

ZnO/Si(111)界面结构的同步辐射掠入射 X射线衍射研究*

赵朝阳 李锐鹏 孙 柏 徐彭寿[†] 张国斌 潘国强

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 在不同的衬底温度下,用脉冲激光沉积(PLD)方法制备了 c 轴高度取向的 ZnO 薄膜.采用同步辐射掠入射 X 射线衍射(GID)技术研究了 ZnO 薄膜与 Si(111)衬底的界面结构.GID 结果表明:不管衬底温度是 500℃ 还是 300℃,在无气氛下用 PLD 方法制备的 ZnO 外延膜均处于压应力状态,且随着 X 射线探测深度的增加,应力增大.结合常规 X 射线衍射技术,计算了薄膜内的双轴应力;给出了样品的泊松比和 c/a 值,得出两样品均接近理想的六方密堆积结构,偏离标准的 ZnO 值.综合各方面实验结果,说明衬底温度控制在 500℃ 时生长的 ZnO 薄膜具有较好的晶体质量.

关键词: ZnO; PLD; 掠入射衍射; 同步辐射

PACC: 6110M; 7280E; 8115I

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)11-1756-05

1 引言

近年来,由于蓝光和紫外光等短波长发光器件和激光器的巨大市场需求,宽禁带半导体材料的研究越来越受到人们的重视.ZnO 是一种新型的 II-VI 宽禁带直接带隙的半导体材料,室温下的带隙宽度为 3.37eV,激子束缚能高达 60meV,是制备紫外光电器件的理想候选材料^[1~3].由于目前主要的光电集成器件都是在 Si 衬底上实现的,兼之 Si 材料价格低廉,所以,在 Si 衬底上采用与现有大规模集成电路工艺相兼容的方式制作出发光器件,是光电集成领域中的重要课题.然而,由于 ZnO 外延膜和 Si 衬底之间有较大的晶格失配和热失配,会导致 ZnO 薄膜的晶格畸变,从而影响它的光学和电学性能.所以,了解 ZnO 外延膜与衬底界面处的结构,是十分必要的.

掠入射 X 射线衍射技术是一种基于 X 射线全反射的材料表层结构分析技术^[4].与常规的 X 射线衍射技术相比,其最大的优点是可以改变 X 射线的掠入射角来改变 X 射线在介质里的穿透深度,从而得到样品内部不同深度处的结构信息,是材料表面和界面结构分析的强有力工具.本文用同步辐射掠入射 X 射线衍射技术对在 Si(111)衬底上利用 PLD 方法制备的 ZnO 外延膜进行了研究.

2 实验

样品制备是在本实验室的 PLD 设备中进行的,在 PLD 系统的生长室中,有四个可以旋转的靶托和一个放置衬底的底座,靶和衬底之间的距离约为 50mm.生长室中的本底真空可达到 8×10^{-5} Pa.生长时为了保持 ZnO 薄膜的均匀生长,靶和衬底都以适当的速度旋转.实验采用 Si(111)作为衬底,所用的 ZnO 靶的直径为 25mm,由纯度为 99.99% 的 ZnO 粉末压制烧结而成,采用波长为 248nm 的 KrF 激光,以 45° 角入射到靶上.具体的生长条件:激光的单脉冲能量为 750mJ/P,脉冲频率为 3Hz,淀积时间为 40min,淀积时生长室真空为 1×10^{-4} Pa.本文制备了两个样品,除了外延膜的生长温度不同外(样品 A:500℃;样品 B:300℃),其他生长条件均相同.

样品的结构采用 XRD 和 GID 来分析,X 射线衍射仪所用的波长为 Cu 靶 $K\alpha$ 线 ($\lambda = 0.154056$ nm).掠入射 X 射线衍射实验是在合肥国家同步辐射实验室的 X 射线衍射与散射实验站进行的,实验所用衍射仪是 Huber 八圆 X 射线衍射仪,X 射线波长为 0.129nm,信号的探测利用 MarCCD 165 面探测器.它的优点是可以一次接受多个衍射面的信号,效率高,信号采集速度快.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50532070)

[†] 通信作者,Email:psxu@ustc.edu.cn

2007-05-09 收到

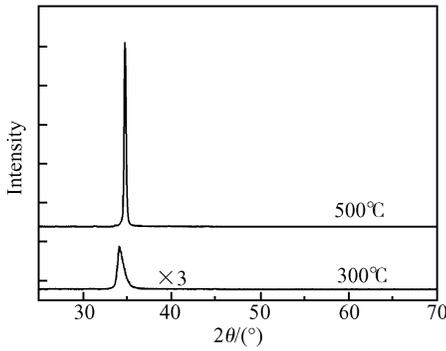


图 1 不同衬底温度下以 Si(111)为衬底用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱
 Fig.1 XRD patterns of ZnO films on Si(111) grown by PLD technique at various substrate temperatures

3 结果与讨论

3.1 常规 X 射线衍射结果

图 1 是样品 A 和样品 B 的常规 X 射线衍射图, 两个 ZnO 薄膜都展示了非常狭窄的(002)峰, 这说明用 PLD 方法生长出的 ZnO 薄膜是高度 c 轴取向的. 当衬底温度从 300°C 增加到 500°C 时, (002) 峰的强度迅速增加, 而峰的半高宽(FWHM)也从 0.391° 变化到了 0.164°, 这说明 ZnO 薄膜的结晶性随着衬底温度从 300°C 上升到 500°C 有了很明显的提高. 由图中样品 A 和样品 B(002) 峰的角度, 结合 Bragg 公式可以计算出两样品的 c 值分别为 0.52129 和 0.52288nm.

3.2 同步辐射掠入射 X 射线衍射

图 2 是同步辐射掠入射 X 射线衍射实验示意图, MON 为通过衍射仪中心且平行样品表面的轴, OP 方向为全反射出射, OQ 为 GID 信号的探测方向, 由 MarCCD 面探测器收集信号.

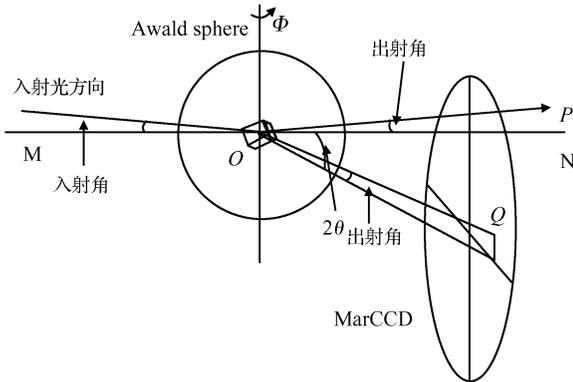


图 2 同步辐射掠入射 X 射线衍射实验示意图
 Fig.2 Sketch map of synchrotron radiation X-ray grazing incident diffraction method

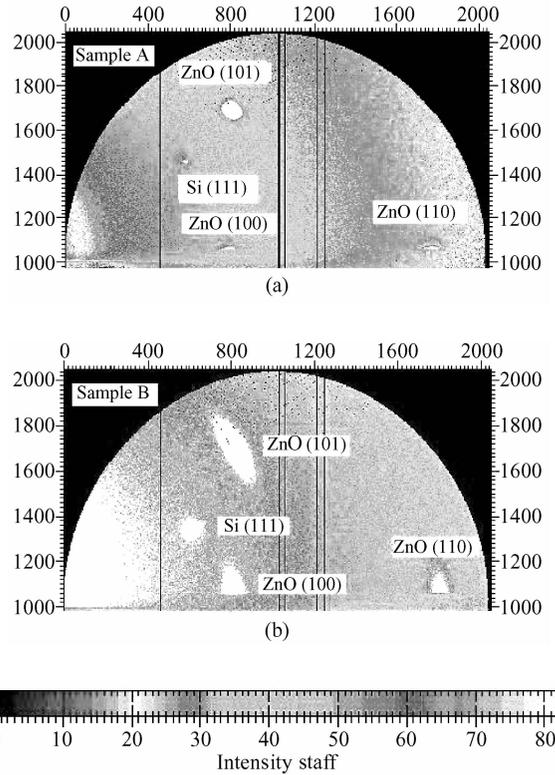


图 3 掠入射角 0.5°, 旋转 φ 角得到的样品 A 和样品 B 的掠入射 X 射线衍射谱图
 Fig.3 X-ray diffraction patterns for sample A and sample B at 0.5° grazing incidence angle with different φ angles

图 3(a)和(b)分别是样品 A 和样品 B 的同步辐射掠入射 X 射线衍射图, 固定掠入射角为 0.5°, 旋转 φ 角, X 射线波长为 0.129nm. 在实验中, 无论 φ 角如何变化, ZnO 薄膜的(100), (110), (101) 峰都会出现, 说明 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜是高度 c 轴取向的, 在面内没有择优取向. 另外, 比较样品 A 和样品 B 的(101) 峰, 样品 A 是一个点, 而样品 B 则是一段弧线, 这说明了相对于 B 样品, A 样品的结晶性和取向性更好, 即 500°C 的衬底温度更适合生长高质量的单一取向的 ZnO 薄膜, 这一结果与常规 X 射线衍射是一致的. 由图中 Si(111) 峰的位置可以计算出单晶 Si(111) 的 a 值为 0.38396nm, 与标准 Si(111) 的 a 值(0.38395nm)一致, 说明我们的实验数据是可靠的.

图 4 为固定 φ 角, 变化掠入射角采集的样品 A 和样品 B 的二维衍射图经过软件转换后得到的一维衍射图, 图中衍射峰为 ZnO 薄膜的(100) 峰, 掠入射角分别为 0.2°, 0.5° 和 1°. ZnO 薄膜的全反射角为 0.28°, 0.2° 时最接近全反射角, 故此时衍射峰的强度最大, 探测的是薄膜的表层信息. 当掠入射角为 0.5° 时, 此时 X 射线已经基本穿透了整个薄膜, 探

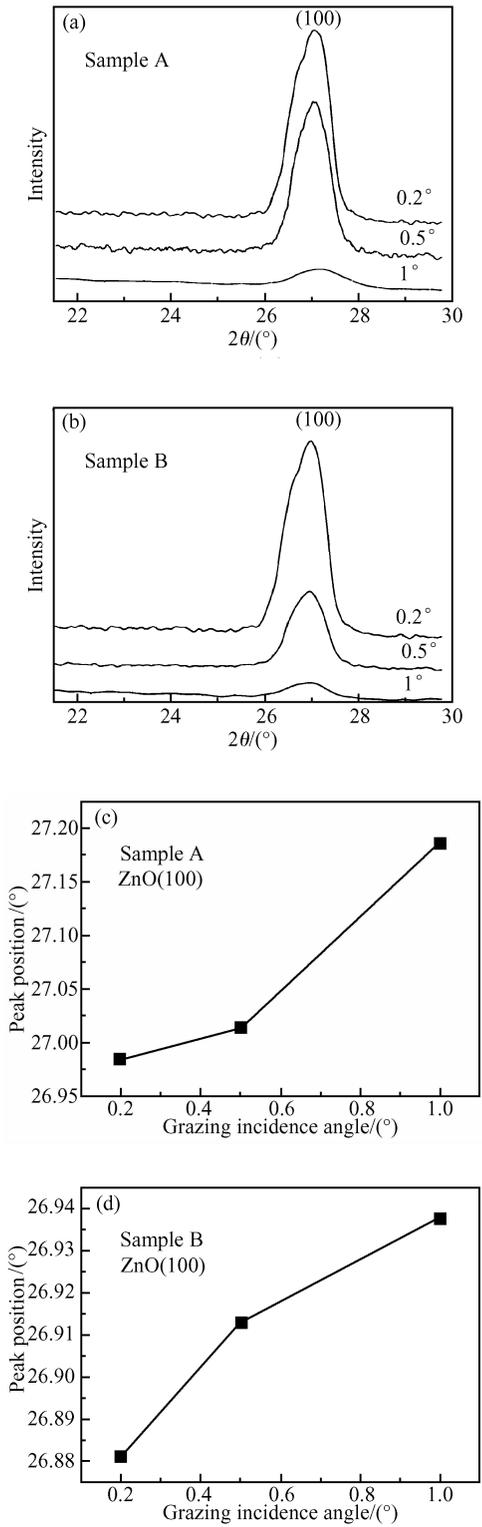


图 4 (a), (b) 固定 Φ 角, 变化掠入射角得到的 A, B 两样品的掠入射 X 射线衍射谱; (c), (d) A, B 两样品的 (100) 峰位置随掠入射角的变化

Fig.4 (a), (b) X-ray diffraction pattern for sample A and sample B at different grazing incidence angles with changeless Φ angle; (c), (d) Dependences of (100) peaks and grazing incidence angles

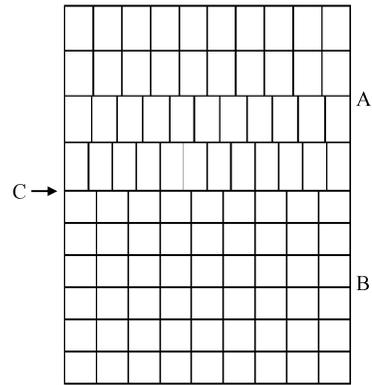


图 5 ZnO 外延薄膜和 Si 衬底界面处的形变示意图 A 处代表的是 ZnO 薄膜, B 处是 Si 衬底, C 处是薄膜和衬底的界面.

Fig.5 Distortion sketch map of interface of ZnO epitaxial film and Si substrate A: ZnO epitaxial film; B: Si substrate; C: Interface

测到的是整个薄膜的信息. 由图 4 可得 0.5° 时, A 样品的 (100) 衍射峰位于 27.01° , 衍射峰的半高宽 (FWHM) 为 0.695° ; B 样品的 (100) 峰位于 26.91° , 衍射峰的半高宽为 0.867° . 由 Bragg 公式可以计算出样品 A 和样品 B 的 a 值分别为 0.319 和 0.3201nm .

由图 4(a) 和 (b) 可以看出, 随着掠入射角度的增大, X 射线的探测深度增加, 导致 ZnO 薄膜的 (100) 峰强度逐渐减弱, 但由图 4(c) 和 (d) 可知, ZnO 薄膜的 (100) 峰均向高角度偏移, 说明随着探测深度的增加, ZnO 外延膜的 (100) 衍射面间距减小, 即晶格常数 a 减小, 这意味着 ZnO 外延膜处在压应力状态下. 这一点, 也可以与纯 ZnO 的晶格常数 ($a_0 = 0.32498\text{nm}$, $c_0 = 0.52066\text{nm}$) 相比较而得出, 两样品的 c 值都偏大而 a 值偏小, 表明 ZnO 外延膜确实是处于压应力状态. Zhao 等人^[5] 也发现了这种现象, 可能原因是, 在真空环境下制备材料时, 由于无氧气氛而导致 ZnO 薄膜内存在氧空位, 从而使得薄膜处于压应力状态. 薄膜在不同深度处因受压应力而引起的形变如图 5 所示.

结合图 1 中由 Bragg 公式计算出的 c 值, 根据下面的公式^[6~8] 可以粗略算出双轴应力:

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 (c - c_0) / c_0$$

其中 σ 为双轴应力; c_0 为无应力状态下 ZnO 的晶格常数. 计算结果如表 1 所示, 可见两样品均处于压应力状态, 且样品 A 的值小于样品 B, 这说明衬底温度控制在 500°C 比 300°C 时更适宜生长高质量的 ZnO 薄膜^[9].

再根据公式:

$$\nu = a_0 / c_0 \times \{(c - c_0) / (a_0 - a)\}$$

式中 ν 为泊松比; a_0, c_0 为自由态 ZnO 的晶格常

数($a_0 = 0.32498\text{nm}$, $c_0 = 0.52066\text{nm}$), 通过计算可得 500 和 300°C 条件下生长的 ZnO 样品的泊松比分别为 0.07 和 0.28, 两个样品的 c/a 值分别为 1.635 和 1.6335, 两个样品均与理想的六方密堆积结构 c/a 值 1.633 接近^[10], 而偏离标准的 ZnO 值 1.602.

表 1 两样品的晶格常数、(002)衍射峰的半高宽、应力、泊松比和 c/a 值

Table 1 Lattice constants, FWHM of (002) peaks, stress, Poisson's ratio and c/a of two samples

样品	晶格常数		(002)峰的半高宽/(°)	应力/ 10^9Pa	泊松比	c/a
	a/nm	c/nm				
A	0.319	0.52129	0.164	-0.55	0.07	1.634
B	0.3201	0.52288	0.391	-1.93	0.28	1.6335

对比图 3 中 ZnO(101)峰的三维衍射图, 500°C 生长的样品是一个点, 而 300°C 生长的样品则是一段弧线, 结合两样品的 (100), (002)衍射峰的半高宽和残余应力的 大小等实验结果都说明了相比于 300°C 的样品, 500°C 条件下生长样品的结晶性和取向性更好, 500°C 的衬底温度更适合生长高质量的单一取向的 ZnO 薄膜, 这一结果与常规 X 射线衍射是一致的. 由于 500°C 样品衬底温度较高, 从蒸发源溅射出的 ZnO 粒子具有很高的能量, 当它们到达衬底表面时, 首先被吸附在表面. 其能量一方面传给衬底, 以保持热平衡; 另一方面, 促使这些被吸附的粒子在表面上进行扩散或跳跃运动, 最后停在低表面势的位置. 粒子扩散自由程较大, 粒子能够选择能量低, 利于成核的位置沿 (002) 方向择优生长, 从而获得高质量的 ZnO 薄膜. 衬底温度较低时, 粒子由于不具有足够的能量从而不能运动到合适的位置, 致使薄膜结晶和取向性较差.

4 结论

适当控制生长条件, 在无氧条件下用脉冲激光沉积方法在 Si(111)衬底上成功制备出 c 轴高度取向的 ZnO 薄膜. 运用常规 X 射线衍射技术、同步辐射掠入射 X 射线衍射技术对不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜与 Si 衬底的界面结构进行了研究. 结果表明用 PLD 方法制备的 ZnO 外延膜均处于压应

力状态, 且随着 X 射线探测深度的增加, 晶格所受的应力增大, 其原因可能是在无氧环境下制备材料时引入了氧空位. 给出了两样品的双轴应力和泊松比, 比较了两个样品的 c/a 值, 得出两样品均接近理想的六方密堆积结构. 从 XRD(002)衍射峰的半高宽, 以及 ZnO 薄膜(101)峰的 GID 三维衍射图的形状和(100)峰的二维衍射图的半高宽, 说明温度控制在 500°C 时生长的 ZnO 薄膜具有较好的晶体质量, 并分析了可能原因.

参考文献

- [1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(17):2230
- [2] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25):3270
- [3] Gruber T, Kirchner C, Kling R, et al. ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(26):5359
- [4] Jiang Xiaoming, Jia Quanjie, Zheng Wenli, et al. Development of synchrotron radiation X-ray grazing incident diffraction method. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2000, 24(12):1185 (in Chinese) [姜小明, 贾全杰, 郑文莉, 等. 同步辐射 X 射线掠入射衍射实验技术及应用. 高能物理与核物理, 2000, 24(12):1185]
- [5] Chen J G, Fruhberger B, Colaianni M L. Near-edge X-ray absorption fine structure characterization of compositions and reactivities of transition metal oxides. *J Vacuum Sci Technol A*, 1996, 14(3):1668
- [6] Puchert M K, Timbrell P Y, Lamb R N. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. *J Vacuum Sci Technol A*, 1996, 14(4):2220
- [7] Lim W T, Lee C H. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates. *Thin Solid Films*, 1999, 353(1/2):12
- [8] Li Hongxia, Liu Hong, Wang Jiyang. Influence of annealing on ZnO films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 2004, 58:3630
- [9] Zou J, Zhou S M, Xu J, et al. Epitaxial growth of ZnO films on (100) and (001) gamma-LiAlO₂ substrates by pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(18):5937
- [10] Dai Jiangnan, Wang Li, Fang Wenqing, et al. Study of ZnO/GaN/Al₂O₃ by double-crystal X-ray diffraction. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2004, 10(4):427 (in Chinese) [戴江南, 王立, 方文卿, 等. ZnO/GaN/Al₂O₃ 的 X 射线双晶衍射研究. 功能材料与器件学报, 2004, 10(4):427]

A Study of ZnO/Si(111) Interface Structure by Synchrotron Radiation X-Ray Grazing Incident Diffraction*

Zhao Chaoyang, Li Ruipeng, Sun Bai, Xu Pengshou[†], Zhang Guobin, and Pan Guoqiang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: High-quality *c*-axis oriented ZnO thin films are grown on Si(111) substrates at different substrate temperatures by pulsed laser deposition. Synchrotron radiation X-ray grazing incident diffraction (GID) is employed to study the interface structure of ZnO/Si(111). GID results indicate that there is a compressive stress in all ZnO epitaxial films grown at substrate temperatures of 500 or 300°C by PLD. With the increase of X-ray detection depth, the compressive stress increases. Combined with conventional XRD technology, the biaxial stress, Poisson's ratio, and *c/a* of the ZnO films are calculated. The two samples have a six-sided closed packing structure, deviating from the value of the standard ZnO. This indicates that the sample grown at 500°C has better crystal quality.

Key words: zinc oxides; pulsed laser deposition; grazing incident diffraction; synchrotron radiation

PACC: 6110M; 7280E; 8115I

Article ID: 0253-4177(2007)11-1756-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50532070)

[†] Corresponding author. Email: psxu@ustc.edu.cn

Received 9 May 2007