

ZnAl₂O₄ 缓冲层对 ZnO 外延层晶体质量的影响

何金孝^{1,2,†} 段 垚¹ 王晓峰¹ 崔军朋¹ 曾一平^{1,2} 李晋闽^{1,2}

(1 中国科学院半导体研究所 材料科学重点实验室, 北京 100083)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体照明研发中心, 北京 100083)

摘要: 首次报道了通过引入 ZnAl₂O₄ 缓冲层, 以金属源化学气相外延法(MVPE)生长的 ZnO 晶体质量明显提高. ZnAl₂O₄ 缓冲层是通过溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜进行高温退火而得到的. 用双晶 X 射线衍射仪(DCXR)对样品进行了 θ - 2θ 和摇摆曲线测量, 在 ZnAl₂O₄ 缓冲层上生长的 ZnO 薄膜具有高度的择优取向性和良好的晶体质量(摇摆曲线半高宽为 342'). 用电子扫描显微镜(SEM)观察样品横截面, 并测得样品厚度约为 10 μ m.

关键词: ZnO 单晶厚膜; MVPE; ZnAl₂O₄ 缓冲层; 溶胶-凝胶法; ZnO-Al₂O₃ 固溶体; DCXR

PACC: 6855; 6110M; 7920N

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)07-1334-04

1 引言

ZnO 是一种具有纤锌矿结构的 II-VI 族直接带隙半导体材料. 室温下, ZnO 单晶材料的禁带宽度为 3.37eV^[1], 激子束缚能为 60meV^[2], 因此其适合制作高效率蓝色、蓝绿色、紫外发光和探测器等光电器件^[3]. ZnO 还与 GaN 的晶格类型相同, 晶格失配只有 1.9%, 且 ZnO 极易用湿法刻蚀剥离, 可以为 GaN 外延提供理想的衬底材料. 但是, 由于 ZnO 具有强烈的极性析晶特性, 且在高温下挥发性很强, 到 1773K 就会出现严重的升华现象, 采用传统的提拉法等熔体生长工艺很难获得 ZnO 体单晶. 目前, 常用的生长方法有水热法^[4,5], 熔融法^[6], 化学气相传输法^[7-9] 3 种方法. 2005 年, 日本 Maeda, Katsumi 等人生长出了 50mm × 50mm × 15mm 的大尺寸 ZnO 单晶. (0002) 面的摇摆曲线半高宽只有 8', 腐蚀密度小于 80cm⁻², 是迄今为止报道的 ZnO 体单晶的最好结果. 但水热法制备的 ZnO 单晶不可避免地含有较高浓度的杂质(K, Na, Li), 而且在高压和碱性环境下操作, 需要昂贵的铂作高压釜内胆, 增加了成本. 最重要的是生长速度慢(0.25mm/d)、生长周期长、效率低, 使其实现商业化生产具有较大的困难. 熔融法虽然生长速度快(1cm/h), 但也存在生长温度高(1900℃)^[6]、压力大(大约 10⁷ Pa)^[10]、成本高等缺点. 化学气相传输技术得到的 ZnO 单晶尺寸小(大约 1cm), 且还存在生长温度较高(950~1100℃)和生长速度慢(1~2mm/d)的问题.

此外, 还有助熔剂法, 卤化物气相外延(HVPE)^[11] 等方法, 研究的人员不多. 助熔剂法生长的 ZnO 单晶的最大尺寸只有 5mm × 2mm × 2mm, 而且助熔剂的添加引入了大量的杂质. HVPE 法不仅引入了腐蚀性的卤化物, 而且生长速度慢(0.5~3 μ m/h). 2002 年, Naoyuki

Takahashi 等人^[12]报道了采用 HVPE 能把生长速率提高到大约 100 μ m/h. 除此以外, 没有见到后续报道.

1973 年, Reisman^[13]报道了一种利用纯金属 Zn 的蒸汽与水蒸汽发生反应的金属源化学气相外延(MVPE)方法. 该方法避免了使用具有腐蚀性且反应速度不够快、反应可控性差的卤化物. 它具有反应稳定性高、设备要求简单的特点, 而且它在反应速度上有较大可提高空间, 因此, 有可能生长出大尺寸、低成本、高质量的 ZnO 单晶厚膜. 但很可惜, Reisman 之后就没有再见到相关的研究报道. 作者采用改进的 Reisman MVPE 法在 50mm 的蓝宝石衬底上生长 ZnO 单晶厚膜, 并首次引入 ZnAl₂O₄ 缓冲层使 ZnO 的晶体质量得到明显提高. 用双晶衍射仪对样品进行的 θ - 2θ 和摇摆曲线测量表明, 得到了高质量、高取向一致性的 ZnO 单晶; 用电子扫描显微镜对样品的截面形貌进行了观察, 并测试得到其厚度约为 10 μ m.

2 实验

我们的 MVPE 反应室为一根石英管, 置于三温区管式炉中. 管内的石英舟中装有金属锌, 载气 N₂ 从中通过并携带 Zn 蒸汽吹向衬底. 水蒸汽通过 N₂ 气携带进入反应室. 两者在衬底上发生反应(Zn + H₂O → ZnO + H₂↑), 从而得到 ZnO 薄膜. 生长条件如下: 锌舟温度 720℃, H₂O 鼓泡瓶温度 50℃, 衬底温度 800℃, N₂ 气总流量 9L/min, 生长时间为 5min.

生长前, 我们先用溶胶-凝胶法^[14]在 c 面蓝宝石上生长了一层 ZnO 薄膜. 然后, 将 ZnO 薄膜在空气气氛下 800℃退火 1h 后, 再进行湿法刻蚀处理. 我们采用了两种湿法刻蚀方法: 第一种, 将前述所制 ZnO 膜先后放入 HNO₃ : H₂O₂ : H₂O, NH₃ : H₂O₂ : H₂O, HCl : H₂O₂ : H₂O 体积比都是 1 : 1 : 5 的 3 种混合溶液中煮开, 得到衬底 b; 第二种, 只放入 HCl : H₂O₂ : H₂O 体

† 通信作者. Email: hejx@semi.ac.cn

2007-11-22 收到, 2008-01-04 定稿

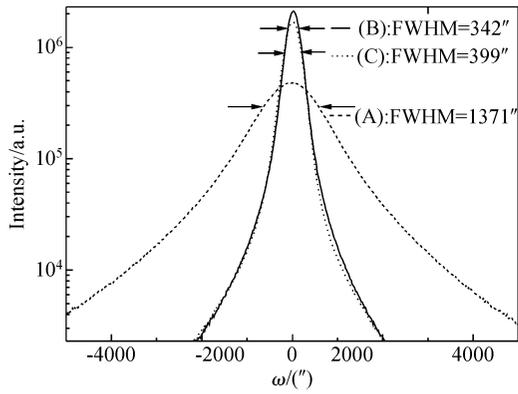


图 1 A,B,C 样品的双晶摇摆曲线

Fig.1 (0002) peak rocking curves of in samples A ,B and C, respectively

积比为 1 : 1 : 5 的混合溶液中煮开,得到衬底 c.刻蚀完后都用去离子水漂洗 15 遍.最后,我们分别在未经任何处理的 c 面蓝宝石衬底(下称衬底 a),以及衬底 b 和衬底 c 上生长了 A,B,C 共 3 片样品,生长条件如上所述.

用双晶衍射仪对 3 片衬底和样品进行了 $\theta-2\theta$ 扫描,同时对 3 片样品进行了摇摆曲线测量;用俄歇电子能谱仪对 3 片衬底进行了俄歇电子能谱测试;用电子扫描显微镜测量了样品截面形貌并测量了其厚度.

俄歇电子能谱仪由日本 ULVAC-PHI 公司生产,型号为 PHI-700.实验条件:电子枪高压为 3kV,能量分辨率为 1%,入射角为 30°,分析室真空度低于 5.2×10^{-7} Pa.

双晶衍射仪由英国 Bede 公司生产,型号为 D1(Cu 靶, K_{α} 辐射). $\theta-2\theta$ 测试扫描范围 $30^{\circ} \sim 100^{\circ}$,步长 0.02° .

电子扫描显微镜由日本 HITACHI 公司生产,型号为 S4800,测试电压为 10kV.

3 结果与讨论

3 片样品的(0002)峰摇摆曲线测量(如图 1 所示)表明,样品 A 的取向性较差,半高宽(FWHM)高达

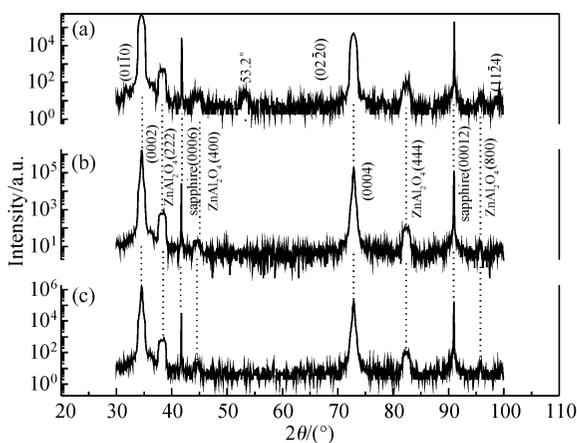


图 2 A,B,C 样品的 DCXRD $\theta-2\theta$ 扫描曲线 Sapphire 的峰属于蓝宝石衬底,ZnAl₂O₄ 的峰属于界面化合物 ZnAl₂O₄.

Fig.2 DCXRD $\theta-2\theta$ scans of samples A, B and C, respectively

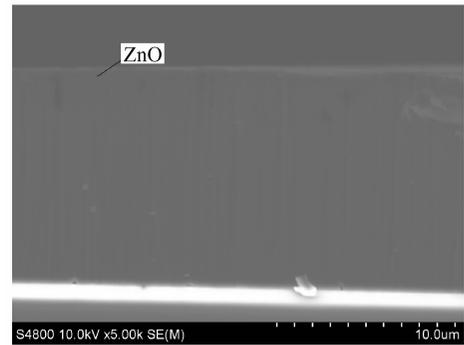


图 3 样品 B 横截面的 SEM 图像(5000 倍)

Fig.3 Cross section of sample B obtained by SEM (5000 times)

1371'';而样品 B 和样品 C 则分别锐减为 342''和 399'',远优于直接生长的 HVPE-ZnO^[15].图 2 是 3 个样品的 DCXRD $\theta-2\theta$ 衍射.可以看出直接在 c 面蓝宝石上生长的样品 A 主要表现出 ZnO (0001) 面的衍射,即(0002)和(0004)峰,但仍有微弱的(10 $\bar{1}$ 0), (20 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 4)等峰出现.而 B 和 C 样品则看不到除(0002)和(0004)以外的 ZnO 峰,说明 b,c 衬底有效地消除了杂乱晶向的出现.这些都说明,经过处理的 b,c 衬底可明显提高 ZnO 单晶厚膜择优取向和晶体质量.另外,我们用电子扫描显微镜观察样品 B 的横截面,从截面形貌看其结晶呈明显的单晶状态.同时,我们还测得样品厚度约为 10 μ m,说明该实验条件下,外延生长速度为 2 μ m/min 左右(如图 3 所示).

为了研究其机理,我们对 a,b,c 这 3 片衬底进行了 DCXRD $\theta-2\theta$ 衍射和俄歇电子能谱测试.从图 4 中看到 a,b 两衬底都只有蓝宝石的衍射峰,而 c 衬底还出现了 ZnAl₂O₄ 的衍射峰,说明 c 表面有一层 ZnAl₂O₄. ZnAl₂O₄ 是由 ZnO 在高温下向蓝宝石扩散发生固相反应生成的^[16~18].所以 c 衬底使 ZnO 外延层质量提高的原因比较明显,下面我们主要来讨论 b 衬底.

目前我们无法通过测试来判断 b 衬底表面有没有 ZnAl₂O₄ 层,但从图 5 中我们看到 b,c 衬底表层都含有 Zn 元素.我们认为这可能是由两种情况造成的,第一,

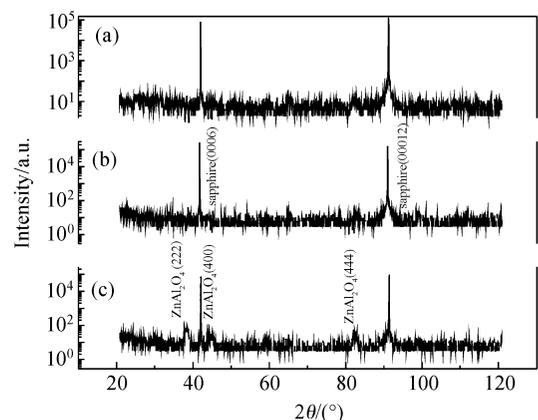


图 4 a,b,c 衬底的 DCXRD $\theta-2\theta$ 扫描曲线 Sapphire 的峰属于蓝宝石衬底,ZnAl₂O₄ 的峰属于界面化合物 ZnAl₂O₄.

Fig.4 DCXRD $\theta-2\theta$ scans of substrates a, b and c, respectively

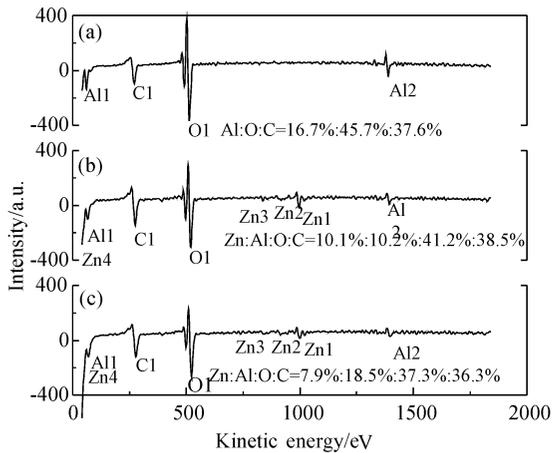
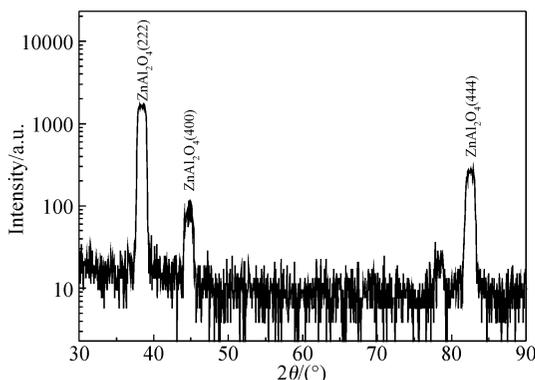


图 5 a, b, c 衬底的俄歇电子能谱

Fig. 5 Auger electron spectrums of in substrates a, b and c, respectively

b 衬底表面没有 ZnAl_2O_4 层, Zn 元素来自于 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 固溶层; 第二, b 衬底表面的 ZnAl_2O_4 层很薄, XRD 无法检测出来. 由于在刻蚀前的 b 衬底 XRD θ - 2θ 扫描中可以明显观察到 ZnAl_2O_4 的衍射峰 (如图 6 所示), 所以第一种情况的可能性更大. 下面以假设是第一种情况来讨论.

从图 2 中我们还可以看到, A, B, C 3 个样品都出现了 ZnAl_2O_4 衍射峰. 因为生成 ZnAl_2O_4 前需要一个固相扩散生成 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体的阶段^[18], 而在我们的生长条件下, ZnO 外延层的沉积速度约为 $2\mu\text{m}/\text{min}$, ZnO 要先于固相反应沉积到蓝宝石衬底上, 所以 A 样品中的 ZnAl_2O_4 层是 ZnO 沉积到蓝宝石衬底上后在外延过程中与 Al_2O_3 固相反应生成的, 这与其他文献报道的结果相符^[19]. 而 b 衬底因为生长前表面即有饱和的 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 固溶层^[18], 高温下 (800°C) 可以与 ZnO 直接生成 ZnAl_2O_4 层. 所以无论那种情况, B 样品在 ZnO 生长前都有一层 ZnAl_2O_4 缓冲层. 另外, 从 DCXRD 测试结果看, B, C 样品也有很好的一致性. 根据以上讨论, 我们认为 ZnAl_2O_4 缓冲层是 B, C 样品晶体质量提高的共同原因. 2000 年, 顾书林等人^[20] 报道了 ZnAl_2O_4 缓冲层可以明显提高 GaN HVPE 外延层的晶体质量. 他们认为其基本原理是 ZnAl_2O_4 缓冲层改

图 6 衬底 c 刻蚀前 DCXRD θ - 2θ 扫描曲线Fig. 6 DCXRD θ - 2θ scans of substrates b before etched

善了 GaN 和蓝宝石间的晶格失配, 并且它降低了蓝宝石的表面能, 使反应初始 GaN 更容易成核. 我们认为, 这个解释在我们的实验中也是适用的. 目前, 有关 ZnAl_2O_4 缓冲层对 ZnO 外延层更深入的作用机理仍在进一步研究中.

4 结论

采用溶胶-凝胶法在 c 面蓝宝石衬底上制备了 ZnAl_2O_4 缓冲层. 用金属源化学气相外延系统在 ZnAl_2O_4 缓冲层上生长出了高质量的 ZnO 单晶厚膜 (大于 $10\mu\text{m}$). 用双晶衍射仪对样品进行 θ - 2θ 和摇摆扫描, 与直接在 c 面蓝宝石衬底上生长的 ZnO 厚膜样品相比, ZnAl_2O_4 缓冲层可明显提高 ZnO 单晶厚膜的择优取向一致性和晶体质量. 我们认为其原理是 ZnAl_2O_4 缓冲层改善了 ZnO 和蓝宝石间的晶格失配, 并且降低了蓝宝石的表面能, 使反应初始 ZnO 更容易成核. 有关 ZnAl_2O_4 缓冲层对 ZnO 外延层更深入的作用机理仍在进一步研究中.

参考文献

- [1] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(22): 3257
- [2] Look D C, Claflin B. P-type doping and devices based on ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2004, 241(3): 624
- [3] Look D C, Claflin B, Alivov Y I, et al. The future of ZnO light emitters. *Physica Status Solidi*, 2004, 201(10): 2203
- [4] Sakagami N, Yamashita M, Sekiguchi T, et al. Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals. *J Cryst Growth*, 2001, 229(1): 98
- [5] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J Cryst Growth*, 1999, 203(1/2): 186
- [6] Nause J. ZnO broadens the spectrum. *III-Vs Review*, 1999, 12(4): 28
- [7] Mycielski A, Kowalczyk L, Szadkowski A, et al. The chemical vapour transport growth of ZnO single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 371(1/2): 150
- [8] Matsumoto K, Noda K K. Crystal growth of ZnO by chemical transport using HgCl_2 as a transport agent. *J Cryst Growth*, 1990, 102(1/2): 137
- [9] Albrecht J D, Ruden P P, Limpijumnong S, et al. High field electron transport properties of bulk ZnO. *J Appl Phys*, 1999, 86(12): 6864
- [10] Nause J, Nemeth B. Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, 20(4): S45
- [11] Takahashi N, Kaiya K, Nakamura T, et al. Growth of ZnO on sapphire (0001) by the vapor phase epitaxy using a chloride source. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(4B): L454
- [12] Takahashi N, Makino M, Nakamura T, et al. Rapid growth of thick ZnO films with room-temperature ultraviolet emission by means of atmospheric pressure halide vapor-phase epitaxy. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3622
- [13] Reisman M B A, Chan S A, Anglilillo J. Epitaxial growth of ZnO on sapphire and MgAl spinel using the vapor phase reaction of Zn and H_2O . *J Electron Mater*, 1973, 2(2): 177
- [14] Yoshino K, Hata T, Kakeno T, et al. Electrical and optical characterization of n-type ZnO thin films. *Phys Status Solidi C*, 2003,

- 0(2):626
- [15] Kaiya K, Omichi K, Takahashi N, et al. Epitaxial growth of ZnO thin films exhibiting room-temperature ultraviolet emission by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2002, 409(1):116
- [16] Keller J T, Agrawal D K, McKinstry H A. Quantitative XRD studies of ZnAl_2O_4 (spinel) synthesized by sol-gel and powder methods. *Advanced Ceramic Materials*, 1988, 3(4):420
- [17] Sampath S K, Cordaro J F. Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(3):649
- [18] Branson D L. Kinetics and mechanism of the reaction between zinc oxide and aluminum oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, 48(11):591
- [19] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, et al. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01(1) over-bar 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1999, 85(5):2595
- [20] Gu S L, Zhang R, Sun J X, et al. Role of interfacial compound formation associated with the use of ZnO buffers layers in the hydride vapor phase epitaxy of GaN. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(23):3454

Role of a ZnAl_2O_4 Buffer Layer in the Metal Vapor Phase Epitaxy of ZnO

He Jinxiao^{1,2,†}, Duan Yao¹, Wang Xiaofeng¹, Cui Junpeng^{1,2}, Zeng Yiping^{1,2}, and Li Jinmin^{1,2}

(1 *Key Laboratory of Semiconductor Materials, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China*)

(2 *Semiconductor Lighting Research and Development Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: High quality ZnO film of about $10\mu\text{m}$ thick has been successfully grown on a ZnAl_2O_4 buffer layer via metal vapor phase epitaxy (MVPE). The ZnAl_2O_4 buffer layer was prepared by high temperature annealing ZnO thin film grown by the sol-gel method. Double crystal x-ray diffraction (DCXRD) analysis indicates that unwanted orientations in the film are eliminated using the buffer layer and that the full width at half maximum (FWHM) of the (0002) rocking curve dramatically drops from $1371''$ to $342''$. To our knowledge, this is the first report that a ZnAl_2O_4 buffer layer can enhance the quality of ZnO film grown by metal vapor phase epitaxy.

Key words: ZnO crystal thick film; MVPE; ZnAl_2O_4 buffer layer; sol-gel process; ZnO- Al_2O_3 solid solution; DCXRD

PACC: 6855; 6110M; 7920N

Article ID: 0253-4177(2008)07-1334-04

† Corresponding author. Email: hejx@semi.ac.cn

Received 22 November 2007, revised manuscript received 4 January 2008