

# 湿法刻蚀对 Si 基片孔点阵及 ZnO 外延 薄膜周期形貌的影响\*

崔秀芝<sup>1)†</sup> 张天冲<sup>1)</sup> 梅增霞<sup>1)‡</sup> 刘章龙<sup>1)</sup> 刘尧平<sup>1)</sup>

郭 阳<sup>1)</sup> 苏希玉<sup>2)</sup> 薛其坤<sup>3)¶</sup> 杜小龙<sup>1)†</sup>

1) 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) 曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

3) 清华大学物理系, 北京 100084)

(2008 年 5 月 4 日收到, 2008 年 6 月 26 日收到修改稿)

利用射频等离子体辅助分子束外延法, 在刻有周期性孔点阵结构的 Si 衬底上生长了 ZnO 二维周期结构薄膜, 系统研究了湿法化学刻蚀对孔形点阵 S(100), S(111) 基片表面形貌的影响, 以及两种衬底上 ZnO 外延薄膜的结晶质量与周期形貌的差异. X 射线衍射及扫描电子显微测试结果表明, Si(111) 衬底上生长出的 ZnO 二维周期结构薄膜具有较好的结晶质量与较好的周期性表面形貌. 该研究结果为二维周期结构的制备提供了一种新颖的方法.

关键词: ZnO, 分子束外延, Si, 湿法刻蚀

PACC: 4270, 8115, 6150J

## 1. 引 言

近年来, 随着照明、显示及信息存储技术对短波长光源需求的日益增长, 以及人们对光子晶体性能更深入的认识和理解, 基于周期结构的光子器件的制作越来越引起人们的重视<sup>[1, 2]</sup>. 宽禁带氧化物半导体材料 ZnO 由于具有高达 60 meV 的激子结合能而成为更适合于室温或更高温度下工作的低阈值短波长发光材料<sup>[3]</sup>. 基于以上应用背景, ZnO 周期结构薄膜的制备及其性能研究已开始受到学术界的广泛关注<sup>[4-7]</sup>.

目前, 制作二维周期结构薄膜的常规方法是利用微加工手段, 如聚焦离子束刻蚀<sup>[4, 8]</sup>、电子束制版结合干法刻蚀等方法<sup>[9]</sup>, 对各种衬底上已长好的薄膜进行加工, 制作出周期结构的形貌. 利用这些方法, 可以精确控制工艺参数, 从而获得较完整的周期性结构. 但是上述方法也有很多不足的地方, 例如,

这些微加工工艺的制作成本较高, 对表面层会造成一定程度的损伤, 薄膜也会受到刻蚀离子的污染, 形成非有意掺杂, 进而影响有源材料的电学特性及发光性能等<sup>[10]</sup>.

针对这一问题, 我们采用了先对衬底进行预加工, 然后再在其上生长薄膜的方法来制备 ZnO 周期结构薄膜. 具体步骤如下: 衬底经过预加工后, 表面出现了孔形的周期点阵结构, 在该衬底上我们利用射频等离子体辅助分子束外延法 (radio-frequency MBE, rf-MBE) 生长了具有相同周期结构的 ZnO 薄膜. 利用这种方法来制备 ZnO 周期结构薄膜, 一方面能够有效地避免先生长再加工对薄膜造成的机械损伤及杂质离子的污染; 另一方面可以充分利用 MBE 技术的优势, 制备出结晶质量较高的、具有周期性结构的单晶 ZnO 薄膜.

实验中, 我们分别使用了 Si(100) 和 Si(111) 孔形点阵衬底, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 系统研究了这两种衬底在湿法化学刻蚀前后的形貌差异, 以

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50532090, 60606023 和 10604007), 国家科技部 (批准号: 2007CB936203) 和中国科学院资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xldu@aphy.iphy.ac.cn

‡ E-mail: zxmci@aphy.iphy.ac.cn

及在这两种不同取向的 Si 衬底上外延生长的 ZnO 薄膜的周期性结构形貌,并具体分析了化学刻蚀对两种 Si 衬底形貌产生的不同影响及其原因,以及衬底的形貌差异对 ZnO 外延薄膜形貌的影响.同时,我们还利用 X 射线衍射(XRD)方法研究了这两种衬底上生长的 ZnO 薄膜的外延取向及其结晶质量.最终,我们在 Si(111)衬底上获得了高质量的单晶 ZnO 周期结构薄膜.这些研究结果表明,我们采用的先加工 Si 衬底、再生长 ZnO 周期点阵结构的实验方法是可行的,为高质量二维周期结构的制备提供了一种新颖的技术手段.

## 2. 实 验

利用上述方法,我们分别在 Si(100)和 Si(111)衬底上外延生长了 ZnO 周期性结构薄膜.所使用的衬底表面首先被预加工成周期孔点阵形貌,孔的直径约 295 nm,相邻两孔间距约 513 nm,孔深约 200 nm.衬底传入 MBE 超高真空系统之前,我们先对其进行了化学清洗,依次去除了表面的保护胶等有机物、金属颗粒和表面氧化层.具体步骤如下:1)将衬底浸泡在加热的丙酮溶液中 1 min;2)在加热的丙酮溶液中超声清洗 4 min;3)在乙醇中超声清洗 5 min;4)用去离子水漂洗 5 min;5)在  $H_2O_2/H_2SO_4$ (体积比为 1:1)的混合液中超声清洗 5 min;6)用去离子水漂洗 5 min;(1)—(6)步主要是用来去除硅片表面的有机杂质及离子、原子型吸附杂质;7)用 5% 的 HF 酸刻蚀 6 min,以去除硅片表面的氧化层;8)在去离子水中浸泡 10 min;9)从去离子水中取出硅片,立即放入 40% 的  $NH_4F$ (温度为 80℃)中浸泡 30 s 后用去离子水冲洗干净.清洗后的 Si 片立即用高纯氮气吹干,并迅速传入超高真空腔内.

本实验采用了王喜娜等人报道的“低温界面工程+ZnO 双温缓冲层”法进行了 ZnO 薄膜的外延生长.Si 衬底经过高温热处理后,获得了清洁的再构表面,衬底降温至  $-20^\circ\text{C}$  左右,利用低温界面控制工艺,首先沉积了 Mg 单晶膜,抑制了 Si 衬底的氧化;接着在同一温度下对这层 Mg 膜进行氧化,并继续生长了 MgO 缓冲层,为后续 ZnO 的生长提供了良好的模板; $-20^\circ\text{C}$  和  $450^\circ\text{C}$  双温 ZnO 缓冲层的生长,有效地释放了 ZnO 与 MgO 之间由于晶格失配造成的应力,大大提高了 ZnO 高温外延层的结晶质量.具

体生长工艺参见文献 [11].

## 3. 实验结果和讨论

我们首先利用 SEM 技术系统研究了 Si(100)和 Si(111)衬底在湿法化学刻蚀前后的形貌差异,结果如图 1 所示.图 1(a)和(b)是 Si(100)和 Si(111)衬底经过 1)—(6)步化学清洗后的 SEM 图.从图中可以看出, Si(100)和 Si(111)衬底具有相同的孔形点阵表面结构.图 1(c)和(d)则是上述衬底分别经 HF 酸刻蚀后的表面形貌.

通过图 1(b)和(d)的对比,可以看到,经过 HF 酸刻蚀后, Si(111)衬底的点阵孔形基本保持原来的形状,而对比图 1(a)和(c)可见, Si(100)衬底的点阵孔形由原先的圆形变成了八边形,且八边形内还有一个颜色稍暗的圆形.我们认为这种现象的产生主要是由下列原因造成的:在 HF 酸刻蚀过程中,由于 Si 不同晶面的原子密度不同,导致它们的化学反应特性也不同,从而使得刻蚀呈现出各向异性.原子密度最小的(100)面刻蚀速率最大,原子密度最大的(111)面刻蚀速率最小,(110)面介于前两者之间.对于 Si(100)衬底来说,在圆形孔被刻蚀的过程中,由于不同晶面的刻蚀速率不同,和(100)夹角分别为  $45^\circ$  和  $54.74^\circ$  [12] 的四个 {110} 晶面及四个 {111} 晶面,在刻蚀过程中逐渐裸露出来并保持它们的形状,因此原来的圆孔被刻蚀成了八边形,而且由于孔壁的倾斜,使得八边形内形成一暗圆的 SEM 图.但是因为 {100} 和 {110} 晶面的刻蚀速率还是略有不同,所以刻蚀后获得的不是正八边形.在分析了 Si(100)面的刻蚀速率各向异性后就不难理解 Si(111)面刻蚀的结果: Si(111)面各个方向原子密度相同,所以孔形不变,在垂直(111)面方向原子密度相同,因此刻蚀后孔壁仍垂直表面.

相应的,在上述衬底上生长的 ZnO 薄膜的表面形貌也受到了影响,如图 2 所示.图 2(a)和(b)是在 Si(100)和 Si(111)衬底上生长的 ZnO 外延薄膜的正面 SEM 图,(c)和(d)是两个薄膜相应的侧面 SEM 图.从图 2(a)可以看出, Si(100)衬底上生长的 ZnO 薄膜的孔形点阵被严重破坏,孔内侧壁上也外延生长了不规则的 ZnO,这是因为 Si(100)衬底在化学刻蚀后孔壁倾斜,形成了 Si(111)和 Si(110)面,由此造成了 ZnO 的侧向生长.其具体生长过程为:低温

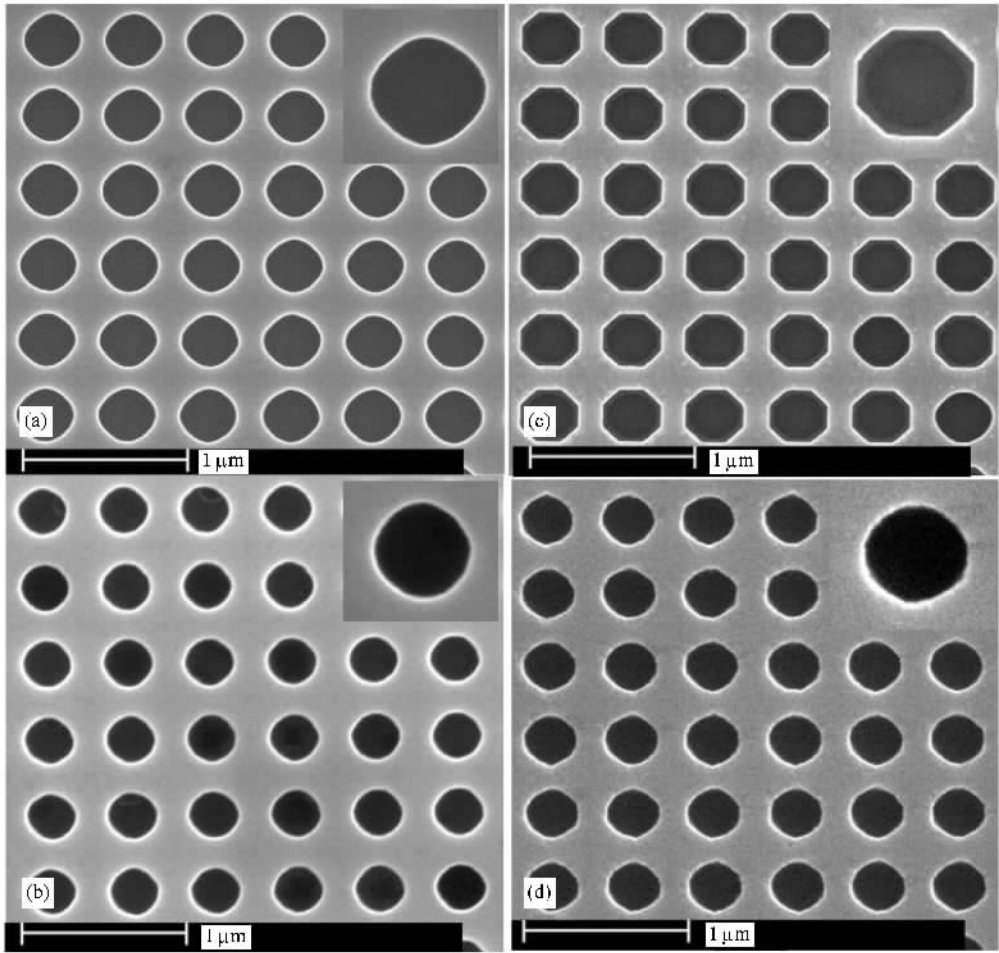


图1 Si点阵衬底HF酸刻蚀前后SEM图.HF酸刻蚀前(a)Si(100)(b)Si(111);HF酸刻蚀后(c)Si(100),(d)Si(111)

-20℃时沉积的Mg薄膜具有六角结构,其(0001)晶面为六边形,与Si(100)晶面的四边形不匹配而与Si(111)晶面的六边形匹配,因此Mg膜不仅在Si(100)衬底表面而且在孔侧壁都有生长,从而导致了ZnO薄膜沿侧壁的生长,使得孔形被破坏.另外,由图3c可见Si(100)上的ZnO表面很不平整,周期性不够完整,呈波浪状起伏.

相反的,对于Si(111)衬底来说,Mg(0001)薄膜最易在此表面生长,所以ZnO更易在Si(111)衬底上生长出较好的表面周期点阵结构,从图3d)可以看到,Si(111)上生长的ZnO表面比较平整,具有较好的、平整的表面周期形貌.

利用XRD技术,我们进一步研究了这两种衬底上生长的ZnO薄膜的外延取向及其结晶质量.图3是对ZnO薄膜样品进行X射线衍射的测试结果.图3(a)与(b)分别为ZnO(0001)/Si(100)和ZnO(0001)/Si(111)的 $\theta-2\theta$ 扫描.图3(a)中 $2\theta =$

34.42°和69.13°的两个衍射峰分别是ZnO(0002)峰和Si(400)峰,这说明ZnO在Si(100)衬底沿c轴择优取向生长,其外延关系为ZnO(0001)/Si(100);图3(b)中 $2\theta = 28.44^\circ$ 和 $34.51^\circ$ 的两个衍射峰分别来自于Si(111)和ZnO(0002)峰,表明ZnO在Si(111)衬底也沿c轴生长,ZnO(0001)/Si(111).另外,我们还对上述两种薄膜进行了X射线摇摆曲线的测试,结果如图3c)所示.Si(100)和Si(111)衬底上生长的ZnO薄膜的摇摆曲线半高宽分别为 $2.04^\circ$ 和 $0.93^\circ$ ,这说明Si(111)衬底上生长的ZnO薄膜具有较好的结晶质量.

ZnO薄膜在Si(111)和Si(100)衬底上的外延生长差异可以用ZnO与两种不同取向的衬底之间不同的晶格匹配关系来说明,如图4所示.图4(a)是ZnO(0001)与Si(111)衬底之间的外延关系,由于Mg(0001),MgO(111),ZnO以及Si(111)的表面晶格结构都是六边形,因此ZnO在Si(111)上能够

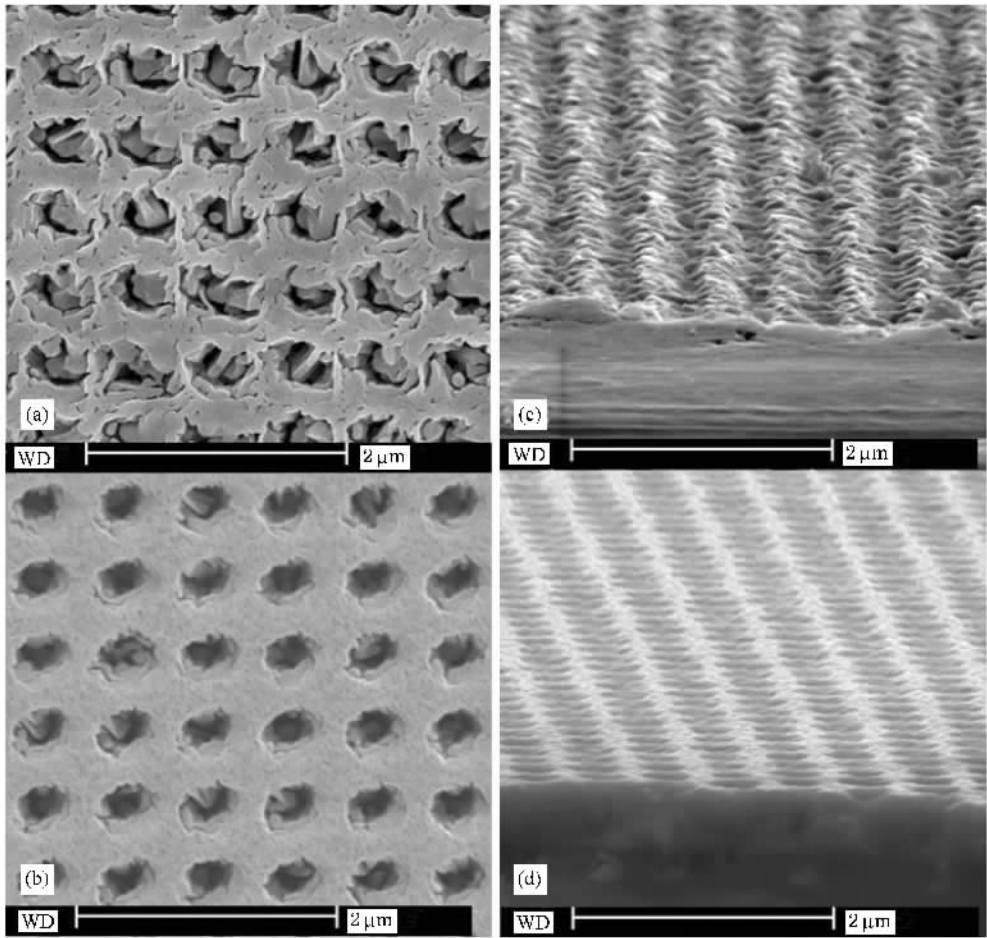


图2 ZnO外延薄膜表面形貌SEM图 (a)Si(100)(b)Si(111)衬底上ZnO外延薄膜正面SEM图 (c)Si(100), (d)Si(111)衬底上ZnO外延薄膜侧面SEM图

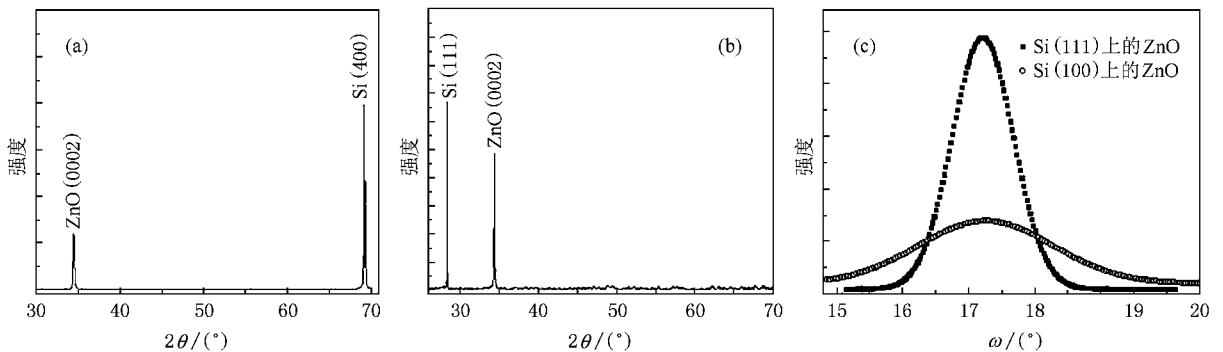


图3 ZnO薄膜的XRD  $\theta-2\theta$ 扫描和 $\omega$ 扫描结果 (a)Si(100)(b)Si(111)衬底上ZnO薄膜的 $\theta-2\theta$ 扫描 (c)Si(100)和Si(111)衬底上ZnO薄膜的 $\omega$ 扫描

实现单一畴匹配生长,具有较高的结晶质量.而Si(100)的表面晶格为四边形, $Mg(0001)$ , $MgO(111)$ , $ZnO(0001)$ 的六边形表面晶格与Si(100)的四边形表面晶格明显不匹配,因此它们之间的外延关系就比较复杂,图4(b)和(c)是可能的两种面内畴匹配

生长方式,从图上来看,它们之间的关系为面内旋转了 $30^\circ$ ,因此称为 $30^\circ$ 旋转畴,旋转畴的存在将严重影响外延膜的结晶质量.考虑到湿法腐蚀后孔内壁倾斜,造成了ZnO的各种侧向生长,因此薄膜的结晶质量进一步大大降低.

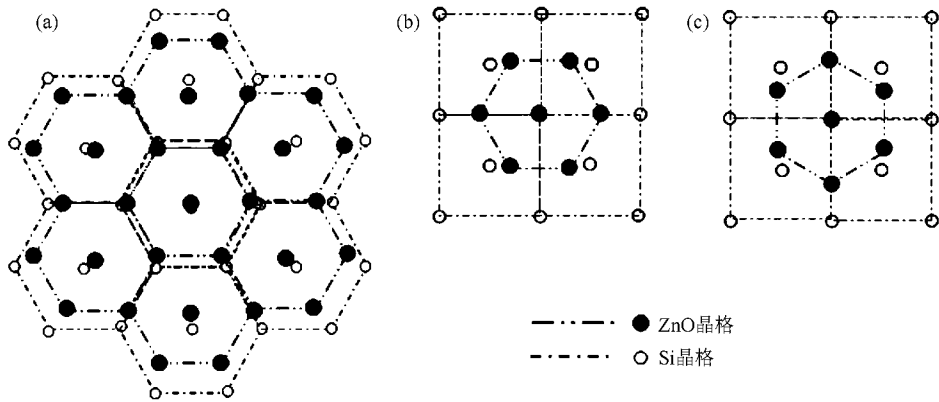


图4 ZnO与Si衬底的外延关系 (a)ZnO与Si(111)的外延关系 (b)(c)是ZnO 30°旋转畴与Si(100)的外延关系

## 4. 结 论

本文利用 rf-MBE 在 Si 衬底上生长了二维孔形点阵 ZnO 周期结构薄膜. XRD 测试结果表明: ZnO 在 Si(100)及 Si(111)衬底上均沿  $c$  轴择优取向生长. Si(111)衬底上生长的 ZnO 薄膜具有较好的结晶质量. 我们利用 SEM 对衬底的表面形貌进行了研究, 发现 Si(100)衬底表面在 HF 酸刻蚀前后发生了

很大的变化, 呈现出刻蚀的各向异性, 而 Si(111)衬底在 HF 酸刻蚀前后表面形貌基本保持不变. 我们从晶体结构学角度分析了 HF 酸化学刻蚀对 Si 衬底形貌产生影响的主要原因. SEM 对 ZnO 外延薄膜形貌的表征结果说明: Si(100)衬底上生长的 ZnO 孔形结构周期性较差, 且表面不平整; Si(111)衬底上生长的 ZnO 则具有较好的周期结构, 且表面平整. 本文为二维 ZnO 周期结构薄膜的制备提供了一种新颖的制备方法.

- [1] Fujita M, Takahashi S, Tanaka Y, Asano T, Noda S 2005 *Science* **308** 1296
- [2] Irimpan L, Deepthy A, Krishnan B, Nampoori V P, Radhakrishnan P 2008 *Appl. Phys. B* **90** 547
- [3] Lim J H, Kang C K, Kim K K, Park I K, Hwang D K, Park S J 2006 *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **18** 2720
- [4] Wu X, Yamilov A, Liu X, Li S, Dravid V P, Chang R P H, Cao H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3657
- [5] Scharrer M, Wu X, Yamilov A, Cao H, Chang R P H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 151113
- [6] Xie J, Deng H, Xu Z Q, Li Y, Huang J 2006 *Journal of Crystal Growth* **292** 227
- [7] Vijaya P G, Pradeesh K, Kumar A, Kumar R, Venugopal Rao S, Markham M L, Baumberg J J 2008 *Materials Letters* **62** 1183
- [8] Tian J, Han S Z, Cheng B Y, Li Z Y, Feng S, Zhang D Z, Jin A Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1218 (in Chinese) [田洁、韩守振、程丙英、李志远、冯帅、张道中、金爱子 2005 物理学报 **54** 1218]
- [9] Zhou M, Chen X S, Xu J, Lu W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3583 (in Chinese) [周梅、陈效双、徐靖、陆卫 2004 物理学报 **53** 2583]
- [10] Xu X S, Xiong Z G, Jin A Z, Chen H D, Zhang D Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 916 (in Chinese) [许兴胜、熊志刚、金爱子、陈弘达、张道中 2007 物理学报 **56** 916]
- [11] Wang X N, Wang Y, Mei Z X, Dong J, Zeng Z Q, Du X L, Jia J F, Xue Q K, Zhang X N, Zhang Z, Li Z F, Lu W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 151912
- [12] Cui Z 2005 *Micro-Nanofabrication Technologies and Applications* (Beijing: Higher Education Press) p189 (in Chinese) [崔铮 2005 微纳米加工技术及其应用(北京:高等教育出版社)第 189 页]

# Influence of wet etching on the morphologies of Si patterned substrates and ZnO epilayers<sup>\*</sup>

Cui Xiu-Zhi<sup>1,2)</sup> Zhang Tian-Chong<sup>1)</sup> Mei Zeng-Xia<sup>1,‡</sup> Liu Zhang-Long<sup>1)</sup>  
Liu Yao-Ping<sup>1)</sup> Guo Yang<sup>1)</sup> Su Xi-Yu<sup>2)</sup> Xue Qi-Kun<sup>3,†)</sup> Du Xiao-Long<sup>1,†)</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

<sup>2</sup> *College of Engineering and Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China*

<sup>3</sup> *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

( Received 4 May 2008 ; revised manuscript received 26 June 2008 )

## Abstract

A ZnO film with two-dimensional periodic structure was grown on Si substrate by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. The influence of wet-chemical etching on Si ( 100 ) and Si ( 111 ) substrates patterned with dot arrays was investigated for achieving a ZnO film with good periodic structure. X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements demonstrate better crystalline quality and surface morphology of ZnO film grown on Si ( 111 ) than that on Si ( 100 ). The results suggest that the growth method is feasible for the fabrication of ZnO film with good periodic structure.

**Keywords :** ZnO , molecular beam epitaxy , silicon , wet etching

**PACC :** 4270 , 8115 , 6150J

<sup>\*</sup> Project supported by the National Science Foundation of China ( grant Nos. 50532090 , 60606023 , and 10604007 ) , Ministry of Science and Technology of China ( grant No. 2007CB936203 ) , and Chinese Academy of Sciences.

<sup>†</sup> Corresponding authors. E-mail : xldu@aphy.iphy.ac.cn

<sup>‡</sup> E-mail : zxmei@aphy.iphy.ac.cn