

# *m* 面蓝宝石衬底上 ZnO 外延薄膜的性能

崔军朋<sup>†</sup> 段 垚 王晓峰 曾一平

(中国科学院半导体研究所 新材料部, 北京 100083)

摘要: 采用自行研制的 CVD 设备在 *m* 面蓝宝石衬底上成功生长了微米级的 ZnO 外延薄膜. 采用 X 射线衍射 (XRD) 和双晶 X 射线摇摆曲线 (DXRD) 研究了所生长 ZnO 薄膜的结构特征. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观测了 ZnO 样品的截面, 并测得其厚度. 同时利用室温光致发光 (PL) 谱及霍尔 (Hall) 测试研究了 ZnO 外延薄膜的光学性质和电学性质.

关键词: *m* 面蓝宝石; ZnO 外延薄膜; 微米级

PACC: 7280E

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0157-03

## 1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料, 室温下禁带宽度为  $3.37\text{eV}$ <sup>[1]</sup>, 且激子束缚能高达  $60\text{meV}$ <sup>[2]</sup>, 具备了室温下短波长发光的有利条件. 近年来 ZnO 薄膜自形成谐振腔的出现和 ZnO 光泵浦紫外激光的获得<sup>[3,4]</sup>, 极大地鼓舞了人们的研究热情, 使得 ZnO 成为继 GaN 之后, 宽禁带半导体光电材料领域研究的热点之一.

为了获得高质量 ZnO 单晶薄膜, 采用同质外延是最佳选择. 但目前获得高质量的 ZnO 体单晶还比较困难, 另外其生产成本也比较高, 这两点直接限制了 ZnO 体单晶的应用. 采用异质外延的方法制备高质量 ZnO 单晶薄膜是值得并且正在探索的方向, 因为蓝宝石材料价格相对较低, 能得到大面积的单晶, 且光透过率很好, 可以透过波长高达  $6\mu\text{m}$  的光, 因此蓝宝石成为生长 ZnO 材料较常用的衬底之一. 大部分 ZnO 薄膜的生长研究集中在蓝宝石衬底的 *c* 面<sup>[5-7]</sup>, *a* 面<sup>[8,9]</sup>, 及 *r* 面<sup>[10,11]</sup>, 而利用 *m* 面蓝宝石作为衬底的研究却很少<sup>[12]</sup>, 本文在 *m* 面蓝宝石衬底上生长了微米级的 ZnO 薄膜, 且得到了较好的晶体结构、电学性质和光学性质.

本文文采用自行研制的 CVD 设备在 *m* 面蓝宝石衬底上成功生长了微米级的 ZnO 薄膜, 采用 X 射线衍射 (XRD) 和双晶 X 射线摇摆曲线 (DXRD) 研究了 ZnO 薄膜的结构特征. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观测了 ZnO 样品的截面, 并测得了其厚度. 同时利用室温光致发光 (PL) 谱及霍尔 (Hall) 测试研究了 ZnO 外延薄膜的光学性质和电学性质.

## 2 实验

蓝宝石衬底的处理步骤为: 分别在无水乙醇、丙酮、无水乙醇溶液中用超声波清洗 3min, 再分别在  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$  及  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$  的溶液中煮沸 5min, 用去离子水冲洗干净后放入甩干机中甩干, 然后直接放入反应室. 生长所用的源材料为纯度为 99.999% 的 Zn 粒和  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽, 载气为  $\text{N}_2$ , 生长温度为  $740^\circ\text{C}$ , 在常压下生长, 生长时间为 1h.

## 3 结果与讨论

图 1 为在 *m* 面蓝宝石衬底上生长的 ZnO 样品的 X 射线衍射结果. 图中每组分裂的衍射峰分别对应于 Cu 靶的  $\text{K}\alpha_1$  射线及  $\text{K}\alpha_2$  射线产生的衍射峰. 其中位于  $2\theta=31.75^\circ$  及  $66.33^\circ$  处的衍射峰分别对应所生长 ZnO 薄膜的晶面  $(10\bar{1}0)$  及晶面  $(20\bar{2}0)$  的衍射, 位于  $2\theta=62.83^\circ$  处的衍射峰对应 ZnO 的  $(10\bar{1}3)$  晶面衍射. 与晶面  $(10\bar{1}0)$  的衍射强度相比,  $(10\bar{1}3)$  面的衍射强度很小, 说明所生长的 ZnO 外延薄膜的主要晶面为 *m* 面.  $2\theta=68.22^\circ$  处的衍射峰来源于蓝宝石衬底的  $(30\bar{3}0)$  晶面的衍射. 由图 1 可以看出, 生长的 ZnO 薄膜虽为多晶结构, 但以  $(10\bar{1}0)$  晶面为主, 即在 *m* 面蓝宝石衬底上生长出了以 *m* 面为主的 ZnO 多晶结构.

为了进一步研究外延 ZnO 薄膜的晶体质量, 我们对 ZnO 样品的  $(10\bar{1}0)$  晶面做了双晶 X 射线  $\omega$  扫描的摇摆曲线, 其半高宽为  $446''$  (如图 2 所示). 这说

<sup>†</sup> 通信作者. Email: jpcui@semi.ac.cn

2006-12-12 收到, 2006-12-28 定稿

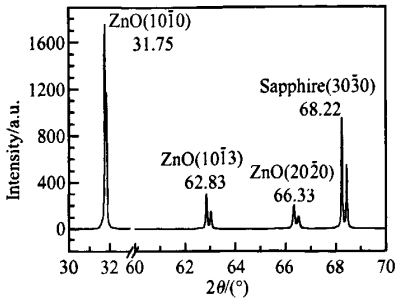


图 1 ZnO 样品的 X 射线衍射图  
Fig. 1 XRD pattern of ZnO sample

明虽然所生长的 ZnO 外延薄膜为多晶结构,但其主要晶面(10 $\bar{1}$ 0)的结晶质量仍然较高.通过进一步改善实验条件,有希望获得只有(10 $\bar{1}$ 0)晶面的 ZnO 单晶薄膜.

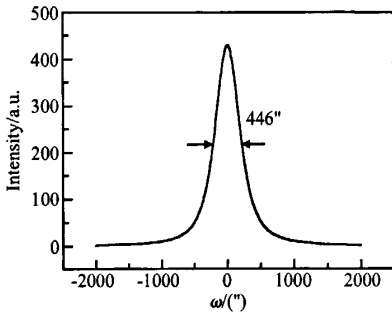


图 2 ZnO 样品(10 $\bar{1}$ 0)晶面的双晶 X 射线摇摆曲线  
Fig. 2 ω-scan XRD rocking curve of (10 $\bar{1}$ 0) peak of ZnO sample

图 3 为 ZnO/m-sapphire 横截面的 SEM 图,由图可看出外延薄膜与衬底的界面清晰平整,所生长 ZnO 外延薄膜的厚度为 3.05μm.

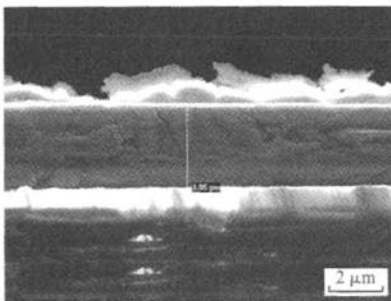


图 3 ZnO 样品截面的 SEM 图  
Fig. 3 SEM surface image of ZnO sample

我们还研究了所生长的 ZnO 外延薄膜的光学性质和电学性质.图 4 为 ZnO 薄膜的室温 PL 谱.近带边发光峰(NEB)位于 3.26eV 处,接近于 ZnO

的禁带宽度(3.3eV),在深能级 2.53eV 处有一个绿光峰,但强度很弱,说明生长的 ZnO 薄膜内部缺陷较少,晶体质量较高.PL 谱中近带边发光峰的半高宽为 0.16eV.

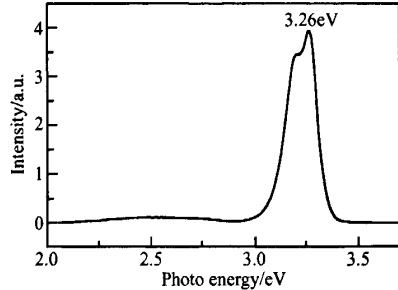


图 4 ZnO 样品的室温 PL 谱  
Fig. 4 Room temperature PL spectrum of ZnO sample

室温 Hall 测试结果表明,本征 ZnO 薄膜为 n 型,背景载流子浓度为  $6.100 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,迁移率为  $56 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

### 4 结论

利用自行研制的 CVD 设备在 m 面蓝宝石衬底上进行了 ZnO 薄膜的异质外延生长,在粉末 X 射线衍射结果中,只出现了 ZnO 的(10 $\bar{1}$ 0)和(10 $\bar{1}$ 3)两个晶面的衍射峰,且晶面(10 $\bar{1}$ 0)的衍射峰强度比(10 $\bar{1}$ 3)的强度大得多,说明(10 $\bar{1}$ 0)为所生长 ZnO 样品的主要晶面.在主要晶面(10 $\bar{1}$ 0)的双晶摇摆曲线中,其半高宽为 446°,说明该晶面的结晶质量较高.用 SEM 测得的 ZnO 薄膜的厚度为 3.05μm.室温 PL 谱测得 ZnO 样品的主要峰位位于 3.26eV 处,在 2.53eV 处有一个绿光峰,但其强度较弱,说明所生长 ZnO 样品中缺陷较少.Hall 测试表明,ZnO 薄膜为 n 型,背景载流子浓度为  $6.100 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,迁移率为  $56 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

### 参考文献

- [ 1 ] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. Appl Phys Lett, 2000, 76: 3257
- [ 2 ] Look D C, Claflin B. P-type doping and devices based on ZnO. Phys Status Solidi B, 2004, 241: 624
- [ 3 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers. Appl Phys Lett, 1998, 73: 1038
- [ 4 ] Tang Z K, Wong G K L, Yu P M, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. Appl Phys Lett, 1998, 72: 3270
- [ 5 ] Shim E S, Kang H S, Kang J S, et al. Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD.

- Appl Surf Sci, 2002, 186: 474
- [ 6 ] Sallet V, Thiandoume C, Rommeluere J F, et al. Some aspects of the MOCVD growth of ZnO on sapphire using tert-butanol. Mater Lett, 2002, 53(1/2): 126
- [ 7 ] Vigué F, Vennéguès P, Vézian S, et al. Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates. Appl Phys Lett, 2001, 79(2): 194
- [ 8 ] Ashrafi A B M A, Suemune I, Kumano H, et al. Growth activation of ZnO layers with H<sub>2</sub>O vapor on a-face of sapphire substrate by metalorganic molecular-beam epitaxy. Phys Status Solidi A, 2002, 192(1): 224
- [ 9 ] Fons P, Iwata K, Yamada A, et al. Nucleation and growth of ZnO on (1 $\bar{1}$ 20) sapphire substrates using molecular beam epitaxy. J Cryst Growth, 2001, 227/228: 911
- [ 10 ] Haga K, Kamidaira M, Kashiwaba Y, et al. ZnO thin films prepared by remote plasma-enhanced CVD method. J Cryst Growth, 2000, 214/215: 77
- [ 11 ] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. ZnO schottky ultraviolet photodetectors. J Cryst Growth, 2001, 225(2~4): 110
- [ 12 ] Moriyama T, Fujita S. Growth behavior of nonpolar ZnO on *m*-plane and *r*-plane sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy. Jpn J Appl Phys, 2005, 44: 7919

## Quality of ZnO Epitaxial Film on *m*-Sapphire Substrate

Cui Junpeng<sup>†</sup>, Duan Yao, Wang Xiaofeng, and Zeng Yiping

(Materials Science Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** ZnO epitaxial film was grown on *m*-sapphire substrate by home-made CVD equipment. The size of the film is micrometer range. The structure of the ZnO film is investigated by XRD and DXRD. The thickness of ZnO film and its section is observed by SEM. We also investigate the optical and electrical properties of ZnO film by PL spectrum and Hall respectively.

**Key words:** *m*-sapphire; ZnO epitaxial film; micrometer size

**PACC:** 7280E

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0157-03

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: jpcui@semi.ac.cn

Received 12 December 2006, revised manuscript received 28 December 2006