

生长温度对 ZnO 薄膜性能的影响^{*}

苏宏波 戴江南 蒲 勇 王 立 李 璠 方文卿 江风益[†]

(南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 采用常压金属有机化学气相沉积技术在 Al_2O_3 (0001) 衬底上生长出高质量的 ZnO 薄膜. 用 X 射线双晶衍射和 ω -2 扫描、室温光致发光研究了不同生长温度对 ZnO 薄膜的结构、发光性能的影响. 结果表明, 随着生长温度的升高, ZnO 薄膜的 c 轴晶格常数逐渐增大, a 轴晶格常数逐渐变小, 同时带隙相应逐渐增大.

关键词: ZnO; MOCVD; X 射线双晶衍射; 光致发光; 应变

PACC: 6855; 7280E; 7865K

中图分类号: TN304. 2[†]2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)07-1221-04

1 引言

ZnO 作为直接宽带隙半导体材料, 是继 GaN 之后半导体光电领域又一研究热点^[1]. 目前, ZnO 薄膜的生长多数采用 Al_2O_3 作为衬底. Al_2O_3 和 ZnO 在 (0001) 面上的晶格失配高达 18%^[2,3], 热失配达 13%, 这样 ZnO 外延膜内不可避免地存在着较大的应变. 在应力作用下, ZnO 的外延方向偏离 c 轴或晶格常数理想状态. 这些应变诱导压电场, 从而影响将来器件的寿命. 膜内应变的产生还与生长工艺有关, 如生长温度等^[4]. 关于 ZnO 薄膜应变随生长温度关系的报道很少. Makino 等人^[4] 采用不同退火温度对 MBE 法生长的 ZnO 薄膜的应变状态进行了研究. Zhang 等人^[2] 在 200~500 范围内用低压 MOCVD 法在蓝宝石衬底上以氧气为氧源生长 ZnO 薄膜, 并且报道了生长温度高于 300 生长的 ZnO 外延膜 a 轴方向受压应力; 低于 300 生长的 ZnO 外延膜 a 轴方向受张应力^[3]. 本文首次报道常压 MOCVD 法在蓝宝石 (0001) 衬底上以 H_2O 为氧源生长的 ZnO 薄膜的应变与生长温度的关系.

2 实验

实验采用自制常压 MOCVD 系统生长 ZnO 薄膜. DEZn 为 Zn 源, H_2O 为氧源. DEZn 流量为 0.11 mmol/min, H_2O 流量为 32.5 mmol/min. 实验过程如下: 首先将 50mm 免清洗 Al_2O_3 (0001) 衬底在氢气气氛下高温处理 20min, 以尽量去除表面吸

附物; 然后在 660 生长高温缓冲层; 接着在 800 重结晶 5min 后外延生长 1h ZnO, 薄膜厚度约 2 μm ; 最后样品在 850 下退火 20min. 本文制备了四个样品, 除了外延层的生长温度不同外 (样品 A: 660; 样品 B: 700; 样品 C: 750; 样品 D: 780), 其他生长条件均相同.

采用 Bede 公司 QC-200 型 X 射线双晶衍射仪 (X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154056\text{nm}$) 检测样品的结晶性能, 用 He-Cd 激光器 (10mW) 325nm 线激发样品测量室温 PL 谱.

3 结果与讨论

3.1 扫描 DCXRD 分析

图 1 是四个样品对称面 (0002) 和倾斜对称面 (1012) 的 DCXRD 摇摆曲线. 综合四个样品的 (0002) 面 DCXRD 摇摆曲线结果, 其半峰宽均低于 270, 说明这四个样品不仅是高度 c 轴择优取向生长, 而且属 Mosaic (马赛克) 结构较好的单晶膜. 样品 B 的 (0002) 面摇摆曲线半峰宽最小, 并且随着生长温度升高, (1012) 面的摇摆曲线半峰宽逐渐减小. Heying 等人^[5] 曾报道了 X 射线衍射对称面 (0002) 扫描半峰宽取决于螺位错, 倾斜对称 (1012) 面扫描半峰宽取决于所有的线性位错. 从而说明 ZnO 薄膜内的螺位错可能受生长温度影响较大, 但随着生长温度升高 ZnO 薄膜内的线性位错逐渐减少.

3.2 ω -2 扫描 DCXRD 分析

图 2(a) 是以衬底 Al_2O_3 (0006) 衍射峰标准值

^{*} 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2003AA302160) 和电子信息产业发展基金资助项目

[†] 通信作者. Email: jiangfy@ncu.edu.cn

2005-12-05 收到, 2006-03-06 定稿

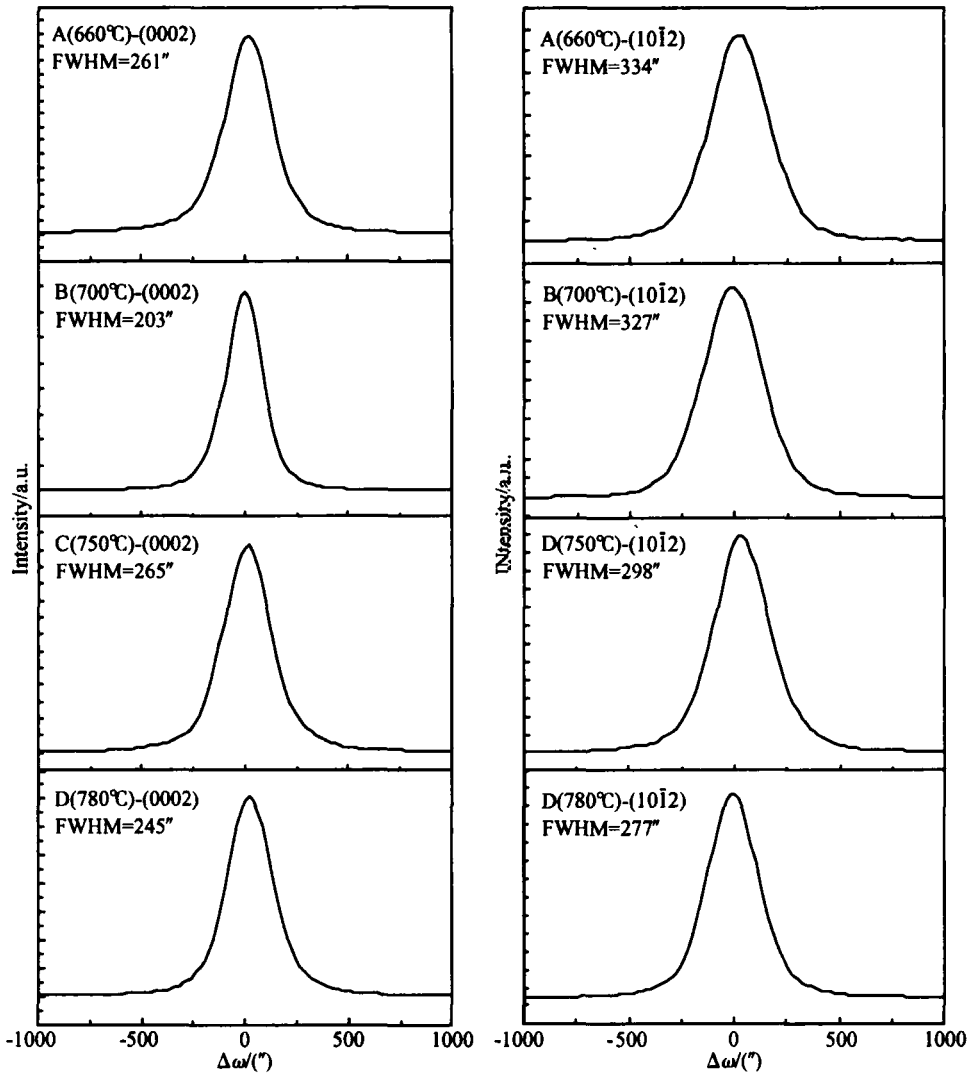


图 1 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的 XRD 摇摆曲线

Fig. 1 XRD ω -rocking curves of the ZnO films deposited at different growth temperatures

41. 6801 为基准,图 2(b) 是以衬底 Al_2O_3 (1126) 衍射峰标准值 57.5069° 为基准^[6-8] 对四个样品的 DCXRD ω -扫描曲线. 随着生长温度的升高, ZnO (0002) 面的 2θ 角向小角度方向移动, 四个样品 (10 $\bar{1}$ 2) 面衍射峰的 2θ 角都大于理想值 47.5389° . 结合图 2 由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 和六方晶格面间距公式可以得到晶格常数, 实验结果如表 1 所示. 再用 c 轴应变表达式 $\epsilon_{zz} = (c_1 - c_0) / c_0$ 得到薄膜沿 c 轴方向的应变大小(其中 c_0 为 ZnO 无应变状态下的 c 轴晶格常数, c_1 为实验测得 ZnO 薄膜的 c 轴晶格常数.). 图 3 表示 ZnO 膜的晶格常数和沿 c 轴方向的张应变随生长温度的变化关系. 随着生长温度升高, c 轴晶格常数逐渐增大, c 轴方向张应变也逐渐增大; 相应 a 轴晶格常数逐渐减小, a 轴方向所受压应变也逐渐增大. Al_2O_3 和 ZnO 在 (0001) 面的 a, c 两个方向均存在晶格失配和热失配, 如表 2 所

表 1 四个样品的晶格常数和 XRD ω -扫描衍射峰的 2θ 角
Table 1 Lattice constants and 2θ of XRD ω -scans of the four samples

样品	$2\theta / (^\circ)$		晶格常数/ nm	
	(0002)	(10 $\bar{1}$ 2)	a	c
A	34.432	47.575	0.3246	0.5205
B	34.405	47.585	0.3241	0.5209
C	34.357	47.600	0.3235	0.5216
D	34.303	47.640	0.3223	0.5224

示^[9]. 据 Zhang 等人^[2,10] 报道, 当生长温度 T_g 300 时, ZnO 薄膜在面相对 Al_2O_3 (0001) 面旋转了 30° , 所以 ZnO 外延膜 a 轴方向受压应力; 由于 Al_2O_3 的 a 轴方向热膨胀系数比 ZnO 的 a 轴方向热膨胀系数大, 在长完 ZnO 外延层后的降温过程中, ZnO 薄膜在 a 轴方向受到蓝宝石衬底的压应力, c 轴方向受到蓝宝石的张应力. 生长温度越高,

引起的热应变越严重. 这与 DCXRD 扫描结果相吻合. 随着生长温度的升高晶体质量越好, 缺陷越少, 膜内的应变应力就越难消除.

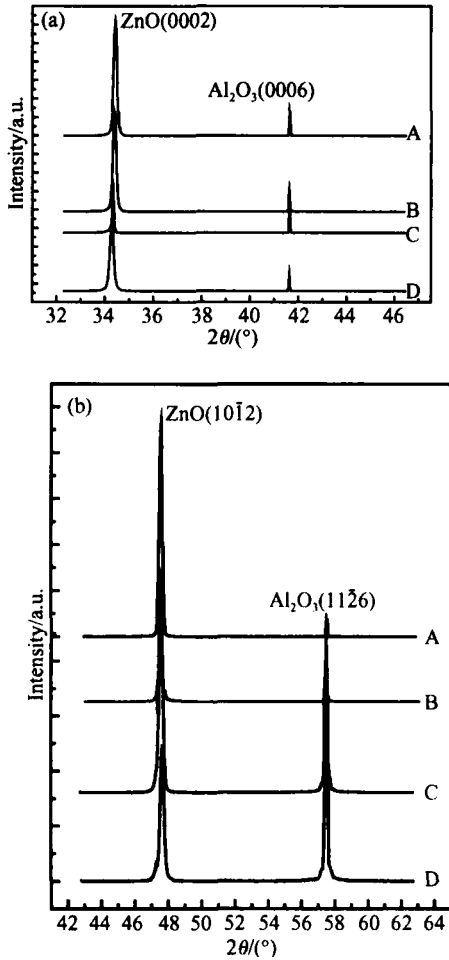


图 2 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的 XRD -2 扫描曲线 (a) (0002); (b) (1012)

Fig.2 XRD -2 scans curves of the ZnO films deposited at different growth temperatures (a) (0002); (b) (1012)

表 2 ZnO 和 Al₂O₃ 的晶格常数和热膨胀系数

Table 2 Lattice constants and thermal coefficients of ZnO and Al₂O₃

材料	标准晶格常数(25 °C) / nm	热膨胀系数(25 ~ 1000 °C) / K ⁻¹
ZnO	a = 0.3250	a/ a = 6.5 × 10 ⁻⁶
	c = 0.5205	c/ c = 3.0 × 10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃	a = 0.4765	a/ a = 7.5 × 10 ⁻⁶
	c = 1.2982	c/ c = 8.5 × 10 ⁻⁶

3.3 室温 PL 谱分析

图 4 是四个样品的室温 PL 谱. 四个样品在 3.28eV 附近出现了强的紫外发光峰, 紫外发光峰的位置随着生长温度升高发生蓝移. 结合图 4 得到图

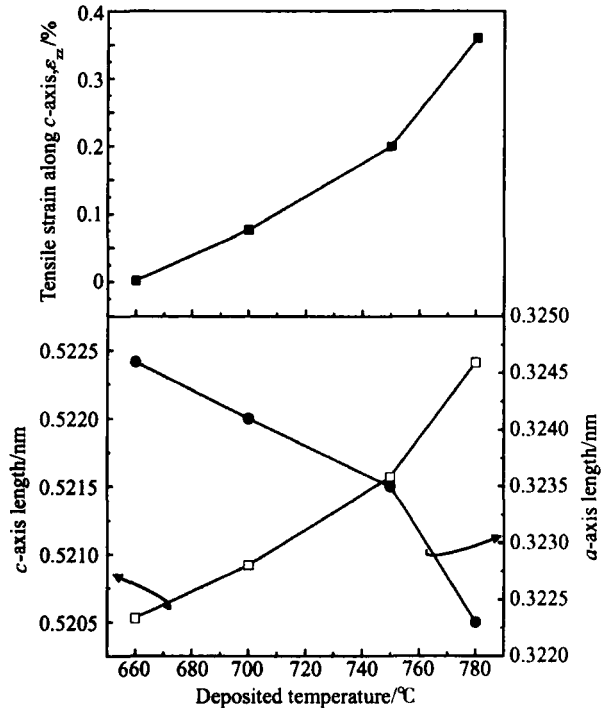


图 3 ZnO 晶格常数和 c 轴应变与生长温度的关系

Fig.3 Dependences of lattice constants and strain along the c-axis on growth temperature

5 沿 c 轴方向张应变与室温带隙间线性拟合关系, 其可表示为

$$E_g = 3.272 + 9.3 \epsilon_{zz} \text{ (eV)}$$

其中 E_g 为室温带隙; ϵ_{zz} 为沿 c 轴方向的张应变. 随着 ZnO c 轴方向的张应变增大, 即随着 ZnO a 轴方向的压应变增大, 其室温带隙相应的增大, 其线性系数为 9.3. 这与 Ashrafi^[11] 和 Fan^[12] 等人报道的结果一致. 这些变化趋势与我们前面的 DCXRD 实验吻合.

4 结论

本文采用常压 MOCVD 方法以 Al₂O₃ (0001)

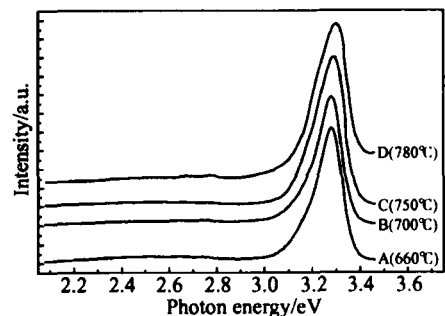


图 4 不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜室温 PL 光谱

Fig.4 RT PL spectra of ZnO thin films prepared at various growth temperatures

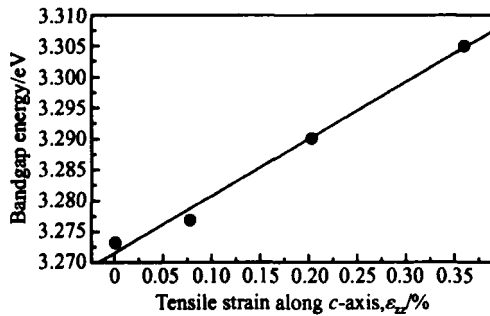


图5 ZnO c轴方向的张应变和其室温带隙的关系

Fig. 5 Dependence of RT bandgap energy of ZnO thin films and tensile strain along the c-axis

为衬底, DEZn 和 H_2O 为源, 用高温缓冲层, 在 660 ~ 780 温度范围内生长了 ZnO 薄膜. 用 DCXRD 和 PL 对其进行表征. 结果表明, 随着生长温度升高, ZnO 薄膜 c 轴方向的晶格常数相应增大, 即 ZnO 薄膜 a 轴方向的晶格常数相应减小, ZnO 薄膜的室温禁带宽度也随着增大, 并得到其室温带隙与膜内沿 c 轴方向的应变关系的线性系数为 9.3.

参考文献

- [1] Wen Zhanhua, Wang Li, Fang Wenqing, et al. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO thin films. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(3) :498 (in Chinese) [温战华, 王立, 方文卿, 等. 退火温度对 ZnO 薄膜结构和发光性能的影响. 半导体学报, 2005, 26(3) :498]
- [2] Zhang B P, Binh N T, Wakatsuki K, et al. Low-temperature growth of ZnO epitaxial films by metal organic chemical va-

- por deposition. Appl Phys A, 2004, 78 :25
- [3] Zhang B P, Wakatsuki K, Binh N T, et al. Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 2004, 449 :12
- [4] Makino T, Yasuda T, Segawa Y, et al. Strain effects on exciton resonance energies of ZnO epitaxial layers. Appl Phys Lett, 2001, 79(9) :1282
- [5] Heying B, Wu X H, Keller S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. Appl Phys Lett, 1996, 68(5) :643
- [6] Feng Z X, Yao S D, Hou L N, et al. Depth dependent elastic strain in ZnO epilayer: combined Rutherford backscattering/channeling and X-ray diffraction. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2005, 229 :246
- [7] Fatemi M, Chaudhuri J, Mittereder J, et al. X-ray double-crystal analysis of misorientation and strain in GaAs/Si and related heterostructures. J Appl Phys, 1993, 73(3) :1154
- [8] Dai Jiangnan, Wang Li, Fang Wenqing, et al. Study of ZnO/GaN/ Al_2O_3 by double-crystal X-ray diffraction. Journal of Functional Materials and Devices, 2004, 10(4) :427 (in Chinese) [戴江南, 王立, 方文卿, 等. ZnO/GaN/ Al_2O_3 的 X 射线双晶衍射研究. 功能材料与器件, 2004, 10(4) :427]
- [9] 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 :348
- [10] Chen Y, Bagnall D M, Koh H J, et al. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization. J Appl Phys, 1998, 84(7) :3912
- [11] Ashrafi A B M A, 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] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(111) substrates. Appl Surf Sci, 2005, 239 :176

Effect of Growth Temperature on Properties of ZnO Thin Films^{*}

Su Hongbo, Dai Jiangnan, Pu Yong, Wang Li, Li Fan, Fang Wenqing, and Jiang Fengyi[†]

(Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices of the Education Ministry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: High quality ZnO thin films are grown on Al_2O_3 (0001) substrates by atmospheric-pressure metal organic chemical vapor deposition (AP-MOCVD). Effects of growth temperature on the structure, optical characteristics of ZnO thin films are investigated by double crystal X-ray diffraction (ω and ψ scans) and room temperature photoluminescence (PL) spectra. With the rise of the growth temperature, the c-axis lattice constant of the ZnO films increases while the bandgap becomes wider.

Key words: ZnO; MOCVD; DCXRD; PL; strain

PACC: 6855; 7280E; 7865K

Article ID: 0253-4177(2006)07-1221-04

^{*}Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302160) and the Development Fund of Electron Information Industry in China

[†]Corresponding author. Email: jiangfy@ncu.edu.cn

Received 5 December 2005, revised manuscript received 6 March 2006