

分子束外延生长 ZnO 薄膜及性能研究

周映雪^{1,3} 史向华² 俞根才¹ 张新夷³ 阎文胜⁴ 韦世强⁴ 谢亚宁⁵

1(复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

2(长沙电力学院物理系 长沙 410077)

3(复旦大学同步辐射研究中心 上海 200433)

4(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

5(中国科学院高能物理研究所同步辐射室 北京 100039)

摘要 用分子束外延(MBE)和氧气氛方法,并改变束源炉和衬底生长温度,在 Si(100)衬底上,采用 Zn 作缓冲层以解决 ZnO 层与衬底间的晶格失配问题,生长得到 ZnO 薄膜。在 ZnO/Zn/Si(100)薄膜样品的 X 射线衍射(XRD)谱中,观测到 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)和(103)等衍射峰;用原子力显微镜(AFM)观测 ZnO 薄膜的表面形貌,为直径约 80—90nm 的量子点,表明已得到具有纳米结构的 ZnO 薄膜。用同步辐射 EXAFS 技术研究了 ZnO 薄膜的局域结构,得到有关的几个结构参数。

关键词 分子束外延, ZnO, 扩展的 X 射线吸收精细结构, X 射线衍射

中图分类号 O433.51

ZnO 是一种 II—VI 族宽禁带半导体材料,属六角纤锌矿结构,晶格常数 $a = b = 0.325\text{nm}$, $c = 0.521\text{nm}$,在室温下其带隙约为 3.37eV ,与其它氧化物一样,具有耐高温和化学性能稳定等特性。它的激子结合能高达 60meV ,可在室温下存在,因而更易在室温下实现高效受激发射。近几年来,ZnO 超薄膜和多层膜具有巨大的应用前景,如利用其紫外受激发射($\leq 400\text{nm}$)可制作蓝色至紫外激光器,用于信息存储,因发光波长短,可大大提高信息的记录密度和存取速度;如利用双激子发射制作非线性光学器件,也可制作紫外光探测器和新型光伏电池,提高短路电流,并能用于太空。由于 ZnO 的性能稳定,生长温度低,成为诱人的低温蓝光技术,是近几年来世界上该领域的研究热点之一^[1-7]。

本工作利用分子束外延(MBE)和氧气氛方法,在 Si(100)衬底上生长 ZnO 薄膜,并采用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)和同步辐射 X 射线吸收精细结构(SR—XAFS)研究了 ZnO 薄膜的性能。

1 实验方法

用国产分子束外延设备,在 Si(100)衬底上制备 ZnO 薄膜。MBE 系统中主室的真空度约为 $6 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 。先在衬底上生长缓冲层,然后,在一定的氧气压下,改变束源(Zn)炉温度和采用合

适的衬底生长温度,制备 ZnO 薄膜样品,并在原位、氧气氛保护条件下退火,冷却到室温。XRD 结构分析谱在 D/MAX—YB 型 X 射线衍射仪上测量,采用波长为 0.154nm 的 CuK_α 靶。并在实际测量前,已先对衬底进行了校正。采用 AFM 观测 ZnO 薄膜表面的形貌。在北京同步辐射装置(BSRF)的 4W1B 线站,测量样品的 EXAFS 谱。BSRF 贮存环的电子能量为 2.2GeV ,流强约为 100mA ,4W1B 使用 Si(111)双晶单色仪,探测器采用 Lytle 荧光离子室,充氩气作为工作气体,放大倍数为 100,为避免入射 X 光进入探测器,在离子室前放置 $3\mu\text{m}$ 厚的 Cu 滤薄片。

2 结果和讨论

在制备 ZnO 薄膜样品时,首先应考虑到衬底表面的光滑度和清洁度对薄膜样品制备的重要性,除选用经表面抛光的 Si(100)衬底外,还需采用特定的洗液和清洁步骤,清洗衬底,并经离心机脱水甩干后才置入 MBE 设备中。在 MBE 真空系统中,衬底再经高温处理后,降到所需的生长温度。改变束源炉和衬底生长温度,在 Si(100)衬底上,采用 Zn 膜作缓冲层以解决 ZnO 层与衬底间的晶格失配问题,在一定的氧气压下,生长得到 ZnO 薄膜。图 1 是 ZnO/Zn/Si(100)样品的 XRD 谱,从图 1 可观测到 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)和(103)等衍射峰,表

明 ZnO 薄膜有较好的结晶性能,样品呈六角结构, $P6_3$ 空间群,且如图所示,薄膜呈 C 轴择优取向。图中 $2\theta = 69.4^\circ$ 位置是衬底 Si 的衍射峰, $2\theta = 22.26^\circ$ 位置也是与衬底 Si 有关的衍射峰。

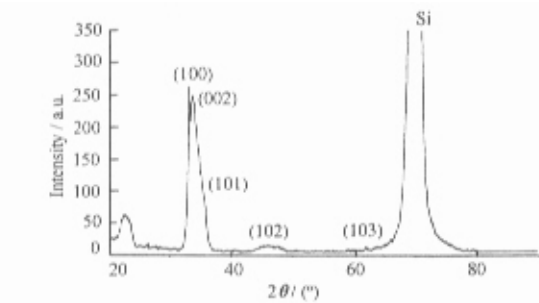


图 1 ZnO/Zn/Si(100) 样品的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD of the sample ZnO/Zn/Si(100)

图2是用AFM观测到的ZnO/Zn/Si(100)样品的表面形貌。观测样品的区间大约是3500nm × 3500nm 范围,图2“上”是样品的表面形貌,而图2“下”是从样品的侧向观测到的样品的实际晶粒尺寸形貌,从图2可以看到,样品表面的ZnO晶粒尚稀疏,晶粒尺寸大约为80—90nm,最大的晶粒尺寸达200nm,而且呈六边形柱状的ZnO晶粒垂直于衬底的表面,样品的膜厚大约为10nm,有些晶粒高度大

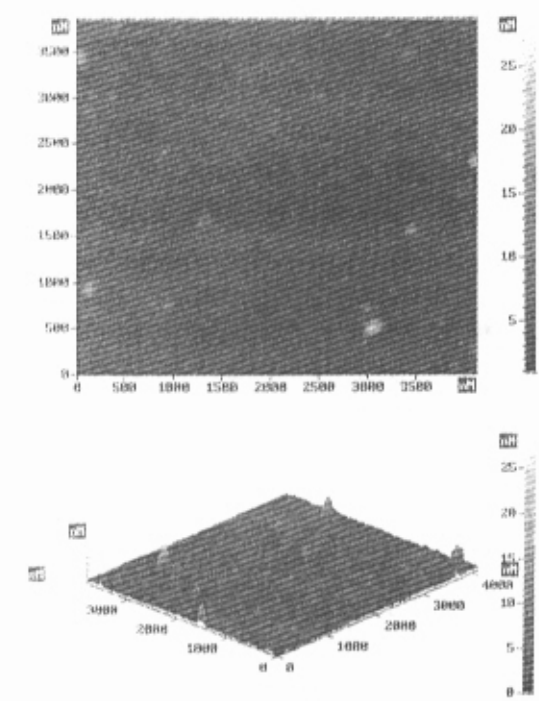


图 2 ZnO/Zn/Si(100) 样品的原子力显微镜 (AFM) 表面形貌图
上:表面形貌,下:侧面形貌
Fig. 2 AFM micrograph of the sample ZnO/Zn/Si(100)
Upper: Surface micrograph, Lower: Side micrograph

于 20nm,结果表明,我们已在合适的衬底生长温度下制备得到具有纳米晶结构的 ZnO 薄膜。

我们采用荧光 EXAFS 方法测量了 ZnO 薄膜的 Zn K 边的 X 射线吸收精细结构,结果如图 3 所示。图 4 为经过数据处理,得到 ZnO 薄膜样品的 EXAFS 振荡函数 $k^3\chi(k)$ 对 k 的曲线,图 4 同时还给出了 ZnO 粉末和 Zn 箔的 $k^3\chi(k)$ 函数以作比较。从图 4 中可以清楚地看出,与 ZnO 粉末样品相比,ZnO 薄膜样品的 EXAFS 振荡幅度明显较 ZnO 粉末的要小。这一结果定性地告诉我们,ZnO 薄膜中 Zn 原子周围配位环境的无序度要大于 ZnO 粉末的。

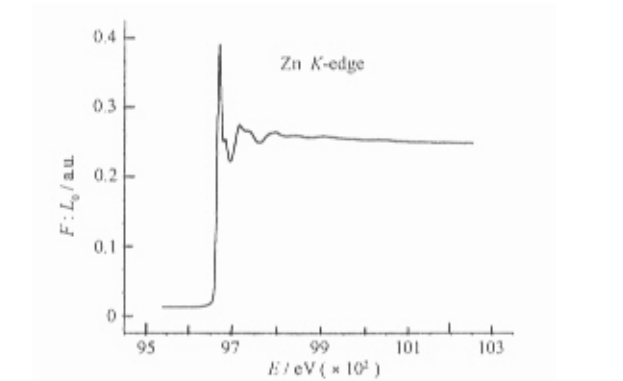


图 3 ZnO 薄膜的 Zn K 边 X 射线吸收精细结构
Fig. 3 Zn K edge XAFS of ZnO thin film

ZnO 薄膜的 EXAFS 函数 $k^3\chi(k)$ 经 Fourier 变换后可获得径向分布函数 (RDF) (如图 5 所示)。在 0.15nm 附近的峰为 Zn 的第一近邻 O,即 Zn - O 配位的贡献,而在 0.3nm 附近的峰则为 Zn 的第二近邻,即 Zn - Zn 配位的贡献。在这两个峰之间约 0.21 nm 处的峰来自缓冲层 Zn,这一点很容易从 Zn 箔 EXAFS 函数的 Fourier 变换中(图 5 中未给出)得到证实。

进一步的数据处理可以得到第一壳层 Zn - O 配位的 Zn K 边 EXAFS 函数(如图 6 所示)。图 6 中虚线和实线分别为 ZnO 粉末和 ZnO 薄膜样品的 Zn K 边 EXAFS 函数,用最小二乘法进行拟合,结果分别用 ▲ 和 ○ 表示。曲线拟合得到的 ZnO 结构参数也示于图 6 中。图 6 中, R 为 Zn 与第一近邻 O 之间的键长, σ^2 为 Zn 局域结构的无序度, n 则为配位数。与 ZnO 粉末相比,本工作制备的具有纳米结构的 ZnO 薄膜,其 Zn - O 键长及配位数都相差无几,但其无序度 0.0086 明显大于 ZnO 粉末的 0.0051。这与上述图 4 所示的定性结果是一致的。我们认为,这是由于 ZnO 纳米颗粒表面存在很多悬键所致。

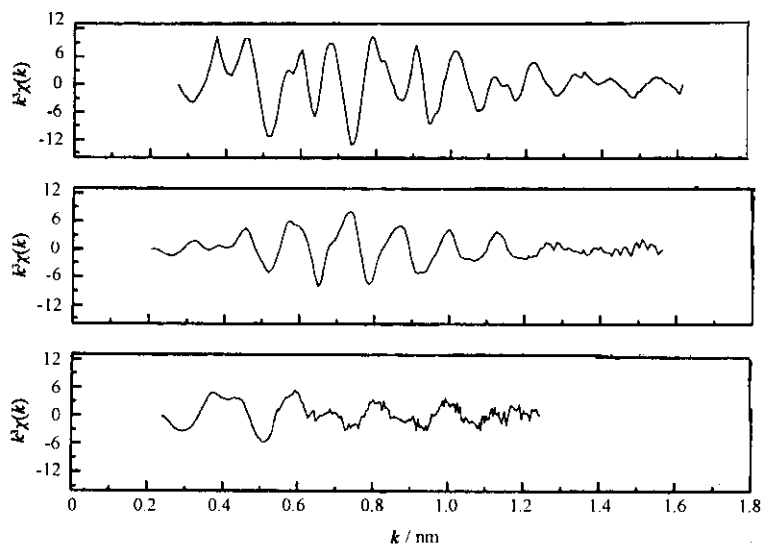


图 4 ZnO 粉末(上)、Zn 箔(中)以及 ZnO 薄膜样品(下)的 EXAFS 函数
Fig.4 EXAFS function of ZnO powder, foil and thin film

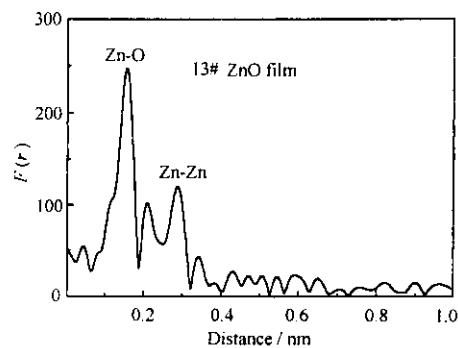


图 5 ZnO 薄膜的 EXAFS 函数经 Fourier 变换所得径向分布函数
Fig.5 Radial distribution function of ZnO thin film

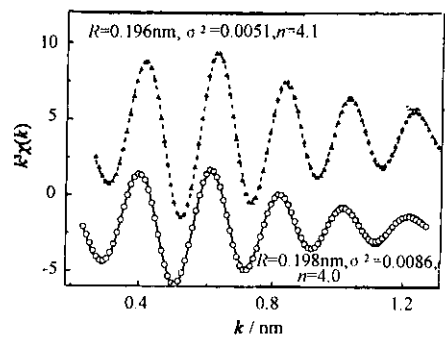


图 6 ZnO 薄膜第一壳层 Zn - O 配位的 EXAFS 振荡
---, ▲ ZnO 粉末, —, ○ 13# ZnO 膜
Fig.6 First shell Zn - O EXAFS oscillation of ZnO film
--- ZnO powder, — 13# ZnO film,
▲ ZnO powder fit, ○ 13# ZnO film fit

3 结论

采用 MBE 和氧气氛方法,在 Si(100) 衬底上,用 Zn 作缓冲层生长 ZnO 薄膜。用 XRD、AFM 和 EXAFS 等分析技术,对 ZnO 薄膜的结构进行表征。结果表明,选择合适的衬底生长温度可得到具有纳米晶结构的 ZnO 薄膜。我们的 ZnO 薄膜样品中,Zn 与第一近邻 O 之间的键长 $R=0.198\text{nm}$ 配位数 $n=4$ Zn 局域结构的无序度 $\sigma^2=0.0086$,这主要可能源于 ZnO 薄膜的纳米颗粒表面存在较多悬键。

致谢 作者感谢施国顺在 X 射线衍射测试和胡冬枝在原子力显微镜测试上给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 Robert F. Service, Science, 1997, 276(5314) 895—897
- 2 Cao H, Zhao Y G, Ho S T, *et al.* Phys Rev Lett, 1999, 82(11) : 2278—2281
- 3 Suglae Cho, Jing Ma, Yunki Kim, *et al.* Appl Phys Lett, 1999, 75 (18) 2761—2763
- 4 Bae S H, *et al.* Appl Surf Sci, 2000, 154(2) 458—461
- 5 Y. - Z. Yoo, Y. Osaka, T. Fukumura, *et al.* Appl Phys Lett, 2001, 78(5) 616—618
- 6 ZHENG Weipan, ZU Rongdai, ZHONG Linwang. Science, 2001, 291(5510) 1947—1949
- 7 Michael H Huang, Samuel Mao, Henning Feick, *et al.* Science, 2001, 292(5523) 1897—1899

**Growth and characterization of ZnO thin film prepared
by molecular – beam epitaxy on Si(100)**

ZHOU Yingxue^{1,3} SHI Xianghua² YU Gencai¹ ZHANG Xinyi³
YAN Wensheng⁴ WEI Shiqiang⁴ XIE Yaning⁵

1 (Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

2 (Department of Physics, Changsha Electric College, Changsha 410077)

3 (Synchrotron Radiation Research Center, Fudan University, Shanghai 200433)

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

5 (Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract

ZnO is a II – VI compound with a wide direct gap of about 3.37eV at room temperature. It is an important compound for information techniques. The ZnO thin films are deposited on Si (100) substrate by molecular beam epitaxy (MBE) associated with oxygen atmosphere method, under different temperatures of molecular beam source and substrate. The Zn buffer layer is used in order to minimize the effect of mismatch of crystal lattice between Si and ZnO.

In the X – ray diffraction spectrum of ZnO/Zn/Si (100), peaks specific to ZnO at (100), (002), (101), (102) and (103) were observed. Images from the atomic force microscope show that the ZnO films are composed of small granules with the size of 80—90nm approximately. The local structure of ZnO films has been studied by the synchrotron radiation EXAFS technique. Some local structural parameters such as bond length, coordination number and disorder degree are obtained for the first shell. We suggest that the disorder of as grown ZnO films be probably due to the existence of hanging bonds on the surface of ZnO nanometer granules.

Key words MBE, ZnO, EXAFS, XRD

CLC O433.51