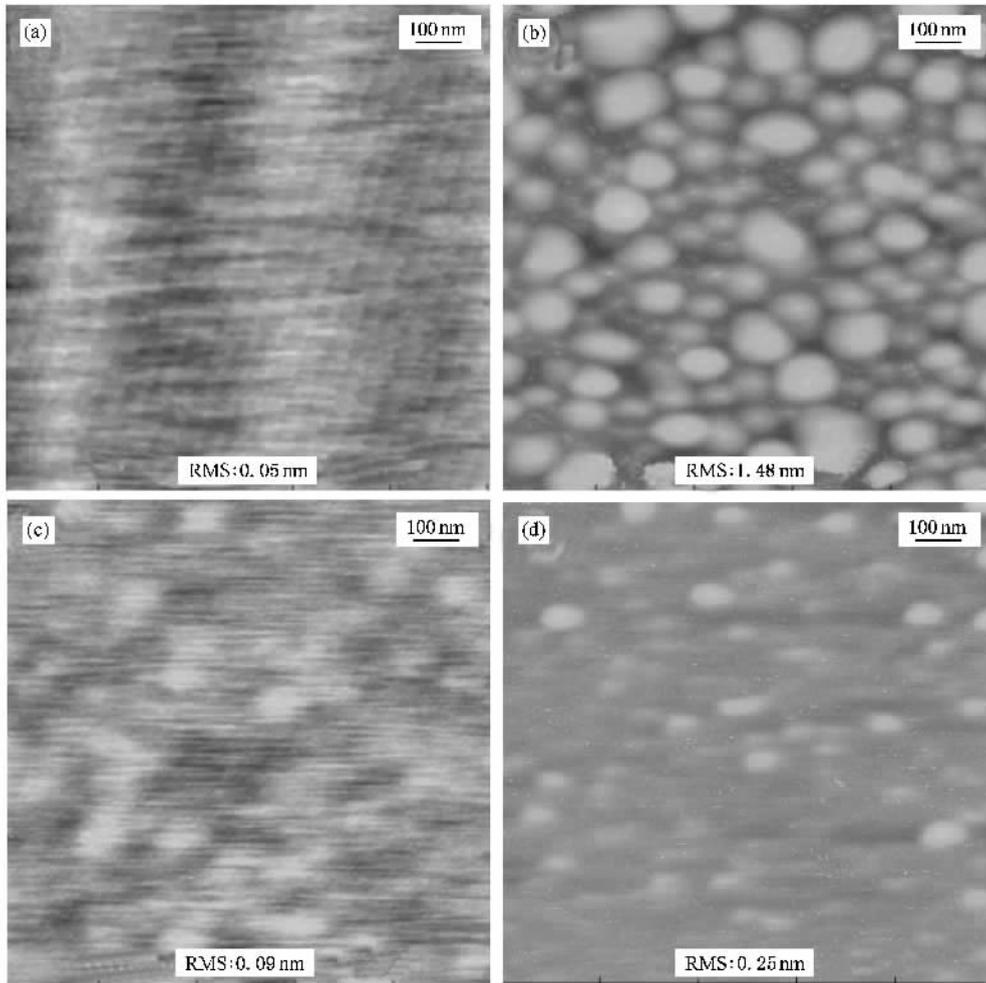


图1 不同处理蓝宝石基片的 AFM 图 (a)未处理 (b)750℃真空退火 (c)750℃氮气退火 (d)750℃氧气退火

RMS 约为 0.09 nm,比未处理的基片略有增加,表面岛尺寸在 50 nm 左右,但表面岛的高度较小,不足 0.5 nm.一般认为, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面在纯氮气环境下是很难氮化的.RHEED 分析结果也显示,尽管此时的衍射花样与未退火时有所不同,如图 2 所示,但基片的表面结构仍然是  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 条纹状 RHEED 衍射花样说明此时的基片具有比较完整的(001)晶面特征.综合 AFM 和 RHEED 的分析结果,我们推测,在氮气环境下出现的小表面岛极有可能就是由表面原子扩散和氮化合而形成的,但由于 AlN 表面岛的覆盖度比较小,难以形成可见的 RHEED 衍射花样.

为了进一步证实我们的推测,我们对氮气退火的基片进行了表面成分分析.XPS 分析表明,基片表面存在着微弱的 N 元素,如图 3(a)所示.可以看到,测量的  $\text{N}_{1s}$  峰位于 407.1 eV 附近.取  $\text{C}_{1s}$  峰为标准(284.6 eV),经电荷效应校正后, $\text{N}_{1s}$  的结合能介于

398.7—399.2 eV 之间,说明 N 以化合物的形式存在. $\text{Al}_{2p}$  峰如图 3(b)所示,电荷效应校正后的结合能介于 73.7—73.8 eV 之间,与  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (结合能  $E_B = 74.1$  eV)接近.同时  $\text{Al}_{2p}$  峰存在一定的不对称性,这可能与基片表面有微量的 AlN 存在有关.成份定量分析表明,N/Al 原子比约为 0.005.考虑到 XPS 的信息深度约为 5 nm,而 AlN 仅存在于表面层,可以认为,定量分析结果与 AFM 分析的推论是吻合的.

在氧气环境中退火的蓝宝石基片表面形貌介于真空退火和氮气环境退火之间.此时的表面岛密度略大于氮气环境退火,但远小于真空退火.表面岛尺寸与氮气环境退火接近,约为 50 nm,但高度较大,约为 1.0 nm.此时的 RMS 为 0.25 nm,也介于真空退火和氮气环境退火之间.RHEED 的分析结果也显示此时的基片表面结构是  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,RHEED 衍射花样与真空退火处理的结果相近.

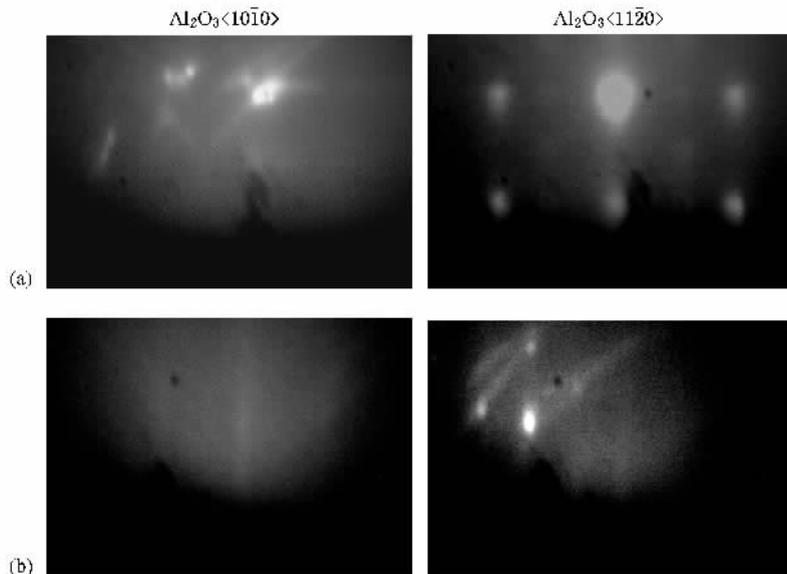


图 2 不同处理蓝宝石基片的 RHEED 图 (a) 未处理 (b) 750℃ 氮气退火

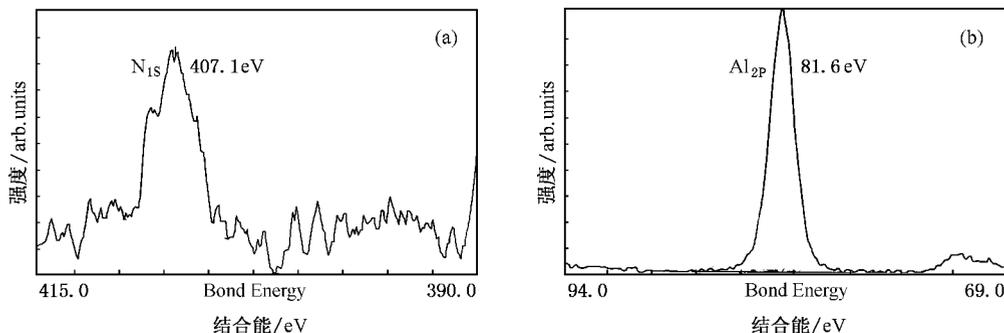


图 3 氮化处理的蓝宝石基片的 XPS 谱

### 3.2. 基片处理方法对 ZnO 薄膜表面形貌的影响

基片表面形貌和表面结构的分析结果表明,不同退火条件下的蓝宝石基片表面结构之间没有本质的差异,均以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主,但基片表面形貌的变化较大.根据晶格失配理论,在这四种基片上生长的 ZnO 薄膜形貌,不应该有较大的差异.然而,实验结果显示,不同基片处理方法所导致的薄膜形貌的变化是显著的.图 4 给出了不同退火条件下的蓝宝石基片上生长的 ZnO 薄膜拓扑形貌.从图 4 可以看到,对于未处理的蓝宝石基片, ZnO 薄膜的表面岛呈现出三种特征:表面光滑的竹笋状表面岛(A)、不规则形状的粗糙表面岛(B)和表面光滑的三棱台形表面岛(C).A 类表面岛的尺寸相对较小,平均高度较高;B 类表面岛的表面相对平坦,部分表面岛存在

表面沟槽.定量分析表明,A 类表面岛的斜面与扫描平面之间的夹角在  $50^\circ$  左右,B 类表面岛的顶面与扫描平面几乎平行,C 类表面岛的斜面与扫描平面之间夹角在  $30^\circ$  左右,表面岛的顶面与扫描平面之间夹角在  $10^\circ$  左右.XRD 分析显示,此时的薄膜呈高度的  $c$  轴取向,说明这三种表面岛均是沿  $[001]$  方向生长的,而表面岛之间的形貌差异可能与生长极性有关.Sakurai 等人<sup>[23]</sup>发现,在富 Zn 环境下,在  $-c$  取向的 ZnO 基片上同质外延薄膜具有平坦的表面形貌,而在  $+c$  取向的 ZnO 基片上, ZnO 薄膜呈现光滑的山丘状形貌.因此,我们推测,光滑的表面岛(A 和 C)可能是 ZnO 在基片的  $+c$  极性面上的外延,而粗糙的 B 类表面岛则是  $-c$  极性面上 ZnO 的外延生长.我们认为,未处理的蓝宝石基片表面实际上存在 Al 表面和 O 表面两种,从而导致不同表面岛的生长极

性的不同. Al 表面呈 +  $c$  极性, 使得 ZnO 以 A 和 C 类表面岛形貌生长; O 表面为 -  $c$  极性, 导致 ZnO 以 B 类表面岛形貌生长. ZnO 薄膜所呈现的这种双极性生长形貌特征与基片表面形貌分析结果是一致的.

蓝宝石基片经真空退火处理后, ZnO 薄膜的生长形貌与基片未处理时十分类似, 但此时 A 类表面岛的比例和尺寸都明显减小, 且斜面与扫描平面之间的夹角也减小为  $30^\circ$  左右; B 类表面岛转变成更为平坦的 E 类表面岛, 且比例明显增加, 粗糙度也有所降低, 表面岛的形状以四棱柱为主, 尺寸在  $300\text{ nm}$

左右; 同时, 薄膜中出现了一些山脊状表面岛( D ), 与图 4(a) 中的 C 类表面岛十分相似, 表面岛的斜面与扫描平面之间的夹角在  $10^\circ$  左右. XRD 分析结果显示 ZnO 薄膜的高  $c$  轴织构特征没有变化. 因此, 我们认为, 不同的表面岛形貌意味着此时的蓝宝石基片表面仍然存在着 Al 表面和 O 表面两种状态. 与未处理的基片表面相比, 只是两种状态的比例有所不同. D 类表面岛比例的增加, 说明真空退火过程可以导致基片上 O 表面区域的增加, 这可能与蓝宝石基片上 O 表面更稳定有关.

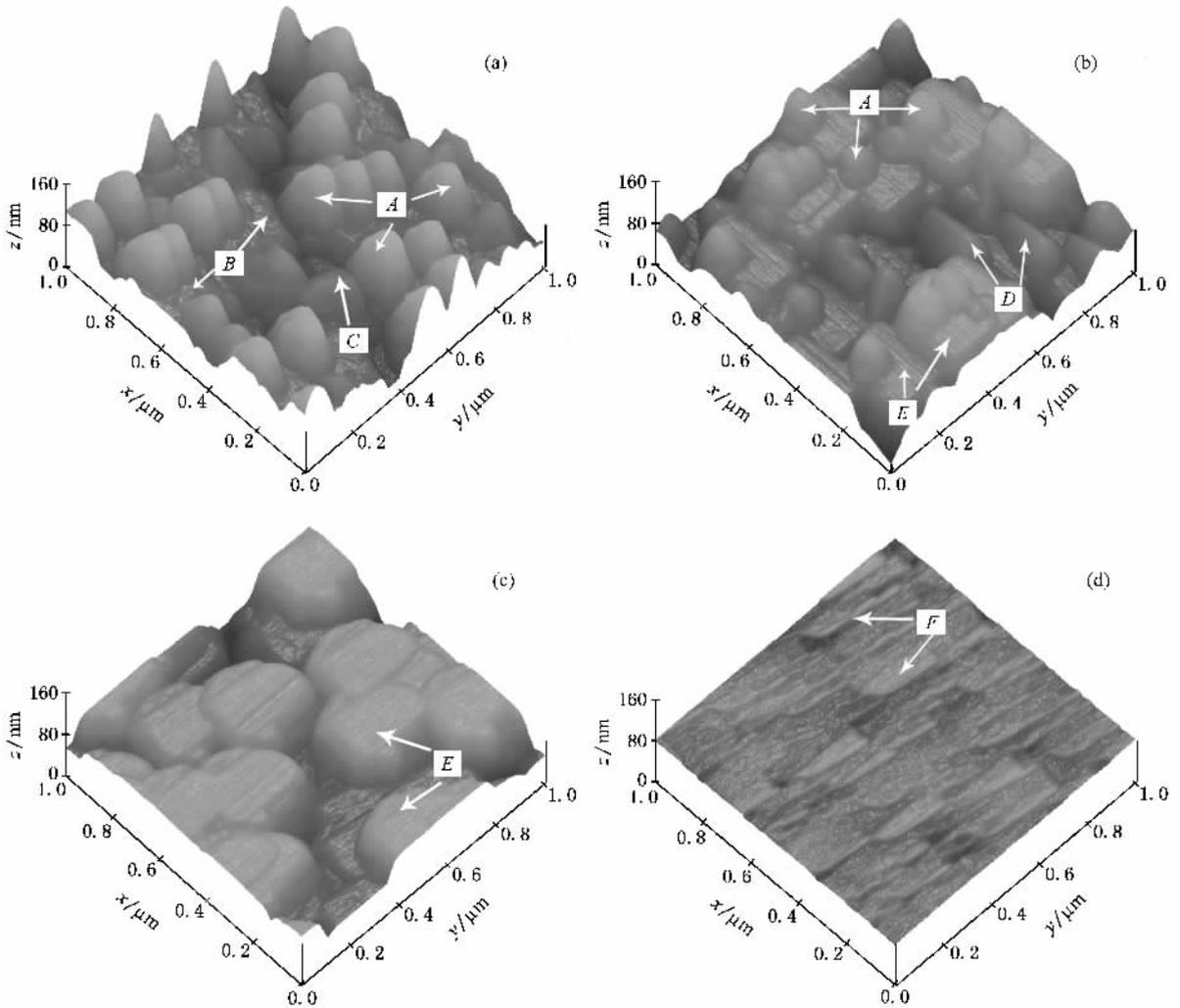


图 4 ZnO 薄膜在不同处理基片上的 AFM 图 (a) 未处理 (b)  $750^\circ\text{C}$  真空退火 (c)  $750^\circ\text{C}$  氮气退火 (d)  $750^\circ\text{C}$  氧气退火

与真空退火和基片未处理时明显不同, 在氮气环境退火后的基片上生长的 ZnO 薄膜具有单一的表面岛形貌. 表面岛与图 4(b) 中的 E 类表面岛十分相似, 但表面岛的尺寸有所增加, 在  $350\text{ nm}$  左右. 这

一结果与在等离子体氮化后的蓝宝石基片上生长的 ZnO 薄膜形貌是非常相似的<sup>[24]</sup>. 因此, 我们推测, 此时的 ZnO 成核过程可能与 AlN 结构有关. AlN 也属于六方晶系, 其晶格常数为  $a = 0.3112\text{ nm}$ ,  $c =$

0.4980 nm,与 ZnO 晶格之间的失配度仅为 4.5%,远小于蓝宝石与 ZnO 晶格之间的失配度.因此 ZnO 更容易在 AlN 表面上成核.正是基于在氮气环境退火后的基片上 ZnO 薄膜形貌与蓝宝石基片表面氮化后的结果具有很好的一致性,我们才认为氮气环境退火有可能导致蓝宝石基片表面存在局域氮化的区域,从而成为 ZnO 薄膜的成核点.同时,平坦的表面岛形貌意味着此时的 ZnO 薄膜属于  $-c$  极性面上的生长模式,这与蓝宝石基片经高温 ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) 氮化后具有 N 表面状态是一致的<sup>[19]</sup>.需要指出的是,尽管蓝宝石基片在氮气环境下退火后可以改善 ZnO 薄膜的结晶质量和生长极性,但此时的薄膜的表面粗糙度仍然没有明显的改善,约为 17 nm,比真空退火基片时的薄膜粗糙度略低,这对 ZnO 薄膜在光电器件方面的应用是十分不利的.

当基片在氧气环境中退火处理以后,ZnO 薄膜的表面形貌发生了显著变化,与前面的薄膜表面形貌截然不同.从图 4(d)中可以看到,此时的表面岛(F)呈鳞片状,表面岛具有明显的非对称生长特征,较长的尺寸约为 250 nm,较短的尺寸约为 150 nm,而且表面岛之间的高度差异非常小.定量分析结果显示,此时的 RMS 仅为 1.5 nm,说明薄膜表面非常平滑.XRD 分析显示,蓝宝石基片经氧气环境退火处理后,ZnO 薄膜的高  $c$  轴取向的织构特征与其他基片处理方法相比,并无显著的差异.因此,根据 ZnO 薄膜的拓扑形貌特征,我们认为,此时的 ZnO 薄膜仍属于  $-c$  极性面上的生长模式.导致这一生长模式出现的主要原因是由于氧气环境退火过程中蓝宝石基片的 Al 表面被充分氧化,形成了完全的 O 表面,从而使得外延的 ZnO 薄膜呈现  $-c$  极性面上的生长特征.

### 3.3. ZnO 薄膜形貌的标度分析

为了定量地描述薄膜表面形貌的变化,我们对薄膜的 AFM 表面形貌像进行了 1DPSD 分析.根据定义<sup>[25,26]</sup>,一维功率谱密度为

$$1\text{DPSD}(f) = \frac{1}{L} \left| \int_0^L y(x) e^{i2\pi fx} dx \right|^2, \quad (1)$$

其中,  $L$  为扫描长度,  $y(x)$  为轮廓线,  $f$  为空间频率,  $x$  为该区域扫描方向的坐标值.由于 AFM 拓扑形貌像的分辨率由扫描范围和像素点所决定,而 AFM 的像素点一般为  $256 \times 256$ ,所以选择合适的扫描范围对于提高 1DPSD 的可靠性非常重要.图 5 是不同方法处理的蓝宝石基片上 ZnO 薄膜的 RMS 随扫描范

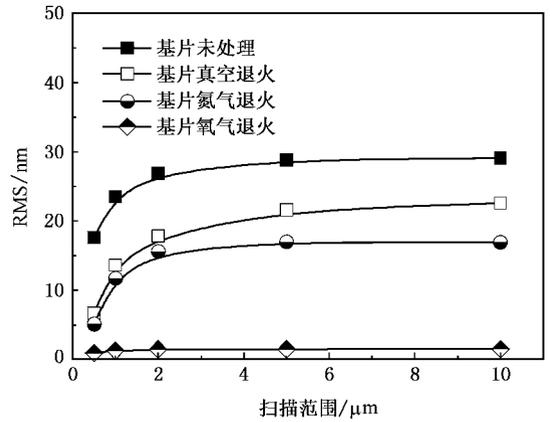


图 5 不同方法处理的蓝宝石基片上 ZnO 薄膜 RMS 随扫描范围的变化

围的变化.从图 5 可以看出,RMS 随扫描范围的增加而逐渐增加,当扫描范围大于  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  后,RMS 基本趋于稳定.因此,我们认为选择  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的 AFM 图像作为 1DPSD 分析是比较合适的.

图 6 是不同方法处理的基片上 ZnO 薄膜的 1DPSD 谱.从图 6 可以看到,1DPSD 与频率之间的 log-log 关系曲线可划分为两个区域:低频平台区和高频线性区.低频平台区意味着扫描方向上缺乏局域关联,而高频线性区域与表面形貌的自仿射结构有关<sup>[25]</sup>.根据薄膜生长的标度理论,在一定范围内,薄膜表面形貌的自仿射结构呈指数衰减,即

$$1\text{DPSD}(f) = K_0 f^{-\gamma}, \quad (2)$$

其中  $K_0$  是常数,而  $\gamma$  与标度指数  $\alpha$  和扫描维数  $d$  之间的关系为

$$\alpha = \frac{1}{2}(\gamma - d). \quad (3)$$

通过对高频线性区做线性拟合,可以得到不同退火蓝宝石基片上生长 ZnO 薄膜的高频直线区的  $\gamma$  值分别为 4.15, 3.63, 3.48 和 3.55,所对应的标度指数  $\alpha$  分别为 1.58, 1.32, 1.24 和 1.28.可以看到,蓝宝石基片在不同环境下的高温退火,可以使 ZnO 薄膜的标度指数明显减小,这主要与薄膜表面粗糙度的降低有关.可以根据  $\gamma$  值和平台非局域关联区域的数值  $1\text{DPSD}(1/L)$ ,可以确定表面形貌自仿射结构的关联长度  $\xi$ <sup>[22]</sup>,即图 4 中的直线交点所对应的长度:

$$\xi = \exp \left\{ \frac{\ln[ \text{PSD}(1/L) ] - \ln K_0}{\gamma} \right\}. \quad (4)$$

对于未处理、真空退火、氮气退火和氧气退火等

方法处理的蓝宝石基片, ZnO 薄膜表面形貌的自仿射关联长度分别为 619, 840, 882 和 500 nm. 与未处理的基片相比, 蓝宝石基片经真空退火和氮气环境退火处理后, ZnO 薄膜表面形貌的自仿射关联长度明显增加, 而基片的氧气环境退火导致薄膜表面形貌的自仿射关联长度的减小. 表面形貌自仿射结构的关联长度是晶粒尺度的反映. 因此, 这一结果说明, 不同的基片处理方法对 ZnO 薄膜的结晶质量有较大的影响.

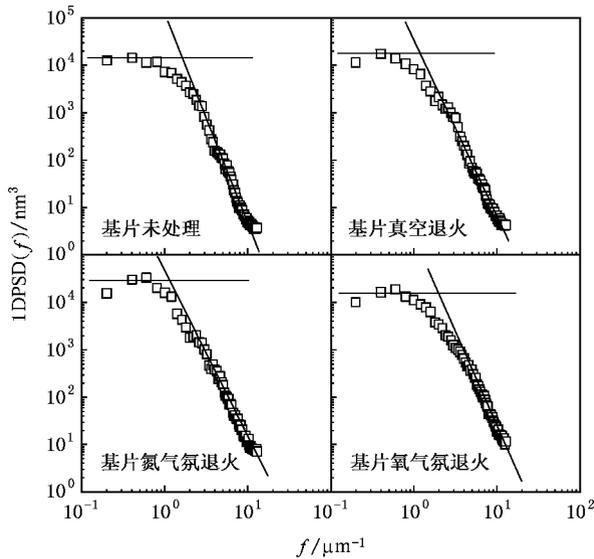


图 6 薄膜在不同退火基片下的 1DPSD 谱(扫描范围为  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , 共  $256 \times 256$  个像素点)

## 4. 结 论

(1) 在不同的退火条件下, 蓝宝石基片表面结构之间没有本质差异, 均以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主, 但基片表面形貌的变化较大. 真空退火处理后, 基片表面形成了高密度的表面岛, 表面粗糙度较大; 在氮气环境中退火后, 基片的表面岛密度较低, 表面粗糙度较小; 在氧气环境中退火的基片表面形貌介于真空退火和氮气环境退火之间.

(2) 在不同方法处理的蓝宝石基片上生长的 ZnO 薄膜均具有高  $c$  轴取向的织构特征, 但薄膜的表面形貌差异较大. 基片经真空退火处理后, ZnO 薄膜的生长形貌与基片未处理时十分类似, 同时具有  $+c$  和  $-c$  极性面外延两种表面岛特征, 但二者的比例有所不同. 基片经氮气环境退火后, ZnO 薄膜的生长形貌具有单一的  $-c$  极性面外延特征, 晶粒尺寸较大, 但薄膜表面粗糙度没有明显改善; 基片经氧气环境退火后, ZnO 薄膜的生长形貌仍为  $-c$  极性面外延特征, 薄膜表面粗糙度显著降低, 仅为 1.5 nm.

(3) 蓝宝石基片在不同环境下的高温退火, 可以使 ZnO 薄膜的标度指数明显减小, 主要是薄膜表面粗糙度降低的结果. 对于未处理、真空退火、氮气退火和氧气退火等方法处理的蓝宝石基片, ZnO 薄膜表面形貌的自仿射关联长度分别为 619, 840, 882 和 500 nm.

[ 1 ] Stolt L, Hedstrom J, Kessler J, Ruckh M, Velthaus K O, Schock H W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 597  
 [ 2 ] Wacogne B, Roe M P, Pattinson T J, Pannell C N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1674  
 [ 3 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230  
 [ 4 ] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257  
 [ 5 ] Ryu Y R, Kim W J, White H W 2000 *J. Cryst. Growth.* **19** 419  
 [ 6 ] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1996 *In the Proceeding of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors, Berlin* Scheffler M, Zimmermann R ed. (Singapore :World Scientific) **2** 1453  
 [ 7 ] Sun C W, Liu Z W, Qin F W, Zhang Q Y, Liu K, Wu S F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1390 ( in Chinese) [ 孙成伟、刘志文、秦福文、张庆瑜、刘 琨、吴世法 2006 物理学报 **55** 1390 ]

[ 8 ] Fang Z B, Gong H X, Liu X Q, Xu D Y, Huang C Y, Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 ( in Chinese) [ 方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春月、王印月 2003 物理学报 **52** 1748 ]  
 [ 9 ] Sun C W, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 ( in Chinese) [ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430 ]  
 [ 10 ] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, Segawa Y 1997 *Solid. State. Commun.* **103** 459  
 [ 11 ] Iwata K, Fons P, Yamada A, Matsubara K, Niki S 2000 *J. Cryst. Growth.* **209** 526  
 [ 12 ] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3257  
 [ 13 ] Ryu Y R, Zhu S, Look D C, Wrobel J M, Jeong H M, White H W 2000 *J. Cryst. Growth.* **216** 330  
 [ 14 ] Wen X M, Ohno N, Zhang Z M 2001 *Chin. Phys.* **10** 874  
 [ 15 ] Wang Z J, Wang Z J, Li S C, Wang Z H, Lü Y M, Yuan J S 2004 *Chin. Phys.* **13** 750

- [ 16 ] Özgür Ü , Alivov Ya I , Liu C , Teke A , Reshchikov M A , Doğan S , Avrutin V , Cho S J , Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **89** 41301
- [ 17 ] Mei Z X , Wang Y , Du X L , Ying M J , Zeng Z Q , Zheng H , Jia J F , Xue Q K , Zhang Z 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7108
- [ 18 ] Wang Y , Du X L , Mei Z X , Zeng Z Q , Ying M J , Yuan H T , Jia J F , Xue Q K , Zhang Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 51901
- [ 19 ] Mei Z X , Du X L , Wang Y , Ying M J , Zeng Z Q , Zheng H , Jia J F , Xue Q K , Zhang Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 112111
- [ 20 ] Chen Y , Ko H , Hong S , Yao T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 559
- [ 21 ] Kato H , Miyamoto K , Sano M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4562
- [ 22 ] Gu J F , Liu Z W , Liu M , Fu W J , Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2369 ( in Chinese ) [ 谷建峰、刘志文、刘明、付伟佳、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 2369 ]
- [ 23 ] Sakurai K , Kanehiro M , Nakahara K , Tanabe T , Fujita S , Fujita S 2000 *J. Cryst. Growth* **209** 522
- [ 24 ] Kaidashev E M , Lorenz M , Wenckstern H von , Rahm A , Semmelhack H C , Han K H , Benndorf G , Bundesmann C , Hochmuth H , Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3901
- [ 25 ] Biscarini F , Samori P , Greco O , Zamboni R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3090
- [ 26 ] Lita A E , Sanchez J E Jr 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 876

## Effect of sapphire substrate pre-treatment on the growth of ZnO films<sup>\*</sup>

Liu Ming   Liu Zhi-Wen   Gu Jian-Feng   Qin Fu-Wen   Ma Chun-Yu   Zhang Qing-Yu<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams ,

Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China )

( Received 14 March 2007 ; revised manuscript received 13 June 2007 )

### Abstract

Using the reactive radio-frequency magnetron sputtering method , ZnO thin films were deposited on pretreated ( 100 ) sapphire substrates . The effect of substrate pretreatments on the growth of ZnO films was studied with the structural and morphological characterization using atomic force microscopy , reflection high-energy electron diffraction and X-ray diffraction . It was found that both the original substrate and the substrates annealed in vacuum (  $8 \times 10^{-4}$  Pa ) , nitrogen atmosphere ( 40 Pa ) , and oxygen atmosphere ( 40 Pa ) at 750 °C for 4 h have the same surface structure that can be indexed to be  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( 001 ) . The surface morphologies of the substrates are different from each other . All the ZnO films grown on the substrates are highly *c*-axis textured . Their morphologies , however , are related to the pretreatment . For the substrate annealed in vacuum , the film has the morphology with  $-c$  and  $+c$  epitaxial islands , similar to ZnO grown on the untreated substrate . For the substrate annealed in nitrogen , the film has the morphology with only  $-c$  epitaxial islands and has quite large grains and surface roughness . For the substrate annealed in oxygen , the films also has the morphology with  $-c$  epitaxial islands , but the surface is much smoother . The surface roughness is as small as 1.5 nm .

**Keywords :** ZnO film , reactive radio-frequency magnetron sputtering , substrate pretreatments , morphological analysis

**PACC :** 7280E , 6855 , 6810J , 6116P

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10605009 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author . E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn