

LSAT(111)衬底上 ZnO 单晶薄膜的分子束外延生长*

英敏菊¹ 杜小龙¹ 刘玉资¹ 曾兆权¹ 梅增霞¹ 郑浩¹
袁洪涛¹ 贾金锋¹ 薛其坤¹ 张泽²

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2 北京工业大学, 北京 100022)

摘要: 利用射频等离子体辅助分子束外延技术,在 LSAT(111)衬底上制备高质量 ZnO 单晶薄膜. 研究了衬底表面预处理及生长温度对 ZnO 外延膜的生长过程、外延取向关系以及表面形貌的影响. 发现在较低温度下生长 ZnO 时,薄膜中容易形成 30° 旋转畴,而在较高温度下,可完全消除薄膜中的旋转畴,得到具有单一畴的 ZnO 单晶薄膜,讨论了旋转畴的起源以及生长温度对于消除旋转畴的作用. 锐利的 3×3 RHEED 图像验证了 ZnO 薄膜具有 O 极性.

关键词: ZnO 单晶薄膜; RF-MBE; LSAT(111); 旋转畴; 外延取向

PACC: 7280E; 6855

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0082-05

1 引言

ZnO 是一种纤锌矿结构的宽直接带隙半导体材料,室温禁带宽度为 3.37eV. 与同类半导体 GaN, ZnS 相比, ZnO 具有更高的自由激子结合能 (60meV), 因而在室温下容易获得强的激子发射, 从而在低阈值短波长激光器方面有着重要的应用前景^[1]. 具有器件质量 ZnO 基外延膜的制备是实现其器件应用的基础. 与 GaN 外延生长相似, 在 ZnO 外延生长中, 蓝宝石 (0001) 面是应用最广泛的衬底^[2,3]. 由于上述体系晶格失配较大, 使得 ZnO 外延层中应变大、缺陷密度高, 难以获得器件质量的 ZnO 单晶薄膜. 因而探索适合 ZnO 生长的新衬底材料仍然具有重要意义.

(La, Sr)(Al, Ta)O₃ (LSAT) 是近年来发展起来的一种新的无孪晶钙钛矿晶体, 主要被用作高温超导材料的衬底^[4~6]. 它是由 LaAlO₃ 和 Sr₂AlTaO₆ 按 3:7 的摩尔配比混合而成^[7]. 由于 LSAT(111) 具有六角对称性, 可以用作衬底制备具

有同样六角对称的纤锌矿的薄膜材料, 如 GaN, AlN, ZnO 等^[8~10]. 我们利用射频等离子体辅助分子束外延 RF-MBE 技术, 通过对 LSAT(111) 衬底表面进行氧等离子体预处理, 研究了衬底温度对 ZnO 外延膜的生长过程、外延取向关系以及表面形貌的影响.

2 实验

所用的 MBE 系统是由我们与德国 OmniVac 公司共同设计并由德方制造的, 专门用于氧化物半导体材料生长的 RF-MBE 系统. Zn 束流是利用扩散炉蒸发纯度为 99.9999% 的金属 Zn 而获得. 活性氧源是利用射频等离子体源 (SVTA) 将高纯 O₂ 离解成 O 自由基得到的, 所用 O₂ 的纯度为 99.999%. 另外, O₂ 中所含的一些杂质 (如水) 经纯化器后得到去除, 使 O₂ 的纯度进一步提高. O₂ 流量由质量流量控制器精确控制. 我们的系统还配有反射式高能电子衍射仪 (RHEED, Staib, RH30), 可对 ZnO 薄膜的生长过程进行实时监控.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60476044, 60376004), 科技部基金 (批准号: 2002CB613502), 教育部留学回国人员科研基金资助项目

LSAT 衬底经三氯乙烯和丙酮去脂、去离子水超声清洗以及在快速进样室去气后,被送入 MBE 生长室进行衬底预处理. 样品 A 在 400°C 下热处理 20min 后,在 380°C 下进行 20min 氧等离子体处理. 所用的 O_2 流量为 2.00sccm,射频等离子体源的功率为 350W,随后进行低温缓冲层(380°C)和高温外延层的生长(620°C);样品 B,经过高温热处理以及氧等离子体处理后,分别在 500°C 和 630°C 下生长缓冲层和外延层. 薄膜的外延取向以及表面形貌由 RHEED 原位观测、高分辨透射电镜(HRTEM)以及原子力显微镜(AFM)的测试结果共同给出.

3 结果和讨论

图 1 显示了样品 A 和样品 B 的生长过程中衬底和 ZnO 外延膜 RHEED 图像的演化情况. 图 1(a) 是经过氧等离子体预处理后衬底的 RHEED 图像. 其锐利的条状结构表明这时的 LSAT 衬底表面是清洁平整的. 图 1(b) 是 ZnO 缓冲层沉积 15min 后的 RHEED 图像,与图 1(a) 对比可以看出,低温缓冲层中除了面内取向为 $\text{LSAT}[11\bar{2}]\parallel\text{ZnO}[\bar{1}100]$ 的主畴外(如图 1(b) 中三角所示),还存在取向为 $\text{LSAT}[11\bar{2}]\parallel\text{ZnO}[11\bar{2}0]$ 的 30° 旋转畴(箭头所示). RHEED 原位观测显示,随着衬底温度的升高,缓冲层表面的 30° 旋转畴逐渐变弱. 高温退火后,从缓冲层的 RHEED 图像上已经观测不到旋转畴的信息(图 1(c)). 经过 3h 高温外延层的生长, ZnO 外延膜的 RHEED 图像变得比较锐利(图 1(d)),表明薄膜的表面比较平整,同时可以观察到清楚的 3×3 表面再构. 3×3 表面再构是 O 极性 ZnO 所特有的性质^[11,12],说明通过 O 等离子体表面预处理,实现了 ZnO 薄膜在 LSAT(111)衬底上的单一 O 极性的外延生长. 但由于 ZnO 和衬底界面处旋转畴的存在,薄膜内的缺陷密度较大.

对于样品 B,通过采用高温缓冲层生长的方法,完全抑制了 30° 旋转畴的生长,得到了单畴、单一 O 极性的 ZnO 单晶薄膜. 样品 B 整个生长过程的 RHEED 图案演化关系如图 1(e)~(h) 所示,可以看到,在衬底温度为 500°C 时,样品 B 的缓冲层中没有旋转畴的存在(图 1(f)). 经过高温退火, ZnO 缓冲层表面变得非常平整,同时观察到了清楚的 3×3 表面再构(图 1(g)), 3×3 表面再构一直延续到 ZnO 外延膜生长结束. 图 1(h) 是外延膜生长结束时

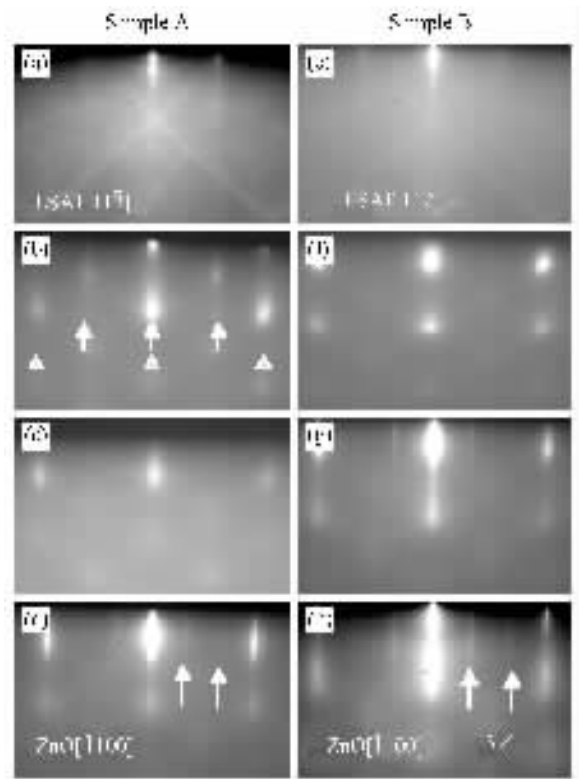


图 1 样品 A((a)~(d)) 和 B((e)~(h)) 生长过程中 RHEED 图像的演化. 电子束方向沿 $\text{LSAT}[11\bar{2}]$. (a), (e) LSAT 衬底; (b), (f) ZnO 缓冲层; (c), (g) 退火后的缓冲层; (d), (h) ZnO 外延层

Fig. 1 Evolution of RHEED patterns for sample A ((a)~(d)) and sample B((e)~(h)). The incidence direction of e-beam is along $\text{LSAT}[11\bar{2}]$ azimuth, (a), (e) LSAT(111) substrate; (b), (f) ZnO buffer; (c), (g) Annealed buffer; (d), (h) ZnO epilayer

的 RHEED 图像,可以看到,此时的 RHEED 图像呈现锐利的条状结构, 3×3 表面再构也更加明显,说明由于旋转畴的消除,薄膜的质量有了很大的改善. 由 RHEED 原位观测可以确定 ZnO 在 LSAT(111)的面内取向关系为 $\text{LSAT}[11\bar{2}]\parallel\text{ZnO}[\bar{1}100]$.

我们利用 HRTEM 对 ZnO/LSAT 界面特性进行了表征. 图 2(a) 和 (b) 分别给出了样品 A 和 B 的高分辨 TEM 图像. 对于样品 A,在 ZnO/LSAT 界面处缓冲层内,可以观察到明显的两畴共存现象. 而在样品 B 的衬底和薄膜界面处,则只存在一种畴,这与 RHEED 原位观测结果相符. 另外,由 TEM 高分辨图像得到的 ZnO 在 LSAT(111)上的外延取向关系与 RHEED 观测结果也是一致的.

沉积 ZnO 薄膜之前的衬底表面原子排列对于

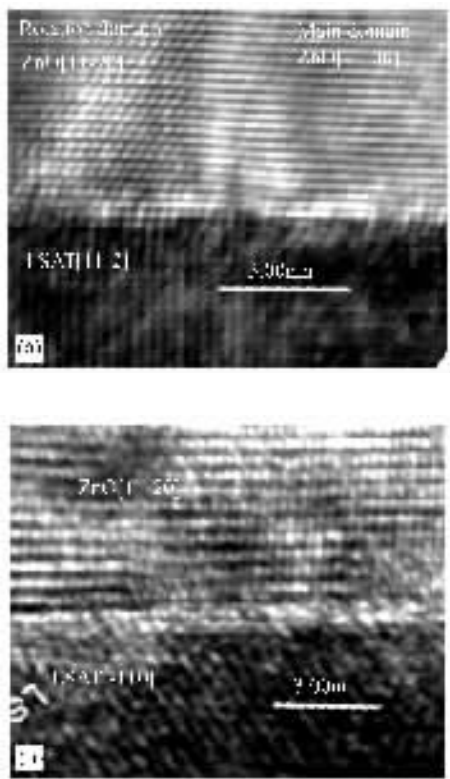


图 2 ZnO 与衬底界面附近高分辨 TEM 图像 (a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 2 High-resolution TEM images of sample A (a) and sample B (b) near the interface of ZnO/LSAT

薄膜的外延取向以及旋转畴的形成具有决定性的影响. LSAT 具有立方结构, 晶格常数为 $0.7735\text{nm}^{[9]}$. LSAT(111) 有两种可能的终止表面, 即 $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}_3^-$ 面和 $(\text{Al}, \text{Ta})^{4+}$ 面, 两者沿 $\langle 111 \rangle$ 方向交替排列 (图 3 (a)). 对于 $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}_3^-$ 面, 由于 2 价金属离子呈 12 配位, 面内与 6 个 O 成键, 上下各与相邻两 $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}_3^-$ 面上的三个 O 成键, 因而比较稳定, 吸附 O 的能力较弱. 在低温氧等离子体处理时, 每个 2 价金属离子上可以吸附一个氧原子, 形成两层 O 面, 即 O1 和 O2 面, 如图 3(b) 中实线和虚线所示. 同时, 对于 6 配位的 4 价金属离子终止面, 由于 4 价金属离子有三个悬挂键, 同时下一层的 2 价金属离子也有三个悬挂键. 我们认为, 要饱和这些悬挂键, 在氧等离子体充分处理下, O 的吸附位置应位于体材料中 O 所在的位置, 从而得到与图 3(b) 中实线所示相同的 O1 终止面 (图 3(c)). 当在低温下沉积 ZnO 时, 大部分 ZnO 直接交叠在 O1 面上 (图 3 (d)), 形成图 1(b) 三角所示的主畴, 相应的面内取向关系为 $\text{LSAT}[\overline{11}\overline{2}] // \text{ZnO}[\overline{1}100]$, 晶格失配为 18.9%. 由于 O2 面的存在, ZnO 有可能按照 O2 面的格子生长, 它与图 1(b) 箭头所示的旋转畴是相对应的. 此时 ZnO 的面内取向如图 3(e) 所示, 即 $\text{LSAT}[\overline{11}\overline{2}] // \text{ZnO}[\overline{11}\overline{2}0]$, 相应晶格失配为 2.9%.

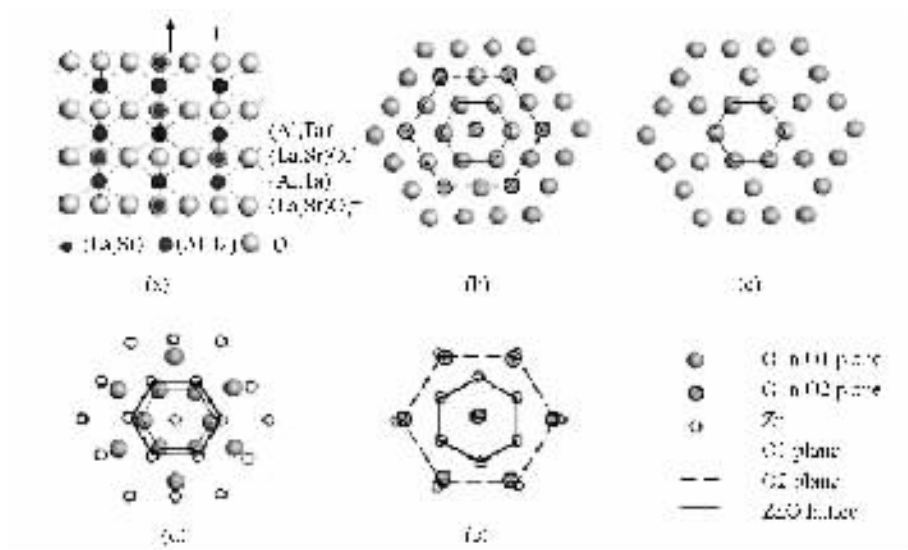


图 3 (a) LSAT 沿 $[111]$ 方向的原子排列示意图; (b) $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}_3^-$ 面吸附 O 后的原子排列示意图, 实线表示 O1 面, 虚线表示 O2 面; (c) $(\text{Al}, \text{Ta})^{4+}$ 面吸附 O 后的原子排列示意图; (d) ZnO 在 O1 面上的原子排列示意图; (e) ZnO 在 O2 面上的原子排列示意图

Fig. 3 (a) A side view of LSAT along $[111]$ direction; (b) Atomic arrangement of $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}_3^-$ surface after O adsorption, the solid line shows O1 plane, while the dashed line represents O2 plane; (c) Atomic arrangement of $(\text{Al}, \text{Ta})^{4+}$ surface after O adsorption; (d) ZnO on O1; (e) ZnO on O2

因此在低温下氧等离子体处理并生长 ZnO 时,会观察到两种畴的共存(样品 A)。

对于样品 B,由于前面所述的原因,(La,Sr)- O_3^{4-} 面吸附 O 的能力较弱,因而 2 价金属离子上吸附的 O 在高温下容易脱附,从而得到单一的 O1 面。ZnO 沉积时直接交叠到 O1 面上,得到单一畴的 ZnO 薄膜,相应的面内取向关系为 LSAT $[\bar{2}11]//$ ZnO $[1\bar{1}00]$,这与 RHEED 观测结果是一致的。同时,在开始沉积 ZnO 时,由于 Zn-O 双原子层中的 Zn 首先与衬底顶层中的 O 结合,每个 Zn 原子的一个键向下,三个键向上,从而得到 O 极性 ZnO,这与 RHEED 观测到的 3×3 表面再构以及聚焦电子束衍射测量结果是相符的。

最后,利用原子力显微镜表征了不同生长条件下 ZnO 外延膜的表面形貌特性。图 4 给出了样品 A 和样品 B 在 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 范围内的表面形貌。两样品的均方根粗糙度都在 2nm 左右。但是通过对比可以发现,样品 A 的表面是由许多大的岛组成,而样品

B 则完全实现了两维层状生长,得到了大范围的平整表面。但是由于外延膜与衬底的晶格失配较大,薄膜内的缺陷密度仍然很高。在图 4 中,可以看到两样品的薄膜表面有很多的小坑,说明薄膜内存在大量的缺陷。关于如何实现 ZnO 在 LSAT(111)上的小失配单一畴生长,以减小薄膜内缺陷密度方面的工作正在进行中,将另后报道。

4 小结

利用射频等离子体辅助分子束外延技术,探索了在 LSAT(111)衬底上 ZnO 薄膜的制备,研究了表面预处理工艺和生长温度对 ZnO 单晶薄膜外延取向关系以及表面形貌的影响。发现当生长温度较低时,ZnO 薄膜中容易形成 30° 旋转畴,而在较高温度下,可完全消除薄膜中的旋转畴,得到具有单一畴的高质量 ZnO 薄膜;锐利的 3×3 RHEED 衍射图像验证了制备的 ZnO 薄膜具有单一 O 极性。

参考文献

- [1] Chen Y, Bagnail D, Yao T. ZnO as a novel photonic material for the UV region. *Mater Sci Eng*, 2000, B75: 190
- [2] Du X L, Murakami M, Iwaki H, et al. Complete elimination of multi-angle rotation domains in ZnO epilayers grown on (0001) sapphire substrate. *Phys Status Solidi A*, 2002, 192 (1): 183
- [3] Du X L, Murakami M, Iwaki H, et al. Effects of sapphire (0001) surface modification by gallium pre-exposure on the growth of high-quality epitaxial ZnO film. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(10A): L1043
- [4] Chakoumakos B C, Schlom D G, Urbanik M, et al. Thermal expansion of LaAlO_3 and $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ substrate materials for superconducting thin-film device applications. *J Appl Phys*, 1998, 83(4): 1979
- [5] Tao D J, Wu H X, Xu X D, et al. Czochralski growth of $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ single crystal. *Opt Mater*, 2003, 23(1/2): 425
- [6] Sumiya M, Chikyow T, Sasahara T, et al. Epitaxial growth of GaN film on $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3(111)$ substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 5038
- [7] Li H, Salamanca-Riba L, Ramesh R. Ordering in $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ substrates. *J Mater Res*, 2003, 18: 1698
- [8] Sumiya M, Chikyow C, Sasahara T, et al. Epitaxial growth of GaN on $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3(111)$ substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 5038
- [9] Ohta J, Fujioka H, Sumiya M, et al. Epitaxial growth of AlN

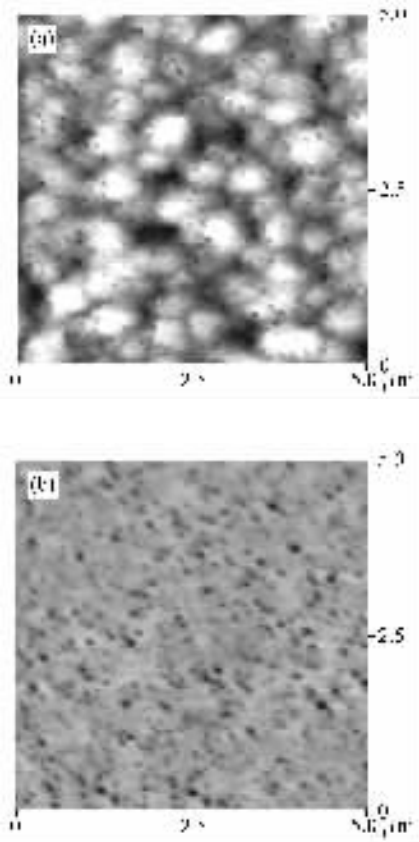


图 4 样品 A(a)和样品 B(b) $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 范围内的原子力显微镜表面形貌

Fig. 4 AFM images of sample A(a) and sample B(b) in a $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ area

- on (La,Sr)(Al,Ta)O₃(111) substrate by laser MBE. *J Cryst Growth*,2001,225:73
- [10] Nakamura T,Minoura H,Muto H. Fabrication of ZnO(0001) epitaxial films on the cubic(111) substrate with C₆ symmetry by pulsed laser ablation. *Thin Solid Films*,2002,405:109
- [11] Chen Y F,Ko H J,Hong S K,et al. Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃(0001) by using a MgO buffer layer. *Appl Phys Lett*,2000,76(5):559
- [12] Chen Y F,Ko H J,Hong S K,et al. Two-dimensional growth of ZnO films on sapphire(0001) with buffer layers. *J Cryst Growth*,2000,214/215:87

Growth of ZnO Thin Films on LSAT(111) Substrates by Radio Frequency Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy *

Ying Minju¹, Du Xiaolong¹, Liu Yuzi¹, Zeng Zhaoquan¹, Mei Zengxia¹, Zheng Hao¹, Yuan Hongtao¹, Jia Jinfeng¹, Xue Qikun¹, and Zhang Ze²

(1 *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(2 *Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*)

Abstract: By using radio frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy, the influence of substrate surface preconditioning and growth temperature on in-plane and polar orientations and surface morphology of ZnO thin films on LSAT(111) substrates are investigated. Rotation domains are observed in ZnO film grown at low temperature, while single-domain O-polar ZnO has been obtained with oxygen radicals pretreatment and high growth temperature. The origin of rotation domains in ZnO thin film is also discussed.

Key words: ZnO thin film; RF-MBE; LSAT(111); rotation domains; epitaxial orientation

PACC: 7280E; 6855

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0082-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60476044, 60376004), the Ministry of Science and Technology of China (No. 2002CB613502), the SRF for ROCS, SEM