

# 不同晶面蓝宝石和氧源对 ZnO 薄膜生长的影响\*

张攀峰<sup>†</sup> 魏鸿源 范海波 丛光伟 杨少延 朱勤生 刘祥林

(中国科学院半导体研究所 材料重点实验室, 北京 100083)

摘要: 在  $c$  面和  $r$  面蓝宝石上用氧气和甲醇作为氧源分别沉积了 ZnO 薄膜. 用 X 射线双晶衍射 (DCXRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 对 ZnO 薄膜综合表征. 证实了  $r$  面蓝宝石的表面能比  $c$  面的小, 更有利于增原子的迁移, 从而实现 ZnO 的二维生长. 发现甲醇作为氧源生长的薄膜晶体质量跟氧气作为氧源的相比有较大提高, 这可能源于预反应的减弱和甲醇的表面活化作用. 在  $r$  面蓝宝石上用甲醇作为氧源生长出了表面平整的 ZnO 薄膜, 其 (10 $\bar{1}2$ ) 面的非对称衍射的摇摆曲线半高宽仅 0.10°.

关键词: ZnO; 蓝宝石; 甲醇; XRD; SEM

PACC: 6855; 8115H; 7360F

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0289-04

## 1 引言

作为一种宽禁带半导体材料, ZnO 在室温下的禁带宽度是 3.37eV, 激子束缚能高达 60meV, 远大于 GaN 的激子束缚能 (26meV). 这些性质使得 ZnO 在短波长发光器件方面如 LEDs, LDs 具有很大的发展潜力, 成为宽禁带半导体领域的又一大研究热点<sup>[1]</sup>.

目前, ZnO 材料的制备方法得到很大的发展, 有磁控溅射、脉冲激光沉积 (PLD)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)<sup>[2]</sup>、分子束外延 (MBE) 等. 其中 MOCVD 法具有可以大面积生长、原子组分容易控制和适于工业生产等优点, 是一种有前途的生长高质量 ZnO 薄膜的外延技术<sup>[2]</sup>. 许多研究组在 Si, SiC, GaAs, CaF<sub>2</sub>, ScAlMgO<sub>4</sub>, 蓝宝石等衬底上已经成功制备出 ZnO 薄膜<sup>[3~7]</sup>. 其中, 蓝宝石由于其较高的晶体质量、适中的价格被广泛用作 ZnO 薄膜的外延衬底. 经研究发现, (0001) 面由于表面能比较大, 一般都是三维生长模式, 结晶较好的薄膜都只能是  $c$  轴高度取向, 而且不容易形成平整的单晶薄膜. 非极性面的蓝宝石, 例如  $a$  面 (11 $\bar{2}0$ ) 和  $r$  面 (01 $\bar{1}2$ ), 极性则大为减小, 对外延生长可能是有利的<sup>[8]</sup>. 生长 ZnO 过程中, 金属源和氧源的预反应是必须尽量避免的. 通常用的氧气, 由于化学性质过分活泼, 预反应很严重, 薄膜表面会出现颗粒沉淀物, 使薄膜质量下降. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 以及一些有机物氧源如甲醇、乙醇等, 其化学活性跟氧气相比降低很

多, 预反应能大为降低, 可能能有效提高薄膜的质量.

根据以上的考虑, 我们在自行设计制造的低压 MOCVD 设备上, 用二乙基锌 (DEZn)、氧气和甲醇分别作为锌源和氧源来制备 ZnO 薄膜, 以检验此思路的正确性. 本文报道了用 X 射线双晶衍射 (DCXRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 对 ZnO 薄膜综合表征的结果.

## 2 实验

图 1 是自行设计制造的 ZnO 基材料 MOCVD 设备反应室的示意图. 采用喷管将 Zn 源输运到衬底的一侧上方, O 源从上部气罩直接往下喷, 两者在衬底上方混合向衬底扩散. 该系统采用无极变速高速旋转的衬底座, 旋转速度可在 0~800r/min 内变化. 经过高速旋转, ZnO 薄膜的均匀性大为提高. 材料生长在 10kPa 的低压下进行, 用 O<sub>2</sub> 或甲醇作为 O 源, DEZn 作为锌源, 用高纯 N<sub>2</sub> 作为载气, 在直径 50mm 的蓝宝石衬底上沉积 ZnO 薄膜. 衬底放在包有 BN 的石墨基座上, 利用高频感应法对石墨基座加热, 最高加热温度可达 950°C. DEZn 和甲醇均装在恒温的鼓泡中, 经高纯 N<sub>2</sub> 稀释, 通过质量流量计控制各源的流量. 生长之前通入 N<sub>2</sub>, 对反应室烘烤 0.5h, 以清除上次生长引入的杂质. 然后放入衬底, 升温至 550°C 再烘烤衬底 10min 以清洁衬底表面, 生长温度维持在 550°C. 衬底经丙酮超声 10min, 用去离子水 (DIW) 冲洗数遍; 接着在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 60376013, 60506002)

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

2006-11-20 收到

:  $\text{HNO}_3 = 1 : 1$  的腐蚀液中煮沸 5~10min, 用大量 DIW 将片子冲洗干净; 然后将蓝宝石泡在 200℃ 的  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : 45\text{mL}; \text{H}_3\text{PO}_4 : 15\text{mL}$ ) 腐蚀液中腐蚀 20min, 再用大量的 DIW 将片子冲洗干净; 最后在超净台里用红外灯烘干.

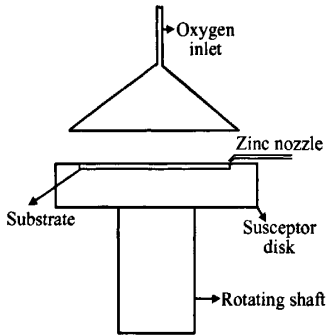


图 1 MOCVD 反应室的示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the reactor

作者制备了 3 个样品: 样品 A 衬底为  $c$  面蓝宝石,  $\text{O}_2$  为  $\text{O}$  源; 样品 B 衬底为  $c$  面蓝宝石, 甲醇为  $\text{O}$  源; 样品 C 衬底为  $r$  面蓝宝石, 甲醇为  $\text{O}$  源, 其他的生长条件如源的流量、流速、温度则完全一样.

采用 Philips 公司的 X'Pert X 射线四圆衍射仪检测样品的结晶性能, 对 3 个样品做了 X 射线  $\omega$ - $2\theta$  衍射分析和各面的  $\omega$  摇摆曲线测试. 用 SEM 观察了样品的表面形貌. 用 AFM 测试了样品的表面 RMS 粗糙度.

### 3 结果与讨论

图 2 为样品 A, B, C 的 X 射线  $\omega$ - $2\theta$  衍射图, 图中的纵轴为线性坐标. 样品 A 和样品 B 是在相同的条件下进行测试的. 从图中可以看到, 样品 A 和样品 B 的  $\omega$ - $2\theta$  衍射图上主要有两个峰, 位于  $34.42^\circ$  和  $41.70^\circ$ , 分别是  $\text{ZnO}(0002)$  面和  $c$  面蓝宝石  $(0006)$  的衍射峰, 说明样品 A 和样品 B 是具有沿  $\langle 0001 \rangle$  方向高度取向的六角晶型结构的薄膜. 样品 B 图谱上在  $72.56^\circ$  附近有一明显的  $\text{ZnO}(0004)$  面衍射峰, 而样品 A 中几乎观察不到, 说明样品 B 的晶体质量要好于样品 A. 这也可以从  $\text{ZnO}(0002)$  衍射峰和蓝宝石  $(0006)$  衍射峰的相对比值上看出, 样品 B 的衍射强度比值要远大于样品 A. 样品 C 由于是生长在  $r$  面蓝宝石上的, 其外延膜与衬底的相对关系与在  $c$  面蓝宝石上生长的完全不一样. 由图看出样品 C 仅在  $52.60^\circ$  和  $56.60^\circ$  有两个峰, 它们分别对应与  $r$  面蓝宝石的  $(20\bar{2}4)$  面的衍射峰和  $\text{ZnO}$  的  $(11\bar{2}0)$  面的衍射峰, 这和 Gorla 等人<sup>[9]</sup>报道的结果一致. 这说明在  $r$  面蓝宝石上外延的  $\text{ZnO}$  薄膜是弱极性的  $a$

面, 也是单一相的.

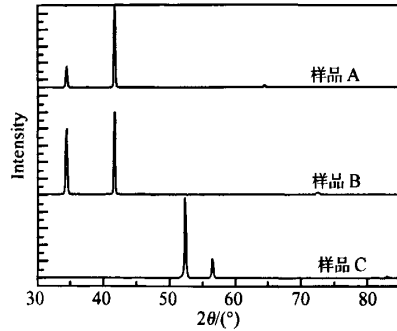


图 2 样品 A, B, C 的 X 射线  $\omega$ - $2\theta$  衍射图  
Fig. 2 X-ray  $\omega$ - $2\theta$  scan curve for samples A, B and C

表 1 是 3 个样品的  $\omega$  摇摆曲线测试结果. 样品 A 和样品 B 是  $(0002)$  面的对称衍射, 而样品 C 是  $(10\bar{1}2)$  面的非对称衍射. 样品 B 的摇摆曲线半高宽 (FWHM) 只有  $0.09^\circ$ , 大大小于样品 A 的  $0.28^\circ$ . 样品 C 的非对称衍射 FWHM 为  $0.10^\circ$ , 略好于 Gorla 等人<sup>[9]</sup>报道的结果. 非对称衍射在 GaN 材料质量表征中发挥很大的作用, 它能间接判断 GaN 材料中的位错密度. 样品 C 的晶体质量和在蓝宝石上外延的高质量 GaN 相似<sup>[10]</sup>, 达到了制作器件对材料质量的要求.

表 1 样品 A, B, C 的摇摆曲线半高宽  
Table 1 FWHM of  $\omega$  rocking curve of samples A, B, and C

样品	晶面	
	FWHM of (0002)	FWHM of (10 $\bar{1}2$ )
A	$0.28^\circ$	
B	$0.09^\circ$	
C		$0.10^\circ$

图 3 是 3 个样品的表面扫描电子显微镜 (SEM) 的图片. 由图 A 可以看出, 样品 A 的表面粗糙度很大, 晶粒直径大约为 100nm, 各晶粒之间没有明显的愈合. 样品 B 表面较样品 A 表面粗糙度有所减小, 各晶粒之间比较紧密, 有些晶粒之间有明显的空洞, 直径在 40~80nm 之间, 薄膜的致密性还有待提高. 样品 C 呈平面状, 可以看出表面有沿  $c$  轴方向的纹路, 这是该非极性面生长的特点. AFM 测试表明, 其表面 RMS 粗糙度仅为 1.1nm. 综合  $(10\bar{1}2)$  面的摇摆曲线半高宽和平整的表面, 我们认为在  $r$  面蓝宝石上外延成功了真正意义上的  $\text{ZnO}$  单晶薄膜. 表面如此平整的  $\text{ZnO}$  薄膜由 MOCVD 设备生长并不多见, 可以跟 MBE 设备生长的薄膜媲美<sup>[11]</sup>.

Wander 等人<sup>[8]</sup>的理论计算表明,  $c$  面蓝宝石的表面能是  $4.0\text{J}/\text{m}^2$ , 而最稳定的非极性  $m$  面的表面能是  $2.32\text{J}/\text{m}^2$ ,  $r$  面蓝宝石的表面能应该是稍大于  $m$  面的. 表面能大意味着表面对吸附在其上的原

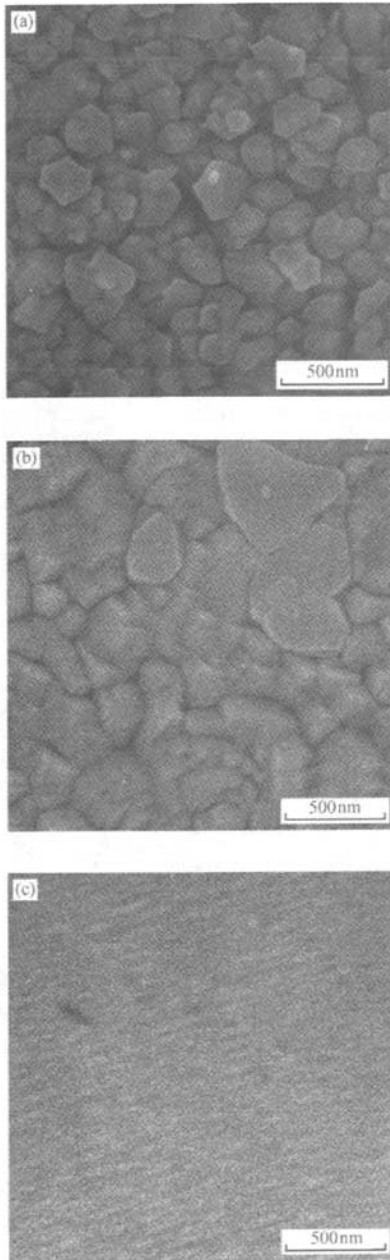


图3 样品A,B,C的SEM图象

Fig. 3 SEM images of samples A, B, and C

子、分子有大的作用力,这来源于表面丰富的电子态的成键作用。C面蓝宝石由于表面能大,扩散到衬底表面的Zn原子和O原子容易和表面发生成键作用,原子的迁移很困难,原子不容易迁移到其能量最低的位置,不利于二维生长,而是三维岛状生长形成

样品A的柱状结构。用甲醇作为O源,预反应能明显减弱,因为用甲醇生长时反应室污染明显减少。预反应弱,Zn原子和O原子到达衬底之前相结合的可能性小,各自能在衬底上比较自由地迁移。Sakai等人<sup>[10]</sup>在Si衬底上生长Ge薄膜时,发现H原子作为表面活化剂,能增强了Ge原子在薄膜表面的迁移扩散,有效抑制Ge在Si表面形成岛状。类似地也可以认为甲醇作为O源的同时,还有一部分可能作为表面活化剂,改变了表面的电子态结构,从而影响了薄膜的生长过程。在生长过程中,甲醇或其产生的某种基团吸附在薄膜表面,使表面部分悬键饱和,从而增强了Zn和O原子的迁移能力,有利于薄膜的二维生长,这一点在样品B表面形貌上有很好的体现。既然减小表面能提高原子的迁移能力,在非极性面上更利于原子的迁移。在r面生长的样品C由于弱衬底极性的,反应过程中的预反应较弱,甲醇还有一定的表面活化作用,因而薄膜表面平整,粗糙度很小,实现了二维的生长模式。

#### 4 结论

用DCXRD,SEM,AFM对在c面和r面蓝宝石上用O<sub>2</sub>气和甲醇作为O源生长的ZnO薄膜作了综合表征。实验证实了r面蓝宝石的表面能比c面的小,更有利于原子的迁移,从而能实现ZnO的二维生长。甲醇作为O源是有利于薄膜生长的,这可能源于预反应的减弱和甲醇的表面活化作用。在r面蓝宝石上用甲醇作为O源,实现了ZnO薄膜二维生长,其表面平整,晶体质量较好。

#### 参考文献

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3270
- [2] Zhang P B, Wakatsuki K, Binh N T, et al. Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic vapour chemical deposition. *Thin Solid Films*, 2004, 449: 12
- [3] Lad R J, Funkenbusch P D, Aita C R. Postdeposition annealing behavior of RF sputtered ZnO films. *J Vac Sci Technol*, 1980, 17: 808
- [4] Ashrafi A B M A, Zhang B P, Binh N T, et al. High-quality ZnO layers grown on 6H-SiC substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43: 1114
- [5] Shih W, Wu M. Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO<sub>2</sub> buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications. *J Cryst Growth*, 1994, 137: 319
- [6] Ko H J, Chen Y F, Zhu Z, et al. Effects of a low-temperature buffer layer on structural properties of ZnO epilayers grown on (111)CaF<sub>2</sub> by two-step MBE. *J Cryst Growth*, 2000, 208: 389

- [7] Ohtomo A, Tamura K, Saikusa K, et al. High electrostrictive strain under high mechanical stress in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Appl Phys Lett*, 1999, 75, 2635
- [8] Wander A, Schedin F, Steadman P, et al. Stability of polar oxide surfaces. *Phys Rev Lett*, 2000, 86, 3811
- [9] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, et al. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}2$ ) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1995, 85, 2595
- [10] Baia J, Wanga T, Parbrook P J, et al. A study of dislocations in AlN and GaN films grown on sapphire substrates. *J Cryst Growth*, 2005, 290~296, 282
- [11] Sakurai K, Kanehiro M, Nakahara K, et al. Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO. *J Cryst Growth*, 2000, 522~525, 209
- [12] Sakai A, Tatsumi T. Ge growth on Si using atomic hydrogen as a surfactant. *Appl Phys Lett*, 1994, 64, 52

## Effect of Different Facets of Sapphire and Oxidizers on the Growth of ZnO Films\*

Zhang Panfeng<sup>†</sup>, Wei Hongyuan, Fan Haibo, Cong Guangwei,  
Yang Shaoyan, Zhu Qinsheng, and Liu Xianglin

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

**Abstract:** ZnO films were deposited at *c*-sapphires and *r*-sapphires using oxygen and methanol as oxidizers, respectively, and were characterized by double crystals X-ray diffraction (DCXRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). It is confirmed that the *r*-sapphire's surface energy is lower than *c*-sapphire's, so *r*-sapphire is favorable for adatoms diffusing on the surface and the realization of two-dimensional growth. It is found that quality of the films grown by methanol is improved greatly compared with the films grown by oxygen. And it may be the result of the reduction of pre-reaction and the effect of methanol as a surfactant. A surface flat ZnO film was deposited on *r*-sapphire using methanol as oxidizer, and the full width at half maximum (FWHM) of the (10 $\bar{1}2$ ) facet unsymmetrical rocking curve is only 0.10°.

**Key words:** ZnO; sapphire; methanol; XRD; SEM

**PACC:** 6855; 8115H; 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0289-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60376013, 60506002)

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

Received 20 November 2006