

文章编号: 1000-7032(2010)02-0209-05

# Si(001)衬底上闪锌矿 ZnO 的制备与分析

詹华瀚, 黄斌旺, 吴雅苹, 陈晓航, 李书平, 康俊勇

(厦门大学 福建省半导体材料与应用重点实验室 物理系及半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用分子束外延方法在室温下于 Si(001) 表面上生长 ZnO 材料。实验发现: 样品为闪锌矿和六角结构的 ZnO 混合多晶薄膜, 其表面分布着一系列具有一定取向的近似长方形的纳米台柱结构。在不同参数的高温退火后, 这些梯形台柱将变小, 形成梯形纳米环, 或分解为较小的纳米柱及其团簇结构等。分析表明: ZnO 混合多晶薄膜的形成, 以及表面纳米台柱的演变, 与 Si(001) 衬底、较低温的生长温度及热效应等因素相关联。

**关键词:** 闪锌矿结构; 氧化锌; 分子束外延生长; 硅(001)

**中图分类号:** O472.1; O482.31 **PACS:** 68.55.-a; 78.55.Et **PACC:** 7360F; 7855E **文献标识码:** A

## 1 引 言

氧化锌(ZnO)以其独特的物理特性和广阔的应用前景引起人们的广泛关注和研究,近年来取得了较大的进展。理论计算分析表明,亚稳态的闪锌矿结构 ZnO 相当稳定,在器件应用上可能在诸如共价性、低载流子散射、高掺杂效率等方面比六角结构的 ZnO 更具优势,并可能有助于突破 ZnO 的 p 型掺杂这一难点。因此,研究制备闪锌矿结构 ZnO 成为 ZnO 基材料及应用中相当重要的一个课题<sup>[1,2]</sup>。

相对于六角结构的 ZnO,单晶的闪锌矿结构 ZnO 更难获得,已经报道的闪锌矿 ZnO 的制备方法包括以下几种:(1)在半绝缘的 GaAs(001)上用分子束外延(MBE)生长<sup>[2,3]</sup>;(2)在蓝宝石上热氧化闪锌矿的 ZnS 薄膜<sup>[4]</sup>;(3)采用 Sol-gel 法在 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)多层上制备 ZnO 薄膜<sup>[5]</sup>。在上述三种方法中,都使用了闪锌矿的 ZnS 作为成核或界面层。而在硅(001)表面上,由于 ZnO 和 Si 间存在着极大的晶格失配,直接在上面制备闪锌矿结构 ZnO 非常困难,尝试极少且鲜有成功案例<sup>[2,6]</sup>。通常,闪锌矿结构的 ZnO 材料中常常混有六角结构的晶粒,反之亦然,而且材料表面上容易形成闪锌矿台柱结构和六角状纳米结构<sup>[7-9]</sup>。

最近,我们尝试室温下在 Si(001)衬底上外延 ZnO 薄膜,通过原位扫描隧道显微镜(STM)观测到一种梯形纳米结构及其在高温热退火后的演化,观测到梯形台柱和环状纳米结构。使用 XRD 分析表明,样品主要为闪锌矿结构并杂有六角的 ZnO 晶粒。我们认为:闪锌矿结构 ZnO 在 Si(001)的形成和 Si 衬底本身的立方结构、低温条件生长,以及高精度高可控的 MBE 生长技术有关。本文介绍这些样品的制备,以及表面、结构和光学特性分析,并简单讨论其生长机理。

## 2 实 验

制备样品及 STM 测量采用 OMICRON 公司的 MBE 和扫描探针显微镜(SPM)联合系统。系统中 MBE 和 SPM 两个即独立又关联的超高真空子系统由隔离阀分开,SPM 样品可以在两个系统间相互传递。除了 SPM 之外,联合系统的原位测试设备还包含 Horiba Jobin Yvon 的椭偏仪和 STAIB 公司的高能电子衍射谱仪。

放入生长室前,Si(001)衬底分别使用丙酮、乙醇、去离子水等超声清洗,每次 10 min,随后被放入 SPM 室并进行 1 h 的高温处理。当衬底冷却后,将其传送到 MBE 生长室内,在室温下开始生长 ZnO 薄膜。操作台以 4 r/min 转动。样品的生长速度控制在 100 nm/h 左右,生长室的气压保持

收稿日期: 2009-11-25; 修订日期: 2010-01-20

基金项目: 福建省自然科学基金(2009J01267)资助项目

作者简介: 詹华瀚(1969-),男,福建人,博士,主要从事半导体材料的制备表征和器件应用等方面的研究。

E-mail: hhzhan@163.com, Tel: (0592)2185450

在  $8.4 \times 10^{-4}$  Pa, 氧气的功率和流量分别控制在 200 W 和 1 sccm。每个样品都生长 1 h 以控制其厚度在 100 nm 左右。为了便于下面的讨论, 这里将原生样品标为样品 A, 而把经过 UHV 下一系列高温退火的样品标为样品 B。

本文给出的 STM 图像都是在 2.0 V 正偏下测量的。此外, XRD  $2\theta$  扫描使用了 PANalytical X'Pert PRO 系统, 采用 Cu  $K\alpha$  线 ( $\lambda = 0.15418$  nm), 探测器为 X'celerator, 样品放在玻璃片上。简单的光致发光 (PL) 测量采用了一个 248 nm KrF 激光器, 并用 Avantes Spectrometer 2048  $\times$  14 来采集信号。

### 3 结果与讨论

从 STM 图 1(a) 我们看到, 在 Si(001) 上样品 A 的表面呈现了一系列梯形台柱结构, 尺寸大约为  $60 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ 。梯形的长边都朝向同一个方向, 为方便计, 我们把这一方向标为 D1, 梯形的四个角分别为  $90^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $60^\circ$  和  $120^\circ$ 。具有垂直边角的梯形结构的形成暗示着薄膜中存在立方相。而  $60^\circ$  和  $120^\circ$  边角则表现了六角结构相的存在。由于表面上的立方对称特征明显于六角特

征, 我们认为薄膜主要由闪锌矿 ZnO 组成, 夹杂着六角 ZnO 晶粒。在图 1(a) 的放大图 1(b) 中, 我们可以观察到有部分长方形台柱, 台柱的表面上可以看到较明显的多层结构, 但梯形/长方形台柱的边沿不是非常平直。表面上还有一些不规则的小条。剖面分析表明这些台柱的高度大约为 3 nm, 误差在 1~2 个原子层内。

经过 0.6 A 的电流高温退火后, 梯形台柱变成较小的梯形环, 典型尺寸为  $30 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$  如图 1(c) 所示。梯形环中心是一个三角孔洞, 深度和边长大约为 1.5 nm 和 10 nm。这些梯形环看起来像由样品 A 表面上的梯形台柱分裂而成。在梯形环附近还可以观察到较小的单元及他们的三角状团簇, 尺度分别为  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$  和  $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ 。进一步使用 0.8 A 电流退火后, 梯形环变成了一些堆垛的小单元, 如图 1(d) 所示。在经历了 1.0 A 和 1.2 A 电流的退火后, 这些堆垛也分解了, 而且小单元们变大, 尺寸更加一致, 并开始聚合成花状团簇。如图 1(e) 和 1(f) 所示。这些小单元尺度长宽高大约为  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$ 。表面粗糙度分析表明: 样品表面经历了从较大的梯形台柱到梯形环, 并最后演变成小单元团

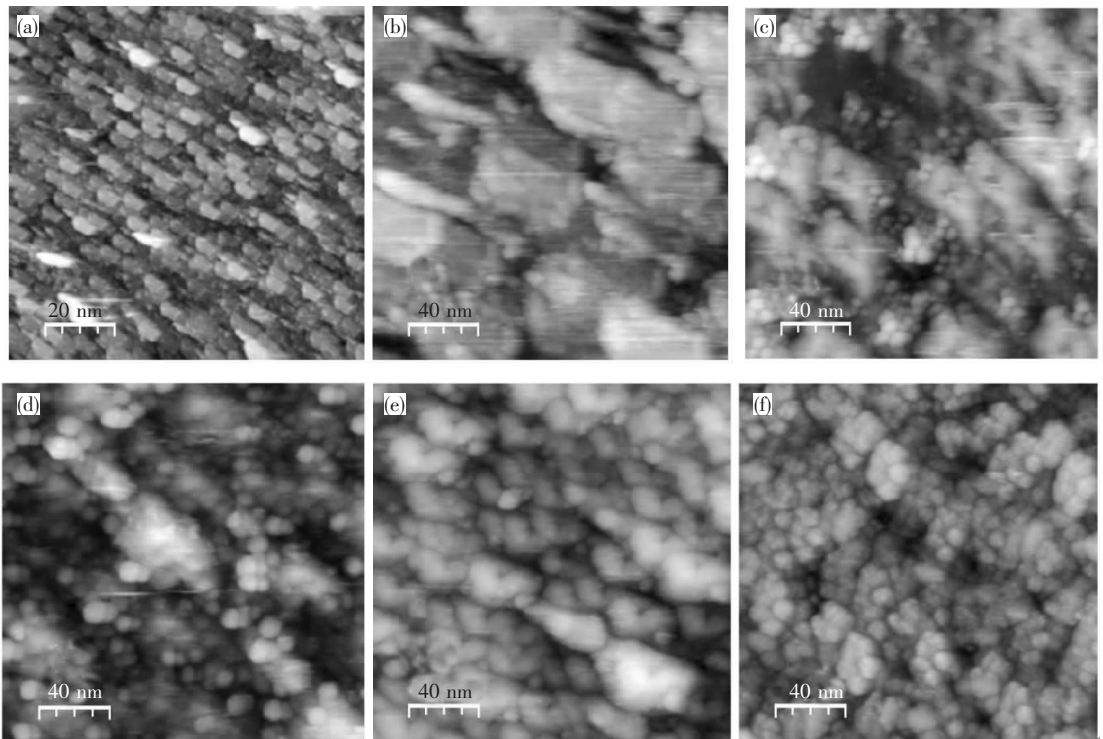


图 1 STM 图 (a) 原生样品 A, 扫描范围为  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ; (b) 为 (a) 图的放大, 范围为  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ; (c~f) 分别经过 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 A 电流高温退火后的样品, 每步的退火时间为 10 min。

Fig. 1 STM images of (a) sample A, as-grown sample in  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ; (b) as-grown sample A in  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ; (c~f) sample B annealed with 0.6, 0.8, 1.0, and 1.2 A for 10 min at each annealing step.

簇这一系列过程,粗糙度的中心峰位以及最大高度亦分别地从 4 nm 和 8 nm 转变为 6 nm 和 12 nm。

样品表面梯形纳米结构的形成表明材料中主要为闪锌矿结构的 ZnO,同时梯形台柱或环的  $60^\circ$  和  $120^\circ$  角,也说明了六角结构 ZnO 的存在。当然,样品表面从梯形纳米结构演变为小单元的团簇结构,并不能表示闪锌矿结构 ZnO 已经完全或部分转变为六角结构的 ZnO。

图2显示样品 A 和 B 的光致发光(PL)谱。它们都有一个明显的 ZnO 带边发光峰,分别位于 3.22 eV 和 3.30 eV。和文献报道的 3.27 eV 相比较,样品的带边发光的峰位有些偏移,且不是很尖锐。另外,在 2.5 eV 处存在与杂质深能级相关的发光,在退火后明显减弱。退火前后带边发光峰的能量移动大约为  $\Delta E \approx 0.08$  eV,这与人们所熟知的闪锌矿 ZnO 和六角 ZnO 之间的带边位置差很相近<sup>[2, 15, 16]</sup>。由于带边发光峰的移动与许多因素有关,比如高温退火后晶格弛豫、应力减小等,因此尽管 PL 实验结果可能与闪锌矿结构转变为六角结构有关,但需要进一步的 XRD 分析。

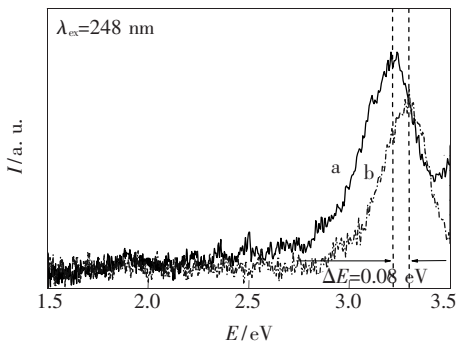


图2 光致发光光谱(a)样品 A;(b)样品 B。

Fig. 2 PL spectrums for as-grown sample A (a) and Annealed sample B (b).

样品的 XRD  $2\theta$  扫描显示样品为多晶薄膜,谱图上呈现出多个晶向的谱峰,如图3所示。图中 S-, W- 和 Z- 分别指示硅衬底、六角 ZnO、闪锌矿 ZnO 的衍射峰。由于 ZnO 薄膜的厚度只有 100 nm 左右,我们可以观测到硅衬底的  $69.5^\circ$  和  $76.5^\circ$  的 S-(400) 和 S-(331) 峰<sup>[10, 11]</sup>。六角 ZnO 的衍射峰 W-(002), W-(102), W-(110), W-(103) 和 W-(200) 分别位于  $34.5^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $57.0^\circ$ ,  $63.5^\circ$  和  $67.0^\circ$ , 这与文献中的数据相当一致<sup>[12~14]</sup>。分

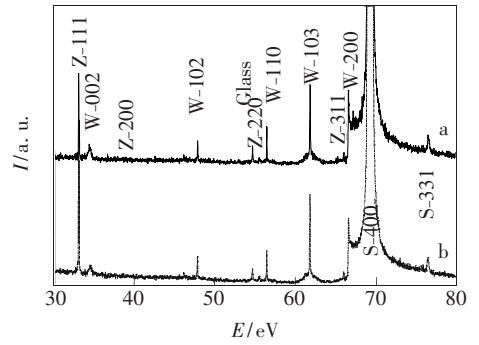


图3 多晶 XRD 谱。(a)样品 A,(b)样品 B,其中 S-、W-、Z- 分别对应于硅衬底、六角结构 ZnO、闪锌矿结构 ZnO 所对应的衍射峰。

Fig. 3 Polycrystalline XRD of as-grown Sample A (a) and annealed Sample B (b), where S-, W- and Z- refer to silicon substrate, wurtzite ZnO and zincblende ZnO peaks, respectively.

析表明:剩下的三个峰是闪锌矿结构的 Z-(111), Z-(220) 和 Z-(311) 峰,分别位于  $33^\circ$ ,  $57.5^\circ$  和  $68.0^\circ$ , 其中的 Z-(111) 峰最强。可能因为样品厚度的限制,位于  $39.5^\circ$  的 Z-(200) 峰没有被观测到。根据 Z-(111) 峰推出在 Si(002) 上 ZnO 的晶格常数为 0.468 nm, 略大于常见报道的数值 0.418 ~ 0.463 nm<sup>[17, 18]</sup>。

在样品 A 中,Z-(111) 峰和 W-(002) 峰的半峰全宽分别为  $0.11^\circ$  和  $0.5^\circ$ 。而在样品 B 中,对应的数值分别为  $0.12^\circ$  和  $0.6^\circ$ 。在两个样品中,Z-(111) 峰和 W-(002) 峰的位置并没有显著的变化,而且两个样品的 XRD 谱没有太大的不同,这表明样品 B 中的闪锌矿结构相当稳定,而且热退火的效果可能没有上述 PL 结果和我们所预期的那么明显,即闪锌矿结构的 ZnO 并没有发生太多的六角相变。

以下简要分析闪锌矿结构 ZnO 在 Si(001) 衬底上的形成机制。显然,单纯依赖立方对称的 Si 衬底是不够的,因为有很多 Si(001) 上制备 ZnO 材料的研究报道,但成功实现闪锌矿结构 ZnO 并被观察到的则鲜有报道。由于晶体质量可以较好地通过优化生长环境的真空气压,调整衬底温度和生长速率等,高精度高可控性的具有超高真空(UHV)生长环境的 MBE 生长技术必不可少;而化学气相沉积法、磁控溅射等方法可以用来制备 ZnO 材料,但存在着生长环境的真空较差,生长速度较快而难控制等不足,致使亚稳态的闪锌矿结

构较难于实现。

本实验中,由于采用了 Si(001)衬底,较低的生长温度(室温),高可控的 MBE 生长技术,在衬底影响下,开始外延时将优先成核为闪锌矿结构的 ZnO。由于 Si(001)和 ZnO 之间存在着较大的晶格失配,衬底的影响随着厚度增加而减弱,外延生长将更加有利于六角结构的形成。在低温条件下,表面原子迁移率较低,表面结构调整的活跃度较小,致使在较厚的薄膜表面仍然能够存在较大比例的闪锌矿晶粒,并能够被 UHV 下的 STM 观察到。我们猜测高温退火后的样品中可能存在较大比例的六角结构 ZnO,但我们的 XRD 分析表明,退火前后的结构分析变化不大。此外,从样品表面上可以发现,由于闪锌矿结构和六角结构互为共存容易导致

多晶生长这一特性,类似于其他衬底上的闪锌矿 ZnO 的制备,在 Si(001)上直接实现高质量单晶 ZnO 还有漫长的历程。

## 4 结 论

我们使用 MBE 方法在 Si(001)上直接外延生长 ZnO 薄膜,通过原位 STM、PL 和 XRD 分析表明样品为多晶闪锌矿结构的 ZnO,并混杂有六角结构晶粒。在原生和退火后的样品上,我们首次观察到一种纳米梯形结构及其演化过程。尽管 STM、PL 分析表明在退火前后样品的表面和 PL 光谱发生了较大变化,但 XRD 分析表明,在退火后仍然存在着相当高比例的闪锌矿结构 ZnO。我们认为闪锌矿结构 ZnO 的形成与硅衬底、低温生长和 MBE 生长技术相关联。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4):041301-1-103.
- [ 2 ] Ashrafi A, Jagadish C. Review of zincblende ZnO:Stability of metastable ZnO phases [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(7):071101-1-12.
- [ 3 ] Ashra A, Ueta A, Kumano H, *et al.* Role of ZnS buffer layers in growth of zincblende ZnO on GaAs substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, **221**(1-4):435-439.
- [ 4 ] Lee G H, Kawazoe T, Ohtsu M. Room temperature near-field photoluminescence of zinc-blend and wurtzite ZnO structures [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **239**(3-4):394-397.
- [ 5 ] Kim S K, Jeong S Y, Cho C R. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by annealing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(4):562-564.
- [ 6 ] Yoo Y Z, Osaka Y, Fukumura T, *et al.* High temperature growth of ZnS films on bare Si and transformation of ZnS to ZnO by thermal oxidation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(5):616-618.
- [ 7 ] Ashrafi A, Ueta A, Avramescu A, *et al.* Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(5):550-552.
- [ 8 ] Ashrafi A. Heterointerfaces of stable and metastable ZnO phases [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**(5):2342-2346.
- [ 9 ] Agouram S, Perez J Z, Munoz-Sanjose V. Structural and morphological characterizations of ZnO films grown on GaAs substrates by MOCVD [J]. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc.*, 2007, **88**(1):83-87.
- [ 10 ] He D, Wang J Y, Mittemeijer E J. The initial stage of the reaction between amorphous silicon and crystalline aluminum [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(9):093524-1-9.
- [ 11 ] Subasri R, Näfe H. Phase evolution on heat treatment of sodium silicate water glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2008, **354**(10-11):896-900.
- [ 12 ] Sun C W, Jeong J S, Lee J Y. Microstructural analysis of ZnO/ZnS nanocables through Moire's fringe induced by overlapped area of ZnO and ZnS [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **294**(2):162-167.
- [ 13 ] Zeng J H, Fua H L, Louc T J, *et al.* Precursor, base concentration and solvent behavior on the formation of zinc silicate [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**(5):1106-1110.
- [ 14 ] Qiu X, Li L, Li G. Nature of the abnormal band gap narrowing in highly crystalline Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(11):114103-1-3.

- [15] Oshikiri M, Aryasetiawan F. Band gaps and quasiparticle energy calculations on ZnO, ZnS, and ZnSe in the zinc-blende structure by the GW approximation [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(10):10754-1-4.
- [16] Lee G H, Kawazoe T, Ohtsu M. Difference in optical bandgap between zinc-blende and wurtzite ZnO structure formed on sapphire (0001) substrate [J]. *Solid State Commun.*, 2002, **124**(5-6):163-165.
- [17] Zhou S M, Gong H C, Zhang B, *et al.* Synthesis and photoluminescence of a full zinc blende phase ZnO nanorod array [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(17):175303-1-4.
- [18] Snedeker L P, Risbud A S, Masala O, *et al.* Organic phase conversion of bulk (wurtzite) ZnO to nanophase (wurtzite and zinc blende) ZnO [J]. *Solid State Sci.*, 2005, **7**(12):1500-1505.

## Growth and Investigation of Zincblende ZnO on Si(001)

ZHAN Hua-han, HUANG Bin-wang, WU Ya-ping, CHEN Xiao-hang, LI Shu-ping, KANG Jun-yong

(Fujian Key Laboratory of Semiconductor Materials and Applications, Semiconductor Photonics Research

Center and Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In recent years, zinc oxide (ZnO) has received much attention due to its potential applications in blue and ultraviolet devices. High quality and high efficiency p-type doping is still a big challenge for their studies and device applications. Zincblende ZnO is suggested to be one possible key to overcome this obstacle. Metastable thin zincblende ZnO film has been realized on GaAs(001), sapphire, and Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) multilayered substrates using a ZnS buffer/interlayers for the growth. However, due to the very large lattice mismatching, silicon is not the idealist substrate for the epitaxial growth of single crystal ZnO, while a great variety of wurtzite ZnO nano-structures have been constructed on Si(001).

In this work, a plasma assistant molecular beam epitaxy was employed to grow the zincblende ZnO directly on Si(001) substrate at room temperature, and the growth kinetics was simply explored. The samples were grown and post-annealed under modulated growth conditions. They were zincblende polycrystalline embedded with wurtzite subdomains revealed by in-situ scanning tunneling microscopy and X-ray diffraction measurements. Nano trapezoid columns were observed on the as-grown samples. Nanostructural rings and clusters were depicted during the surface evolution after annealing.

Though the zincblende ZnO is quite stable in ambient conditions, the metastable phase can be realized only under some critical conditions, such as the initial stage of ZnO nucleation during the epitaxial growth. The wurtzite ZnO generally has a growth privilege over the zincblende ZnO. Since the silicon substrate has a cubic symmetry lattice, it could result in formation of the zincblende ZnO in square structure at the initial growth, especially under the very low epitaxial temperature, i. e. room temperature. With the increasing of the thin film thickness, the influence from the substrates decreases, then the growth turns to favor for more stable wurtzite structure. Thus, the samples became zincblende polycrystalline embedded with wurtzite subdomains. Though the surface experiences a series of evolutions under annealing, the investigations showed the phase transition from zincblende to wurtzite is not as remarkable as expected.

**Key words:** zincblende; ZnO; MBE; Si(001)

**CLC number:** O472.1; O482.31    **PACS:** 68.55.-a; 78.55.Et    **PACC:** 7360F; 7855E    **Document code:** A