

Si 衬底上 ZnO 外延膜结构性质的比较 *

王 坤¹ 姚淑德^{1,†} 丁志博¹ 朱俊杰² 傅竹西²

(1 北京大学物理学院, 北京 100871)
(2 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用连通式双反应室高温 MOCVD 系统在 Si 衬底上外延 ZnO 薄膜, 通过卢瑟福背散射/ 沟道 (RBS/C) 及高分辨 X 射线衍射 (HR-XRD) 技术对不同衬底条件的 ZnO 外延膜进行了组分及结构分析, 结果表明在采用 SiC 缓冲层后, Si(111) 衬底上 ZnO(0002) 面衍射峰半高宽明显减小, 缺陷密度降低, 单晶质量显著变好, *c* 轴方向应变由 0.49% 变为 -0.16%, 即由拉应变变为压应变且应变值变小, 说明 SiC 缓冲层可以有效地减小 ZnO 与 Si 衬底晶格失配带来的应变, 改善外延膜质量, 实现 Si 衬底上单晶 ZnO 的生长.

关键词: ZnO/SiC/Si; 卢瑟福背散射/ 沟道; 高分辨 X 射线衍射; 结构性质

PACC: 6855; 6110M; 7920N

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2006)08-1386-05

1 引言

由于短波长光电器件以及高频大功率电子器件的需要, 以 SiC, GaN 和 ZnO 为代表的宽禁带半导体材料引起了人们极大的关注, 尤其是 ZnO 以其较高的激子结合能 (60meV) 使得室温或更高温度下蓝光及紫外光区的光电应用成为可能^[1]. 半导体材料的研究历史表明拥有高载流子迁移率和低剩余载流子浓度是外延膜实现应用的起点, 而外延膜的物理性质依赖于生长的质量, 所以不断优化 ZnO 的生长过程成为研究的热点. 因此人们尝试了脉冲激光沉积 (PLD)^[2]、激光辅助分子束外延 (L-MBE)^[3,4]、等离子体辅助分子束外延 (rf-MBE)^[5]、分子束外延 (MBE)^[6]、化学气相沉积 (CVD)^[7] 和金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[8] 等多种方法进行外延膜的生长. 同时, 综合晶格失配、热失配、热导率、稳定性及成本等考虑, 采用了 Al₂O₃, ScAlMgO₄, GaAs, SiC, Si 等不同衬底. 由于 Al₂O₃ 作为 GaN 衬底取得的巨大成功, 使其亦被广泛用于 ZnO 的外延生长中^[6,8], 但其与 ZnO 的晶格失配较大, 界面区域会形成高密度缺陷, 所以为了改善外延膜质量及控制极性, 采用了 MgO^[9], AlN^[5] 缓冲层等技术. ScAlMgO₄ 是与 ZnO 晶格匹配极好的衬底 (*a'*/*a* = 0.09%), 热膨胀系数也很接近, 以其为衬底得到了物理性质很好的 ZnO 薄膜. 相比于生长在 Al₂O₃ 衬底上的 ZnO, 该薄膜没有 (0001) 面内的旋

转, 有更小的颗粒, 更好的表面平整度和结晶品质, 在 ScAlMgO₄ 衬底上 400 °C 的生长温度已经可以得到质量很好的外延膜^[3]. 为了便于光电集成, 也使用 GaAs, 6H-SiC, Si 等材料作为 ZnO 的衬底. 由于晶格失配较大及直接生长时的氧化反应, GaAs 衬底的 ZnO 薄膜一般是多晶^[10]. 6H-SiC 与 ZnO 晶格失配较小, 且 SiC 也是宽禁带材料, 可以制备成异质结以实现光电应用, 但由于 6H-SiC 的双分子层结构, 外延膜中会出现堆垛失配界面 (SMBs)^[11]. 除光电集成外, Si 衬底的优势还在于其成熟的工艺及低廉的成本, 但是由于在 ZnO 成长过程中的成核阶段, Si 表面很容易被氧化, 致使生成非晶的 SiO_x 层, 所以直接在 Si 上生长的 ZnO 多为非晶或是多晶, 一般利用 GaN^[12], ZnS^[4] 等缓冲层提高外延膜的晶体质量. 同时也有人进行了在非晶衬底上生长单晶 ZnO 的尝试^[7].

本文以 3C-SiC 为缓冲层, 在 Si(111) 衬底上生长 ZnO, 并与 Si(111), Si(100) 衬底直接生长的 ZnO 外延膜做了结构性质的比较研究.

2 实验

ZnO 薄膜样品是在自行设计组装的具有高低温双反应室的 MOCVD 系统中制备而得的^[13]. 衬底的清洗采用常规的硅基片清洗工艺, 用 SiH₄ 和 C₃H₈ 作为 SiC 缓冲层的反应源, 高纯 H₂ 作为载气, 生长温度为 1050 °C, 生长速率为 200nm/h. 制备

* 国家自然科学基金 (批准号: 10375004, 90201038, 50472009) 和中国比利时科技合作 (批准号: BIL04/05) 资助项目

† 通信作者. Email: sdyao@pku.edu.cn

2005-12-29 收到, 2006-03-01 定稿

©2006 中国电子学会

ZnO 时, DEZn 和 CO₂ 作为反应源, 高纯 N₂ 气作为载气, 生长温度为 600 °C, 生长速率为 300nm/h. 样品 A 以 Si(111) 为衬底, 制备时先在 SiC 的反应室中生长 SiC 薄膜 20min, 然后将基片送入 ZnO 反应室, 继续外延生长 ZnO 薄膜 30min. 无 SiC 缓冲层的样品 B, C 分别以 Si(111), Si(100) 为衬底, 直接在 ZnO 反应室中进行生长, 所有样品最终均在空气中 700 °C 退火 1h.

卢瑟福背散射/沟道(RBS/C)技术是直接且无损的测量薄膜样品的组分、厚度及界面情况的极为有效的方法. 相比于 X 射线衍射、光致发光等常用的确定多元合金组分的方法, RBS 由于不受应变的影响, 所以更为可靠. 当入射束沿着高对称性的晶轴方向入射时, 只会发生一系列的小角度散射, 从而使得散射产额相比于随机入射时显著地减小, 此现象称为沟道效应. χ_{min} 即定义为在近表面区域内沟道谱与随机谱背散射产额的比值, 用来表征薄膜的晶体质量. 卢瑟福背散射/沟道实验在 2 × 1.7MV 的串列加速器上进行. 经过准直的 1.57MeV 的 He⁺ 离子束用作为探测束, 将样品固定在可以三维转动的靶架上, 转动精度为 0.01°. 探测角为 167.8°, Au-Si 面垒半导体探测器的能量分辨本领为 15keV.

高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)是表征薄膜晶体质量的常用方法, 通过测量晶体衍射峰的位置得到晶格常数及其分布, 从而确定晶体结构及其组成. 本文 X 射线衍射实验是在 Bruker 公司生产的 D8X 射线衍射仪上进行, 由四块单晶 Ge(022)作单色器, X 射线波长为 0.15406nm, 样品固定在四圆定角仪上, 可多维平移及旋转.

3 结果与分析

由于外延膜结构性质(如衍射峰半高宽)与其厚度有关, 所以首先进行了卢瑟福背散射实验得到样品厚度以及相关结构信息. 图 1~图 3 分别为 C 样品 ZnO/Si(100), B 样品 ZnO/Si(111), A 样品 ZnO/SiC(111)/Si(111) 的卢瑟福背散射谱. 图中不同符号的对应关系为: 沟道谱(+)、随机谱(o)及随机谱的模拟谱(实线), 实验测量时探测束几何关系示意图也插入其中. 图中在随机谱上由不同元素符号已标出该元素在整个谱图中对应的分谱. 通过 RUMP 模拟得到各自 ZnO 外延膜的厚度值, 见表 1, 同时得到了外延膜的锌氧组分比基本为 1:1. 从谱图中可以看出, ZnO 与衬底的界面处谱线陡峭, 说明三块样品均有较清晰的界面. 通过计算可知, 六方纤锌矿结构的 ZnO(可由 X 射线衍射实验证实) a 轴方向与 Si(100), Si(111) 的晶格失配为 -40%, -15%, 与 3C-SiC 晶格失配为 5%. 从卢瑟福背散

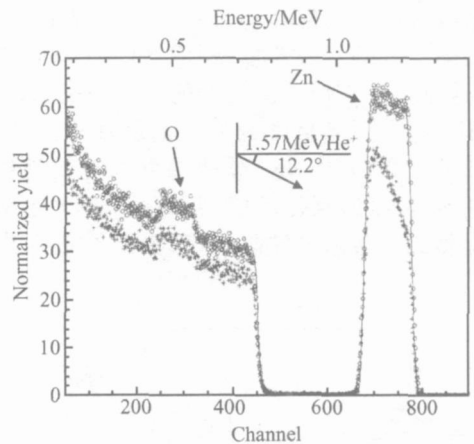


图 1 样品 C 的卢瑟福背散射沟道谱(+)、随机谱(o)及其模拟谱(实线)

Fig. 1 Aligned (+), random (o), and simulated (solid line) RBS spectra of sample C

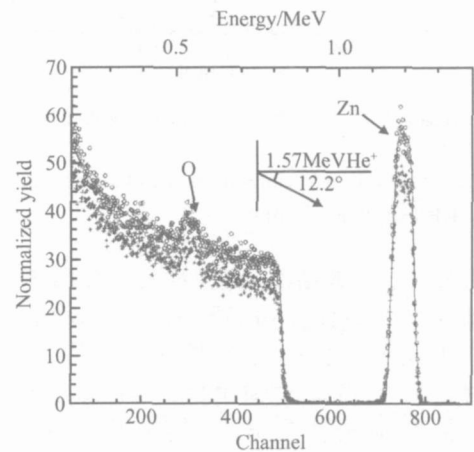


图 2 样品 B 的卢瑟福背散射沟道谱(+)、随机谱(o)及其模拟谱(实线)

Fig. 2 Aligned (+), random (o), and simulated (solid line) RBS spectra of sample B

射谱可知, 三个图中样品的 χ_{min} 值都较大 (> 50%), 远大于完美晶体 χ_{min} 值(5%), 说明晶体质量不是很好. 其中图 1 样品 C 的沟道谱退道迅速(斜率较大), χ_{min} 由近表面区域的 62% 增大到近界面处的 85%, 即在外延膜与衬底界面处缺陷密度很大, 这是由于 ZnO 与 Si(100) 之间较大的晶格失配(-40%)引起的. 而图 3 中样品 A 的沟道谱退道不明显, 说明整个外延膜的质量均匀, 相比于图 2 中对应的 Si(111) 衬底, 直接生长的 ZnO ($\chi_{min} = 91%$), 结晶质量变好, 表明由于 SiC 与 ZnO 的晶格失配较小(5%), 所以起到了很好的缓冲作用. 但是 $\chi_{min} = 73%$ 的数值说明外延膜中有微结构, 晶体质量仍不是很好. 从图 3 中可以清晰地看到缓冲层 SiC(模拟可得其膜厚为 70nm, 生长设计值为 67nm, 二者符

合得很好)的存在,但其与衬底 Si 层的界面不清晰,界面处的谱线倾斜较严重,说明 SiC 与 Si 层有融合扩散,这是由于它们之间较大的晶格失配引起的,也说明 SiC 起到了晶格常数变化的缓冲作用.卢瑟福背散射的结果表明,SiC 缓冲层可以有效地防止生长初期 Si 表面的氧化反应,并降低 ZnO 与 Si 衬底间的晶格失配带来的缺陷,从而提高了晶体质量.

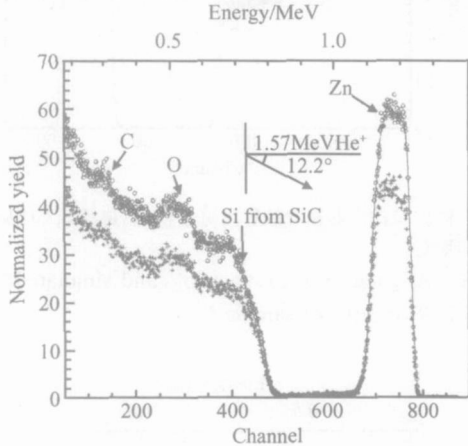


图 3 样品 A 的卢瑟福背散射沟道谱 (+)、随机谱 (o) 及其模拟谱 (实线)

Fig. 3 Aligned (+), random (o), and simulated (solid line) RBS spectra of sample A

为进一步了解结晶状况,对三块样品进行了 X 射线衍射 (0002) 面及 (1012) 面的 $\omega/2$ 扫描、扫描,及 (1012) 面 ω 扫描测试.图 4 是样品 A 的 X 射线衍射 $\omega/2$ 扫描曲线,每个衍射峰所对应的晶面已在图中标出,同样样品 B, C 的 (0002) 面 $\omega/2$ 扫描曲线也只在 34.4 出现 ZnO 的衍射峰.为进一步确

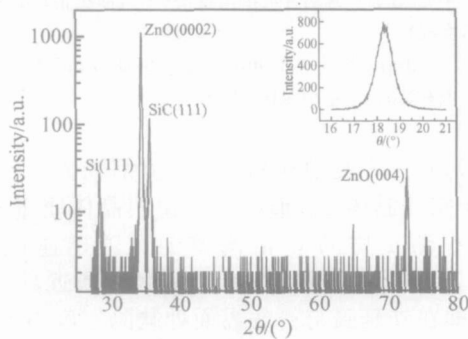


图 4 样品 A 的 X 射线衍射 $\omega/2$ 扫描曲线 插图为 (0002) 面扫描曲线.

Fig. 4 XRD $\omega/2$ and scan curve of sample A

定样品是否均为六方纤锌矿单晶结构,对所有样品进行了 (1012) 面 ω 扫描,只有样品 A 有清晰的间隔 60 度的六个峰出现,如图 5(a) 所示,样品 B (图 5(b)) 的衍射峰不明显,而样品 C 的 (1012) 面 ω 扫描为一直线.从而说明样品 A 为六方纤锌矿结构的单晶

ZnO, 样品 C 为 (0002) 面择优取向的 ZnO, 而样品 B 介于两者之间,单晶情况不很理想.

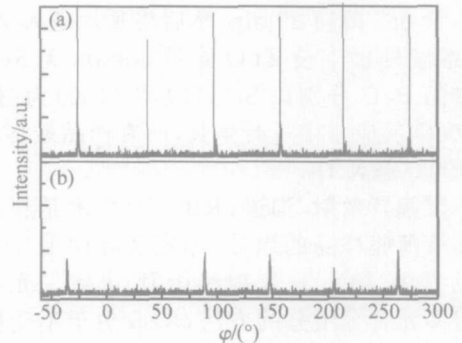


图 5 X 射线 (1012) 面 扫描曲线 (a) 样品 A; (b) 样品 B
Fig. 5 XRD scan curve of sample A (a) and B (b)

由图 4 可以看出,样品 A 的外延膜与衬底的晶面关系为 ZnO (0002)/ SiC (111)/ Si (111), ZnO (0002) 面衍射峰 ω 扫描半高宽为 0.75°,说明该面内存在着各晶粒的倾斜分布 (tilt 缺陷)^[3],这也与卢瑟福背散射谱中较大 θ_{min} 值相一致,由对应沟道谱的散射情况可知,晶粒的倾斜分布对 θ_{min} 值影响较大,而晶粒在面内相对旋转带来的缺陷 (twist 缺陷) 对 θ_{min} 值影响较小.对样品 A 进行了 (1012) 面 ω 扫描,得到半高宽为 0.78°,结合 (0002) 面的衍射峰半高宽可知,ZnO 外延膜中 twist 缺陷很小,这说明 SiC 缓冲层在减小晶粒面内旋转所带来的缺陷方面作用显著.

将各样品 ZnO (0002) 面衍射峰的半高宽列入表 1 中,其半高宽的值也再次反映了样品 A 的晶体质量好于样品 B 和 C. Onuma 等人^[4]测得了 Si 衬底上无 ZnS 缓冲层的 ZnO (0002) 峰 $\omega/2$ 扫描的半高宽分别为 0.16° (ZnO/ ZnS/ Si (111)) 和 0.19° (ZnO/ Si (111)),而本文中 A 样品 $\omega/2$ 扫描 (0002) 衍射峰半高宽为 0.13°,优于文献[4]的结果,说明对于 Si (111) 衬底上 ZnO 外延膜的生长, SiC 是一种较为理想的缓冲层材料.但相比 ScAlMgO₄ 衬底上的 ZnO^[3] 外延膜 (在 $\omega/2$ 扫描中得到 (0002) 峰半高宽已达到 0.019°,晶体质量仍有差距.

表 1 不同衬底上 ZnO 外延膜的膜厚、(0002) 衍射峰半高宽及 c 轴方向应变

Table 1 FWHM of (0002) peak and elastic strain of ZnO epilayer with different substrates

样品编号	A	B	C
衬底	SiC(111)/ Si(111)	Si(111)	Si(100)
ZnO 外延膜厚度/ nm	135	80	160
(0002) 面 ω 扫描半高宽/ (°)	0.75	1.53	1.67
应变 c/c_0	- 0.16 %	0.49 %	0.58 %

通过计算 ω 扫描中 ZnO(0002) 面衍射峰的位置,得到的 c 轴方向应变值也一并列入表 1 中. 比较无缓冲层时 ZnO 薄膜的情况可知,相比于 C 样品,样品 B 的衍射峰半高宽和 c 轴应变均变小,且本实验其膜厚还小于样品 C 对应膜厚(一般外延膜较厚晶体质量会相应变好),这是由于 Si(111) 与 ZnO 有相对较小的晶格失配. 有缓冲层后,样品 A 衍射峰半高宽和应变进一步减小,而且也如前文理论上晶格失配的计算一样, SiC 缓冲层使得 Si(111) 上外延 ZnO 膜的 c 轴方向由拉应变变为压应变,且应变值减小,说明 SiC 缓冲层有效地减小了 Si 与 ZnO 之间的晶格失配,改善了晶体的质量. 从参考文献[13]的结果中可知,由于 SiC 缓冲层改善了晶体质量,从而进一步提高了 ZnO 外延膜的发光质量.

4 结论

利用连通式双反应室高温 MOCVD 设备,制备了不同衬底条件下的高质量 ZnO 薄膜. 通过卢瑟福背散射及 X 射线衍射实验比较了 Si(100), Si(111) 及 SiC(111)/Si(111) 衬底生长的 ZnO 外延膜的结构性质,发现采用 SiC 缓冲层后,(0002) 面衍射峰的半高宽减小,缺陷密度降低, c 轴方向弹性应变值变小,(1012) 面 ω 扫描出现显著的六个衍射峰. 说明 SiC 缓冲层可以很好地减小 ZnO 与衬底 Si 之间由于晶格失配引起的应变,降低缺陷密度,从而改善单晶 ZnO 外延膜的质量.

参考文献

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 293
- [2] Vispute R D, Talyansky V, Choopun S, et al. Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(3): 348
- [3] Ohtomo A, Tamura K, Saikusa K, et al. Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(17): 2635
- [4] Onuma T, Chichibu S F, Uedono A, et al. Reduced defect densities in the ZnO epilayer grown on Si substrates by laser-assisted molecular-beam epitaxy using a ZnS epitaxial buffer layer. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(23): 5586
- [5] Mei Z X, Du X L, Wang Y, et al. Controlled growth of Zn-polar ZnO epitaxial film by nitridation of sapphire substrate. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 112111
- [6] Fons P, Iwata K, Yamada A, et al. Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(12): 1801
- [7] Ataev B M, Kamilov I K, Bagamadova A M, et al. Epitaxial ZnO films on non-crystalline substrates. *Mater Sci Eng*, 1999, B68: 56
- [8] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, et al. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1999, 85(5): 2595
- [9] Chen Yefan, Ko Hangju, Hong Soonku, 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
- [10] Ryu M K, Lee S H, Jang M S, et al. Postgrowth annealing effect on structural and optical properties of ZnO films grown on GaAs substrates by the radio frequency magnetron sputtering technique. *J Appl Phys*, 2002, 92(1): 154
- [11] Almamun-Ashrafi A B M, Binh N T, Zhang B P, et al. Strain relaxation and its effect in exciton resonance energies of epitaxial ZnO layers grown on 6H-SiC substrates. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(15): 2814
- [12] Nahhas Ahmed, Kim Hong Koo, Blachere Jean. Epitaxial growth of ZnO films on Si substrates using an epitaxial GaN buffer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(11): 1511
- [13] Zhu Junjie, Lin Bixia, Yao Ran, et al. Hetero-epitaxy ZnO/SiC/Si by LP-MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(12): 1662 (in Chinese) [朱俊杰, 林碧霞, 姚然, 等. ZnO/SiC/Si(111) 异质外延. *半导体学报*, 2004, 25(12): 1662]

Structural Characteristics of ZnO Epilayer Grown on Si Substrates *

Wang Kun¹, Yao Shude^{1,†}, Ding Zhibo¹, Zhu Junjie², and Fu Zhuxi²

(1 School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: High-quality ZnO thin films are deposited on different Si substrates by double-connected low pressure metal-organic chemical vapor deposition (LP-MOCVD). Their composition and structural characteristics are characterized using Rutherford backscattering (RBS)/channeling and X-ray diffraction (XRD) technology. The sample with a SiC buffer layer on the Si(111) substrate has a smaller full-width at half maximum of XRD (0002) reflection, and the elastic strain of the c axis with a smaller value is changed from positive to negative. These results show that the SiC buffer layer can reduce the strain from the lattice mismatch between ZnO and the Si substrate and improve the quality of single-crystal ZnO films.

Key words: ZnO/SiC/Si; Rutherford backscattering/channeling; X-ray diffraction; structure properties

PACC: 6855; 6110M; 7920N

Article ID: 0253-4177(2006)08-1386-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10375004, 90201038, 50472009), and the Bilateral Cooperation Between China and Flanders (No. BIL04/05)

† Corresponding author. Email: sdyao@pku.edu.cn

Received 29 December 2005, revised manuscript received 1 March 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics