

用于制备 GaN 的硅基 ZnO 过渡层 的高温热处理研究

李剑光 叶志镇 汪 雷 赵炳辉 袁 骏 阙端麟

(浙江大学 硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 我们利用直流反应磁控溅射法制备出在 C 轴上取向高度一致的 ZnO 薄膜, 为了进一步检验作为高温生长 GaN 材料衬底的可行性, 我们模拟衬底加热, 进行了样品高温热处理. 比较了样品高温热处理前后的晶体性能, 发现热处理后使 ZnO 薄膜的吸附氧明显减少, 孔隙率降低, 薄膜的密度增加, 有效地提高了薄膜的晶体性能; 在 ZnO 和硅两者的界面上形成了一个富锌区. 所以, 用我们的方法制备的 ZnO 薄膜有望成为外延 GaN 单晶薄膜的理想衬底.

PACC: 6855

1 引言

在 GaN 研究领域, 普遍存在一个难题, 那就是由于衬底和 GaN 之间存在晶格失配和高温相容性差等问题而缺乏一种合适的衬底. 国内、外众多科学家一致认为衬底材料的晶体结构是影响 GaN 外延层的晶体质量的主要因素之一^[1]. 由于缺乏一种理想的衬底材料, 蓝宝石在目前仍然是主要的衬底材料之一. 但蓝宝石和 GaN 之间大的晶格失配将造成晶体缺陷, GaN 膜和衬底之间热膨胀系数相差较大也使 GaN 存在较大热应力, 并可能造成厚 GaN 膜龟裂, 因而生长晶体结构完整, 表面光滑的 GaN 单晶膜具有一定难度^[2]. 为获得较好 GaN 晶体质量, 不得不在衬底上生长较厚的外延层来克服这一难题; 另一方面蓝宝石还存在价格昂贵, 制作工艺存在不易蒸镀金属电极等难题^[3].

硅是常见的半导体材料, 价格低廉, 其平面工艺和集成技术相当成熟, 但以硅作衬底同样存在不匹配的问题, 生长 GaN 质量不够理想. 因此, 国内、外科学家通常采用在硅片上首先生长一层过渡层, 然后再生长 GaN 的方法来获得晶体质量理想的 GaN 薄膜. 在众多的过渡层材料中, ZnO 因其固有的物理性质而将成为 GaN 单晶薄膜的理想衬底, 如: ZnO 属六方晶系, 其晶格参数为 $a = 0.325\text{nm}$ $c = 0.5213\text{nm}$, 是 N 型半导体^[4]. 其温度稳定性好, 化学性能稳定. 此外, ZnO 具有 C 轴择优生长的特性, 因此, 制备出 C 轴取向高度一致的 ZnO 薄膜是众多过渡层材料中新的选择. 我们研究 ZnO 薄膜的高温性能是为了搞清楚其经过高温

李剑光 男, 1971 年出生, 讲师, 从事半导体薄膜研究

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 从事半导体薄膜及硅低温外延研究

汪 雷 男, 1965 年出生, 工程师, 从事半导体薄膜的研究

1998-05-03 收到, 1998-06-12 定稿

热处理后, ZnO 薄膜的表面及体内的结构和成分的变化, 以适应生长 GaN 单晶薄膜时衬底加高温这一工艺 因此, 有非常重要的研究价值和实用意义

2 实验

直流反应磁控溅射法是一种简单的镀膜方法 本实验中采用氧气和氩气 1 : 1 的混合气作为溅射工作气体, 详细实验系统及参数请参考文献[4] 国内、外研究者采用各种方法制备 GaN, AlGaIn 薄膜, 制备温度范围在 750~ 1000 °C 之间 我们在采用最佳工艺制备 ZnO 薄膜的基础上, 对样品进行了热处理, 热处理温度为 900 °C, 时间为 1h, 样品随炉冷却 其中未热处理的样品标号为 9706A, 处理过的样品标号为 9706B. 我们对 9706A 和 9706B 都进行了 XRD、XPS 和 SEM 的分析 所使用的仪器分别是普通 X 光衍射仪、ESCALAB MK II 和法国的 CAM ECA 公司生产的 MS-3f 型 SEM 分析仪

3 测试与分析

3.1 热处理对晶体结构的影响

我们以分析纯的 ZnO 粉末作为参考试样(编号 9701), 其 XRD 谱图如图 1 所示 图 2 和图 3 分别是样品 9706A 和 9706B 的 XRD 谱图 由图 2、图 3 可见, 未热处理的 9706A 的 XRD 衍射图在 $2\theta=33.4^\circ$ 处有一个很陡峭的衍射峰, 其对应的晶面为 (002), 而 ZnO 粉末三强峰的位置上并没有衍射峰出现, 这说明所制备的 ZnO 薄膜 C 轴取向高度一致 在 $2\theta=68.4^\circ$ 左右 ($d=1.3570$) 处的衍射峰对应的晶面为硅衬底 (400), 硅衬底的三强峰

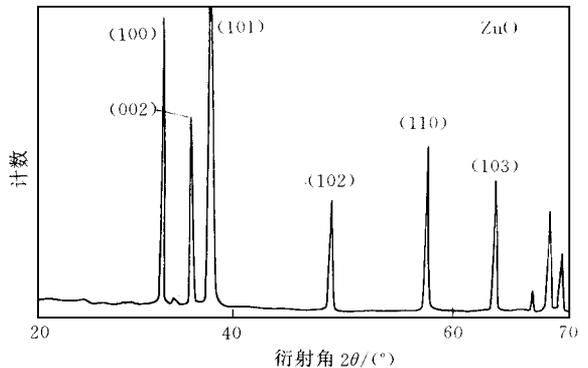


图 1 标样 ZnO 粉末的 XRD 谱图

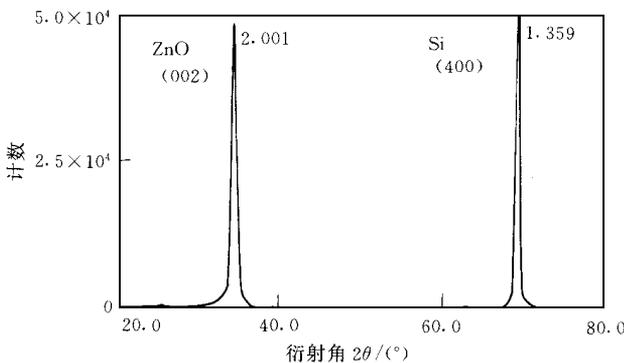


图 2 热处理前, ZnO/Si 薄膜样品 9706A 的 XRD 谱图

(111)、(220) 和 (311) 并未出现 这是由于我们选用的是 P 型 (100) 硅片, 所以只出现 (400) 衍射峰 热处理后的 9706B 号的 XRD 谱与 9706 的 XRD 谱图相比, 衍射峰的位置和形状以及半高宽基本上无差别, 但衍射峰的衍射强度提高了近 25%, 这就说明 ZnO 薄膜经高温热处理后, 提高了 ZnO 薄膜的晶体质量

3.2 热处理对薄膜成分的影响

我们对试样 9706A 和 9706B 进行了 XPS 分析 图 4 和图 5 分别是样品 9706A 和 9706B 的 XPS 谱图, 如图 4、图 5 所示, 表明

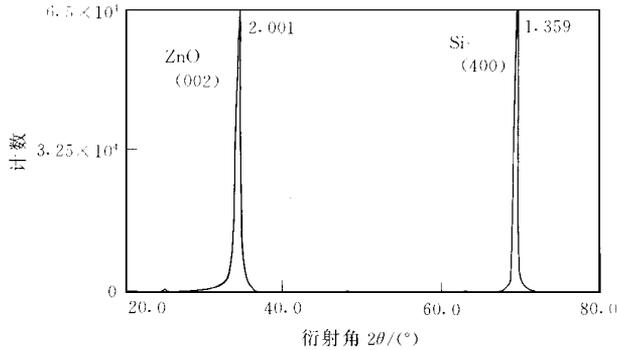


图 3 热处理后, ZnO/Si 薄膜样品 9706B 的 XRD 谱图

O 1s 峰在结合能较高的部分存在一个肩峰 为了分析 O 1s 的具体价态, 我们以 C 峰 (248.5eV) 作为参考进行标定, 然后对其进行分解, 两个肩峰的位置分别位于 530eV 和 532eV 左右, 其中结合能较高的 O 峰 (530eV) 对应的是 Zn-O 中的 O 标为 O_{O-Zn}; 结合能较高的 O 峰 (532eV) 对应的也许是一OH (531.5eV) 或 H₂O (533eV) 中的 O 示为 O_{O-H}. 对此进行计算, 其结果如表 1 所示 从表中的数据我们可以发现样品经热处理后, 其吸附氧减少的比较多, 吸附氧与晶格氧的比值明显变小 晶格氧虽表面上略有增加, 但事实上, O/Zn 却减少了, 这说明 ZnO 有部分分解的现象 O_{O-H}/O_{O-Zn} 明显降低, 这说明热处理后, 吸附氧呈现部分脱附, 此部分吸附氧也许是二次吸附, 因为热处理是在空气中冷却, 样品在空气中再次吸附空气中的氧和水蒸气而导致

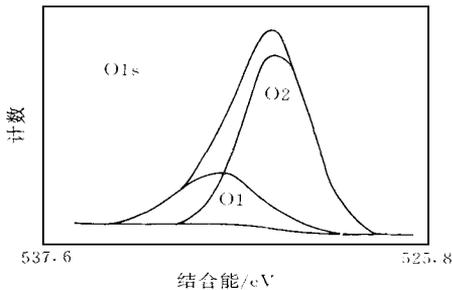


图 4 未热处理前, ZnO/Si 薄膜样品 9706A 的 O 1s 峰的 XPS 谱图

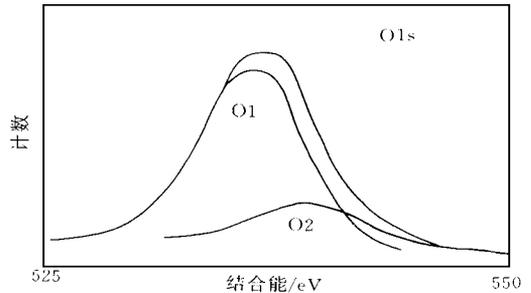


图 5 热处理后, ZnO/Si 薄膜样品 9706B 的 O 1s 峰的 XPS 谱图

我们可以利用 O_{O-H} 和 O_{O-Zn} 含量来计算薄膜的孔隙率 薄膜孔隙率可以利用:

$$\text{孔隙率} = A \frac{O1}{O1 + O2} \tag{1}$$

其中 O1、O2 表示 O_{O-H}、O_{O-Zn} 在薄膜中的含量, 如表 1 所示 参数 A 为修正因子

$$\text{同时孔隙率} = 1 - P \tag{2}$$

其中 P 为组装密度, P 可以通过以下公式获得:

$$\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} = \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} P + \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} a (1 - P) \tag{3}$$

其中 n_f, n_m, n_w 分别为薄膜、块状结构和水的折射率; a 为孔隙填充水的比例; P 为薄膜组

装密度 我们取 n_f 为 $1.98^{[5]}$, n_m 、 n_w 分别为 2.013 和 $1.33^{[6]}$, a 取 1 (看作所有孔隙都充水), 计算出 P , 然后将 P 代入 (2), 算出孔隙率, 进而代入 (1), 计算修正因子 A , 然后计算出所有结果, 分别列入表 1.

表 1 样品 9706A 和 9706B 具体成分及相关比值

样品号	Oo-H	Oo-Zn	Zn	Oo-H/Oo-Zn	Oo-Zn/Zn	空隙率
9706A	16%	35.1%	48.9%	0.45	0.74	3.9
9706B	9.6%	36.9%	53.5%	0.26	0.69	2.58

3.3 SMS 对薄膜纵深成分的分析

图 6 和图 7 分别是样品 9706A 和 9706B 的 SMS 谱图 由图 6、图 7 观察可得, ZnO 薄膜内氧和锌的成分曲线都比较平坦, 表示其体内氧和锌的含量比较均匀 样品经热处理后, 氧含量仍为水平, 但较未热处理的曲线位置要低一些, 这是由于热处理使部分吸附氧脱附或热处理而形成

$$\text{ZnO} = \text{Zn}_i^+ + e + 1/2\text{O}_2 \quad (4)$$

$$\text{ZnO} = \text{Zn}_i^- + 2e + 1/2\text{O}_2 \quad (5)$$

的反应, 使 ZnO 薄膜中的相对氧含量减少 锌含量的曲线整体出现略向下倾斜, 便在 ZnO 与硅的界面上由于 ZnO 薄膜中原来的间隙锌原子和部分分解而产生的锌原子的分凝作用而形成一个小峰 之所以锌原子向 ZnO 和硅的界面上推进有可能有以下几个的原因: 1. 溅射最初时较高能量的 Zn 原子和二次电子对硅表面的损伤; 2. 最初溅射出来的锌原子和激活态的氧反应, 生成的 ZnO 和衬底 Si 由于存在较大的晶格失配等原因形成了 ZnO 过渡态; 3. 由于溅射是受系统真空度低的影响, 在硅表面形成氧化硅薄膜 所以, 在界面处的结构较为疏松, 促使锌原子向该处分凝, 形成了一个锌含量较高的区域

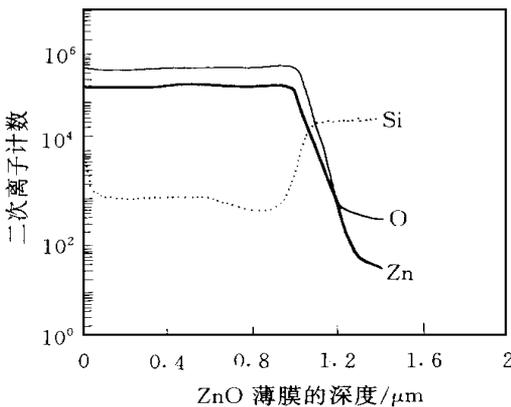


图 6 热处理前, ZnO/Si 薄膜样品 9706A 的 SMS 谱图

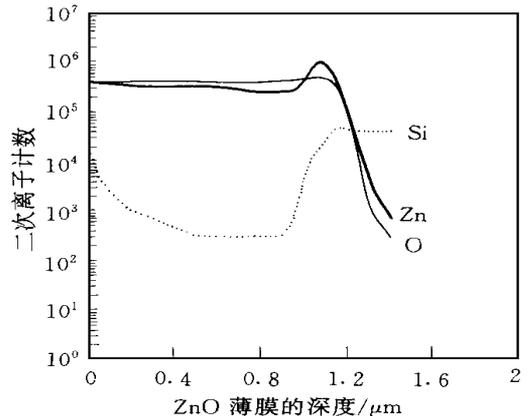


图 7 热处理后, ZnO/Si 薄膜样品 9706B 的 SMS 谱图

4 结论

纵上所述, 利用直流反应磁控溅射制备氧化锌薄膜可以获得取向高度一致的晶体 经过

高温热处理后,对减少吸附氧有一定的作用,因此使空隙率降低,薄膜密度增加,有效提高 ZnO 薄膜的晶体质量;热处理在硅和 ZnO 的界面上形成一个富锌区,从图 7 上,我们可以认为富锌区的厚度大致为 $0.2\mu\text{m}$,而并未形成 ZnSiO_4 、 $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4$ 等化合物,仍是以 Zn、ZnO 和 SiO_2 的形态存在。我们和北京大学物理系合作,在 ZnO 过渡层上沉积 GaN 薄膜,发现能有效改进 GaN 薄膜质量,有关研究结果将另行报道。因此,利用直流反应磁控溅射法,控制制备工艺参数,制备的 ZnO 薄膜有可能是 GaN 单晶薄膜生长的理想衬底。

参 考 文 献

- [1] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1992, **10**(4): 1237~ 1266
- [2] 陆大成等, *半导体学报*, 1995, **16**(11): 831.
- [3] T. Detchprohm *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1993, **128**: 384.
- [4] S. Nakamura, M. Secnoh, S. Inagahama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(5): 210.
- [5] Lijiang Meng, *Applied Surface Science*, 1994, **78**: 57.
- [6] R. C. West Ed, *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed (CRC, Cleveland OH, 1975)

Characterization of ZnO Thin Film Treated With High Temperature for Buffer Layer of GaN on Silicon Substrate

Li Jianguang, Ye Zhizhen, Wang Lei, Zhao Binghui, Yuan Jun, Que Duanlin

(*State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Received 3 May 1998, revised manuscript received 12 June 1998

Abstract The high *c*-oriented ZnO thin film was prepared by DC reaction magnetron sputtering. Simulated the situation of growing the GaN thin film, the samples were treated with high temperature in order to verify the possibility of using them as the buffer layer. After annealing, the results showed that a rich zone of Zinc was formed in the interface between the ZnO and the silicon substrate. The absorbed oxygen in the thin films decreased and the porosity of the thin films was reduced, then the properties of the ZnO thin films were improved. Therefore, the ZnO thin film prepared by DC reaction magnetron sputtering is suitable to the buffer layer for growing GaN single-crystal thin film.

PACC: 6855